THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Sciences des Agroressources

Présentée et soutenue par :

M. BASTIEN JALLABERT

le mercredi 17 décembre 2014

Titre :

ETUDE DU COMPORTEMENT SOUS PRESSION MECANIQUE UNIAXIALE DE LA CELLULOSE ET DE L'AMIDON (NATIF ET AMORPHE): INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU TAUX D'HYDRATATION

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (L.C.A.)

Directeur(s) de Thèse :

MME SOPHIE CAZALBOU

M. ANTOINE ROUILLY

Rapporteurs :

M. PATRICK NAVARD, MINESPARISTECH

M. PIERRE TCHORELOFF, UNIVERSITE PARIS 11

Membre(s) du jury :

M. CARLOS VACA GARCIA, INP TOULOUSE, Président

M. ABDERRAHIM MICHRAFY, ECOLE NLE SUP DES MINES ALBI CARMAUX, Membre

Remerciements

Tout d'abord, je réitère mes remerciements à tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail et d'avoir participé aux discussions très intéressantes lors de la soutenance. Patrick Navard et Pierre Tchoreloff pour avoir été les rapporteurs, Carlos Vaca Garcia en sa qualité de président du jury et Abderrahim Michrafy pour avoir participé en tant qu'examinateur.

Je remercie mes directeurs de thèse, Sophie Cazlbou et Antoine Rouilly, pour leur aide et leurs conseils pendant ces trois années passionnantes. Je tiens à remercier tout particulièrement Antoine qui m'a apporté un soutien sans faille et qui a su me laisser une liberté totale dans mon travail de tous les jours. Il a été un encadrant parfait si ce n'est quelques faiblesses à la pétanque.

Je voudrais également adresser des remerciements spéciaux à Guadalupe Vacca Medina pour tous ses conseils, son aide, sa rigueur, son amitié en or et sa bonne humeur sans lesquels ces trois années n'auraient pas eu la même saveur.

Je remercie tous les membres du projet HYPMOBB pour leur aide et ces réunions très instructives.

Je remercie tout le personnel du LCA qui a permis le bon déroulement de mes travaux.

Une pensée à Thibaux, partenaire de thèse, génie de mécanique et expert de la haute pression. Merci pour nos discussions au sommet de la recherche et tes idées éclairées. Tu es un champion, tu es le prochain - babylone burning.

Je remercie tous les doctorants pour ces moments passés ensemble. Merci, Jean-Baptiste pour ce corps sain sculpté autour d'un esprit sain, coéquipier d'handball et pilote de mobylette. Jerem', je n'oublierai pas nos moments privilégiés à la salle de sport et nos apéros festifs - Fais attention à toi, Toulouse est une ville dangereuse. Je connais quelqu'un... Un merci à Maria et Pablo qui ont apporté rue Edouard Baudrimont la joie

de vivre Mexicaine.

Je remercie tout particulièrement mes collègues de bureaux, les anciens, Alla, Nicoléta et Tiaming et les plus récents, Assad, Cécile, Benjamin et Hyen. Trois ans de cohabitation intense, parfois difficile, mais toujours dans la bonne humeur et toujours dans le respect de chacun... Merci Assad pour ton smile, tes connaissances musicales et tes pas de danses tropicales. On en reparlera à la fin de ta thèse...

Cécile, paragraphe dédié promis pour ta cuisine... Voilà c'est fait !

Je remercie également Benjamin, chasseur tueur, ami de la nature, Toulousain pur souche, inébranlable et infatigable - Un petit whisky ? Benj' il faut que ça swing, j'veux du stimulus, je veux de la pop, j'veux une thèse, je veux mon Scooby-bus ! ! ! Enfin, pour éviter tout problème diplomatique, je remercie Cécile pour son énergie, pour toutes ces infos ENCIASET'iennes qu'elle a su nous apporter et ses imitations ... inimitables. Je vous remercie tous, tout particulièrement pour les nombreux « craquages » ... Des moments inoubliables.

Je souhaite remercier mes amis d'enfance, sans lesquels la vie serait moins fun et moins facile, une belle équipe de handballeurs et de groopis insatiables. Ces dernières années notre nombre a augmenté et c'est maintenant de Berlin à Cebu en passant par Montréal, Paris, Toulouse, Rouen, Montpellier, Dijon, Bordeaux, Grenoble, Lyon et Sydney que vous avez tous participé à ce travail. Je remercie notre coach mental Sean Paul qui a su nous enseigner l'art de mentaliser. Je remercie, bien entendu, Milou et les badabix - Flagada Jones qui ont leur part de responsabilité dans mon éducation. Je ne peux omettre de remercier la MDB sans laquelle ma vie aurait pu prendre un chemin bien différent. C'est tout naturellement que je remercie cette milice qui nous a permis de vivre en paix pendant les périodes difficiles. Merci à Hurlecent, Bognot, Jérôme achat, colonel Martin et tous ceux qui ont cru en notre film. Il faut dire que nous n'avons pas chaumé et c'est à notre façon que nous avons laissé notre trace dans ce millénaire. Il ne serait pas utile ou bien même avisé dans dire plus - mission Épervier - Promenons-nous pour ramasser du Muguet..., puisque j'en suis sûr chacun s'en souviendra toute ça vie. Je remercie également mes partenaires de danse artistique avec qui j'ai si souvent pu assurer le spectacle. C'est donc encore une fois que je vous remercie pour tous ces moments passés ensemble et tous ces moments qu'il nous reste à partager.

Je remercie infiniment Aïmée qui partage ma vie et qui a su me soutenir pendant

cette période agréable que peut être la rédaction. Tu as supporté énervement et stress sans jamais... « presque » jamais perdre ton sang-froid, tu as su irradier ces moments de ta bonne humeur et apporter tes conseils que j'avoue (maintenant) avoir « toujours » été justes. Ton soutien sans faille a été bien plus précieux que tu ne peux l'imaginer.

Enfin, je remercie toute ma famille qui a toujours était derrière moi et à qui je dédie ce manuscrit. Je remercie mes parents qui ont toujours respecté mes choix et qui n'ont jamais douté, merci pour votre aide, votre soutien de chaque moment, vos conseils et votre présence dans les moments difficiles. Des parents au top quoi ! Je garde une pensée toute particulière pour mes grands-parents... Je remercie ma sœur sur qui j'ai toujours pu compter et qui a indubitablement, à sa façon, participé à ce manuscrit. En espérant que ce travail puisse être un bon livre de chevet pour la toute nouvelle génération...

Publications

Les travaux de recherche qui ont été réalisés dans le cadre de cette thèse ont fait l'objet de publications et de communications scientifiques.

Publications

B. Jallabert, G. Vaca-Medina, S. Cazalbou, and A. Rouilly, "The pressure–volume–temperature relationship of cellulose," Cellulose, vol. 20, no. 5, pp. 2279–2289, 2013

G. Vaca-Medina, B. Jallabert, D. Viet, J. Peydecastaing, and A. Rouilly, "Effect of temperature on high pressure cellulose compression," Cellulose, vol. 20, no. 5, pp. 2311–2319, 2013

Communications orales

B. Jallabert, G. Vaca-Medina, S. Cazalbou, and A. Rouilly, "Pressure-volume-temperature dependence of cellulose," in 3rd International Cellulose Conference, (Sapporo, Japon), October 2012

G. Vaca-Medina, B. Jallabert, S. Cazalbou, and A. Rouilly, "Pressure-volume-temperature diagrams of gelatinized and no-gelatinized potato starch: effect of temperature, pressure and water content," in EPNOE 2013 International Polysaccharide Conference, (Nice, France), October 2013

T. Pintiaux, B. Jallabert, G. Vaca-Medina, and A. Rouilly, "High pressure compression molding of pure cellulose as a potential way towards the production of biomaterials.," in EPNOE 2013 International Polysaccharide Conference, (Nice, France), October 2013

Table des matières

Remerciements i

Publications v

Acronymes xi

Introduction générale 1

1 Bibliographie 5
1.1 Polysaccharides . . . 7
1.1.1 Cellulose . . . 7
1.1.2 Amidon . . . 13
1.2 Compression directe des comprimés pharmaceutiques . . . 21
1.2.1 Remplissage de la matrice . . . 22
1.2.2 Compression . . . 23
1.2.3 Décharge . . . 25
1.2.4 Éjection . . . 25
1.2.5 Répartition de la pression . . . 25
1.2.6 Effet de l'humidité sur la compression directe . . . 25
1.2.7 Excipients . . . 27
1.2.8 Compression directe de polysaccharides . . . 28
1.2.9 Modèles de compactage de poudre . . . 29
1.3 Études Pression -Volume -Température (PVT) des polymères thermoplastiques . 32
1.3.1 Piézomètre . . . 32
1.3.2 Dilatomètre . . . 33
1.3.3 Autres techniques . . . 34
1.3.4 Etudes PVT sur les polymères . . . 34
1.3.5 Analyses thermomécaniques Vs. Études PVT . . . 35
1.4 Modélisation des courbes PVT . . . 38
1.4.1 *Tait* équation . . . 38
1.4.2 Bref aperçu d'autres modèles . . . 42
1.4.3 Applications aux polymères . . . 43
1.5 Compaction de poudre céramique : "Frittage" . . . 43
1.5.1 Le procédé . . . 43
1.5.2 Frittage et Polymères . . . 49
1.6 Conclusion . . . 50

2 Matériels et méthodes **53**
2.1 Polysaccharides utilisés . . . 55
2.1.1 Cellulose . . . 55
2.1.2 Amidon . . . 55
2.2 Techniques d'analyses . . . 55
2.2.1 Densité . . . 55
2.2.2 Diffractométrie de Rayons X (DRX) . . . 58
2.2.3 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) . . . 59
2.2.4 Analyse Mécanique Dynamique (AMD) . . . 60
2.2.5 Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau . . . 62
2.2.6 Microscope Électronique à Balayage (MEB) . . . 62
2.2.7 Analyses des tailles des particules . . . 63
2.3 Conditionnement et mise en forme . . . 64
2.3.1 Conditionnement . . . 64
2.3.2 Dilatomètre . . . 64
2.3.3 Presse hydraulique . . . 64
2.4 Caractérisations et transformations . . . 64
2.4.1 Cellulose . . . 64
2.4.2 Amidon de pomme de terre . . . 69
2.4.3 Transformation thermique de l'amidon de pomme de terre . . . 70
2.5 Dilatomètre . . . 76
2.5.1 Pré-compression . . . 76
2.5.2 Températures . . . 78
2.5.3 Mode opératoire . . . 78
2.5.4 Mesure PVT isobare . . . 79
2.5.5 Mesure PVT isotherme . . . 79
2.6 Presse hydraulique . . . 80

3 Mécanismes de cohésion induits par la compression isobare de la cellulose **83**
3.1 Introduction . . . 85
3.2 Diagrammes Pression -Volume -Température (PVT) . . . 85
3.2.1 Études des différents paramètres . . . 87
3.2.2 Densité des échantillons PVT . . . 95
3.3 Études des propriétés des matériaux thermo-pressés . . . 97
3.3.1 Propriétés mécaniques . . . 97
3.3.2 Morphologie . . . 99
3.4 Conclusion . . . 102

4 Etude de la fusion sous pression de l'amidon natif **105**
4.1 Introduction . . . 107
4.2 Diagrammes PVT . . . 107
4.2.1 Transition thermique associée à T_t . . . 109
4.2.2 Effets des différents paramètres . . . 110
4.2.3 Répartition de la pression . . . 119
4.2.4 Densité des plots PVT . . . 120
4.3 Études des effets des différents paramètres sur les compacts mis en forme . . . 122
4.3.1 Analyses DRX . . . 122
4.3.2 Etude de la cohésion . . . 124

4.4 Conclusion 130

5 Étude thermomécanique de l'amidon amorphe 131
5.1 Introduction 133
5.2 Étude de la transition vitreuse sous pression 133
5.2.1 Diagrammes PVT (isothermes) 133
5.2.2 Effets des différents paramètres 136
5.3 Modélisation des courbes PVT avec l'équation de *Tait* 146
5.3.1 Exemple de modélisation pour l'amidon amorphe stabilisé à 60% Humidité Relative (HR) 147
5.3.2 Evolution des paramètres de l'équation de *Tait* en fonction de la pression et du taux d'hydratation 149
5.4 Effets des conditions de thermo-pressage 153
5.4.1 Mise en forme à une température inférieure à la température de transition vitreuse ($T < T_g$) 156
5.4.2 Mise en forme à une température supérieure à la température de transition vitreuse ($T > T_g$) 158
5.5 Conclusion 162

Conclusion & Perspectives 165

Acronymes

ACCs "all-cellulose composites"
AMD Analyse Mécanique Dynamique
ANR Agence Nationale de la Recherche
ATM Analyse Thermo-Mécanique
BET Brunauer, Emmett et Teller
CERMAV CEntre de Recherches sur les MAcromolécules Végétales
CGV compaction à grande vitesse
DMAc *N,N*-Diméthylacétamide
DMM Distribution de Masse Moléculaire
DP Degrés de Polymérisation
DRX Diffractométrie de Rayons X
DSC Calorimétrie Différentielle à Balayage
EF Facteur d'Elasticité
GAB Guggenheim-Anderson-De Boer
GSA Analyseur de Sorption Gravimétrique
HR Humidité Relative
HYPMOBB High Pressure Molding of Biopolymers and Biocomposites
IC Indice de Cristallinité
LCA Laboratoire de Chimie Agro-industrielle
MCC cellulose microcristalline
MEB Microscope Électronique à Balayage
PE polyéthylène
PET Polytéréphtalate d'éthylène
PF Facteur de Plasticité
PMMA Polyméthacrylate de méthyle
POM polyoxymethylene
PTFE polytetrafluoroethylene
PVC Polychlorure de vinyle
PVT Pression -Volume -Température
UHMPE polyéthylène de masse molaire très élevée
RMN Résonance Magnétique Nucléaire

Introduction générale

En quelques dizaines d'années, la société moderne a remplacé un grand nombre d'objets ordinaires par des matériaux plastiques issus de l'industrie pétrochimique. En 2002, *Derraik[6]* souligne l'effet dévastateur de la pollution provenant de plastique sur l'écosystème de l'océan. C'est un exemple parmi d'autres qui révèle qu'à terme ces objets plastiques sont destinés à devenir des déchets particulièrement nocifs. L'enthousiasme initial pour ces matières plastiques s'explique principalement par leurs propriétés intéressantes telles que leur longévité, leur faible densité ou leurs résistances mécaniques importantes. Cependant, en raison des problèmes liés à l'utilisation de plus en plus fréquente et importante de plastiques, la demande de matériaux biodégradables obtenus de ressources renouvelables se fait de plus en plus insistante en particulier pour toutes les applications à courte durée d'usage. La production de ces matériaux biodégradables est plus complexe que pour les plastiques issus de l'industrie pétrochimique. Cela est dû d'une part, à l'importante diversité des structures et des compositions des matières premières renouvelables et d'autre part, à la possible compétition entre les applications alimentaires et industrielles.

C'est dans ce contexte que se situe le projet High Pressure Molding of Biopolymers and Biocomposites (HYPMOBB) qui a pour objectif d'évaluer un nouveau procédé pour la mise en forme de matériaux biodégradables. Au vu des technologies existantes, la mise en forme en une seule étape de compression et la transformation directe des coproduits bruts seraient des innovations importantes apportées par ces travaux. Elles viendraient alors compléter les résultats d'études antérieures sur le développement d'un procédé de moulage par injection de produits et co-produits agricoles contenant des polymères de réserve tels que l'amidon[7, 8, 9] ou les protéines de tournesol[10, 11] mais inadapté aux dérivés lignocellulosiques[12]. Afin de mettre en place ce procédé, le groupe de recherche a été scindé en deux équipes ayant chacune deux tâches distinctes :

A - procédé de moulage,

B - comportement de polymères naturels modèles sous pression uniaxiale.

La Tâche A appréhende le procédé même de mise en forme par moulage haute pression. Elle inclut la mise en place d'une méthodologie de fabrication de matériaux, de différentes formes, à base de matières végétales. Cette tâche a été réalisée par *Thibaud Pintiaux* dont les recherches font le sujet d'une thèse. L'efficacité et la répétabilité à la fois, de la méthodologie mise en place et des conditions de thermo pressage utilisées ont été évaluées en termes de propriétés mécaniques des produits obtenus. Dans un premier temps, les études se sont exclusivement portées sur la cellulose, puis lors de la seconde phase, sur des fibres lignocellulosiques complexes brutes.

La Tâche B, sujet de l'étude présentée, est dite d'*analyse*. Elle a été réalisée, comme la première, au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA). Elle a pour but de comprendre les mécanismes, lors d'un traitement mécanique et thermique, de trois variétés de biopolymères. En association étroite avec les motivations du projet HYPMOBB et la Tâche A, les matières végétales seront, autant que faire se peut, utilisées sans additif et dans leur forme la plus simple. Il s'agit donc, d'étudier les effets conjugués de la pression et de la température sur les propriétés de biopolymères. Afin de pouvoir évaluer les répercussions d'un traitement thermique et mécanique sur des structures différentes, les trois variétés de biopolymères utilisées sont les suivantes :

la cellulose : organisation hautement cristalline sans fusion ;

l'amidon natif : organisation semi-cristalline avec fusion ;

l'amidon après gélatinisation : complètement amorphe.

Dans le cadre de cette étude, la Tâche B a été divisée en plusieurs sous tâches représentées Figure 1, telles qu'elles ont été conçues lors de la présentation de l'appel à projet de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR).

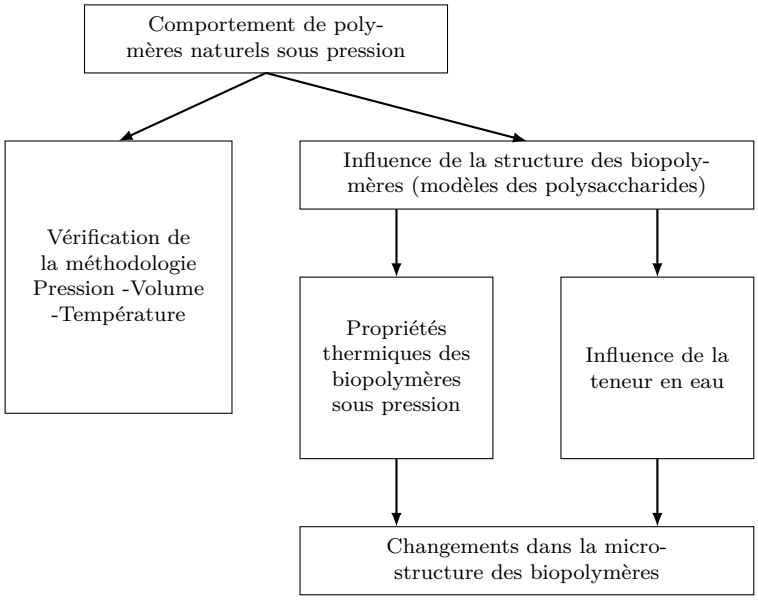


FIGURE 1 – Organigramme de la Tâche B du projet HYPMOBB.

La première phase a été de mettre en place la méthodologie de mesure avec le système du dilatomètre permettant d'obtenir les diagrammes PVT. Cette méthodologie a été choisie pour tenter au mieux de reproduire les conditions d'un moulage par compression uniaxiale haute-pression en lui ajoutant une dimension analytique par le suivi précis de l'évolution du volume de l'échantillon lors de la compression. Elle a permis de vérifier la répétabilité des mesures et la cohérence de l'étude vis-à-vis de la Tâche A.

La seconde sous tâche traite des études proprement dites. Comme cela a été mentionné précédemment, elle traite du comportement des matières sous l'effet de la pression. À la contrainte mécanique a été rajouté le paramètre du taux d'hydratation. L'influence prépondérante de ce dernier sur les propriétés physico-chimiques des biopolymères est connue depuis longtemps[13]. Cependant, d'une part elle a peu été évaluée dans des conditions de haute pression mécanique et d'autre part, pour un tel procédé, la gamme d'hydratation étudiée est celle correspondant à de

très faibles taux (<20%) et essentiellement à de l'eau liée, gamme dans laquelle les changements sont beaucoup plus rapides et les analyses plus compliquées à réaliser.

Le **premier chapitre** constitue une synthèse bibliographique concernant les propriétés des polysaccharides utilisés dans ces travaux et les domaines d'applications de la compression uniaxiale : la compression directe des comprimés pharmaceutiques, les études PVT des polymères thermoplastiques ainsi que leur modélisation et enfin, une introduction au frittage.

Le **deuxième chapitre** décrit le matériel et les méthodes employés pour réaliser ces travaux. La caractérisation des matières utilisées à l'aide de différentes analyses (DRX, GSA, granulométrie laser) y est aussi développée. Enfin, les choix méthodologiques opérés pour les études PVT présentées dans ces travaux sont détaillés.

Dans le **troisième chapitre**, l'étude porte sur le comportement de la cellulose : modèle de structure hautement cristalline. Tout d'abord, considérant sa structure et ses propriétés thermiques largement décrites, ce biopolymère sera considéré en compression sous phase solide. En effet, la cellulose est caractérisée par une température de fusion bien supérieure à sa dégradation thermique. S'ensuivent des études de dilatomètrie visant à étudier les répercussions que peuvent avoir des contraintes mécaniques et thermiques sur les transitions intrinsèques de la cellulose.

Dans un second temps, les propriétés des produits moulés sous haute pression sont analysées en fonction des conditions de leur mise en forme via une presse hydraulique et de la nature de la cellulose pour tenter de comprendre les mécanismes de la cohésion de ce type de matériaux cellulosiques.

Le **quatrième chapitre** traite l'amidon natif de pomme de terre. La morphologie de ce dernier impose de prendre en compte d'une part, la structure organisée du granule et d'autre part, la partie amorphe, contrainte au sein de particules lenticulaires. Plus précisément, les études portent sur l'analyse des températures de transition (fusion et vitreuse) qui ont été traitées, à la fois en fonction de la contrainte mécanique et du taux d'hydratation.

Au même titre que la cellulose, des compacts thermo-pressés à différentes conditions de température, de pression et d'humidité seront analysés dans le but de déterminer les stress induits sur les matériaux obtenus par ce type de mise en œuvre.

Lors d'un **cinquième et dernier chapitre**, l'amidon de pomme de terre pré-gélatinisé, modèle de biopolymère amorphe, est mis à contribution. De façon analogue, les propriétés PVT de l'amidon sont étudiées en fonction de la pression et de l'humidité. C'est en particulier la transition vitreuse, sous pression, qui a été analysée. Grâce à sa structure complètement amorphe, c'est avec l'équation de *Tait* qu'ont été modélisées les variations du volume spécifique de l'amidon gélatinisé en fonction de la pression et de la température. Les différents paramètres de ce modèle déterminés par l'ajustement ont été analysés en fonction des différentes conditions et comparés avec les résultats obtenus dans la littérature.

Pour finir, les matériaux d'amidon amorphe thermo-pressés sont étudiés en fonction des conditions de leur mise en forme. Notre attention sera tout spécialement focalisée sur les effets du traitement extrême sur la transition vitreuse de l'amidon.

Chapitre 1

Bibliographie

1.1 Polysaccharides

Actuellement, les polymères synthétiques issus de la pétrochimie sont une cause importante de la pollution. C'est le constat qu'a fait un grand nombre d'auteurs en mettant en évidence la longévité de ces matériaux qui pouvaient persister des siècles quand ils se déposaient dans les sédiments[14, 15, 16]. Les contraintes environnementales et les nouvelles réglementations ont de ce fait, depuis quelques années, permis de développer de nouveaux axes de recherches concernant les matériaux issus de ressources renouvelables et/ou biodégradables. La définition de *biodégradable* est donnée par les normes ASTM D-5488-94d et EN 13432[17] : *conversion métabolique du matériau compostable en dioxyde de carbone (CO_2), eau (H_2O) et humus. Cette propriété est mesurée par des tests standards et normalisés (ISO 14855 : biodégradabilité en conditions de compostage contrôlé). Pour qu'un matériau soit considéré biodégradable, celui-ci doit être en mesure d'atteindre 90% de biodégradation en moins de 6 mois.*

Il est possible de classer les polymères, issus de ressources renouvelables, en fonction de l'évolution de leur synthèse.

1. polymères directement extraits de la biomasse appelés les agro-polymères,
2. polymères obtenus par production microbienne,
3. polymères conventionnels chimiquement synthétisés dont les monomères sont obtenus des agro-ressources.

Les agro-polymères sont pour la plupart extraits de plantes. Les plus abondants sur Terre sont les polysaccharides, polymères de sucre et parmi eux les plus courants sont des polymères de glucose, la cellulose et l'amidon (Figure 1.1).

Dans le monde des thermoplastiques, les agro-polymères sont le plus souvent utilisés comme charges (diminution du prix et amélioration de l'impact environnemental) pourtant il est possible de fabriquer des matériaux entièrement naturels par transformation thermo-mécanique des agro-polymères. La conception des *agro-matériaux* est alors basée sur les connaissances acquises en biologie végétale sur la structure des biopolymères et sur leurs propriétés physico-chimiques dans l'industrie de la transformation alimentaire[19].

Rouilly et al. (2002)[19] dans leur review sur ces *agro-matériaux* mettent en évidence l'utilisation courante des polysaccharides dans la nourriture, l'industrie papetière, le textile et aujourd'hui dans certains matériaux "plastiques".

1.1.1 Cellulose

La cellulose est la molécule biologique la plus abondante sur Terre ($\simeq 1,5 \cdot 10^{12}$t produites chaque année) et est le principal constituant des végétaux. Elle est le composant majoritaire du bois, du coton et d'autres fibres textiles (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 – Teneur en cellulose de quelques espèces végétales.

Espèces végétales	**Quantités de cellulose(%)**
Coton	95-99
Lin	70-75
Bouleau, bambou, blé	40-50
Maïs	17-20

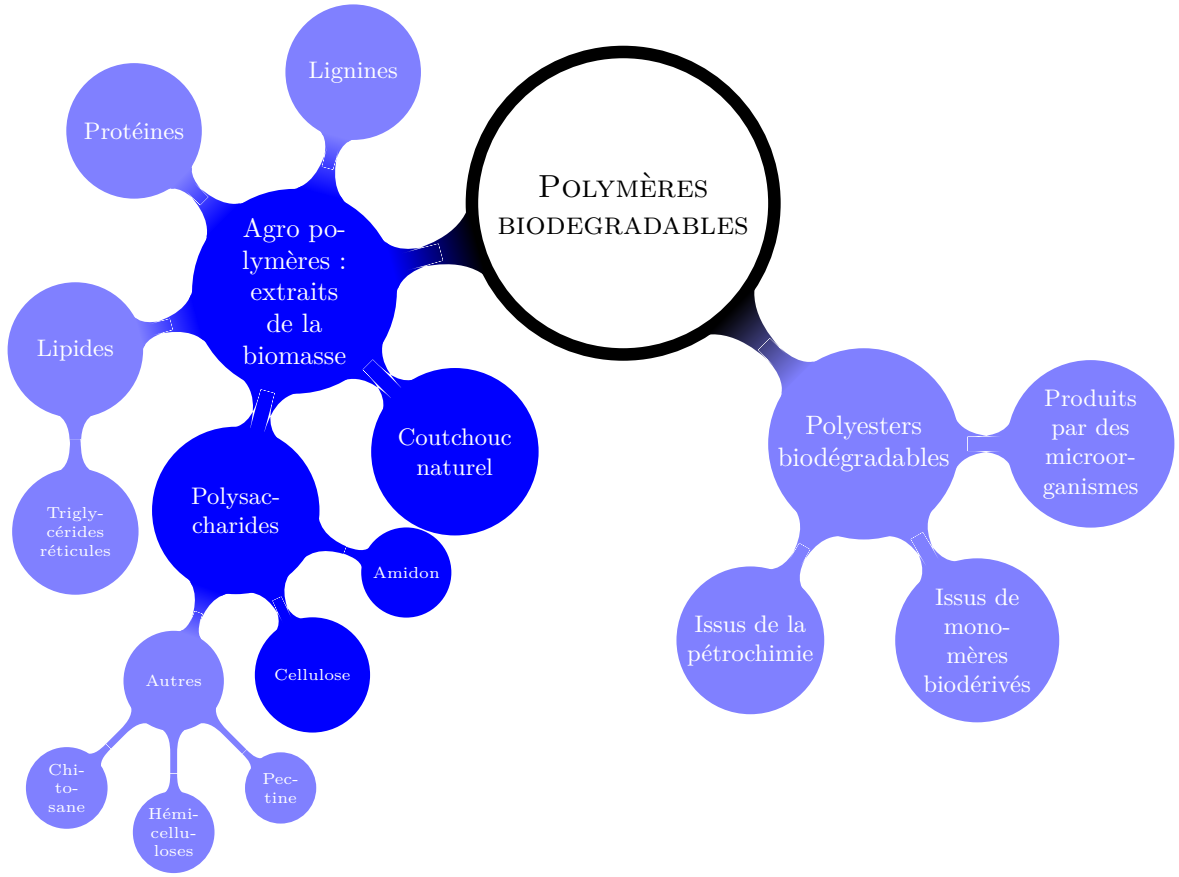


Figure 1.1 – Classification de polymères biodégradables[18]. En bleu foncé sont représentées les matières utilisées dans cette thèse.

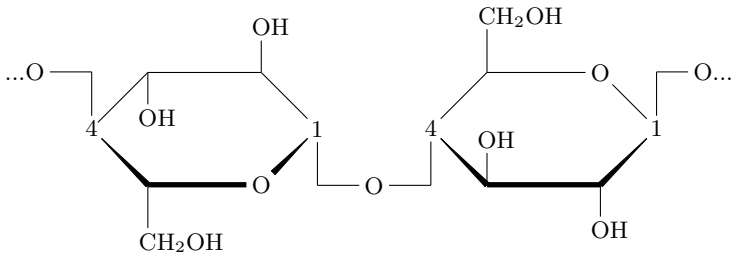
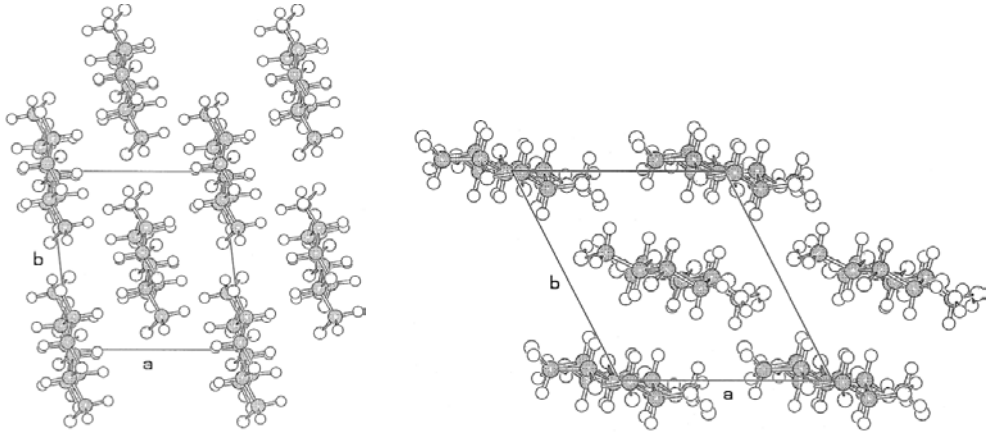


FIGURE 1.2 – Structure chimique de la cellulose.



(a) Cellulose I. (b) Cellulose II.

FIGURE 1.3 – Représentation des modèles des deux formes de cellulose dans la projection du plan a-b [22].

Structure

C'est un polymère organique, semi-cristallin dont les macromolécules sont naturellements organisées selon des micro-fibres. La cellulose est composée d'unités β-D-glucopyranose de conformation chaise $^4C_1$ liées par des liaisons $\beta - 1,4$ (Figure 1.2). Ce glucide est constitué d'une chaîne linéaire d'unités D-glucose variant de 15 à 15000 unités en fonction de sa provenance. La longueur du motif est d'approximativement $10,3$ Å[20].

Selon l'organisation des chaînes moléculaires, la cellulose est présente (naturellement) sous deux formes cristallines[21] :

— Cellulose I (Figure 1.3(a)),

— Cellulose II (Figure 1.3(b)).

La cellulose I est la cellulose la plus abondante naturellement sur Terre. Elle est caractérisée par un arrangement parallèle de ses chaînes et est présente sous deux formes distinctes, I_α et I_β.

La cellulose II est rare à l'état naturel et est uniquement présente dans quelques algues. Cependant, elle peut être obtenue par traitement alcalin de la cellulose I. Il est admis qu'elle possède un arrangement anti-parallèle et que c'est également l'état thermodynamique le plus stable de la cellulose[21].

A partir de la structure semi-cristalline native de la cellulose d'autres structures allomorphes peuvent être obtenues (III_I, III_{II}, IV_I et IV_{II}).

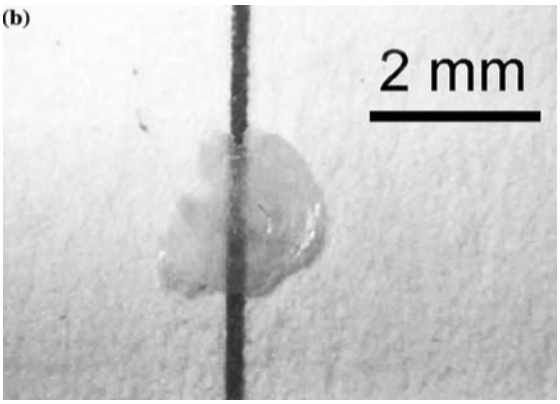


FIGURE 1.4 – Photo de cellulose de laine après un traitement laser important[23].

Transformation thermodynamique du premier ordre de la cellulose

La cellulose est un polymère qui, contrairement aux polymères standards, dans des conditions classiques, se dégrade avant de fondre. D'après *Schroeter et al.[23]*, il semblerait que l'énergie nécessaire pour déverrouiller les liens intermoléculaires de la cellulose soit trop élevée. Dans l'objectif de contourner cet obstacle, l'auteur propose d'infliger à la cellulose un traitement laser qui permettrait de fournir aux liaisons hydrogènes un maximum d'énergie sur une très courte durée. Simultanément, la matière est également exposée à une pression uni-axiale et à un cisaillement mécanique. En combinant les trois, l'auteur a réussi à plastifier la cellulose (Figure 1.4). Mais ce sont les seuls travaux disponibles évoquant sérieusement la fusion de la cellulose.

Transformation thermodynamique du second ordre de la cellulose

La propriété la plus importante d'un polymère amorphe, affectant ses propriétés physico-chimique, est la transition vitreuse (T_g). C'est une transition thermodynamique du second ordre réversible[24]. Elle est associée au passage d'un état vitreux à un état caoutchouteux. Ce passage d'un état à un autre se traduit au niveau microscopique par une augmentation de la mobilité des chaînes amorphes. En effet, l'élévation de la température modifie les degrés de liberté des mouvements de ces segments en favorisant la rotation des liaisons. Basée sur des propriétés mécaniques, la transition vitreuse est également définie en terme de relaxation mécanique.

La détermination de la température de transition vitreuse de la cellulose n'est pas évidente à réaliser et ce essentiellement à cause de sa faible proportion de phase amorphe.

Ogiwara et al. (1970)[25] ont utilisé la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) pour déterminer la T_g de la cellulose. Pour différentes humidités ils ont mesuré la dépendance en température de la largeur à mi hauteur du spectre RMN de la cellulose. Ces mesures ont permis de déterminer la quantité d'eau liée et la température à laquelle les molécules H_2O se lient avec la cellulose. Cette température, entre 230 et 250 °C a été considérée par l'auteur comme la température de transition vitreuse.

En 1960, *Kargin et al.[26]* ont déterminé, en extrapolant la dépendance en solvant de la T_g pour une concentration nulle, la température de transition vitreuse à 220 °C . Plus récemment, certains auteurs ont tenté de mesurer la T_g de la cellulose par DSC[27] mais ont obtenu des valeurs très basses. Certains ont utilisé les AMDs des poudres[28] avec, cette fois, des valeurs plus cohérentes puisque la T_g mesurée varie de 60 °C à 150 °C lorsque le taux d'hydratation

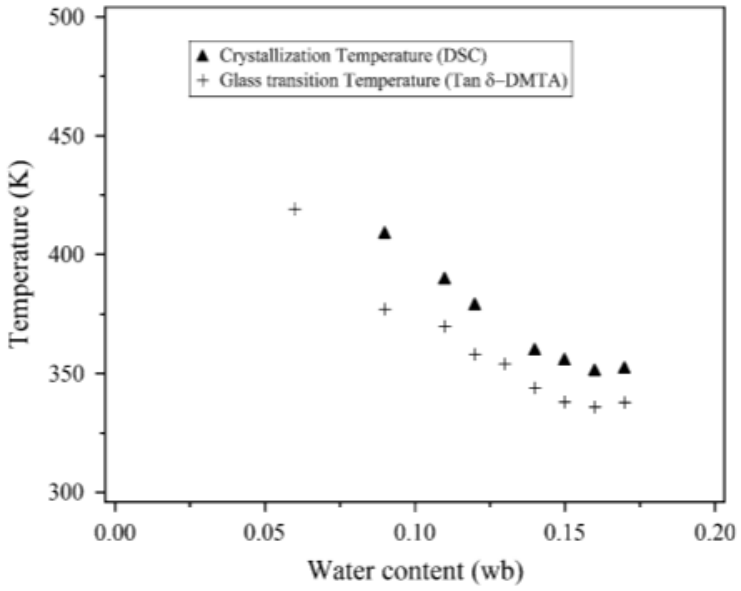


FIGURE 1.5 – Evolution de la température de transition vitreuse de la cellulose déterminée par AMD (évènement tan δ à 10 Hz) et tracée avec la température de cristallisation correspondante déterminée par DSC[28].

passe de 17 à 5% (Figure 1.5).

Applications

Les composés contenant de la cellulose ont généré un intérêt croissant dans diverses industries. L'importante résistance des fibres naturelles à la traction en a fait, vis-à-vis des renforts traditionnels, une alternative potentielle intéressante. Les fibres de viscose sont produites à hauteur de 5 millions de tonnes dans le monde. Divers types de fibres sont fabriqués, allant du fil de pneu haute performance, des fils pour le textile, jusqu'aux fibres avec d'excellentes propriétés proches de celles du coton[29].

Comme il a été présenté précédemment, la cellulose se dégrade avant de fondre et ne se dissout pas dans les solvants usuels. Malgré tout, nous verrons dans le paragraphe suivant qu'en la traitant chimiquement et mécaniquement, la cellulose peut être transformée sous forme de matériaux souples ou rigides par divers procédés. Parmi ceux-ci, citons les exemples suivants.

La dissolution : en 2004 *Nishino et al.*[30] proposent des composites "all-cellulose composites" (ACCs) mis en forme en dissolvant la cellulose. Ils utilisent de la fibre de cellulose provenant de ramie non-traitée et de la pâte de conifère pour la matrice. Cette pâte est prétraitée en l'immergeant successivement dans de l'eau distillée, de l'acétone et *N,N*-Diméthylacétamide (DMAc). Enfin, la pâte prétraitée est dissoute dans du DMAc contenant du LiCl avec 3% massique de cellulose. Par la suite, les fibres de ramie (non prétraitées) sont alignées parallèlement les unes aux autres et fixées à chaque extrémité. Puis, elles sont imprégnées dans la solution de cellulose sous pression réduite. En exposant la solution pendant douze heures, à conditions ambiantes, la gélification débute. Après douze heures supplémentaires, afin d'extraire le DMAc, le gel est immergé dans du méthanol puis séché à température ambiante (douze heures) et sous vide à 60 °C pendant vingt quatre heures. Le compact obtenu présente des résultats en tests mécaniques supérieurs à des

composites en fibres de verre renforcées conventionnelles ($\sigma_{max_{\text{moyen}}} = 480$ MPa). Depuis, de nombreux autres travaux ont été conduits dans ce sens[31], allant parfois jusqu'à des moulages en trois dimensions[32].

L'hydrolyse acide : en traitant la cellulose par hydrolyse, les parties amorphes sont soumises à un clivage transversal[33]. La zone cristalline est récupérée et est appelée *whiskers* de cellulose. En raison de leur organisation cristalline parfaite, les *whiskers* de cellulose ont un important module et un fort potentiel dans le renforcement des matériaux[34].

Le séchage sous contrainte : en 1981, *Yano et Nakahara[35]* rapportent, dans leur article, avoir obtenu, de la cellulose, des matériaux ayant de bonnes résistances mécaniques (module de Young = 250 MPa) sans avoir eu recours à aucune dissolution. Les auteurs, pour ne pas utiliser de composés toxiques ou non propices à l'environnement, proposent de traiter mécaniquement la pâte de Kraft en la pressant plusieurs fois à une force maximale de 5 MPa à température ambiante.

La compression haute pression avec cisaillement : *Zhang et al. [36]*, en 2012, utilisent un dispositif de cisaillement initialement dédié à la mise en forme de particules métalliques. A l'aide de ce mécanisme et de courtes fibres de cellulose micro-cristalline non traitée de coton, les auteurs obtiennent des matériaux ayant un module mesuré par AMD en double encastrement de $1,84$ GPa.

Privas et al. (2013)[37] ont étudié l'effet de la haute pression ($\approx 2,5$ GPa) sur les linters de coton à des températures comprises entre 20 et 180 °C. Ces études ont été effectuées sur de la matière sèche et humide. Pour ce faire, les auteurs ont placé leurs échantillons pré-compressés à pression moyenne dans un anneau étanche. L'ensemble est ensuite inséré entre deux enclumes. Durant le traitement à haute pression, l'anneau se déforme et provoque un fluage. Les échantillons obtenus pour la matière humide font l'état d'un effet de "peau" et d'une déstructuration des fibres originales du coton pour les surfaces supérieures et inférieures des disques. En ce qui concerne la partie intérieure, les auteurs ont remarqué que les structures étaient préservées. Les fibres ont été aplaties mais sauvegardées. Pour les échantillons obtenus des fibres de coton sèches, les auteurs ont observé une morphologie uniforme du disque et une totale déstructuration.

La compression haute pression sans cisaillement : récemment, *Pintiaux et al. (2013)[38]* ont testé la possibilité de mettre en forme la cellulose purifiée, non modifiée, sans aucun additif et aucun traitement chimique. Leurs travaux concernent le procédé de moulage à chaud par compression uni-axiale de l'α-cellulose. Pour des conditions suivantes : $T = 200$ °C$-P = $ 265 MPa$-t = 120$ s-8%wc (teneur en eau), les auteurs obtiennent des matériaux ayant des propriétés mécaniques comparables à celles des plastiques conventionnels (Module de Young = $1,73$ GPa).

La cellulose est également utilisée dans l'industrie pharmaceutique dans le domaine de fabrication de comprimés. Plus particulièrement la cellulose micro-cristalline et la cellulose pulvérulente, qui sont les matières les plus fréquemment sélectionnées comme excipient lors de la compression de principes actifs. En effet, la cellulose micro-cristalline est utilisée dans la formation des formes sèches comme diluant. En 2007, *Bhimte et al.[39]* ont mis en évidence la faisabilité industrielle et technique de l'utilisation de cellulose micro-cristalline obtenue de fibres de sisal comme diluant. *Kumar et Kothari[40]* ont quant à eux, investigué l'effet de la compression sur la cristallinité de la cellulose. Pour ce faire, les auteurs ont compressé $0,5$ g de matière à des pressions différentes comprises entre 10 MPa et 110 MPa pendant une durée

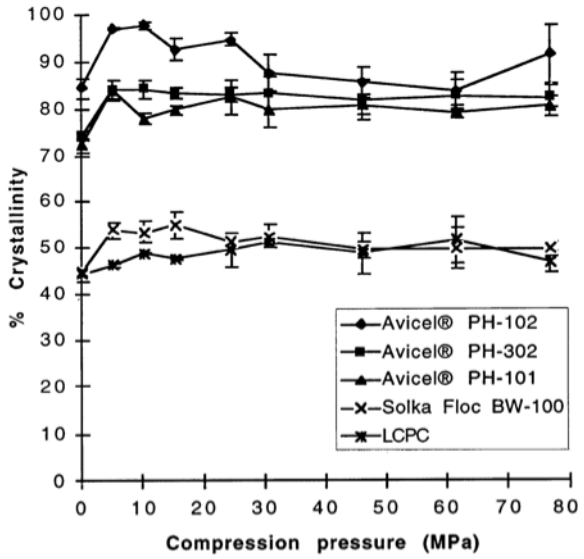


FIGURE 1.6 – Effet de la compression directe sur la cristallinité de différentes celluloses. Chaque valeur est la moyenne de deux mesures[40].

de 30 s. Il s'est avéré que pour les basses pressions la cristallinité de différentes celluloses augmentait (Figure 1.6). Enfin, pour les pressions plus importantes, les auteurs ne notèrent aucune différence significative.

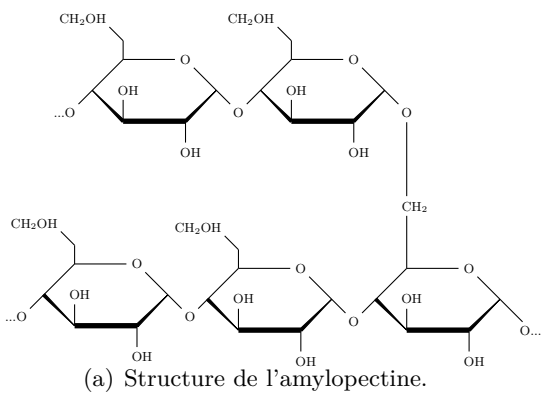
1.1.2 Amidon

L'amidon est aussi un polysaccharide d'origine végétale. Il constitue une des principales sources d'énergie de l'alimentation animale comme humaine et représente une partie importante des matières premières agricoles. 50% de l'amidon produit industriellement est destiné à l'alimentation humaine [41]. Il peut être utilisé dans les aliments comme épaississant, gélifiant ou encore comme liant. Il est également utilisé dans de nombreux secteurs non alimentaires tels que la production papetière ou l'industrie pharmaceutique comme agent de désagrégation des comprimés. Enfin, depuis quelques années, l'amidon est étudié dans le cadre de la production de matières plastiques renouvelables et biodégradables telles que les emballages à usage unique ou les paillis agricoles[42, 43].

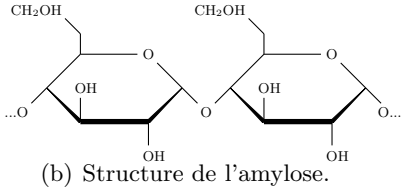
Structure

L'amidon est un homo-polymère de D-glucose $C_6H_{10}O_5$. Il est composé de deux polymères de structures primaires différentes : l'amylopectine (Figure 1.7(a)) et l'amylose (Figure 1.7(b))[44]. À eux deux ils représentent environ 96 à 99% de la masse de l'amidon sec. Les proportions de ces deux polymères dans l'amidon dépendent directement de sa provenance botanique. L'amidon peut donc également contenir des constituants non glucidiques ($\simeq$ 0,1-2%) tels que des lipides, des protéines ou des minéraux. Généralement, ils sont minoritaires mais ont le potentiel de pouvoir modifier les fonctionnalités de l'amidon[45].

Amylose L'amylose est le constituant le moins abondant dans l'amidon. C'est une molécule relativement longue et linéaire d'α-glucane (Figure 1.7(b)).



(a) Structure de l'amylopectine.



(b) Structure de l'amylose.

FIGURE 1.7 – Structures des deux composés principaux de l'amidon.

Les molécules de glucose sont reliées entre elles par des liaisons α(1-4) glycosidiques, cependant on note un très faible pourcentage de ces ramifications (de l'ordre de 1%). La molécule d'amylose peut renfermer de 500 à 20000 résidus glucose. Elle présente une structure hélicoïdale (hélice simple gauche) renfermant de 6 à 8 résidus glucose par tour de spire (le pas de l'hélice est de l'ordre de $10,6$ Å et le diamètre interne de $0,45$ nm). Cette hélice de par la répartition des hétérocycles possède des propriétés hydrophiles externes (fonctions C−OH) et un intérieur hydrophobe (groupement CH−CH). Cette structure spéciale dans l'espace lui confère deux propriétés :

— fabrication de clathrate (inclusion physique d'atome comme par exemple l'iode qui donne la coloration caractéristique bleue-violacée de l'amidon),

— phénomène de rétrogradation.

Amylopectine L'amylopectine est une molécule relativement grande, elle est composée de multiples courtes chaînes d'unité glucose reliées entre elles par des liaisons α(1-4) et α(1-6) (Figure 1.7(a)). Elle possède une symétrie radiale dans le grain (croissance à partir du hile).

Le modèle de structure de l'amylopectine actuellement considéré comme le meilleur est dérivé du modèle des "grappes" de *Nikuni[46]* en 1978 et *French[47]* en 1972. Ce modèle représenté Figure 1.8 est en accord avec la viscosité relativement importante de l'amylopectine et de la cristallinité des macromolécules. C'est ce qu'ont révélé les analyses aux rayons X et la résistance aux attaques d'acides ou d'enzymes amylolytiques de parties de la molécule[50]. Un modèle similaire a été proposé par *Robin et al.[51]* mettant en évidence différentes branches. Un critère important de ce modèle est la présence de trois populations de chaînes correspondant à des Degrés de Polymérisation (DP) différents :

courtes : DP compris entre 12 et 20,

longues : DP compris entre 30 et 40,

chaînes de DP supérieur à 60.

Les chaînes courtes (A) sont très ordonnées et sont reliées entre elles par les chaînes dites longues (B). Le ratio $\frac{B}{A}$ représente les différences structurales et dépend de l'origine botanique de l'amidon. C'est dans les composantes d'amylopectines que sont confinés les domaines cristallins de l'amidon.

À mesure que la plante synthétise l'amidon, ce dernier est déposé en couches successives autour d'un hile central pour former un grain compact. Cette croissance permet de caractériser

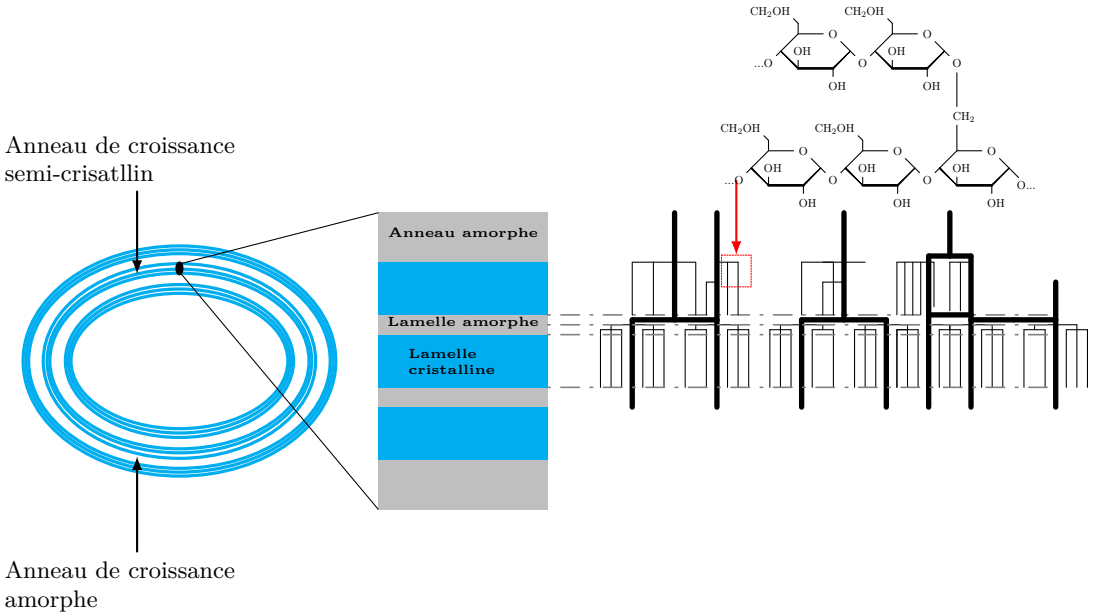


FIGURE 1.8 – Schéma de l'organisation d'un grain d'amidon d'après *Jenkins et al. (1996)[48]* et un assemblage d'amylopectine d'après *Hizukuri (1886)[49]*.

des zones concentriques amorphes et semi-cristallines (Figure 1.8)[49, 48]. Cette architecture confère au grain d'amidon la propriété de biréfringence positive caractérisée en lumière polarisée par le phénomène de croix noire (appelée croix de Malte) dont les branches se rejoignent au niveau du hile[53, 47]. Cet effet indique que l'orientation des molécules est majoritairement radiale. Les chaînes moléculaires sont soit parallèles, soit perpendiculaires au plan de polarisation. L'empilement des strates cristallines et amorphes constitue ce qu'on appelle un *blocket*[52] d'une taille comprise entre 300 et 500 nm (Figure 1.9).

La structure interne du grain d'amidon et plus particulièrement le schéma structural de l'amylopectine (Figure 1.8) a été étudié après hydrolyse, lavage et séchage à 10% d'humidité[51]. Ces travaux ont permis de schématiser les ramifications des clusters α(1-4), α(1-6) et les chaînes de glucanes linéaires à doubles hélices α(1-4). Les couches qui contiennent les ramifications correspondent aux zones amorphes, alors que les segments linéaires cristallisent pour former des lamelles cristallines[54] (Figure 1.8). Les propriétés de quelques amidons de différentes origines sont répertoriées dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 – Propriétés d'amidons de différentes origines.

Sources de l'amidon	**Températures de gélatinisation[45]**	**Proportions d'amylose**	**Formes[44]**	**Tailles des grains[44]**
Maïs	62 – 72 °C	27%	Sphérique/ polyédrale	2 – 30 µm
Blé	58 – 64 °C	28%	Lenticulaire	15 – 35 µm
Pomme de terre	59 – 68 °C	23%	Lenticulaire	5 – 100 µm

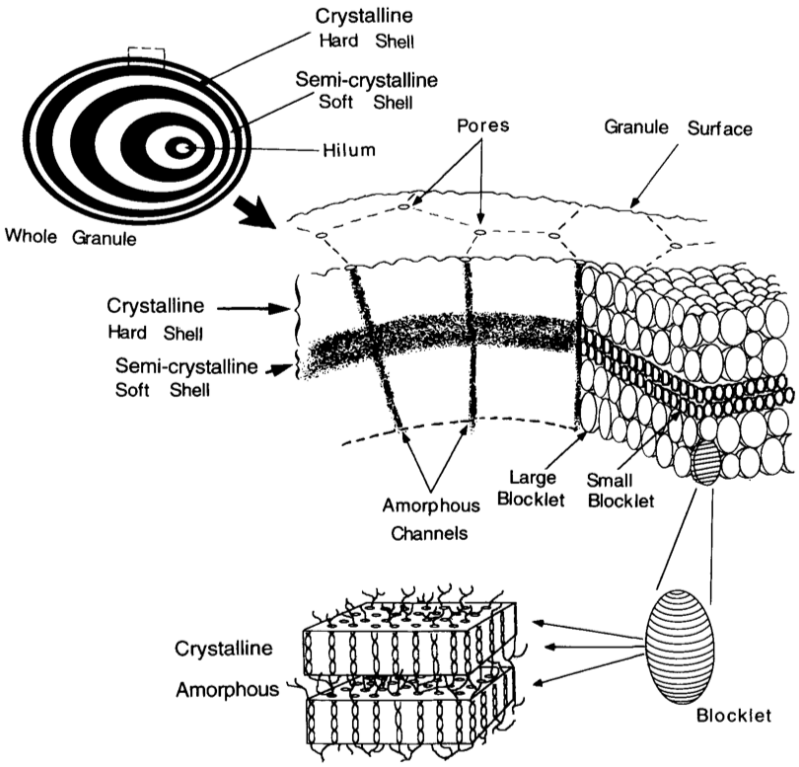


FIGURE 1.9 – Schéma de la structure du grain d'amidon. Plusieurs niveaux d'organisation sont représentés[52]

Interaction amidon - eau

L'amidon contient une teneur en eau qui varie de 12 à 20% selon l'origine botanique. Cette teneur en eau dépend évidemment de l'humidité relative du milieu. Pour une activité d'eau égale à un ($a_w = 1$) [1], l'amidon peut fixer jusqu'à 5 g d'eau par gramme d'amidon avec un gonflement radial du grain. Par exemple un maïs cireux voit une augmentation du diamètre des grains de l'ordre de 80% et son volume multiplié par 6.

La sorption de l'eau dans l'amidon s'effectue en plusieurs étapes. La création d'une première couche de molécules d'eau très fortement fixées s'opère, puis l'empilement des molécules et la fixation d'eau sur les nouveaux sites dégagés par le gonflement se produisent, et enfin il y a accumulation des molécules d'eau dans le grain[41].

Des deux constituants de l'amidon, la zone amorphe est celle où les molécules d'eau peuvent s'insérer le plus facilement. En effet, dans la partie cristalline les liaisons entre les chaînes sont trop fortes pour que l'eau y pénètre.

Transformations thermodynamiques du premier ordre de l'amidon

Lors du chauffage de l'amidon, le ratio $\frac{M_{\text{amidon}}}{M_{\text{eau}}}$, c'est à dire la quantité d'eau présente dans l'amidon est un paramètre très important qui va déterminer la nature de la transformation.

1. L'activité de l'eau d'un produit est définie par $a_w = \frac{p_v}{p_s(T)}$ où p_v est la pression de vapeur d'eau à la surface du produit et $p_s(T)$ est la pression de vapeur d'eau pure à la température T du produit.

En excès d'eau

Gélatinisation : La gélatinisation correspond au passage d'un état cinétiquement métastable à un état stable où les chaînes se réorganisent.

Comme l'a montré *Müzing[55]* en 1991, la quantité d'eau impacte directement sur la température de gélatinisation (Figure 1.10(a)). En effectuant une analyse DSC de l'amidon de céréales avec différentes quantités d'eau, l'auteur a mis en évidence l'augmentation du degré de gélatinisation lorsque la quantité d'eau augmente (Figure 1.10(b)). Il peut également être observé qu'à partir de 60% d'eau, l'avancement de la gélatinisation se stabilise.

En présence d'un excès d'eau ($> 60\%$), lorsque les grains d'amidons sont chauffés à une température suffisante (la température de gélatinisation), les molécules d'eau pénètrent dans les grains. L'intrusion des molécules H_2O dans les parties amorphes de l'amidon entraîne un gonflement irréversible des granules d'amidon. Au fur et à mesure la viscosité augmente et devient maximale lorsque la majorité des granules est gonflée. Pour des sortes d'amidon différentes (origines botaniques différentes), une quantité plus élevée de lipides retardera le gonflement en raison des interactions des complexes amylose-lipide avec les molécules d'eau[56].

Lorsque le chauffage est prolongé, les liaisons hydrogènes dans les zones cristallines sont rompues, l'amylose se solubilise et petit à petit les grains éclatent (Figure 1.11). On observe alors une diminution de la viscosité. Les phases amorphes sont libérées plus facilement tandis que des températures plus élevées ($T \approx 90\,°C$) sont nécessaires pour avoir une dispersion totale. Bien entendu, la température à laquelle il y a dispersion totale dépend du ratio d'amylose, autrement dit de l'origine botanique. Durant cette phase du traitement thermique, une perte de cristallinité se produit au sein du grain, appelée empesage. Le grain perd alors sa structure interne et donc sa biréfringence.

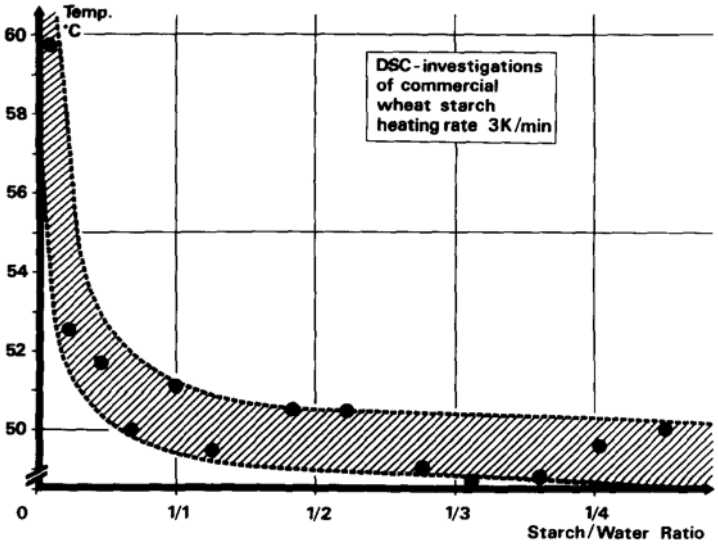
Gélification et Rétrogradation : Lorsque l'on diminue la température, l'amidon gélatinisé est dans un état instable. Les macromolécules d'amylose et d'amylopectine tendent naturellement à se recombiner. La recristallisation se produit de proche en proche. Ce processus de modification de structure est appelé : rétrogradation.

La rétrogradation dépend de la température et de l'humidité de la solution amidon - eau. *Zeleznak et Hoseney[57]* ont montré qu'une rétrogradation est maximale à température ambiante pour des teneurs en eau de 40 et 50%.

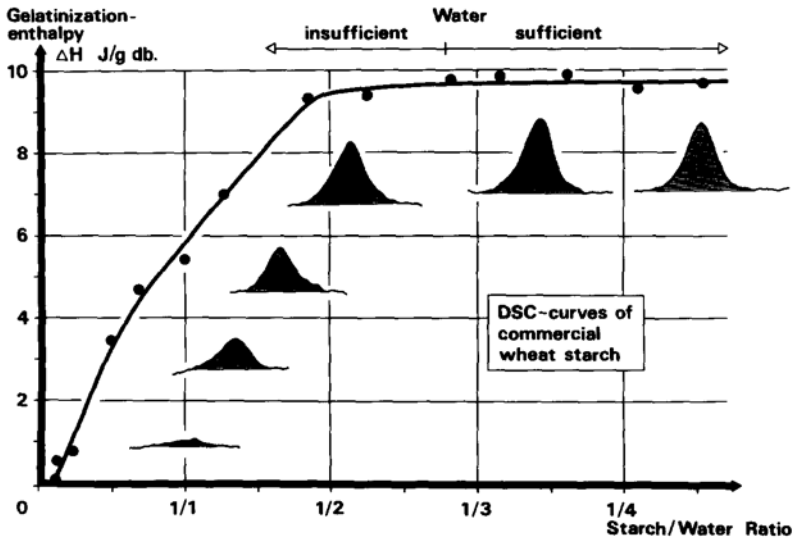
En fonction de la composition de l'amidon, on observe des différences de comportement lors du processus de rétrogradation.

Teneur en amylose $< 20\%$**[41]**	**Teneur en amylose** $> 20\%$**[41]**
A chaud : l'empois obtenu est translucide et présente une texture longue *élastique.* A froid : lentement ($\approx$ 10-30 jours) il apparaît un gel ferme.	A chaud : l'empois obtenu devient opaque de texture courte. A froid : après $4 - 12$ h, l'empois est opaque, brillant à coupe franche.

Milieu faiblement hydraté : En 2008, *Maache-Ressoug et al.[58]* ont étudié de l'amidon de maïs à différentes humidités relatives. Sur la Figure 1.12, on remarque que pour des teneurs en eau intermédiaires (40-90%) l'enthalpie du seul événement endothermique décroit tout en



(a) Température de gélatinisation en fonction de la quantité d'eau.



(b) Degré de gélatinisation en fonction de la quantité d'eau .

FIGURE 1.10 – *Müzing (1991)[55].*

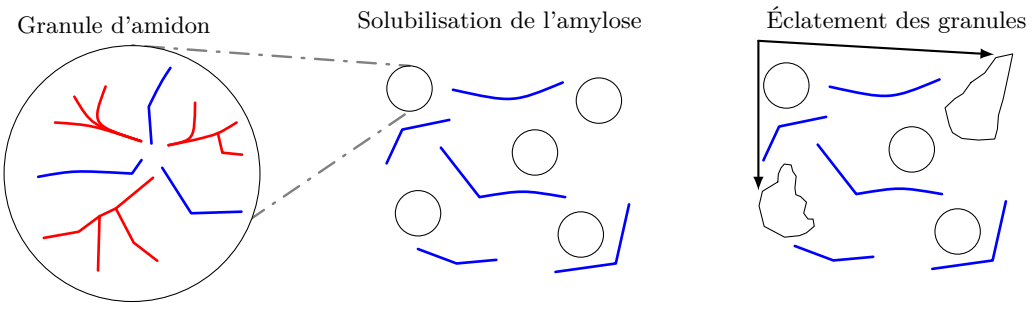


FIGURE 1.11 – Schéma des étapes de la gélatinisation, Amylopectine - Amylose.

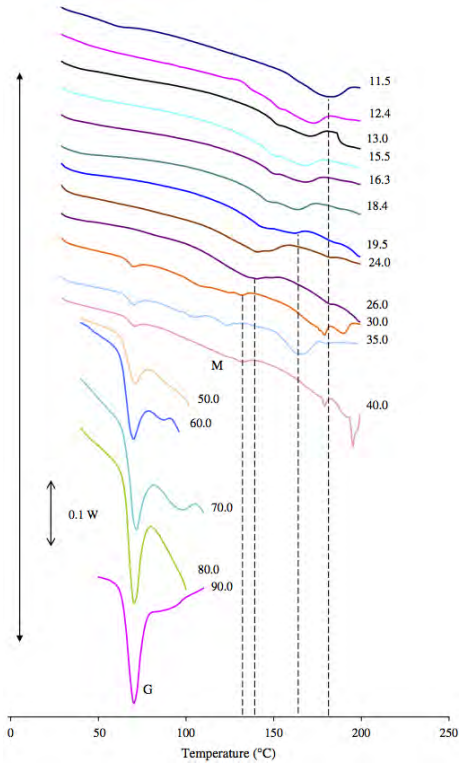


FIGURE 1.12 – Thermogrammes DSC d'amidon natif de maïs pour différentes teneurs en eau. Les lignes pointillées indiquent le second évènement endothermique[58].

gardant sa température constante. En dessous d'une teneur en eau de 35%, alors que l'événement de gélatinisation tend à disparaître, un second événement endothermique apparaît : la fusion (Figure 1.12). On remarque que la température de fusion (T_f) varie de 140 à 184 °C lorsque l'on diminue la teneur en eau de 26 à 11,5%. Les mêmes observations ont été faites pour différentes origines botaniques de l'amidon.

Actuellement il existe plusieurs interprétations de la gélatinisation, suscitant de nombreuses controverses et essayant d'expliquer la présence de ces deux pics endothermiques[59, 60, 61, 62, 63]. La plus cohérente semble être celle de *Donovan (1979)[64]*, l'auteur explique l'existence de ces multiples endothermes par la répartition hétérogène de l'eau. Dans les zones faiblement hydratées, l'eau n'est pas en quantité nécessaire pour arracher les cristallites qui vont fondre à plus haute température.

C'est pourquoi dans les cas de faible hydratation on préfère le terme de fusion de l'amidon.

Transformation thermodynamique du second ordre de l'amidon

L'effet de l'eau sur les propriétés physico-chimiques de l'amidon a considérablement été étudié, en particulier, dans une review par *Slade et Levine[13]*. En 1997, *Bizot et al.[65]* ont mesuré la température de transition vitreuse pour différentes humidités. Les auteurs ont montré que la T_g diminue avec l'augmentation de la quantité de l'eau qui joue un rôle de plastifiant(Figure 1.13). Le comportement de la transition vitreuse en fonction de l'eau peut être

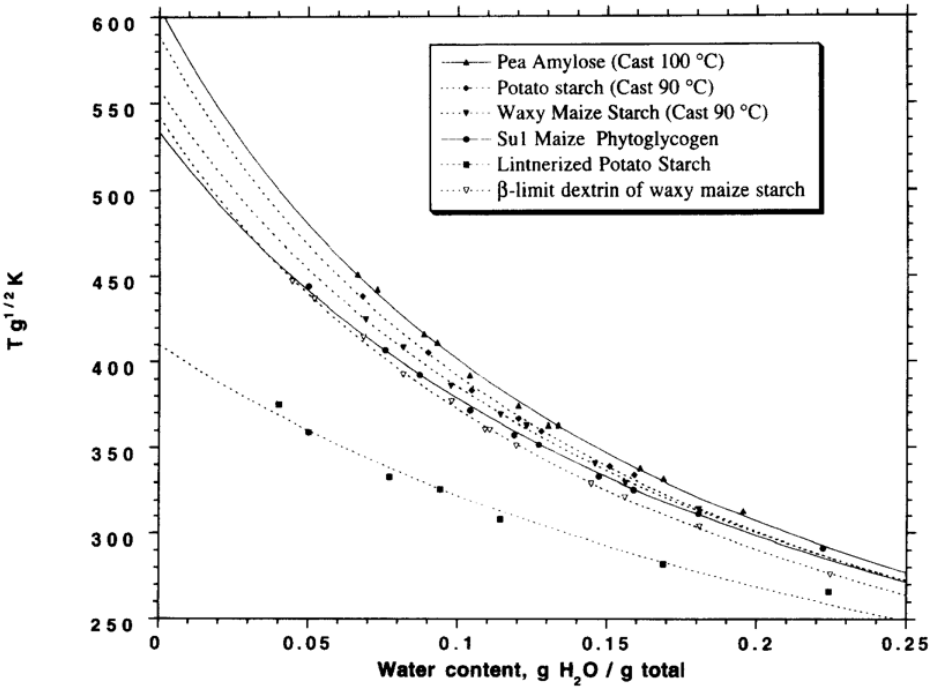


FIGURE 1.13 – T_g de plusieurs variétés d'amidon en fonction de l'humidité[65].

modélisé à l'aide du modèle de *Couchman[66]*, qui s'écrit :

$$T_g(Y^w) = \frac{Y^w \times T_g^w + (1 - Y^w)(\Delta C_p^p / \Delta C_p^w) T_g^p}{Y^w + (1 - Y^w)(\Delta C_p^p / \Delta C_p^w)} \tag{1.1}$$

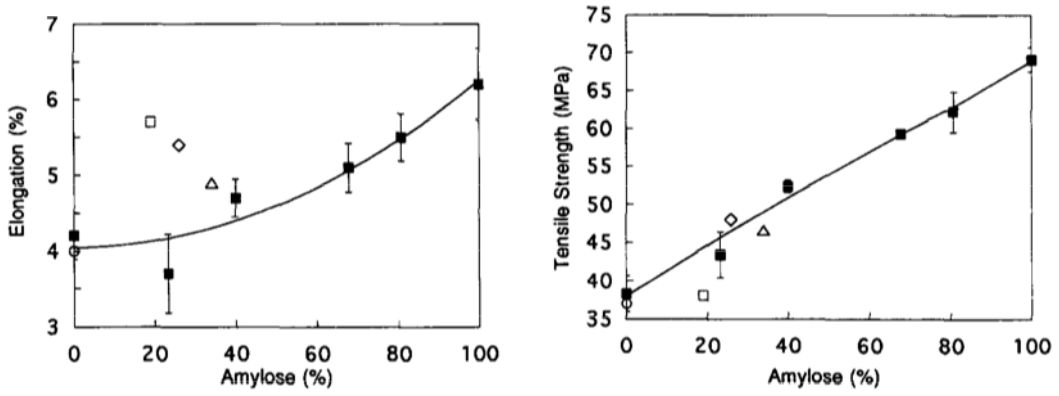
où Y^w est la proportion de masse d'eau, $\underline{\Delta C_p^p}$ et $\underline{\Delta C_p^w}$ sont respectivement la chaleur spécifique associée à la transition vitreuse du polymère et de l'eau, pour finir, les températures de transitions vitreuses de l'eau et du polymère : $\underline{T_g^p}$ et $T_g^w = -139,15$ °C. Les grandeurs soulignées sont à déterminer en ajustant des données expérimentales.

Applications

L'amidon natif ne peut pas être mis en forme par les voies classiques de transformations plasturgiques à cause de sa structure granulaire qui empêche l'écoulement nécessaire. A l'état sec, la fusion de l'amidon intervient à des température proches de celle de sa dégradation. Cet effet entraîne l'impossibilité de le mettre en forme comme un polymère semi-cristallin standard ayant un comportement thermo-plastique. Cependant, il existe différents traitements permettant de modifier sa structure. Parmi ceux-ci, citons les deux principaux :

Extrusion de l'amidon : la cuisson-extrusion de l'amidon a été mise au point dans les années 70 puis appliquée, avec des taux d'hydratation réduits, dans le monde des matériaux plus tard dans les années 80 avec le développement de l'amidon thermoplastique. Les premiers travaux concernant la rhéologie en phase "fondue"[67] puis la mise en œuvre de cet amidon thermoplastique par injection-moulage[68] ou thermo-moulage, sont alors apparus en parallèle des théories sur la physico-chimie des polymères naturels et de l'influence de l'eau et de plastifiants organiques sur leurs propriétés[69].

Aujourd'hui, l'amidon thermoplastique est essentiellement utilisé dans des systèmes multiphasés en mélange avec des polymères synthétiques biodégradables[18].



(a) Élongation (b) Résistance à la traction

FIGURE 1.14 – (■) Variations des propriétés mécaniques des films contenant différentes quantités d'amylose. Propriétés mécaniques d'amidon provenant de différentes origines botaniques : (◯) maïs - (□) pomme de terre - (◇) blé - (△) pois[70].

Casting : la dissolution des chaînes de polymères puis la formation de films par évaporation du solvant est la technique la plus courante pour l'étude des biopolymères. Les films d'amidon peuvent être obtenus en faisant couler dans un moule de l'amidon gélatinisé. En 1995 *Lourdin et al.[70]* ont par exemple étudié l'influence du pourcentage d'amylose sur les propriétés mécaniques de films obtenus par casting. Sur la Figure 1.14 nous pouvons remarquer que plus la quantité d'amylose augmente plus la résistance à la traction est bonne et plus l'élongation est grande. De nombreuses autres études sur l'influence de plastifiants, de charges ou de co-constituants ont été menées dont une partie est décrite dans la revue récente de *Jiménez et al. (2012)[71].*

L'amidon est également exploité dans l'industrie pharmaceutique comme excipient : diluant, lubrifiant et délitant. En Europe, l'amidon de pomme de terre est particulièrement utilisé comme un agent de désintégration de comprimés[72].

La cellulose, l'amidon natif et l'amidon gélatinisé donc sont trois polymères naturels constitués à partir du même monomère, mais de structures différentes avec plus ou moins d'organisation et ayant des transformations thermiques différentes. L'effet d'un traitement thermique et mécanique sur les propriétés intrinsèques de ces biopolymères en fonction de leur structure différentes sera testé par la suite.

1.2 Compression directe des comprimés pharmaceutiques

Dans l'industrie pharmaceutique, les comprimés constituent la grande majorité des formes galéniques commercialisées. Ils présentent en effet, un grand nombre d'avantages comparés aux autres formes (meilleure conservation, meilleure biodisponibilité, formes ambulatoires...). Ils sont obtenus en agglomérant un volume fixé de particules. La demande étant de plus en plus importante, la production doit être la plus économique et la plus rapide possible[73].

En fonction des propriétés physicochimiques des poudres ou des mélanges de poudres à comprimer (notamment de leur capacité à s'écouler, à se mélanger, de leur comprimabilité...), il sera possible d'avoir recours soit, aux procédés de granulation (humide ou sèche) puis une fois les poudres modifiées d'effectuer l'étape de compression, soit à l'utilisation du procédé de

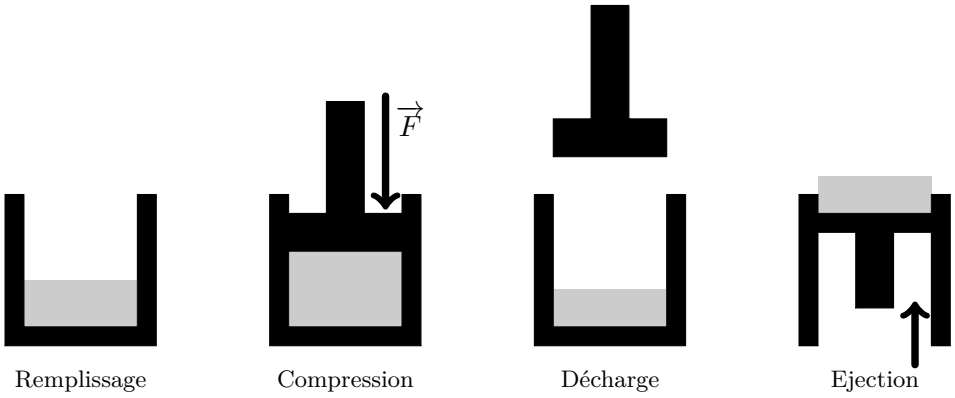


FIGURE 1.15 – Schéma du mécanisme du compactage de poudre.

compression directe sans modification préalable des poudres à comprimer. Dans la mesure du possible, le procédé de compression directe sera préféré aux précédents qui ont l'inconvénient d'ajouter des étapes supplémentaires augmentant ainsi le coût de production et ajoutant des difficultés dans la validation des procédés de fabrication. La compaction de poudre comprend quatre étapes (Figure 1.15) :

1. l'alimentation de la matrice de compression par écoulement,
2. compression à l'aide des poinçons,
3. décompression (ou décharge),
4. l'éjection.

1.2.1 Remplissage de la matrice

Le remplissage de la matrice est une étape primordiale du procédé de fabrication. En effet, un mauvais remplissage conduit inévitablement à une non conformité des comprimés. Par ailleurs, le remplissage de la matrice s'effectue par l'écoulement de la poudre apportée par le sabot. Cet écoulement est assuré par l'effet conjugué de la gravité et de la vibration du sabot. Lorsque le remplissage de la matrice ne s'effectue pas correctement, il apparaît des hétérogénéités à l'intérieur même du comprimé mais surtout entre les comprimés d'un même lot. C'est la raison pour laquelle, les propriétés rhéologiques des mélanges de poudres destinées à être comprimées constituent la première préoccupation du formulateur.

Ainsi tout au long des étapes de développement et de production, des contrôles sont effectués sur la poudre vérifiant ainsi sa bonne coulabilité. Le remplissage homogène et régulier de la matrice ainsi obtenu permettra d'obtenir :

— des comprimés de masses identiques tout au long de la production (et par conséquent des teneurs en principe actif identiques si le mélange est considéré comme étant homogène) ;

— des forces de compression appliquées similaires et par conséquent des valeurs de dureté identiques pour tous les comprimés à chaque instant de la production ;

— des comprimés qui se désagrègent en même temps ;

— des cinétiques de dissolution similaires pour l'ensemble des comprimés d'un même lot.

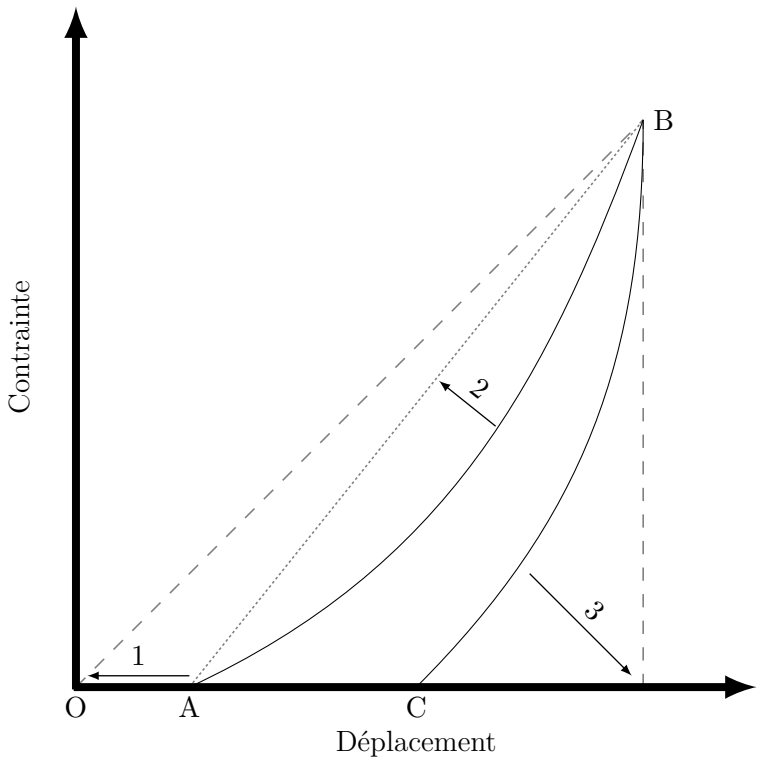


FIGURE 1.16 – Cycle de compression - La phase $O \rightarrow A$ correspond à la phase de tassement - La phase $A \rightarrow B$ correspond à la phase de consolidation - La phase $B \rightarrow C$ correspond à la phase de décharge.

En d'autres termes, un bon écoulement de la poudre permet d'assurer un bon remplissage de la matrice et garantit d'obtenir des comprimés identiques au cours de la production.

1.2.2 Compression

La compression est une réponse de la poudre lorsque des forces lui sont appliquées. Elle est définie comme une compression et consolidation des particules d'un système gaz/solide[74]. Le cycle de compression représentant la contrainte en fonction du déplacement du piston est donné Figure 1.16. La surface ($OABC$) représente le travail total fourni pendant la compaction.

La Figure 1.17 présente les différentes mécanismes de compression.

Tassement

Au début du cycle de compression, le poinçon commence à pénétrer la matrice. La première phase enregistrée est une phase de tassement sans résistance particulière de la poudre et sans contrainte importante apportée par les poinçons sur celle-ci. Durant cette phase, les particules se réarrangent par des phénomènes de glissements et de rotations pour former un empilement plus dense. Le lit de poudre contenu dans la matrice se débarrasse progressivement de l'excès d'air interparticulaire et le nombre de points de contact entre les particules augmente.

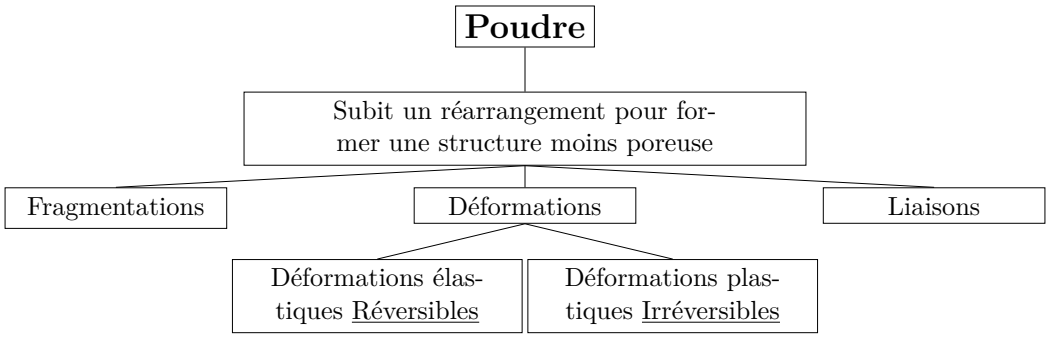


FIGURE 1.17 – Organigramme du mécanismes de consolidation de poudre.

Consolidation

Si la force appliquée est suffisante et est appliquée assez longtemps, la réorganisation de la poudre arrive à ses limites, la densification sans modification de la matière devient impossible et par conséquent les particules commencent à se déformer.

Les frictions entre particules vont s'opposer aux rapprochements de celles-ci ce qui va apporter une augmentation de la contrainte. Suite à l'augmentation de l'effort sur la matière, il existe plusieurs scenarii possibles en fonction du mélange de poudre utilisé. Les particules fragiles ou de grande taille auront tendance à se fragmenter puis à se réarranger entre elles en faisant augmenter la densité. Les particules résistantes vont quant à elles avoir tendance à se déformer de manière réversible (élastique) ou irréversible (plastique). Au delà d'une certaine pression les déformations sont uniquement plastiques. Sur la Figure 1.16, plus la courbure du trajet (AB) est réduite ($\xrightarrow{2}$ Figure 1.16), plus les frictions interparticulaires sont réduites et plus les déformations seront de types plastiques.

Cette étape va permettre la densification du lit de poudre, la diminution de la porosité et la formation des liens qui va augmenter la cohésion des particules au sein du compact. Lors de la baisse de volume, les particules vont se rapprocher et vont avoir tendance à créer des liaisons inter-particulaires entre elles : consolidation[75].

Liaisons : La résistance mécanique dépend essentiellement du mécanisme de liaisons interparticulaires. D'après *Adolfsson et Nystrom[75]*, ces liaisons introduites dans la Figure 1.17 consistent en trois types de liaisons.

1. Les liaisons intermoléculaires.

   Elles dépendent de la nature chimique du matériau et de la distance entre les particules.

   Les liaisons hydrogènes agissent entre des atomes d'hydrogène et des atomes électrodonneurs. Elles sont de très faibles liaisons.

   Les forces de Van der Waals correspondent à une interaction électrique d'intensité faible ayant lieu à courtes distances entre atomes et/ou molécules. Elles impliquent toutes molécules et atomes. Cette interaction dépend fortement de la distance entre les différentes particules ($\frac{1}{d^6}$) et peut donc vite devenir négligeable.

2. Les ponts solides.

   Dans le cas de la poudre sèche, ce sont les liaisons dominantes (phénomènes de fusion - recristallisation locale entre particules formée avec l'augmentation de température due aux frictions entre les particules et les parois).

3. Les enchevêtrements mécaniques.
   Ils sont favorisés par les particules rugueuses et irrégulières, présentes à la surface des particules.

1.2.3 Décharge

Cette phase correspond au retrait du poinçon. Comme présentée dans la Figure 1.17, lors de la compression de la poudre, l'énergie est distribuée à la matière de façon élastique et inélastique. Lorsque la pression diminue, une partie de l'énergie emmagasinée sous forme élastique va être restituée par la poudre alors comprimée et entraîner l'expansion du comprimé. Cette phase liée aux propriétés de la poudre est appelée : relaxation élastique. Au cours de cette expansion, certains problèmes de clivage, décalottage ou laminage du comprimé peuvent apparaître. Sur la Figure 1.16 (page 23), plus le trajet (BC) s'écarte de la verticale (③), plus le risque de clivage est important. Afin de réduire le risque il est possible d'ajouter des plastifiants.

1.2.4 Éjection

C'est l'étape qui permet d'extraire le comprimé de la matrice. Une force doit être appliquée pour extraire le comprimé afin de vaincre la force d'adhésion liée à une relaxation importante du comprimé. Le comprimé continue à se dilater et des forces radiales de cisaillements et de frictions entre la matrice et le compact vont apparaître. *Anuar et Briscoe (2009)[76]* ont mesuré l'existence d'une importante relaxation élastique traduite par une expansion du comprimé. Les auteurs émettent l'hypothèse que pour des compacts d'amidon, l'effet de relaxation est directement lié à la pression d'éjection et à la vitesse de compression[76]. Ces observations illustrent la dépendance du travail de frottement sur l'énergie élastique stockée dans le compact.

1.2.5 Répartition de la pression

La répartition de la pression dans l'échantillon est hétérogène. Cela est dû aux frictions entre les particules ainsi qu'aux frictions existantes entre la paroi et la matière (grippage). Ce problème de transmission de l'effort crée un gradient de pression qui va être responsable de l'hétérogénéité de la densification. Pour les presses alternatives où seul le poinçon supérieur applique la force, il va y avoir alors des zones de haute et de basse densité (Figure 1.18[77]).

La force appliquée par le poinçon supérieur ($\overrightarrow{F_{sup}}$) est répartie en une force de frottement le long des parois de la matrice ($\overrightarrow{F_d}$), une force latérale de pression sur les parois ($\overrightarrow{F_f}$) et enfin la force réduite transmise au poinçon inférieur ($\overrightarrow{F_{inf}}$) (Figure 1.19).

1.2.6 Effet de l'humidité sur la compression directe

L'eau influence chacune des étapes qui mènent à la fabrication des comprimés. Elle affecte les propriétés de compression, d'écoulement de la poudre et la dureté des comprimés. Il est donc primordial de connaître les effets de l'humidité sur la capacité d'un mélange de poudres à être mis en forme.

Les propriétés d'écoulement de la poudre sont directement reliées à l'état de surface des particules. Les deux acteurs prédominants sont les forces de cohésion et de friction. L'eau contenue dans la poudre peut former un film d'humidité qui lubrifie les particules et qui peut dans une certaine mesure limiter les formations d'aspérités et ainsi réduire les forces de frictions. *Hiestand (1966)[79]* montre que l'humidité affecte les interactions entre particules de trois manières différentes :

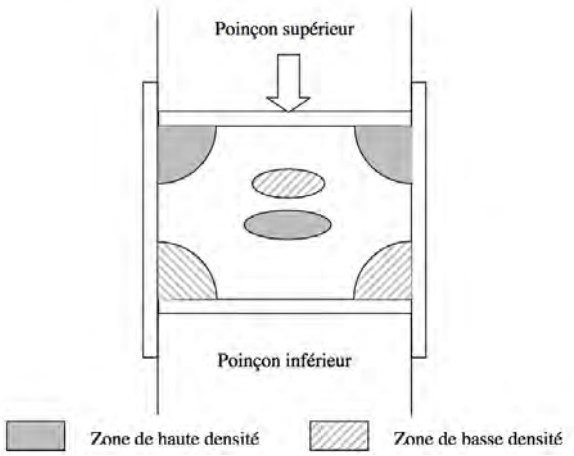


FIGURE 1.18 – Schéma de *Train*[77] qui met en évidence les zones plus ou moins dense de la matière lors d'une compression.

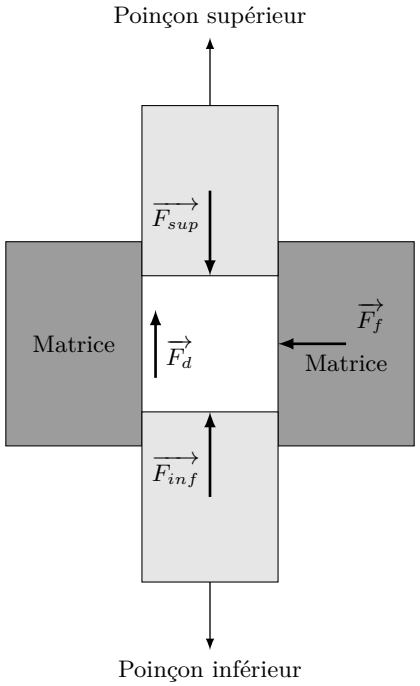


FIGURE 1.19 – Schéma, d'après *Celik (1992)[78]*, des forces intervenant pendant la compression.

— l'humidité est adsorbée à la surface et influence l'énergie de surface ;
— l'humidité modifie la charge électrostatique des particules (conductivité de surface) ;
— l'humidité se condense dans les régions capillaires.

Les ponts liquides, susceptibles de se transformer en ponts solides entre particules sont responsables de la cohésion dans les poudres humides. Ces ponts liquides dépendent de la quantité d'eau dans la poudre et de sa répartition. Ils peuvent amener à la formation d'un "gâteau". L'agglomération ou le mottage de la poudre entrave ses capacités d'écoulement[80]. Cet effet sur la densité des poudres alimentaires a été étudié par *Peleg et al. (1973) [81]*. Les auteurs ont observé une réduction de la masse volumique apparente et une agglomération de la poudre lorsque l'humidité augmentait. Elle a été attribuée à l'apparition de ponts liquides interparticulaires qui maintiennent les particules espacées et qui produisent une structure plus aérée. Cela induit une meilleure compriméabilité que celle observée pour la poudre sèche. *Staniforth et al.[82]* ont analysé l'effet de l'humidité sur la cellulose microcristalline (MCC). Il est apparu qu'une proportion en eau supérieure à 15% provoquait une augmentation des forces interparticulaires et que si la quantité d'eau était suffisante, des effets de lubrifications apparaissaient.

Nokhodchi et al.[83] expliquent que l'humidité a une influence sur l'éjection du comprimé. L'eau absorbée par la poudre diminue l'énergie de surface des particules et ainsi diminue l'adhésion aux parois. Ils ont également montré que plus le taux d'humidité est important, plus l'énergie élastique diminue. Cependant si la poudre contient un excès d'eau, la distance entre particules augmente, les interactions interparticulaires diminuent et donc l'énergie élastique augmente.

Afin de pouvoir prétendre à la compression directe, la poudre à comprimer doit avoir des caractéristiques précises :

— comprimabilité suffisante,
— absence de ségrégation (uniformité granulaire),
— écoulement suffisant,
— propriétés lubrifiantes.

Peu de principes actifs réunissent à eux seuls toutes ces conditions. De plus, la quantité de principe actif dans les formes médicamenteuses finales est insuffisante pour permettre une mise en forme correcte. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'avoir recours à divers excipients[84].

1.2.7 Excipients

Les excipients sont les constituants qui, ajoutés au principe actif, constituent la formule. Ils sont inertes d'un point de vue de leur activité thérapeutique et sont utilisés pour résoudre les problèmes suivants.

— Les problèmes inhérents à l'alimentation de la machine à comprimer. Il s'agit alors de favoriser l'écoulement des poudres afin d'obtenir un remplissage homogène et régulier de la matrice, et de réduire les phénomènes de friction (interparticulaire ou entre les particules et la matrice métallique). C'est le rôle des lubrifiants (d'écoulement ou antifriction).
— Les problèmes inhérents à la formule elle-même. Il s'agit alors de favoriser la mise en forme tout en favorisant la création ou le renforcement de liaisons interparticulaires lorsque celles-ci sont soumises à la pression appliquée par les poinçons. C'est le rôle des diluants.
— Les problèmes de biodisponibilité. Les comprimés doivent être capables de libérer en un temps voulu et une cinétique de dissolution choisie le principe actif. C'est le rôle des agents de désagrégation.

Les excipients peuvent être classés en trois groupes distincts :

1. Excipients ayant des propriétés d'écoulements faibles qui se désagrègent. Dans un rapport, *Shangraw et Demarest[85]* concluent que la cellulose micro-cristalline est l'excipient le plus utilisé. Son excellente comprimabilité à faible pression, ses bonnes propriétés de désintégration et enfin le fait qu'il soit chimiquement inerte et compatible avec un grand nombre de matières actives ont fait de lui un excellent candidat.

   La bonne compressibilité de l'amidon natif fait de lui un candidat sérieux. Il est intéressant par ses propriétés de liant et de bon désintégrant. Néanmoins, ses faibles propriétés d'écoulement et son importante sensibilité aux lubrifiants font de lui un excipient peu utilisé pour la compression directe[84].
2. Excipients ayant de bonnes propriétés d'écoulement mais qui se désagrègent très lentement, citons par exemple le phosphate de calcium dibasique[84].
3. Excipients avec de bonnes propriétés d'écoulement et qui se désagrègent par dissolution, comme par exemple le lactose, le sorbitol ou encore le mannitol[84].

Lubrifiant

Pour 80% des matières pharmaceutiques leur écoulement est insuffisant pour qu'elles soient comprimées directement. Des additifs tels que des lubrifiants peuvent alors être utilisés[86]. Ils forment une couche hydrophobe entre la poudre et le poinçon pour minimiser les frottements entre le poinçon et la matrice. Le plus communément utilisé est le stéarate de Magnesium[87].

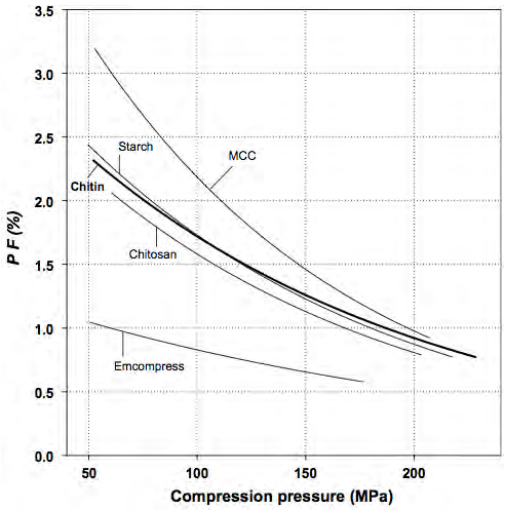
Malheureusement, s'il est très pratique d'avoir recours à un lubrifiant celui-ci peut affecter les liaisons inter particulaires. Le travail de *Zuurman et al. (1998)[87]* a permis de mettre en évidence que l'ajout de stéarate de Magnésium à de la cellulose micro-cristalline ($\approx 0,5\%$) diminue la résistance à la traction et augmente la porosité du comprimé. En général, le choix du lubrifiant aura une incidence importante sur les propriétés rhéologiques des comprimés.

1.2.8 Compression directe de polysaccharides

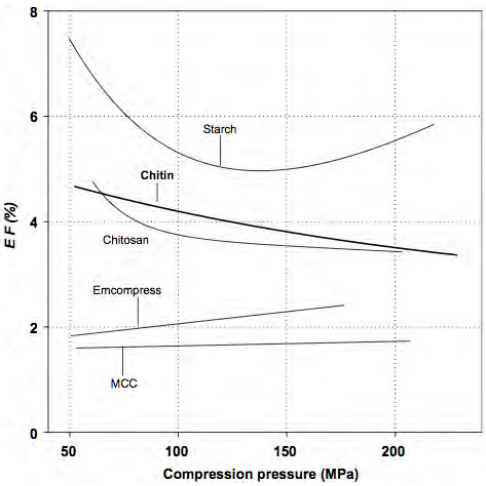
Salbu et al. (2010)[88] ont étudié le comportement des pectines lors de l'utilisation de la compression directe. Les auteurs ont utilisé des pectines de différentes acidités et les ont compressées avec une gamme de pression de $[40 - 200]$ MPa à une vitesse de 10 mm/s. Ils obtiennent des compacts ayant des résistances à la traction allant de 1.96 à $0,68$ MPa. Les pectines à faible degré de méthylation peuvent donc être de bons excipients pour la compression directe de comprimés.

L'effet de l'humidité sur la compression directe de MCC est traité par *Khan et al.[89]*. Ils étudient son impact sur la compression en étudiant le volume spécifique du comprimé pour des teneurs en eau différentes. Ils pressent à 283 MPa, la force est appliquée en une seconde et est maintenue pendant 20 s. Les auteurs observent que pour une humidité maximale, l'épaisseur du comprimé augmente de 10% alors que son diamètre n'augmente *que* de 1,5%. Cette croissance est expliquée par l'absorption des molécules d'eau par les feuillets amorphes orientés horizontalement ce qui entraînerait un gonflement latéral.

Dans une review, *Ilium[90]* détaille les propriétés qui font du chitosane un bon excipent pour la fabrication de comprimés. En effet, le chitosane ainsi que la chitine sont de bons désintégrants et de bons diluants. *Mir et al.[91]* ont étudié les propriétés de compression de ces deux polysaccharides et les ont comparés avec ceux de MCC, d'amidon pré-gélatinisé, et de phosphate dicalcique. Après avoir conditionné leurs matières pendant 48 h, à 21 °C et 50% d'humidité relative, les auteurs les ont compressés entre 50 et 250 MPa et ont analysé les courbes de



(a) Effet de la pression de compression sur le Facteur de Plasticité (PF) du chitosane, de la chitine, de la MCC, de l'amidon et du phosphate dicalcique (Emcompress).



(b) Effet de la pression de compression sur le Facteur d'Elasticité (EF) du chitosane, de la chitine, de la MCC, de l'amidon et du phosphate dicalcique (Emcompress).

FIGURE 1.20 – Etudes du chitosane, de la chitine, de la MCC, de l'amidon et du phosphate dicalcique (*Mir et al. [91]*).

force-déplacement pour obtenir des informations sur le Facteur de Plasticité (PF) et le Facteur d'Elasticité (EF). Sur la Figure 1.20(a) on remarque que le PF décroit exponentiellement en fonction de la pression appliquée. Cela est dû au fait que lorsque la pression augmente, les particules déformées par fluage commencent à se fissurer. Cette décroissance de PF peut également s'expliquer par la baisse de la porosité. Sur cette même figure on peut observer que la MCC a les meilleurs propriétés mécaniques, même pour les hautes pressions. Pour finir, on remarque que la chitine et le chitosane sont davantage des matières élastiques (Figure 1.20(b)).

1.2.9 Modèles de compactage de poudre

Dans la littérature, quelques auteurs ont essayé de développer des modèles mathématiques afin de modéliser les mécanismes de compression[92, 93]. La majorité des modèles relie la porosité de la poudre à la pression appliquée.

De nos jours, grâce aux avancées technologiques, des modèles faisant appel à la méthode des éléments finis ont été proposés [93, 94]. Cependant, aucune équation mathématique généraliste n'a été trouvée. Les plus anciennes études et les plus utilisées actuellement sur le compactage proviennent d'études en métallurgie. La première relation connue nous a été donnée par *Walker (1923)*.

Modèle de *Walker*

Walker fait l'hypothèse que la variation de pression vis à vis d'une variation de volume et de pression respecte la relation suivante :

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} = -L \times P$$

en intégrant on obtient l'équation suivante :

$$\log(P) = -L \times \frac{V'}{V_0} + C_1 \tag{1.2}$$

avec

- P la pression,
- V_0 le volume à porosité nulle. $\frac{V'}{V_0} = V$ correspond au volume relatif avec $V = \frac{1}{D}$ où D est la porosité,
- L est exprimé comme un module de pression.

Modèle d'*Heckel*

En 1961, *Heckel[95]* propose de considérer le compactage comme une réaction chimique du premier ordre [2], soit simplement que la densification ($\propto$ nombre de pores) est proportionnelle à la pression. L'auteur a donc proposé :

$$\frac{dD}{dP} = K(1-D) \underset{\text{Intégration}}{\Rightarrow} \int_{D_0}^{D} \frac{\mathrm{d}D}{(1-D)} = K \int_0^P \mathrm{d}p \tag{1.3}$$

En intégrant l'équation 1.3, on obtient l'équation d'*Heckel* :

$$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = KP + \ln\left(\frac{1}{1-D_0}\right) \tag{1.4}$$

avec

- $D = \frac{\rho_c}{\rho_t}$ où ρ_c est la densité du comprimé et ρ_t la densité de la poudre,
- D_0 la densité à pression atmosphérique,
- P la pression,
- $(1-D)$ la quantité de pores,
- K une constante.

Heckel teste ce modèle (Equation 1.4) dans son article pour une poudre de métal. A haute pression l'expérience valide la théorie contrairement aux basses pressions. L'auteur décide alors de remplacer le terme $\ln\left(\frac{1}{1-D_0}\right)$ par une constante A. Il considère que la partie linéaire de la courbe correspond à la déformation plastique du matériau et néglige la déformation élastique qui correspondrait aux mouvements individuels des particules en l'absence de liens interparticulaires. Dans un second article[96], il propose une relation entre la constante K et la limite d'élasticité σ, toujours pour des poudres de métaux.

$$K = \frac{1}{3}\sigma \tag{1.5}$$

Cette équation ne vaut que pour des matières qui se compactent par déformation plastique.

En 1999, *Sonnergaard[97]* publie un article critique sur l'équation d'*Heckel* où il montre que ce modèle est extrêmement sensible aux faibles erreurs expérimentales. Il constate également que l'équation de *Walker* est plus reproductible.

2. La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration des réactifs.

Modèle de *Kawakita*

La relation de *Kawakita* relie le coefficient de réduction de volume à la pression exercée[98].

$$C = \frac{V_0 - V_p}{V_0} = \frac{a \times b \times P}{b \times P + 1} \tag{1.6}$$

avec

- P la pression axiale appliquée,
- a suggéré comme la porosité initiale, de façon plus générale a est considéré comme une indication de la compressibilité de la poudre,
- b relié aux forces de résistances, la grandeur donnée par $P_k = \frac{1}{b}$ représente la pression nécessaire pour réduire le volume de la poudre de 50%,
- V le volume du compact,
- V_0 le volume initial apparent de la poudre.

Dans un article *Alebiowu et al. (2002)[99]* ont étudié les caractéristiques des comprimés de 550 mg obtenus de trois variétés d'amidon différentes. Chaque étude a porté sur la forme native et prégélatinisée des différentes matières. Les comprimés ont été obtenus par compression à $20 - 160$ MPa. Les courbes obtenues pour toutes les pressions ont été ajustées avec l'Équation 1.6. Une relation linéaire avec un $R^2 = 0,999$ a été déterminée et les coefficients a et b ont pu être extraits des droites (Tableau 1.3). Les valeurs de P_k ont montré que les amidons natifs avaient plus de facilités à se déformer plastiquement.

Tableau 1.3 – Coefficients de l'Équation de *Kawakita* pour trois variétés d'amidon[99, 100].

	Variétés d'amidon						
	Sorgho		Plantain		Maïs		Patate douce
	Natif	Prégelatinisé	Natif	Prégelatinisé	Natif	Prégelatinisé	Natif
$D_i = (1 - a)$	0,427	0,430	0,366	0,398	0,360	0,414	0.363
P_k	4,536	6,470	2,346	3,095	2,234	2,980	5.655

Odeku et al. (2010)[100] ont étudié et comparé trois autres variétés d'amidon. Les auteurs ont également ajusté avec succès les courbes obtenues avec l'Equation de *Kawakita*. Ces résultats sont tracés sur la Figure 1.21. Une relation linéaire a également été obtenue et ainsi les coefficients ont pu être déterminés grâce à la pente et à l'ordonnée à l'origine des droites.

Dans le cadre d'une étude faite sur la comparaison de cellulose microcritalline et microfine, *Podczeck et Révesz[101]* ont déterminé les coefficients du modèle de *Kawakita* pour plusieurs variétés de cellulose. Les auteurs ont pu mettre en évidence que l'approche de *Kawakita* ne semble pas être sensible à la différence de taille ou à la forme des particules.

Tous les modèles présentés sont des modèles empiriques, c'est-à-dire que les coefficients sont déterminés grâce aux données expérimentales.

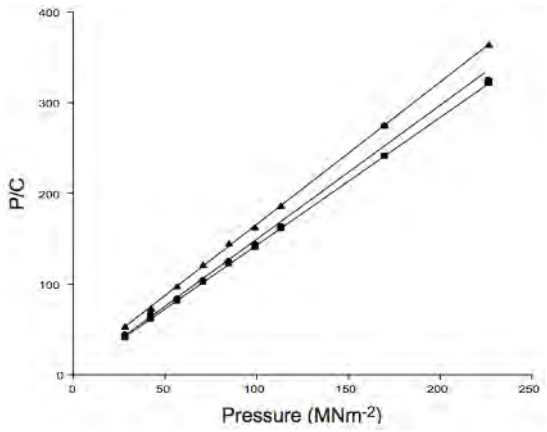


FIGURE 1.21 – Ajustement avec le modèle de *Kawakita* pour trois variétés d'amidon : (▲) patate douce - • riz - ■ maïs[100].

1.3 Études PVT des polymères thermoplastiques

La mise en œuvre des polymères thermoplastiques fait intervenir un traitement thermique et une mise sous pression du matériau. L'information sur l'état du système sous contraintes va donc jouer un rôle primordial sur l'état du compact. En effet, le passage d'un état à un autre du polymère dans des conditions de pressions et de températures doit être maîtrisé et connu afin d'obtenir un matériau final avec de bonnes propriétés. L'étude Pression -Volume -Température (PVT) correspond à la mesure de variation du volume spécifique à différentes pressions et différentes températures. Ces variations de volumes donnent directement des informations sur les changements d'état qui peuvent se produire. C'est *Wood[102]* en 1964 qui a proposé le premier d'utiliser les discontinuités des diagrammes PVT pour obtenir les conditions de températures et de pressions auxquelles les transitions de phases se produisent. Ils permettent également de donner l'influence de la pression sur les températures de ces changements de phase. Typiquement un diagramme PVT permet de mettre en évidence différentes phases et même mésophases [3][103] (Figure 1.22). La partie linéaire sur le diagramme Figure 1.22, correspond généralement à la phase liquide en équilibre interne. Ce type d'analyse est simple et bien maîtrisé. L'étude PVT est devenue très populaire dans l'analyse des polymères thermoplastiques et s'est répandue dans les domaines de la physique et de l'ingénierie des polymères.

Pour avoir accès aux diagrammes PVT, il existe plusieurs techniques d'études PVT :

(a) Dilatomètre,

(b) Piézomètre.

D'autres procédés ont été mis au point mais du fait de l'état liquide d'un polymère soumis à de hautes pressions et de hautes températures (au moins pour une certaine catégorie). Les deux techniques conventionnelles ((a) et (b)) sont le plus souvent retenues[104].

1.3.1 Piézomètre

Dans le système du piézomètre, le polymère est confiné dans une chambre et plongé dans un fluide, généralement du mercure. Cette technique impose que le polymère étudié n'interagit

3. Propre aux cristaux liquides c'est une phase intermédiaire entre les états liquides isotropes et solides cristallins.

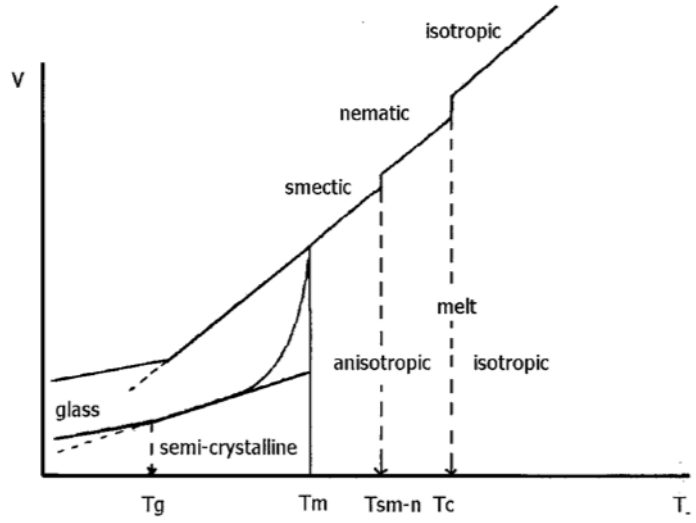


FIGURE 1.22 – Schéma typique d'un diagramme PVT[103].

pas avec le fluide de confinement[105]. Cela nécessite que l'on connaisse avec précision le comportement de ce dernier dans les conditions de pression et de température appliquées lors des manipulations.

Le volume spécifique est déterminé en combinant le changement de volume de l'échantillon et du fluide de confinement. L'avantage de cette technique est que l'échantillon est soumis à tout moment à une pression hydrostatique homogène sur toute sa surface, qu'importe l'état dans lequel il se trouve (solide, fondu ou re-solidifié). Il n'y a donc potentiellement pas de problèmes de frictions ni de fuites. Une méthode standard, décrite par *Quach et Simha[106]* permet d'obtenir des diagrammes PVT à l'aide d'un piézomètre. Le polymère est chauffé 30 °C au-dessus de sa température de transition vitreuse puis refroidi. Pour chaque température de mesure, une période de 2 h est autorisée pour atteindre l'équilibre du système.

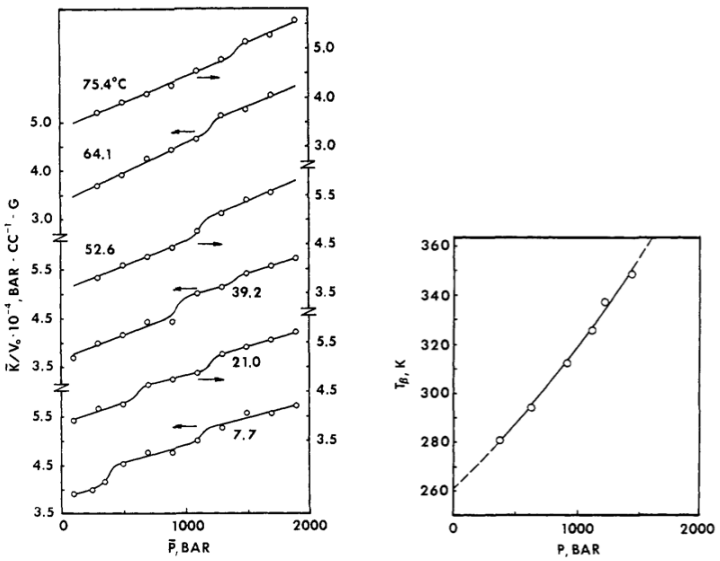
1.3.2 Dilatomètre

Le dilatomètre est la technique la plus communément utilisée, un schéma du montage est donné Figure 2.18 (page 77). Le polymère est introduit dans une chambre de diamètre d. Autour de la chambre, un collier chauffant permet de réguler et d'imposer la température. Les éléments principaux du dilatomètre sont les deux pistons qui vont permettre d'obtenir une contrainte mécanique sur l'échantillon. Le piston inférieur reste fixe alors que le piston supérieur est mobile et va venir appliquer la force sur la matière.

La donnée enregistrée par le dilatomètre est le déplacement du piston. Connaissant le diamètre d de la chambre et le déplacement l, l'appareil peut alors calculer la variation du volume spécifique (Équation 1.7).

$$\Delta V = \frac{\Delta l \pi \frac{d}{2}^2}{m} \tag{1.7}$$

Le désavantage principal du dilatomètre est que la contrainte appliquée n'est pas isostatique. Par conséquent il est seulement possible de faire des mesures sous pression lorsque le module de cisaillement de l'échantillon est beaucoup plus faible que son module de compressibilité[104].



(a) Ratio entre le module de compressibilité et le volume à pression atmosphérique.

(b) Relation entre T_β et la pression. - équation des moindres carrés ; ∘ points expérimentaux et −− extrapolation

FIGURE 1.23 – Études du polystyrène[109].

1.3.3 Autres techniques

En 2004, *Kim et al.[107]* ont utilisé une technique d'ultrasons pour obtenir des données PVT de polymères pour le moulage par injection. Cette méthode utilise la vitesse de propagation du son qui est directement reliée au module et à la densité du matériau.

Une autre méthode a été développée par *Michaeli et Gruber[108]* qui permet de déterminer le volume de polymères pour des intervalles de températures et de pressions importants. Cette technique utilise les atténuations de rayon X.

1.3.4 Etudes PVT sur les polymères

Jusqu'à présent, les études PVT ont été réalisées sur des polymères synthétiques dans leur état fondu pour la plupart. Généralement, les auteurs partent de cet état fondu et refroidissent jusqu'à passer sous leur température de transition vitreuse.

Dans une première étude sur le polystyrène de *Quach et Simha (1971)[109]* à des pressions allant jusqu'à 200 MPa et à une température inférieure à la T_g, la dépendance en pression des transitions β et vitreuse a été mise en évidence (Figure 1.23(a)). La transition β correspond à une relaxation à basse température (Figure 1.23(b)). Cette étude a été éffectuée dans un intervalle de températures de $[7 - 75]$ °C à une vitesse de refroidissement de 10 °C/h.

La même année, *Quach et Simha[106]* écrivent un nouvel article concernant le polystyrène et le poly(orthomethlstyrene) toujours pour un intervalle de pressions de $[0, 1 - 200]$ MPa mais cette fois l'étude est réalisée pour des températures inférieures et supérieures à la T_g des deux polymères(Figure 1.24). Le domaine de température utilisé par les auteurs est $[\approx 25 - 200]$ °C. Sur la figure on remarque que pour les basses pressions dans la phase vitreuse, la température de transition vitreuse est plus sensible à la pression. De plus, les auteurs mettent en évidence

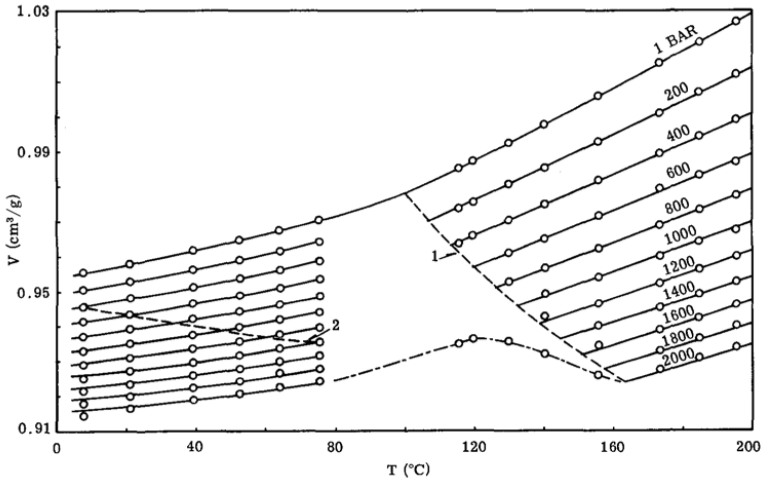


FIGURE 1.24 – Diagramme PVT du polystyrène[106]. - théorie ; $--_{(1)}$ transition liquide/verre pour les hautes pressions ; $--_{(2)}$ température de relaxation β

que le ratio $\frac{T_\beta}{T_g}$ reste constant.

En 1976, *Zoller et al.[105]* ont également travaillé avec le polystyrène et ont trouvé des résultats qui concordent complètement avec les travaux présentés ci-dessus(Figure 1.25) .

Les données existantes sur les polymères biosourcés et/ou biodégradables sont très limitées, *Millauer, Rosa et al.*[111] ont réalisé les premières études sur la densité de biopolymères en prenant en compte la pression, la température et l'humidité. Dans cet article, les auteurs utilisent de l'amidon extrudé avec des teneurs en eau de l'ordre de 17,5-24%. A l'aide d'études PVT et d'un système de piézomètre, ils ont mis en évidence l'importance de l'humidité.

Des recherches plus récentes ont également portées sur l'étude Pression -Volume -Température d'un mélange d'amidon thermoplastique (amidon pré-extrudé) et de protéines de soja[112] à des températures de $[25 - 180\ °C]$ et des pressions allant jusqu'à 200 MPa. Grâce aux courbes PVT (Figure 1.26) les auteurs ont déterminé que contrairement aux polymères synthétiques la température de transition vitreuse (T_g) ne dépend pas de la pression. De plus, à l'aide des isothermes représentées Figure 1.26, *Olabisi et Simha* mettent en évidence que la partie des isobares pour des températures supérieures à T_g était, elle dépendante de la pression. Dans les hautes températures, $T > T_c$, les auteurs suggèrent la dégradation thermique de la matière[112].

1.3.5 Analyses thermomécaniques Vs. Études PVT

Dans un article publié en 2014, *Homer et al.[113]* étudient l'effet de la vitesse du chauffage sur la température de transition vitreuse de l'amidon et d'un mélange amidon/gluten. Ils comparent les résultats obtenus avec une DSC et une Analyse Thermo-Mécanique (ATM). Cette dernière se rapproche sensiblement des études PVT présentées ultérieurement. Elle consiste à mesurer les variations dimensionnelles d'un échantillon soumis à des contraintes thermiques et mécaniques. La Figure 1.27(a) donne au lecteur l'exemple d'une ATM et la méthode pour obtenir, grâce à la dérivée, les températures de changement d'état. Des ATM pour différentes teneurs en eau, dans un domaine de température de $[-50 - 300]$ °C avec une force appliquée de $1,1$ MPa sont représentées Figure 1.27(b). Des publications plus anciennes traitent les transitions de l'amidon de grains de riz en comparant les résultats obtenus en DSC et en ATM[114, 115]. *Biliaderis et al.[115]* représentent typiquement les différentes courbes en ATM pour des polymères

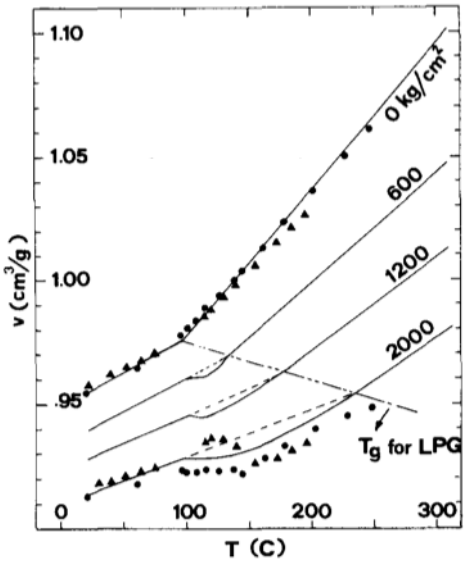


FIGURE 1.25 – Diagramme PVT du polystyrène. - *Zoller et al. (1976)[105]* ; • *Hellewege et al. (1962)[110]* ; ▲ *Quach et Simha (1971)[106]*

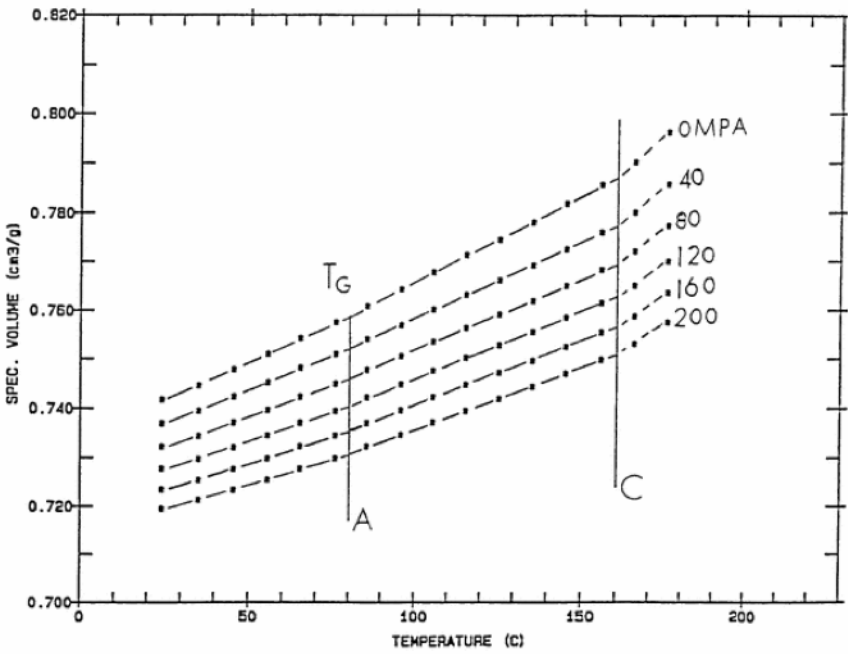
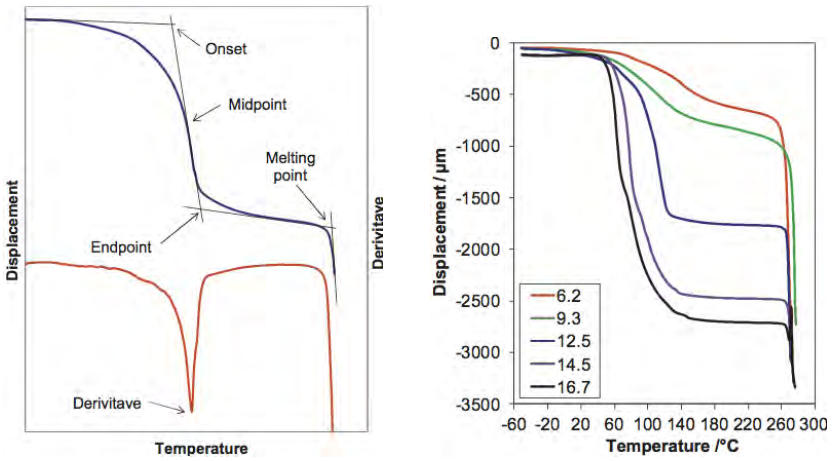


FIGURE 1.26 – Courbes isobares d'un mélange amidon thermoplastique /protéines de soja à différentes pressions[112].



(a) Exemple de données ATM - (-) déplacement du piston - (-) dérivée.

(b) Résultats ATM pour l'amidon pour des teneurs en eau différentes.

FIGURE 1.27 – Résultats ATM pour des échantillons d'amidon[113].

de cristallinité différente (Figure 1.28). Pour un polymère amorphe (a), on observe un changement graduel du coefficient d'expansion thermique qui se traduit par un changement de pente de la courbe du volume spécifique en fonction de la température (transition vitreuse). D'autre part, le changement de phase (fusion) observé pour les polymères cristallins (b) correspond tout à fait à une transition du premier ordre où la courbe présente une discontinuité. Enfin, pour les polymères semi-cristallins (c), la courbe du volume spécifique en fonction de la température présente les caractéristiques des deux comportements précédents.

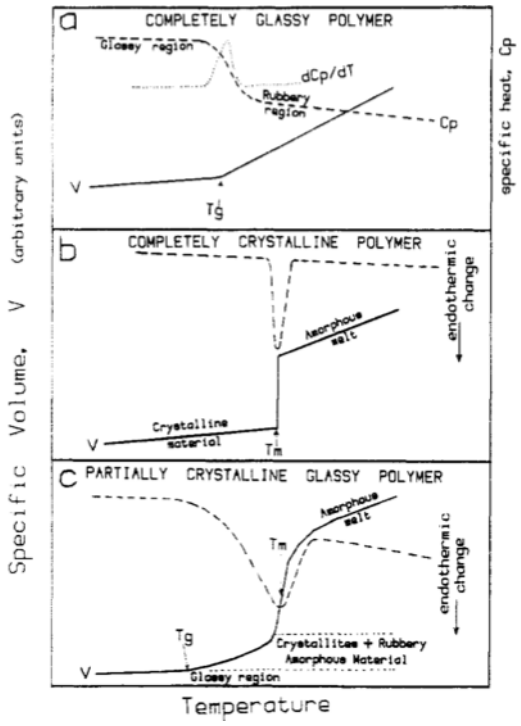


FIGURE 1.28 – Réponses générales de la chaleur spécifique (- -) et du volume spécifique (–) en fonction de la température pour trois modèles de polymères[115].

1.4 Modélisation des courbes PVT

Pour comprendre les différentes observations faites sur les polymères sous contraintes, il faut connaître l'équation d'état des polymères, c'est à dire l'équation qui relie les paramètres volume, température et pression[116]. Contrairement aux gaz parfaits, qui sont représentés par une équation d'état simple ($PV = nRT$), il existe une variété considérable de solides différents les uns des autres pour la plupart. Cette diversité est due aux différences fondamentales dans le type de forces et de liaisons qui permet de lier les atomes entre eux[117]. Les premières études débutent en 1950[118] en étudiant le modèle de *quasilattice* pour les fluides. Il s'en suit une série d'études, où les sites vacants dans les structures des polymères sont introduits dans le modèle du *réseau*[119, 120]. Alors que les modèles permettant de modéliser les matériaux à l'état liquide se développent, quelques auteurs commencent à étudier les polymères semi-cristallins. *Pastine[121]* construit l'équation d'état d'une phase cristalline de polyéthylène (PE) en étudiant les forces existantes entre les atomes. Cela implique de connaître avec précision la structure et la position de chaque atome les uns par rapport aux autres.

Toutes ces études peuvent être considérées comme des modèles empiriques car même si elles sont bâties sur des modèles moléculaires, la majorité des constantes sont à déterminer expérimentalement.

1.4.1 *Tait* équation

Dynamiquement un cristal peut être représenté par un jeu de $3N$ vibrations, où N est le nombre d'atomes dans le cristal. A chaque vibration correspond une fréquence $\nu_1, \nu_2 ...$. L'approximation qui considère que la force de rappel de l'oscillateur est linéaire, considère

que ces oscillations sont indépendantes les unes des autres. Chacune correspond à un oscillateur harmonique dont la fréquence ne dépend pas de son amplitude ou de celles des autres oscillateurs[117]. A partir de cette approximation, on peut considérer que l'énergie du système correspond à la somme des oscillateurs. On sait que l'énergie d'un oscillateur harmonique peut s'écrire $E = (n+\frac{1}{2})h\nu + U_0$. n est un nombre entier, il correspond au nombre quantique associé à l'oscillateur (phonon) et U_0 est l'énergie du réseau si les amplitudes des oscillateurs étaient nulles.

L'énergie E_i de l'atome i peut avoir plusieurs valeurs possibles E_n. L'état du système de N atomes est défini par les états microscopiques de chaque atome $(n_1, n_2...n_N)$ On peut donc écrire l'énergie du système :

$$E_{n_1 n_2 ... n_{3N}} = \sum_{n_i=0}^{\infty} n_i h\nu_i + U_0 \Rightarrow E = \sum_{i}^{3N} \sum_{n_i=0}^{\infty} n_i h\nu_i + U_0 \tag{1.8}$$

La fonction de partition en statistique est une grandeur fondamentale qui résume mathématiquement la façon dont l'énergie d'un système de molécules est répartie. Elle est définie comme :

$$Z = \exp^{\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right)} \prod_{n_i}^{3N} \exp^{\left(-\frac{E_{n_i}}{k_B T}\right)} \tag{1.9}$$

$$Z = \exp^{\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right)} \prod_{n_i}^{3N} \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp^{\left(-\frac{n_i h\nu_i}{k_B T}\right)} \tag{1.10}$$

Dans l'équation 1.10 on peut simplifier le terme $\sum_{n_i=0}^{\infty} \exp^{\left(-\frac{n_i h\nu_i}{k_B T}\right)}$ par un développement en série de la fonction puissance $\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{+\infty} x^n$, il nous reste :

$$Z = \exp^{-\frac{U_0}{k_B T}} \prod_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{1 - \exp^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}} \right) \tag{1.11}$$

La fonction de partition est directement reliée à différentes grandeurs thermodynamiques, on note l'énergie libre :

$$F = -k_B T \ln Z \tag{1.12}$$

en injectant la relation 1.11 dans l'équation 1.12 on obtient :

$$F = U_0 + \sum_i k_B T \times \ln \left(1 - \exp^{\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)} \right) \tag{1.13}$$

Un système sous l'action d'une pression extérieure se traduit par $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$.

Observons le second terme :

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\sum_i \ln \left\{ 1 - \exp^{\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)} \right\} \right)_T = \frac{1}{V} \sum_i \gamma_i \frac{h\nu_i}{\exp^{\left(\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)} - 1}$$

il est non nul car les fréquences de vibration ν dépendent du volume V. Ce phénomène est retranscrit par le terme $\gamma = -\dfrac{V}{\nu}\left(\dfrac{\partial \nu}{\partial V}\right)_T$. On le note également :

$$\gamma = \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial \ln V}\right)_T \tag{1.14}$$

Afin de déterminer le paramètre γ on utilise l'approximation de *Debye*. Elle impose une fréquence maximale dont toutes les fréquences de vibrations dépendraient. Si ν_{max} varie alors toutes les autres fréquences varient proportionnellement. On retrouve ici l'hypothèse de *Grüeneisen* selon laquelle le coefficient γ serait le même pour toutes les fréquences. En 1939, *Slater[117]* montre que cette fréquence maximum peut s'écrire :

$$\nu_{max} \approx V^{\frac{1}{6}} \times K^{-\frac{1}{2}}$$

où K est le module de compressibilité. L'équation 1.14 devient :

$$\gamma = \frac{1}{6} + \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d} \ln K}{\mathrm{d} \ln V}\right)_T \tag{1.15}$$

où γ est appelé la constante de *Grüeneisen*. Le module de compression s'écrit $K = V\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)$, en utilisant :

$$\begin{cases} \partial \ln V &= \dfrac{1}{V}\mathrm{d}V \\ & \\ \mathrm{d}V &= \dfrac{V}{K}\partial P \\ \partial \ln K &= \dfrac{1}{K}\mathrm{d}K \end{cases} \quad \rightarrow \partial \ln V = \frac{1}{K}\mathrm{d}P$$

on peut écrire :

$$2\gamma = -\frac{1}{3} + \frac{1}{K}\mathrm{d}K \times \frac{K}{\mathrm{d}P} = -\frac{1}{3} + \frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}P} \tag{1.16}$$

d'où :

$$\left(\frac{\partial K}{\partial P}\right)_T = 2\gamma + \frac{1}{3} \tag{1.17}$$

Wada et al. ont mesuré une faible dépendance du paramètre de Grüeneisen à la température et une indépendance à la pression. On peut donc intégrer l'équation 1.17 :

$$\begin{aligned} \partial K &= (2\gamma + \frac{1}{3}) \\ \int \mathrm{d}K &= \int \left(2\gamma + \frac{1}{3}\right)\mathrm{d}p + cst \\ K(P) &= cst + \left(2\gamma + \frac{1}{3}\right)P \end{aligned}$$

Lorsque la pression est nulle on note $K(0) = K_0$, le module de compressibilité isotherme à pression nulle, soit :

$$K(P) = K_0 + \left(2\gamma + \frac{1}{3}\right)P. \tag{1.18}$$

En 1967, *Warfield* en étudiant la compressibilité de polymères linéaires a remarqué que leur module de compressibilité dépendait linéairement de la pression :

$$K = V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

on peut donc écrire l'équation 1.18 :

$$\begin{aligned} K_0 + (2\gamma + \frac{1}{3})P &= V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \text{ on pose } (2\gamma + \frac{1}{3}) = \frac{1}{C} \\ V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= \frac{1}{\left(K_0 + \frac{P}{C}\right)}, \text{ on pose } B = CK_0 \\ V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= \frac{1}{K_0\left(1 + \frac{P}{B}\right)} \\ \int_0^V \mathrm{d}V &= \frac{V_0}{K_0}\int_0^P \left(\frac{1}{1+\frac{P}{B}}\right)\mathrm{d}P \end{aligned}$$

on obtient alors :

$$V(P,T) = \frac{V_0}{K_0} B \ln\left(1 + \frac{P}{B}\right) + V_0$$

$$V(P,T) = V_0\left[1 + C\ln\left(1 + \frac{P}{B}\right)\right] \tag{1.19}$$

Cette dernière correspond à l'équation de *Tait*.

Gee[122] a mesuré la dépendance de B à la température de façon exponentielle. Habituellement on donne :

$$B(T) = B_0 \exp^{(-b_1 T)} \tag{1.20}$$

Constante C : Cette valeur est à déterminer de façon empirique. En utilisant ce modèle pour plusieurs polymères une valeur universelle de C a été proposée. En 1973, *Simha et al.[123]* ont étudié le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle et le polychlorure de vinyle et ont noté un très bon ajustement en utilisant la valeur universelle de C (0.0894).

Modification de l'équation de *Tait* : Pour prendre en compte l'effet de cristallisation le terme $V_t(P,T)$ est introduit dans la formule de *Tait*[124]. L'équation 1.19 devient[125] :

$$V(P,T) = V_0\left[1 - C\ln\left(1 + \frac{P}{B}\right)\right] + V_t(P,T) \tag{1.21}$$

A partir de maintenant on va différencier lorsque le polymère est dans son état caoutchouteux ou vitreux. Lorsque $T > T_g$, on a :

$$V_t(P,T) = 0$$

alors que pour $T < T_g$:

$$V_t(P,T) = v_1 \exp^{(v_2 T - v_3 P)}$$

soit pour résumer :

$$\begin{cases} V(P) &= V_0\left[1 - C\ln\left(1 + \frac{P}{B}\right)\right] + V_t(P,T) & T < T_g \\ V(P) &= V_0\left[1 - C\ln\left(1 + \frac{P}{B}\right)\right] & T > T_g \end{cases} \tag{1.22}$$

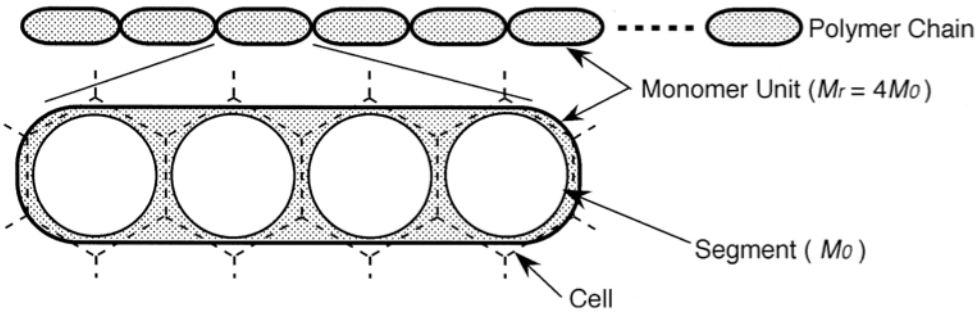


FIGURE 1.29 – Schéma de la relation entre une chaîne de polymères, des monomères et des sites[127].

1.4.2 Bref aperçu d'autres modèles

Il existe plusieurs autres modèles que l'on peut considérer comme davantage théoriques. Ces modèles ont été pour la plupart testés pour les fluides et pour les polymères dans leur état fondu. Bien qu'il y en ait un grand nombre, on peut en retenir trois à partir desquels les autres ont été déterminés.

Modèle des cellules

Prigogine et al. (1953)[118, 126] ont développé le modèle des cellules, théorie statistique, pour les polymères liquides. Leur approche a été d'associer la matière à r-mers chaînes ouvertes de longueurs différentes. Par la suite ils font deux hypothèses sur lesquelles va se baser le modèle des cellules :

— les molécules de la solution peuvent être schématisées comme un réseau quasi-cristallin où chaque des r-éléments d'une des N r -mer molécules occupe r sites voisins définis par leurs coordonnées respectives (Figure 1.29) ;

— une variation dans l'environnement d'une des r-mer molécules, n'affecte pas l'équation de partition du modèle des cellules, il peut cependant ajouter un terme constant dans l'énergie.

Les auteurs considèrent que l'énergie du système est définie par le potentiel intermoléculaire lorsque toutes les molécules sont au repos sur leurs sites respectifs. Une molécule r-mer est considérée comme un ensemble de points de centre r dont chacun est soumis aux interactions de ses voisins. L'énergie totale du système est obtenue en sommant les énergies d'interaction entre chaque paire de points. Par la suite, pour obtenir de meilleurs résultats, ce modèle a été modifié en y ajoutant les grandeurs de volume libres et d'énergie libre[128].

De façon simpliste, pour expliquer la variation de volume de la matière, ce modèle autorise la variation de taille du réseau.

Modèle du réseau fluide

Flory[129] et *Huggins[130]* en se basant sur les travaux de *Meyer (1940)[131]* concernant l'étude statistique d'un système binaire liquide, ont mis au point le modèle du réseau fluide. Ils considèrent le polymère comme une succession de molécules de différentes longueurs et de sites vacants. La représentation est sensiblement la même que dans le modèle précédent à la seule différence, importante, que la variation de volume est schématisée ici par le ratio $\frac{\text{sites occupés}}{\text{sites vacants}}$.

C'est à dire que la taille du réseau est fixée et que le changement de volume sera modélisé par l'apparition ou l'annihilation de "trous". En réalité cette grandeur de sites vacants apporte la notion d'entropie dans le système.

Modèle des trous

Les deux formulations précédentes peuvent être utilisées sur les domaines thermodynamiques limités, mais elles ne peuvent pas donner d'équation d'état valable sur l'ensemble du domaine en phase liquide[132]. Ce dernier modèle mélange les deux formulations et autorise dans sa fonction de partition la variation de taille du réseau et la notion d'entropie.

1.4.3 Applications aux polymères

La majorité des travaux de modélisation de diagrammes PVT existant sur les polymères, portent sur les polymères synthétiques.

En 1993 *Rodgers[133]* mène une étude PVT détaillée sur 56 polymères. Les pressions utilisées varient de 0 à 200 MPa, les données obtenues ont permis à l'auteur de répertorier les paramètres pour les différents modèles, y compris l'équation de *Tait*.

Dans les articles, traitant d'études PVT sur les polymères présentés dans la section 1.3.4, tous ajustent leurs diagrammes et répertorient les différents paramètres.

1.5 Compaction de poudre céramique : "Frittage"

Le terme *frittage* fait référence au changement des forme de pores, aux rétrécissements de ces pores et à l'augmentation volumique de grains de particules qui entrent en contact lorsqu'ils sont chauffés[134]. Le frittage est un procédé qui permet de passer de l'état poudre à un état cohésif sous la seule action de la température. La consolidation du compact pulvérulent s'effectue par la formation entre les grains, de ce qu'on appelle des ponts. En général il n'y a pas de fusion ou alors très localisée, au cours de la transformation le compact garde sa forme et son volume diminue.

Lorsqu'une matière pulvérulente tend naturellement à fritter, on parle alors de *frittage naturel*. Ce terme s'oppose au *frittage sous contrainte* qui correspond au processus dont l'évolution du frittage est modifiée par une contrainte externe.

Dans la Figure 1.30 sont représentés les différents types de frittage, dans cette section nous allons uniquement discuter du frittage en phase solide non réactif. Dans ces conditions, le frittage de poudre a été développé pour la formation de matériaux dont le point de fusion était très élevé. C'est dans le domaine des alliages métalliques et des céramiques que ce procédé est le plus utilisé.

Avant l'étape de frittage, la matière peut être préparée par différentes techniques qui dépendent du résultat souhaité : pressage uni-axial, injection ou coulage. Pour des matériaux difficilement frittables, le frittage peut être réalisé sous contrainte mécanique.

1.5.1 Le procédé

Le frittage correspond à une consolidation thermique d'un matériau pulvérulent. Lors de ce traitement thermique, le système, par transport de matière, va tendre à minimiser son énergie de surface (Figure 1.31). En effet, considérant que l'énergie de surface s'écrit :

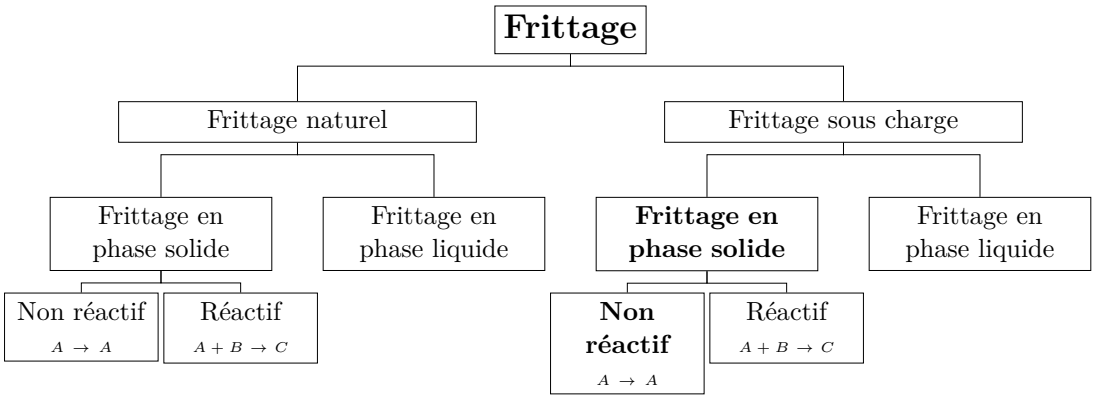


FIGURE 1.30 – Organigramme des différents types de frittage

$$E_S = \gamma_{sv} \times S_{sv} + \gamma_{ss} \times S_{ss} \tag{1.23}$$

γ_{sv} et γ_{ss} sont les tensions superficielles solide/vapeur et solide/solide et , S_{sv} et S_{ss} correspondent aux surfaces correspondantes. Dans le cas d'un solide, on a $\gamma_{sv} > \gamma_{ss}$. Pour schématiser le *moteur* thermique du frittage on différencie ici la surface de "petits" cubes de coté d modélisant la poudre et la surface d'un gros cube composé des 64 petits cubes représentant le compact (Figure 1.31). On note S_d la surface des petits cubes et S_{sv_p/v_s} sont respectivement les surfaces solide/vapeur et vapeur/vapeur des petits cubes. On a donc :

$$S_d = S_{sv_p} = 6d^2$$

d'où :

$$E_p = \gamma_{sv} \times S_{sv_p} + 0 \times S_{ss_p} = \gamma_{sv} \times 6d^2 \times 64 = 384 \times \gamma_{sv} \times d^2 \tag{1.24}$$

avec E_p l'énergie du système composé des 64 petits cubes.

Intéressons nous à présent au gros cube dont on note la surface S_g. Il sera composé de surfaces solide/vapeur et de surfaces solide/solide qui correspondent aux surfaces des petits cubes en contact. Il faut différencier les petits cubes en fonction de leurs positions. Les cubes sur les arrêtes auront chacun deux faces γ_{sv} ($n°1$ Figure 1.31) et ceux sur les sommets en auront trois ($n°2$ Figure 1.31). Enfin les cubes restant en surface auront une face γ_{sv} et les autres γ_{ss} ($n°3$ Figure 1.31). Pour le cube composé de 64 "petits" cubes, soit un cube de coté $4 \times d$ (Figure 1.31) on a en totalité $64 \times 6 = 384$ surfaces dont :

$$\begin{cases} \text{Surfaces } \gamma_{sv} & : & 4 \times 4 \times 6 & = 96 \\ \text{Surfaces } \gamma_{ss} & : & 384 - 96 & = 288 \end{cases} \tag{1.25}$$

On peut donc en déduire l'énergie du système gros cube :

$$E_g = 288 \times d^2 \times \gamma_{ss} + 96 \times d^2 \times \gamma_{sv} \tag{1.26}$$

pour résumer :

$$\begin{cases} E_g & = & 288 \times d^2 \times \gamma_{ss} + 96 \times d^2 \times \gamma_{sv} \\ E_p & = & 384 \times \gamma_{sv} \times d^2 \end{cases} \Rightarrow E_p > E_g(\text{ car } \gamma_{ss} < \gamma_{sv}) \tag{1.27}$$

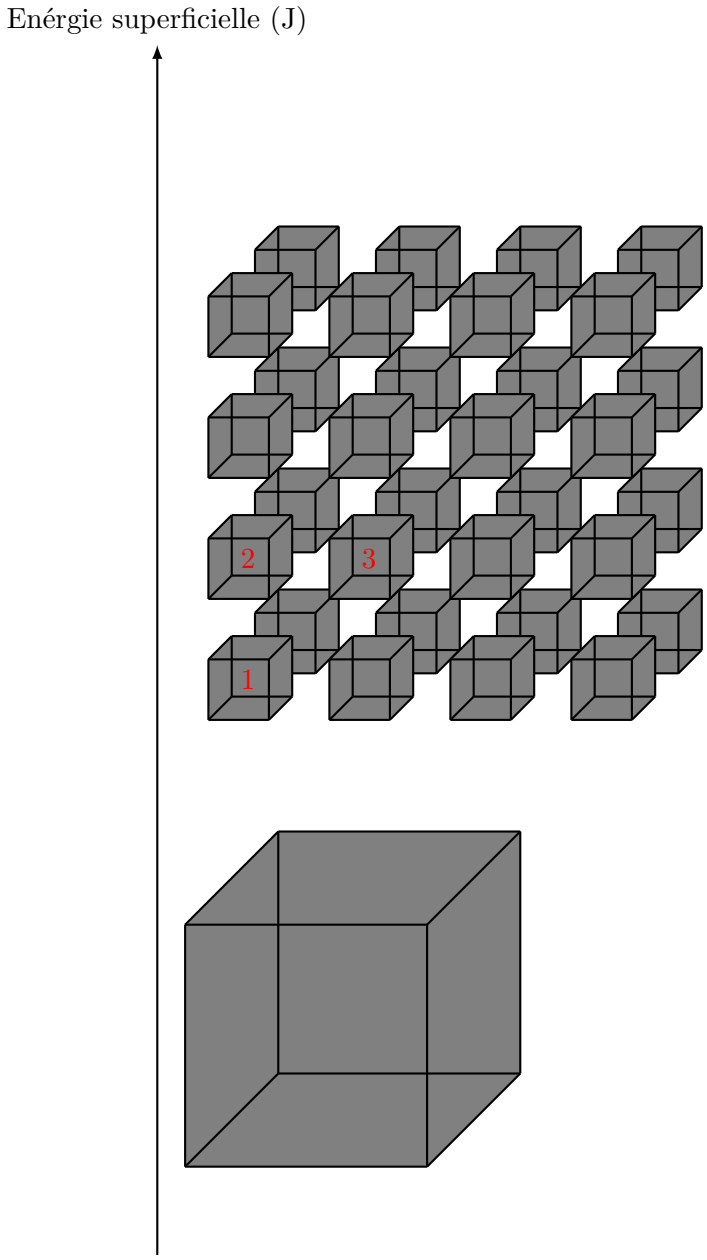


FIGURE 1.31 – Schéma de la variation de l'énergie de surface au cours du frittage[135]. Au cours du procédé de frittage l'énergie de surface vapeur/solide diminue à l'instar de l'énergie de surface vapeur/vapeur.

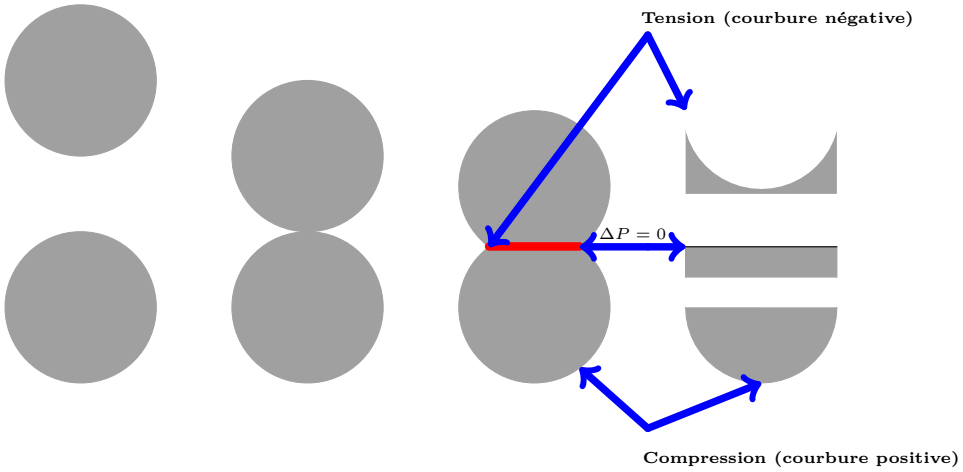


FIGURE 1.32 – Schéma de la 1ère étape du frittage - Différentes contraintes dues aux courbures - En rouge ce qu'on appelle le joint de grain.

On remarque que l'énergie de surface est bien plus faible pour le compact (Equation 1.27). Le système tend naturellement à minimiser son énergie car plus stable et encourage donc le processus de frittage.

Le frittage consiste à éliminer les pores entre les particules, ces vides doivent se déplacer de l'intérieur de l'agglomérat vers l'extérieur. Ce mouvement de pores peut être considéré comme un flux de matière allant dans la direction opposée. Le transport vide/matière peut emprunter plusieurs chemins au cours du frittage. Tous ces mécanismes de mouvements de matière sont actifs simultanément, la multitude de processus physiques jouant un rôle dans le frittage le rend très complexe. Il faut bien garder en mémoire que dans la suite de ce chapitre les particules sont considérées comme étant sphériques. En prenant en compte l'hétérogénéité de la poudre et du facteur de forme des particules, on complexifie davantage le mécanisme de frittage.

Phase initiale

Au cours de l'étape initiale du frittage, le contact entre les particules augmente. Généralement, on le mentionne comme la phase de croissance du pont[136].

Comme mentionné précédemment, l'étape initiale induit différents types de transports de matière tels que l'écoulement visqueux, l'évaporation-condensation, la diffusion en surface et la diffusion en volume. *Kuczynski[137]* et *Kingery[136]* sont les premiers à avoir développé les premières théories du frittage. Ils mettent en évidence que la présence de courbures (des grains) génèrent des contraintes à l'intérieur des particules (Figure 1.32). Les gradients de pressions présents induisent des flux de matière vers la surface des ponts.

On a répertorié (Tableau 1.4) et représenté les différents mécanismes de transport qui amènent, simultanément, la matière vers les surfaces du ponts sur la Figure 1.33.

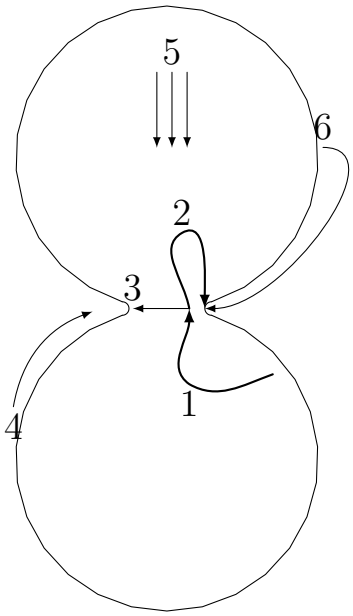


FIGURE 1.33 – Schéma du transport de matière lors du frittage (Tableau 1.4).

Tableau 1.4 – Cinétique des mécanismes de frittage de la 1ère étape[138, 139]

	Mécanismes de frittage	**Sources de matière**	**Puits de matière**	**Équations**
1	Diffusion en profondeur depuis a surface[136]	Surface des grains	pont	$x^5 = \frac{20 D_l \gamma_s V_m R^2}{kT} t$
2	Diffusion en profondeur depuis les joints de grain	Joint de grains		$x^4 = \frac{16 D_l \gamma_s V_m R}{kT} t$
4	Diffusion des joints de grain	Joint de grains		$x^6 = \frac{48 D_{gb} \delta_{gb} \gamma_S V_m R^2}{kT} t$
4	Diffusion superficielle	Surface des grains		$x^7 = \frac{56 D_S \delta_S x \gamma_S V_m R^3}{kT} t$
5	Écoulement visqueux	Masse du grain		$x^2 = \frac{4 \gamma_S R}{\nu} t$
6	Transport gazeux condensation /évaporation	Surface des grains		$x^3 = \sqrt{\frac{18}{\pi}} \frac{p_0 \gamma_S}{d^2} \left(\frac{M}{kT}\right)^{(3/2)} Rt$
6	Diffusion gazeuse	Surface des grains		$x^5 = 20 p_0 D_g \gamma_S \left(\frac{V_m}{kT}\right)^2 R^2 t$

x taille du pont - R rayon de la particule - t temps - D_l coefficient de diffusion en profondeur - D_{gb} coefficient de diffusion de joint de grain - D_S coefficient de diffusion superficielle - γ_S épaisseur de diffusion de la surface de diffusion - γ_{gb} largeur du joint de grain - V_m volume molaire - k constante de Boltzmann - T température de frittage absolue - d densité - D_g diffusivité des atomes de gaz - p_0 pression de vapeur d'équilibre sur une surface plane - ν viscosité - M masse des molécules

Durant la première phase du frittage, les différents mécanismes n'ont pas le même poids

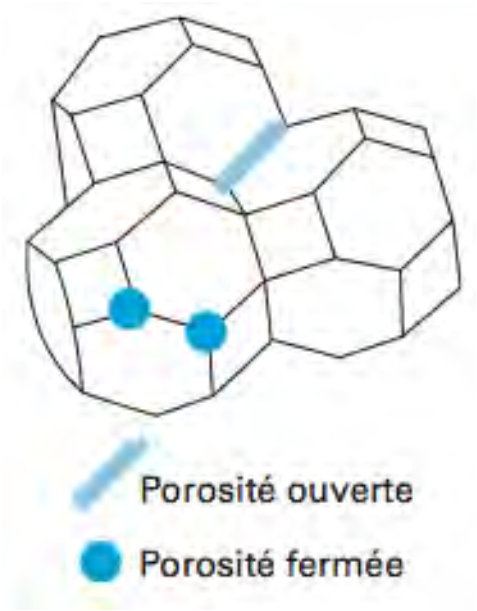


FIGURE 1.34 – Schéma d'empilement d'octaèdres tronqués - Mise en évidence des porosités ouvertes et fermées

sur l'augmentation de la taille du pont et de façon plus générale, les mêmes conséquences sur l'évolution de la micro-structure du système. Lorsque le flux de matière provient de la surface de la sphère, le système se consolide, la taille du pont croît sans changer de dimension et les grains qui étaient tangents au départ le restent. Un second scénario existe selon lequel lorsqu'il y a transport de matière depuis le centre de joint de grains, la cohésion de la matière nécessite un rapprochement des centres des deux particules et on obtient la densification de la pièce (Figure 1.33).

Phase intermédiaire

Le stade intermédiaire intervient lorsque les ponts sont édifiés et que le système contient encore environ 30% de porosité, il marque le début de l'élimination de la porosité ouverte. Afin de modéliser ce phénomène *Coble (1961)[134]* utilise des particules de formes octaédriques (Figure 1.34) arrangées selon un arrangement cubique centré.

Sur les arrêtes des particules octaédriques assemblées, les pores ouverts sont représentés sous formes cylindriques (Figure 1.34). Afin de minimiser la surface des pores, la matière qui provient du centre des faces est transférée jusqu'aux pores ouverts ainsi les pores cylindriques diminuent et même sont éliminés.

Phase Finale

Le système énergiquement favorisé est celui dans lequel les pores occupent les coins formés par l'assemblage de quatre particules. La configuration la plus stable est obtenue lorsque le pore sphérique diminue jusqu'à disparaître, le frittage est alors terminé.

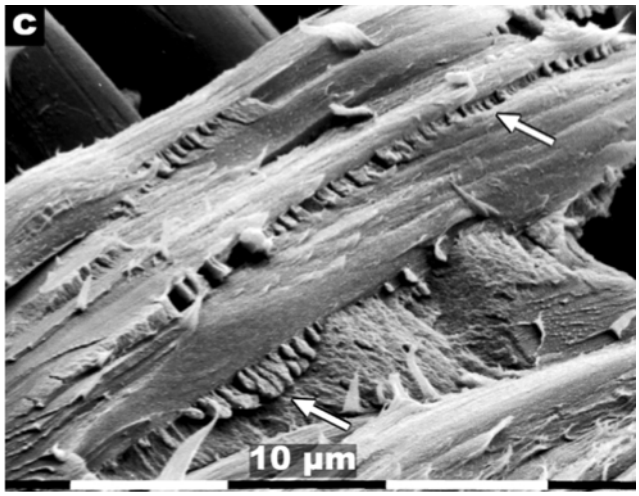


FIGURE 1.35 – Image MEB d'une re-cristallisation épitaxiale sur une surface de rupture d'un compact de PET[142]

1.5.2 Frittage et Polymères

Pour la mise en forme de polymères, différents procédés industriels tels que le moulage par injection et extrusion existent. Ces techniques nécessitent de passer la température de fusion des polymères et présentent plusieurs inconvénients[140] :

— risques de dégradations chimiques induites par le traitement thermique,

— retrait de la matière et formations de cavités dues à la différence de densité entre la partie amorphe et cristalline lors de la (re-)cristallisation du polymère,

— la demande importante d'énergie pour qu'il y ait fusion du polymère.

Dans le domaine des polymères, bien que des phénomènes comparables aux observations faites dans les domaines des alliages métalliques et des céramiques ont été constatés, le terme frittage n'est pas ou très peu utilisé. Pourtant, le *frittage* des polymères est une technique qui permettrait "simplement" de les mettre en forme sans les dégrader, à une température inférieure à celle de la fusion. Même si le terme en lui même n'est pas utilisé et presque banni de la physique des polymères, le procédé, lui, est utilisé et a été étudié.

En 1967, *Station[141]* dans son article fait référence à l'apparition de cohésion lorsque des plaquettes de mono-cristaux de polyéthylène linéaires sont recristallisées par recuit à une température inférieure à celle de la fusion. Ce traitement crée un agglomérat de cristaux imbriqués entre eux et produit des compacts avec de bonnes propriétés mécaniques. L'auteur présente le *frittage* comme une inter-diffusion des chaînes voisines. D'autres études ont mis en évidence que lorsque du Polytéréphtalate d'éthylène (PET) était pressé à haute température, des phases recristallisées apparaissent sur les fibres orientées[142] (Figure 1.35).

Plus récemment, *Jauffrès et al. (2009)[143, 144]* utilisent explicitement la notion de *frittage* pour le procédé de compaction à grande vitesse (CGV), testé sur certains polymères : polyoxymethylene (POM) et polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMPE). La CGV est une technique dont le procédé peut être divisé en quatre étapes :

1. la matrice est remplie par quelques grammes de poudre et est laissée à température (du processus) pendant 20 min,
2. pré-compactage de la matière,

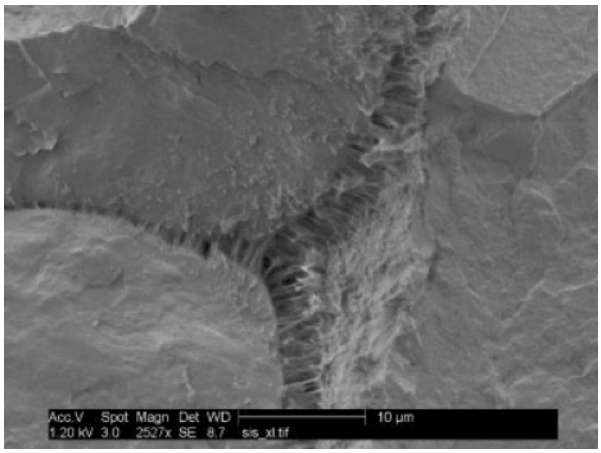


FIGURE 1.36 – Observations MEB de la surface de fracture : présence de fibres et de microporosités aux interfaces des particules de POM[143]

3. plusieurs impacts du piston sur la poudre à la fréquence d'un compactage par seconde,
4. éjection du comprimé.

La technique CGV est réalisée en dessous de la température de fusion de la matière. En analysant au MEB les compacts obtenus (Figure 1.36), l'observation de liaisons interparticulaires a été faite. L'hypothèse faite par les auteurs est qu'en appliquant une force sur la poudre, on augmente les frictions entre particules et ainsi la température de fusion peut être atteinte localement. Aux interfaces fondues le *frittage* peut intervenir par diffusion et enchevêtrement des chaînes. Ils vont jusqu'à proposer la généralisation de ces phénomènes à tous les polymères semi-cristallins. Enfin, ils considèrent que la "qualité" du *frittage* est liée à la fraction de phase cristalline dans la matière.

1.6 Conclusion

Comme mentionné dans l'introduction, la partie *moulage* du projet a pour objectif de développer un processus rapide et écologique du moulage par compression. Pour cela, une presse hydraulique est utilisée. Elle permet de transférer à la matière à la fois un effort mécanique et une contrainte thermique. L'utilisation de la technique du dilatomètre est donc cohérente avec les différents aspects de l'étude et permet d'interagir au mieux avec l'ensemble de l'équipe afin de comparer nos résultats.

Pour cela, les comportements sous pression et sous contrainte thermique doivent être compris. Les études bibliographiques mettent en évidence que les effets de la contrainte mécanique, précisément sur les polysaccharides que nous avons choisis d'étudier, ont été analysés dans le cadre de la mise en forme des comprimés. Nous sommes donc confrontés aux mêmes challenges que ceux des procédés pharmaceutiques, en y ajoutant une contraintes thermique. Ce qui a ajouté à nos études toutes les possibilités de transitions thermiques aux cours des analyses PVT. Le Tableau 1.5 présente toutes les conditions qui ont été employées dans la littérature pour la compression de polysaccharides.

Le *frittage* est un terme que l'on emploie dans le domaine de la céramique et très peu dans celui des polymères. Bien que les procédés et la méthodologie soient proches voire très proches très peu d'auteurs mentionnent le *frittage* de polymères. Néanmoins, il semble que la soudure ou l'interpénétration entre particules de polymères semi-cristallins semble fonctionner. Il reste

Tableau 1.5 – Récapitulatif des études présentées dans ce chapitre sur les polymères naturels.

Auteur	Matières	Pressions	Vitesses	Temps
Yano et Nakahara (1981)[35]	Cellulose	5 MPa	?	Ambiante
Privas et al. (2013)[37]	Cellulose de coton	2 GPa	?	$[20-180]$ °C
Pintiaux et al. (2013)[38]	α-cellulose	$133-265$ MPa	$[3-120]$ s ?	$[100-200]$ °C
Kumar et Kothari (1999)[40]	Cellulose	$10-110$ MPa	30 s	Ambiante
Thunwall et al. (2005)[145]	Amidon avec et sans plastifiant	9 MPa	5 min	140 °C
Salbu et al. (2010)[88]	Pectine	$[40-200]$ MPa	10 mm/s	
Khan et alo. (1988)[89]	MCC	[283] MPa	283 MPa/s	20 s
Ilium (1998)[90]	MCC	$[50-250]$ MPa	?	?
Otaigbe et Jane[112]	Mélange d'amidon et de protéines de Soja	$[20-200]$ MPa		$[25-180]$ °C

malgré tout, de nombreux polymères pour lesquels ce n'est pas le cas. Ces limites proviennent de certains verrous technologiques et de l'influence évidente de la micro-structure des polymères.

Les parties (1.2) et (1.3) ont mis en avant deux techniques de mise en œuvre de polymères. En fonction des polymères utilisés, nous nous attendons à observer différents comportements sous contraintes mécaniques et thermiques. En ce qui concerne les matières sélectionnées, si nous aurons à faire à des polymères semi-cristallins ou amorphisés, leurs caractéristiques structurales intrinsèques pourraient nous amener à considérer soit une compression en phase solide soit en phase caoutchouteuse ?

Chapitre 2

Matériels et méthodes

2.1 Polysaccharides utilisés

2.1.1 Cellulose

Pour nos études, trois variétés de cellulose différentes ont été sélectionnées : α-cellulose, Avicel PH101 et Vitacel L600/30.

L'α-cellulose a été extraite de peupliers et obtenue par lavage, blanchissement et séchage. La poudre d'α-cellulose est pure à 96% et contient 4% d'hémicelluloses[146]. Il était important pour nous d'étudier le comportement sous pression et sous contrainte thermique de la cellulose purifiée, non raffinée, non traitée, non modifiée, sous sa forme la plus courante et simple.

La poudre de Vitacel L600/30 est une poudre obtenue par micro-pulvérisation mécanique de l'α-cellulose purifiée. Le broyage a tendance à faire baisser la cristallinité.

La poudre d'Avicel est obtenue par hydrolyse contrôlée d'α-cellulose purifiée. La structure fibreuse est brisée et donne des microcristaux agglomérés. Le changement de morphologie est la conséquence de l'hydrolyse préférentielle des chaînes de cellulose dans les zones non organisées. Par conséquent, on obtient un produit ayant une cristallinité plus importante.

Les poudres d'α-cellulose et d'Avicel ont été fournies par *Sigma-Aldrich (Saint Quentin Fallavier, France)* et la poudre de Vitacel L600/30 provient de *RS Pharma GmbH (Rosenberg, Germany)*.

2.1.2 Amidon

De toutes les sortes d'amidons existantes, notre choix s'est porté sur l'amidon provenant de tubercules de pomme de terre. Ce choix a été motivé par les proportions de lipides ($\approx 0.03\%$) et de protéines dans l'amidon ($\approx 0.05\%$)[147] qui comparées à l'amidon de riz (0,44%) et de blé (0,25%) sont très faibles. La fécule de pomme de terre nous a été fournie par *Roquette Frères SA (Lestrem, France)*.

2.2 Techniques d'analyses

2.2.1 Densité

Les mesures de densités sont effectuées par immersion dans le cyclohexane avec le kit de détermination de densité de *Startorius AG (Goettingen, Allemagne)* dans lequel est comprise la *Balance MC 210P* ayant une précision de $0,01$ mg. Afin de mesurer la densité spécifique d'un solide, le principe d'Archimède est appliqué :*Tout corps plongé dans un fluide au repos, entièrement mouillé par celui-ci ou traversant sa surface libre, subit une force verticale, dirigée de bas en haut et opposée au poids du volume de fluide déplacé.* En d'autres termes, la valeur de cette force est la même que celle du poids du liquide déplacé par le volume du solide (Équations 2.1 et 2.2).

Avec la balance mentionnée ci-dessus, il est possible de mesurer aussi bien le poids de notre échantillon dans l'air (P_0) que dans un liquide (P_1) (Figure 2.1).

$$P_0 = mg = V_s\rho_s \times g \tag{2.1}$$

$$P_0 = V_l\rho_s \times g \tag{2.2}$$

$$P_1 = P_0 - F_A \tag{2.3}$$

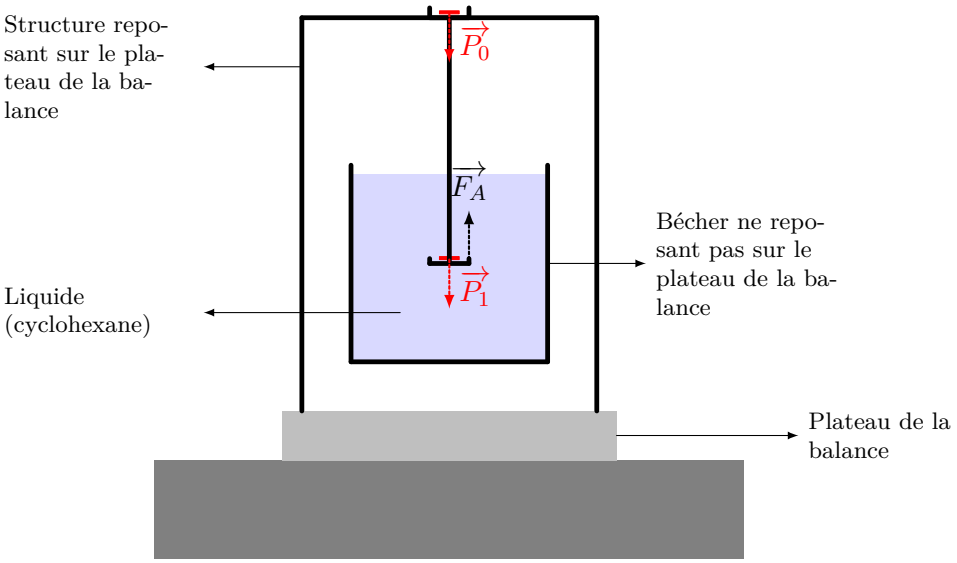


FIGURE 2.1 – Schéma du dispositif utilisé pour déterminer la densité d'un échantillon.

avec

V_s : volume du solide,

V_l : volume du liquide déplacé,

ρ_s : densité du solide,

ρ_l : densité du liquide.

Le poids et la force d'Archimède ($\overrightarrow{F_A}$) ont des signes opposés, l'un est dirigé vers le bas et l'autre vers le haut. On peut donc écrire, en simplifiant par g dans toutes les équations :

$$F_A = V_l \rho_l = P_0 - P_1$$

$$V_l = \frac{P_0 - P_1}{\rho_l} \tag{2.4}$$

D'après l'équation 2.2 on a :

$$V_l = \frac{P_0}{\rho_s} \tag{2.5}$$

Si on remplace V_l dans l'équation 2.4 on obtient :

$$\rho_s = \frac{P_0 \times \rho_l}{P_0 - P_1} \tag{2.6}$$

L'équation 2.6 ne tient pas compte de quelques erreurs :

— la densité du liquide, ρ_l, est dépendante de la température (Figure 2.2) ;

— la présence d'une poussée aérostatique lors de la pesée dans l'air ; on considère qu'1 cm^3 d'air pèse environ $1,2$ mg soit $\rho_a = 0,0012$ g/m^3 ; pour en tenir compte il faut remplacer P_0 (poids exact du solide) par $P_0^{'}$ (poids mesuré avec la balance) $= P_0 - F_{air}$ avec :

$$F_{air} = V_l \times \rho_a \tag{2.7}$$

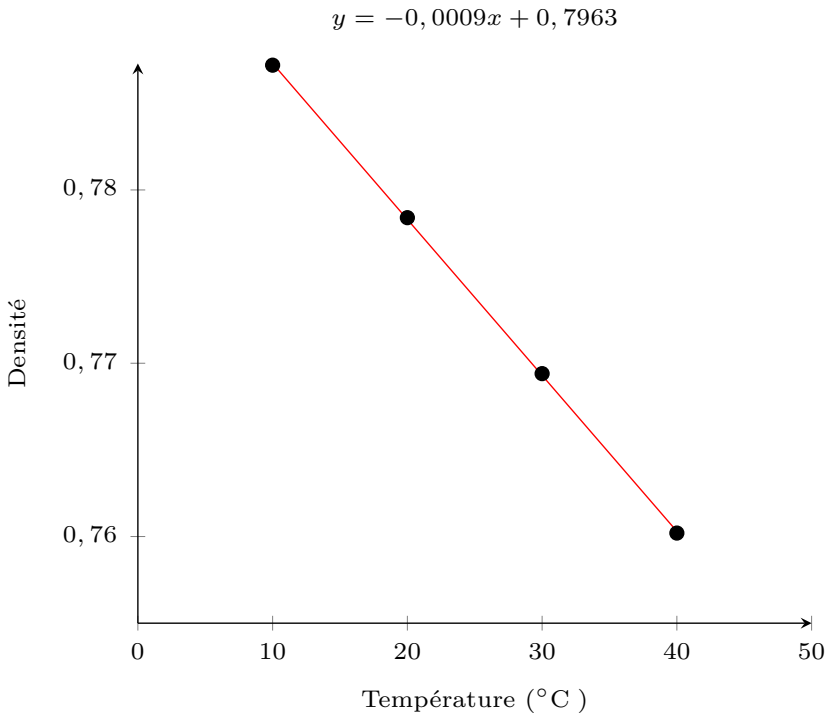


FIGURE 2.2 – Évolution de la densité cyclohexane en fonction de la température

L'équation 2.3 devient alors :

$$P_1 = P_0 - F_A = P_0^{'} + F_{air} - P_1$$

$$V_l\rho_l = P_0^{'} + F_{air} - P_1$$

$$V_l\rho_l - F_{air} = P_0^{'} - P_1$$

d'où

$$V_l = \frac{P_0^{'} - P_1}{\rho_l - \rho_a} \tag{2.8}$$

maintenant il faut remplacer P_0 dans l'équation 2.5 et ensuite utiliser l'équation 2.7

$$V_l = \frac{P_0^{'} + F_{air}}{\rho_s}$$

$$V_l = \frac{P_0^{'}}{\rho_s - \rho_a} \tag{2.9}$$

D'après les équations 2.8 et 2.9 on a :

$$\frac{P_0^{'}}{\rho_s - \rho_a} = \frac{P_0^{'} - P_1}{\rho_l - \rho_a}$$

$$\rho_s = \frac{P_0^{'}(\rho_l - \rho_a)}{P_0^{'} - P_1} + \rho_a \tag{2.10}$$

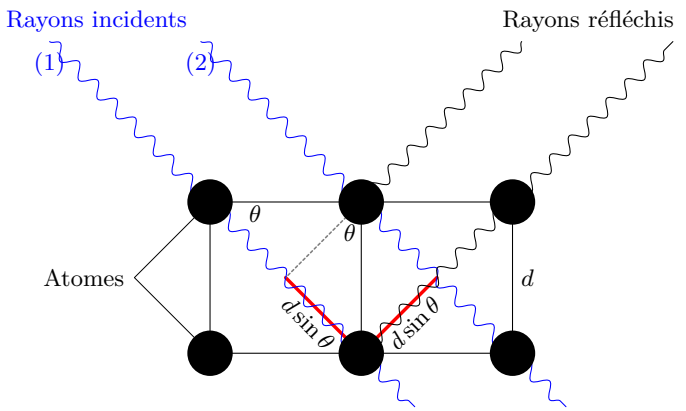


FIGURE 2.3 – Illustration de la loi de Bragg. En rouge est indiquée la différence de marche (δ) de l'onde (1) par rapport à l'onde (2).

— quand le solide est immergé, la montée du niveau du liquide engendre une poussée hydrostatique sur la partie des tiges nouvellement immergées et donc une erreur sur la détermination de la masse volumique ; le facteur ajouté à l'équation 2.10 est directement déterminé par la géométrie du dispositif ; en utilisant le bécher de 76 mm fourni avec le kit de détermination de densité de *Startorius AG (Goettingen, Allemagne)* le facteur utilisé est 0,99983 de sorte que l'on écrit, d'après l'équation 2.10 :

$$\rho_s = \frac{P_0'(\rho_l - 0,0012)}{0,99983 \times (P_0' - P_1)} + \rho_a \tag{2.11}$$

2.2.2 Diffractométrie de Rayons X (DRX)

Un cristal est un empilement périodique d'atomes. Lorsque l'on irradie un cristal par un faisceau de rayons X, pour que ces rayons soient réfléchis ou transmis le système doit respecter des conditions d'interférences particulières. En effet, chaque atome va diffuser une onde qui se propage et qui va interférer avec les autres. On considère que l'on obtient des interférences constructives lorsque le déphasage entre les ondes est de $\varphi = 2\pi$, ce qui correspond à une différence de marche entre ces deux ondes de :

$$\delta = n\lambda \tag{2.12}$$

Notons θ l'angle sous lequel les rayons X incidents arrivent sur l'échantillon et λ leur longueur d'onde (Figure 2.3). d correspond à la distance entre deux plans de diffraction. Sur le schéma on peut aisément noter que la distance supplémentaire parcourue par l'onde (1) par rapport à l'onde (2) est égale à :

$$\delta = 2d \sin\theta \tag{2.13}$$

En combinant les équations 2.13 et 2.12 on retrouve la loi de *Bragg* :

$$2d \sin\theta = n\lambda \tag{2.14}$$

Grâce à cette relation et au diagramme des rayons réfléchis, franges d'interférences constructives (lumineuses), il est possible de remonter jusqu'aux distances inter-plans et à leur orientation.

L'Indice de Cristallinité (IC) des échantillons a été déterminé à l'aide de diagrammes de DRX. Ils ont été obtenus en utilisant le diffractomètre à rayonnement monochromatique Cu Kα

Rigaku MiniFlex II Desktop X-ray Diffractometer (Tokyo, Japon). Les poudres ont été placées dans un échantillonneur en quartz-plomb et leur diagramme mesurés pour des valeurs de 2θ de 5° à 50° pour la cellulose et de 5° à 30° pour l'amidon. Les mesures ont été effectuées pendant 15 s pour chaque valeur de 2θ et par incrémentation de $0,005°$.

2.2.3 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La DSC est une technique permettant de mesurer la variation de chaleur qui est dégagée (exothermique) ou emmagasinée (endothermique) par un matériau. Le principe du calorimètre repose sur l'analyse de la variation de température du système qui permet de déterminer l'échange de chaleur. Toute transformation d'état ou de structure du matériau étant accompagnée d'une variation de chaleur, la DSC peut ainsi remonter aux températures auxquelles ont lieu ces transformations et quantifier le flux de chaleur échangée.

C'est une technique très populaire pour la caractérisation de polymères. Elle permet de déterminer les températures de fusion, de transition vitreuse ou de cristallisation. La DSC, lors d'un refroidissement ou d'un chauffage, mesure la différence de flux de chaleur qui existe entre l'échantillon et une référence considérée inerte. Le premier principe de la thermodynamique nous donne :

$$\Delta U = W + Q \tag{2.15}$$

avec ΔU l'énergie interne, W le travail et Q la chaleur. On note le travail W, le travail induit par les forces de pression. Il s'écrit :

$$\delta W = -p_{ext}\mathrm{d}V \tag{2.16}$$

On considère le calorimètre adiabatique et les variations de volumes nulles, soit :

$$\mathrm{d}V = 0 \Rightarrow \delta W = 0$$

$$\Delta U = Q \tag{2.17}$$

Le bilan d'échange dans le calorimètre s'écrit donc ;

$$\Delta U = Q = mC_p\Delta T \tag{2.18}$$

Q : quantité de chaleur échangée en joule (J),

m : massse de l'échantillon en gramme (g),

ΔT : variation de température ($T_{\text{Finale}} - T_{\text{initiale}}$) en Kelvin (K),

C_p : capacité calorifique du calorimètre en ($\mathrm{J.g^{-1}.K^{-1}}$).

La capacité calorifique du calorimètre étant constante et si l'on considère l'appareil parfaitement adiabatique, lorsque l'on mesure la différence de température (ΔT) on mesure donc directement la variation de chaleur.

L'appareil utilisé pour faire les études thermiques est le *DSC1 STAR^e System* de *Mettler Tolédo (Suisse).* Les analyses DSC ont été utilisées pour déterminer la température de transition vitreuse de l'amidon amorphe. Pour ce faire, nous avons utilisé des creusets fermés en acier inoxydable de 120 µL avec des joints en Viton®. L'échantillon initialement à 0 °C est chauffé à une vitesse de $10\ °\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ jusqu'à 160 °C. Pendant deux minutes l'échantillon est gardé à 160 °C, puis le cycle est répété une seconde fois (Figure 2.4). La T_g est déterminée en analysant le saut de ligne de base du second cycle et en utilisant la technique des tangentes.

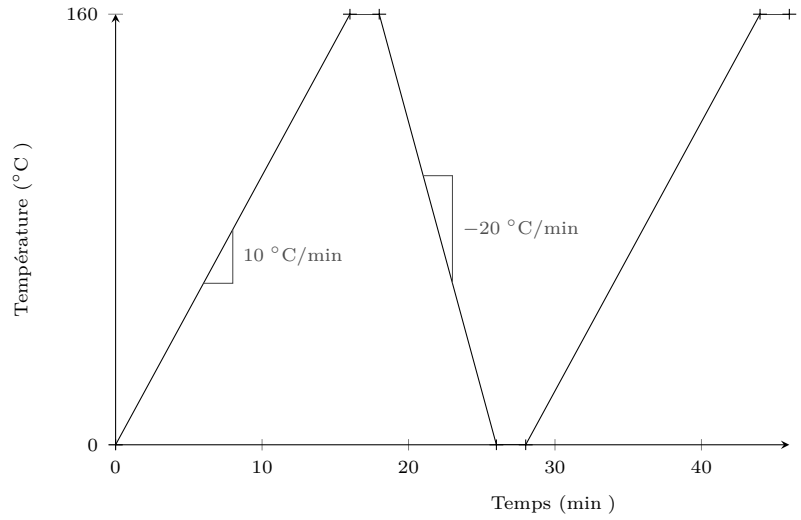
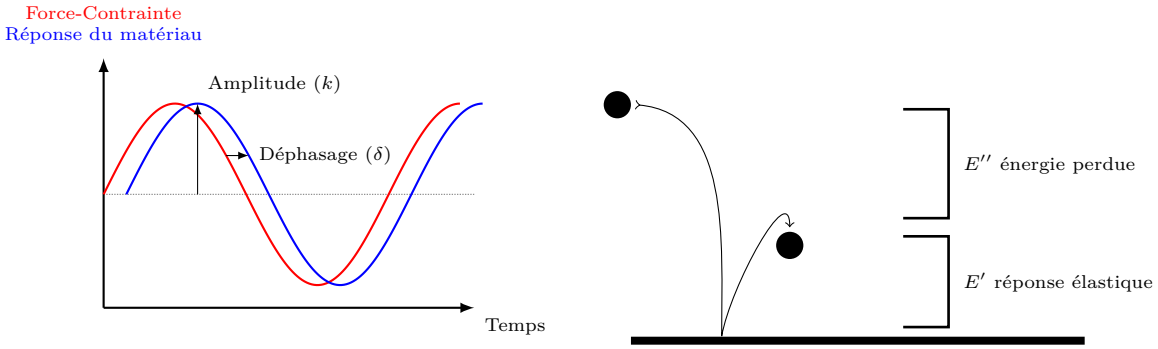


FIGURE 2.4 – Chronogramme de la méthode DSC pour déterminer la température de transition vitreuse de l'amidon amorphe.



(a) En rouge la contrainte appliquée à l'échantillon - En bleu la réponse de l'échantillon soumis à une contrainte.

(b) Concept d'énergie perdue et de réponse élastique.

FIGURE 2.5 – Schémas des concepts de l'AMD

2.2.4 Analyse Mécanique Dynamique (AMD)

L'AMD permet d'étudier un matériau de façon dynamique en lui imposant une contrainte (déformation) qui varie sinusoïdalement au cours du temps avec une certaine fréquence. Une réponse est alors mesurée (contrainte ou déformation). L'angle δ (déphasage) entre la déformation initiale et la réponse enregistrée est mesuré (Figure 2.5(a)).

L'AMD mesure le module ou la dissipation de l'énergie lorsque le matériau est déformé de façon périodique. Généralement, en tout cas pour les polymères, la réponse à la déformation dépend de la force, de la température, du temps et de la fréquence imposée. Grâce aux deux paramètres mesurés (δ et k) on peut obtenir :

— le module élastique/conservation (E') (Figure 2.5(b)) qui correspond à la capacité du système à stocker de l'énergie ;

— le module visqueux ou de perte (E'') (Figure 2.5(b)) qui correspond à la capacité du système à dissiper de l'énergie ;

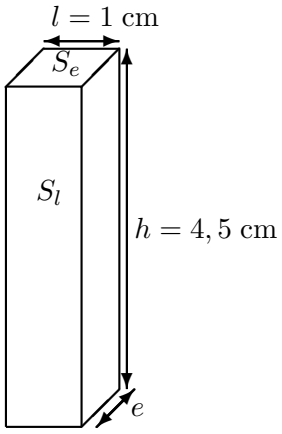


FIGURE 2.6 – Schéma d'une plaquette AMD

— le module complexe ($E^* = E' + iE''$) qui est la résistance totale du matériau à la déformation.

Le caractère visqueux du polymère se traduit par un retard dans la transmission d'une contrainte dynamique et pour un amortissement de la sollicitation dû à la dissipation d'énergie par frottements internes[148]. Plus la quantité $\tan\delta$ est importante plus le matériau à un comportement non-élastique et inversement. On peut définir $\tan\delta$ comme la perte mécanique. L'étude de cette grandeur en fonction de la température et/ou de la fréquence, permet de mettre en évidence plusieurs maximums correspondant à des phénomènes de relaxation liés à la mise en mouvement d'éléments cinétiques moléculaires de tailles diverses.

Généralement le module décroit avec la température et peut même chuter à partir d'une certaine température. Cette chute est causée par une transition de relaxation (T_g) ou de phase (T_f). Pour les polymères amorphes qui passent par une transition vitreuse, leur module chute de une à quatre décades. On obtient la même observation lorsqu'un polymère cristallin ou semi-cristallin fond.

L'appareil utilisé est le *Tritec 2000 DMA de Triton Technology (États-unis)*. Il impose des exigences dimensionnelles de l'échantillon à analyser. Soit une éprouvette parallélépipédique de hauteur h (hauteur de l'entrefer), de largeur l et d'épaisseur e. Où S_e est la section transversale excitée et S_l la surface latérale non contrainte de l'éprouvette (Figure 2.6). On a :

$$S_e = e \times l \tag{2.19}$$

$$S_l = 2 \times h(l + e)$$

Soit un facteur correctif, F_c, dépendant de la géométrie de l'échantillon :

$$F_c = \frac{1}{1 + 2\left(\frac{S_e}{S_l}\right)^2} \tag{2.20}$$

La valeur de ce facteur est importante et doit être supérieure à 0,97 afin de solliciter l'échantillon en traction-compression presque pure. Cela impose la condition suivante :

$$0,97 < \frac{1}{1 + 2\left(\frac{S_e}{S_l}\right)^2}$$

$$S_l > 8 \times S_e$$

Si $e = l$, la condition devient :

$$h > 2e \tag{2.21}$$

Nos échantillons ont été mis en forme à l'aide d'une presse hydraulique. Les analyses ont été effectuées avec une distance de l'entrefer $h = 1$ cm, il a donc fallu respecter $e < 0,5$ cm pour faire des AMD.

2.2.5 Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau

Les isothermes de sorption d'eau ont été obtenues en utilisant l'Analyseur de Sorption Gravimétrique (GSA) *DVS Advantage 1 de Surface Measurement Systems (Alperton, GB).* Cet appareil utilise une balance ultra sensible, capable de mesurer un changement de masse avec une précision de $0,1$ µg.

Les échantillons sont équilibrés à une température constante et à différentes humidités relatives. Le changement d'humidité relative est induit en utilisant un mélange d'azote sec et à humidité saturée aux alentours de l'échantillon. La masse de l'échantillon utilisé est d'environ 10 mg et les humidités relatives programmées entre 0% et 95% sont divisées en sept étapes par incréments de 15%. La température est fixée à 25 °C et l'échantillon est considéré à l'équilibre lorsque sa variation en masse est inférieure à $5 \cdot 10^{-3}$%/min. Pour obtenir la masse de matière sèche, au début de chaque mesure, l'échantillon est séché pendant 300 min sous un flux d'azote sec (0% RH) à 103 °C.

Différentes équations telles que le modèle de *Langmuir (1918)[149]*, le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)[150] ou encore le modèle de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB)[151, 152, 153] ont été proposées dans le but de modéliser les isothermes de sorption. Le modèle de GAB est considéré comme le modèle qui reproduit au mieux les mesures expérimentales[154]. La relation du modèle de GAB s'écrit :

$$X = \frac{X_{12} \times H_R \times C \times K}{(1 - H_R \times K)\,(1 + H_R \times C \times K - H_R \times K)} \tag{2.22}$$

H_r est l'humidité relative et X la teneur en eau correspondante. Les constantes C, D et X_{12} sont des constantes à déterminer en utilisant les isothermes de sorption obtenues avec le GSA. X_{12} correspond à la capacité mono-couche (saturation) qui s'exprime en (mol/g). C et D sont sans unité.

2.2.6 Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Le MEB est un microscope électronique qui permet de produire des images d'échantillons en scannant leur surface avec un flux d'électrons. Afin de pouvoir utiliser notre matière au MEB celle-ci doit être conductrice. Pour cela, sous vide ($\approx 0,1$ mbar), une fine couche, quelques dizaines de nanomètres, de métal est déposée. Les électrons interagissent avec cette couche d'argent et produisent des signaux contenant les informations sur la surface des échantillons. Les images hautes résolutions ont été obtenues par le MEB LEO 435 VP de *Carl Zeiss SMT GmbH (Oberkochen, Germany).*

Sachant que le support du MEB où sont posés les échantillons ne peut pas s'incliner et que le microscope se trouve au dessus, seules les faces supérieures seront visibles. Pour pouvoir observer une tranche de l'échantillon nous avons dû tailler une de ses faces en biseau (Figure 2.7).

Les matières que nous utilisons ont tendance à avoir une humidité relativement importante. Or sous l'effet du vide produit par le MEB, l'eau est sublimée avec une étape préalable de

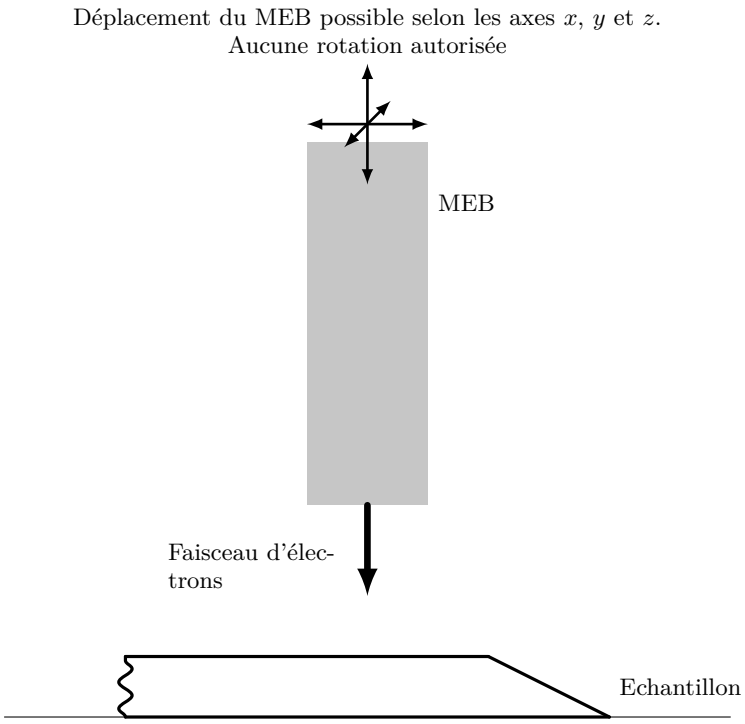


FIGURE 2.7 – Schéma décrivant le MEB

congélation durant la diminution de pression et ainsi la structure de notre échantillon risque de s'effondrer. Pour nous affranchir de cet inconvénient les échantillons sont séchés pendant au moins 24 h à 103 °C.

Enfin, lorsque l'échantillon est métallisé il est placé dans le MEB et ce dernier doit faire un vide de $5 \cdot 10^{-5}$ mbar pour être opérationnel. La différence de potentiel, correspondant à l'accélération des électrons qui a été utilisée pour les observations au MEB est de $10 - 15$ kV.

2.2.7 Analyses des tailles des particules

Les mesures des distributions des tailles des particules en voie sèche ont été réalisées sur les poudres de cellulose. Pour cela, une pression de dispersion de 2 bar avec un granulomètre laser *Mastersizer 2000* équipé d'une unité de dispersion par voie sèche Sarocco de *Malvern Instrument Ldt (Malvern, UK)* ont été utilisés.

Le granulomètre laser mesure l'intensité diffusée (I) de la lumière en fonction de l'angle (θ) d'un faisceau traversant un échantillon de particules dispersées. A l'aide de la théorie de *Mie* et de la position angulaire des extremas, la taille (diamètre) des particules est déterminée.

Dans cette étude les distributions sont calculées en fonction du volume totale et non du nombre. Cela a pour conséquence qu'un petit nombre de grandes fibres auront un poids plus important que beaucoup de petites fibres. Généralement pour une distribution volumique, la taille moyenne prise en considération, car elle est la plus représentative, est le diamètre volumique moyen :

$$\mathrm{D(4,3)} = \frac{\sum_{j=1}^{n} (V_j \times d_j)}{\sum_{j=1}^{n} V_j} \tag{2.23}$$

avec V_j le volume des particules j de diamètre d_j. D(4,3) peut donc être écrit :

$$\mathrm{D}(4,3) = \frac{\sum_{j=1}^{n}\left(\frac{4}{3}\pi n_j \times d_j^{3+1}\right)}{\sum_{j=1}^{n}\left(\frac{4}{3}\pi n_j \times d_j^{3}\right)} = \frac{\sum_{j=1}^{n}\left(n_j \times d_j^{4}\right)}{\sum_{j=1}^{n}\left(n_j \times d_j^{3}\right)} \tag{2.24}$$

2.3 Conditionnement et mise en forme

2.3.1 Conditionnement

Le conditionnement des poudres à différentes humidités a été effectué à l'aide de desiccateurs et de différentes solutions salines saturées répartis dans une chambre à 25 °C (Tableau 2.1).

Tableau 2.1 – Différents sels utilisés pour obtenir les différentes humidités relatives.

	Humidité : 11%	Humidité : 33%	Humidité : 43%
Sel	Chlorure de Lithium LiCl	Chlorure de magnésium $MgCl_2$	Carbonate de Potassium K_2CO_3

Pour les humidités relatives 60 et 75%, nous avons utilisé des chambres environnementales *Climacell (Fisher Scientific, Bioblock Scientific, Illkirch, France)* réglées respectivement à 25 °C. Pour générer les différentes teneurs en eau adsorbées à l'état d'équilibre, les échantillons ont été laissés en conditionnement au minimum durant deux semaines.

La quantité d'eau présente dans la matière a été mesurée en comparant la masse de la base sèche d'un échantillon qui a été obtenue en séchant pendant 24 h à 103 °C dans un four (*Memmert Gmbh, Schwabach, Allemagne, modèle 600*). Ce même four a permis de préparer les échantillons à 0% d'humidité.

2.3.2 Dilatomètre

La technologie utilisée pour les études PVT est le dilatomètre *PVT 100* provenant de *Haake Thermo Electron Corporation (Karlsruhe, Allemagne)*. Le dispositif et la méthodologie sont décrits en détails dans la Section 2.5 (page 76).

2.3.3 Presse hydraulique

Afin de mettre en forme nos matières nous avons utilisé une presse hydraulique contrôlée par ordinateur (*Pinette Emideceau, Chalon sur Saône, France*) (Figure 2.21 page 80). Le matériel est décrit en détail dans le Section 2.6 (page 80).

2.4 Caractérisations et transformations

2.4.1 Cellulose

Indice de Cristallinité (IC)

Les indices de cristallinité ont été calculés grâce aux diagrammes obtenus en diffraction de rayons X (Figure 2.8) et à la méthode de *Segal[155]*. Cette méthode permet de déterminer l'IC

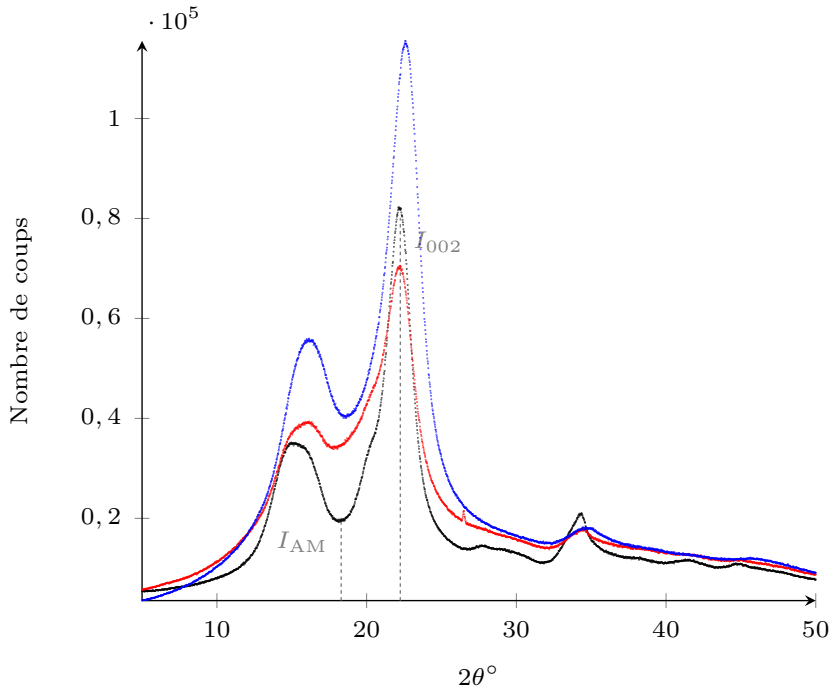


FIGURE 2.8 – Diagrammes de diffraction aux rayons X des trois sortes de cellulose. • Avicel - • α-cellulose - • Vitacel

de la cellulose (χ_{CR}) en utilisant l'équation suivante :

$$\chi_{CR} = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \tag{2.25}$$

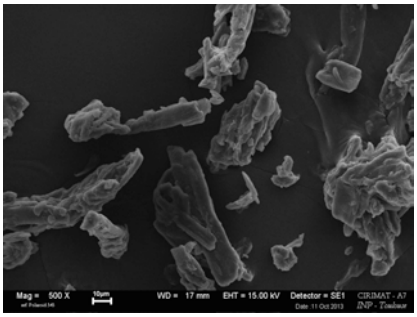
L'équation 2.25 fait intervenir la hauteur du pic I_{002} et la hauteur de la base entre les pics I_{002} et I_{110} que l'on note I_{AM}. I_{002} représente à la fois la phase amorphe et cristalline de la matière, quant à I_{AM} il correspond uniquement à la partie amorphe. Les IC des trois types de cellulose sont répertoriés dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 – Taille des particules et Indice de Cristallinité (IC) des trois types de cellulose utilisées[2].

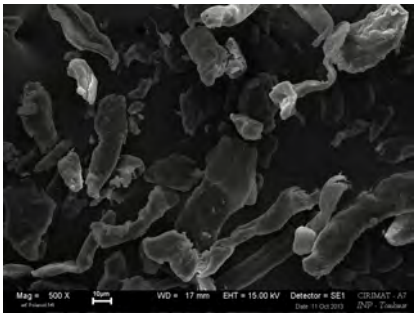
	ICs poudre de cellulose	Taille des particules (µm)				
		D (0,10)	D (0,50)	D (0,90)	D (1,0)	D (4,3)
Vitacel L6700/30	48% (4,2)	10,9	27,0	59,5	112,7	31,5
α-cellulose	62% (4,2)	17,8	62,6	241,6	693,1	99,8
Avicel PH101	75% (1,1)	23,8	63,6	126,9	211,8	70,3

Analyses au Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Les images obtenues au MEB permettent de mettre en évidence les différences de morphologies entre les trois types de celluloses (Figure 2.9). L'α-cellulose est sous forme de longues fibres tandis que la Vitacel, dûe au traitement mécanique, contient des fibres de longueurs plus petites. Enfin, la poudre d'Avicel obtenue par hydrolyse est composée de particules plus petites que Vitacel.



(a) Poudre d'Avicel



(b) Poudre de Vitacel



(c) Poudre d'α-cellulose

FIGURE 2.9 – Images MEB des trois types de celluloses - grossissement $\times 500$

Tailles des particules

La distribution des tailles des particules mesurées par granulométrie laser est consignée dans le Tableau 2.2 (page 65). Nous pouvons remarquer que la distribution des tailles des particules d'α-cellulose est plus dispersée que pour les autres variétés. En effet, 10% (D(0,10)) du volume total analysé ont des tailles plus petites que $17,8$ µm alors que les fibres de grandes tailles mesurent plus de $693,1$ µm. Cet effet est illustré sur la Figure 2.10 où nous pouvons remarquer que la distribution des tailles des particules de l'α-cellulose est plus large.

Lorsque l'on se réfère aux images prises au MEB (Figure 2.9(c)) nous mesurons pour l'α-cellulose : 87 ± 40 µm.

En ce qui concerne l'Avicel et la Vitacel, nous mesurons respectivement des tailles de 40 ± 8 µm et 33 ± 6 µm. Pour l'Avicel, la valeur mesurée des images prises au MEB est plus basse que celle déterminée par diffraction laser. Cela est surement dû au fait que la distribution soit ramenée au volume totale ce qui décale la distribution vers les fibres de tailles supérieures. De plus, les théories de *Mie* et de *Fraunhofer* utilisées dans le cadre de la granulométrie laser considèrent les particules sphériques. Ainsi, en fonction de l'orientation des fibres (non sphériques) devant le laser, pour la même particule, l'appareil peut mesurer des tailles plus ou moins importantes. Enfin, le granulométre est incapable de différencier une grosse particule d'un gros agglomérat de fibres.

Il faut également prendre en considération que les trois images MEB ne représentent qu'une toute petite partie de la population choisie et permettent ainsi de donner seulement un ordre d'idée de la taille des particules.

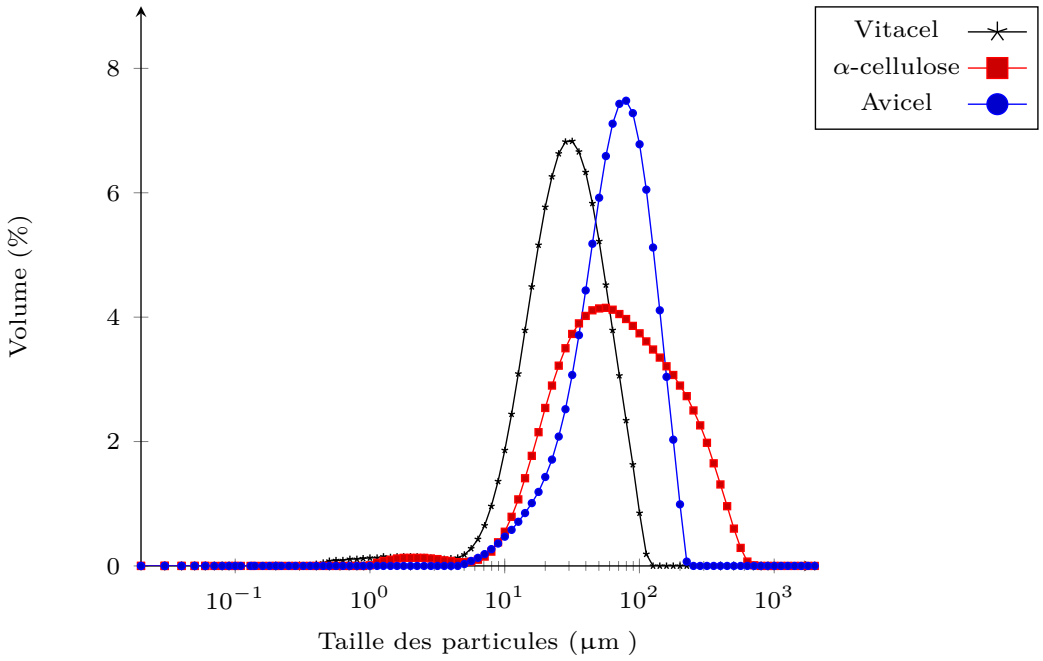


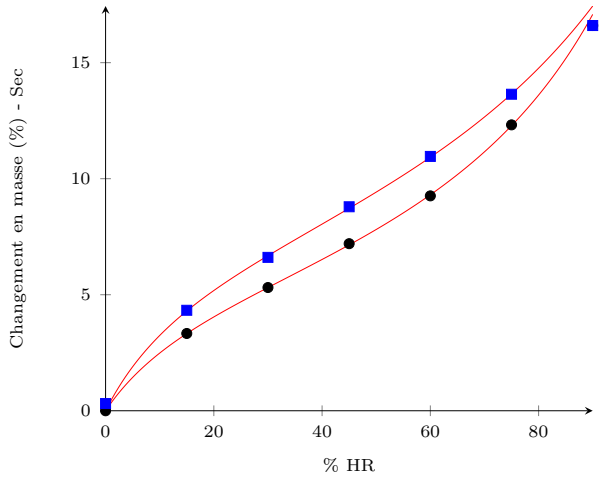
FIGURE 2.10 – Distribution des tailles des particules des trois types de cellulose mesurées par diffraction laser.

Conditionnement

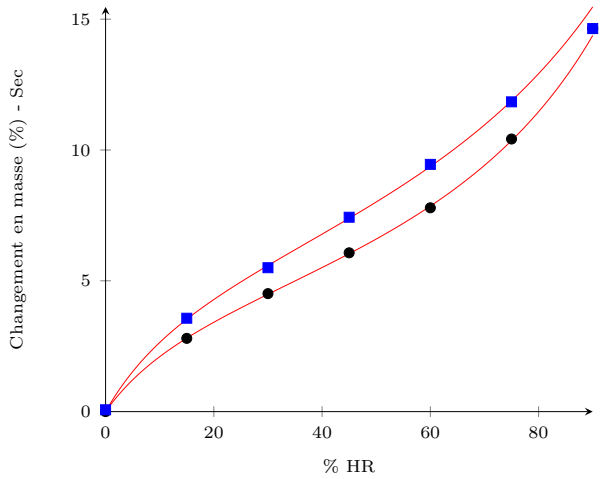
Afin de pouvoir étudier l'effet de l'humidité sur les différents traitements thermo-mécaniques, nous avons conditionné nos matières à différentes HRs (0% - 47% - 60% -75%). Afin de connaître la teneur en eau dans nos matières nous avons tracé l'isotherme d'adsorption d'eau de l'α-cellulose (Figure 2.11(b)). Dans le Tableau 2.3 sont résumées les correspondances humidité relative et teneur en eau.

Tableau 2.3 – Correspondances teneur en eau versus HR et paramètres du modèle de GAB des trois variétés de celluloses.

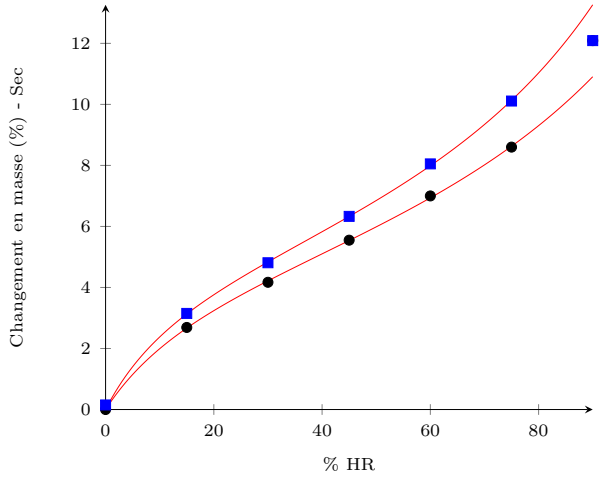
	Teneurs en eau (%)					
	47%HR		60%HR		75%HR	
	Sorption	Desorption	Sorption	Desorption	Sorption	Desorption
Vitacel	7,2	8,8	9,3	11,0	12,3	13,6
α-cellulose	6,0	7,4	7,7	9,5	10,4	11,8
Avicel	5,7	6,6	7,0	8,5	8,6	10,11
	Paramètres du modèle de GAB					
	Capacité mono-couche X_{12} (mol/g)		C		K	
Vitacel	0,0033	0,0043	7,82	9,15	0,75	0.65
α-cellulose	0,0028	0,0037	7,81	8,30	0,75	0,67
Avicel	0,003	0,003	8,45	9,39	0,63	0,68



(a) Vitacel

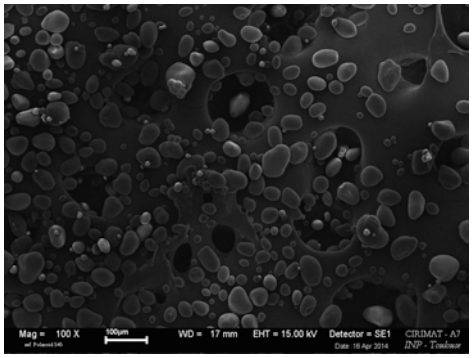


(b) α-cellulose

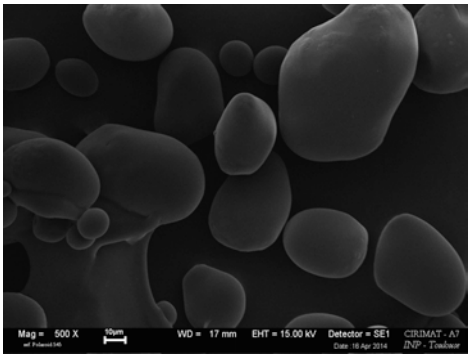


(c) Avicel

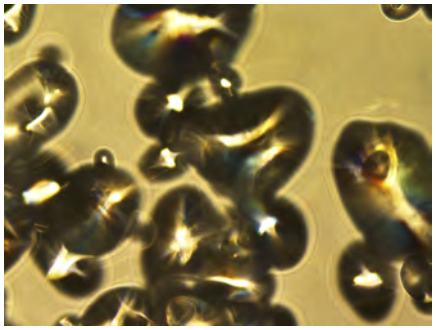
FIGURE 2.11 – Analyse par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau des différentes variétés de cellulose à 25 °C. La modélisation (-) est obtenue à l'aide de l'Equation 2.22 (page 62). (●) Sorption - (■) Désorption



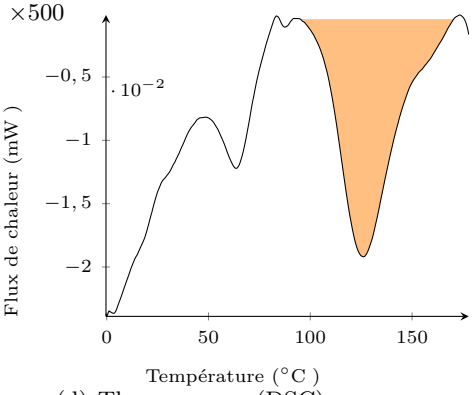
(a) Image MEB de l'amidon natif ×100



(b) Image MEB de l'amidon natif ×500



(c) Image de l'amidon natif au microscope à lumière polarisée



(d) Thermogramme (DSC), en orange est mis en évidence l'évènement de fusion de l'amidon de pomme de terre à 15,9% d'humidité.

FIGURE 2.12 – Amidon natif

2.4.2 Amidon de pomme de terre

Analyses aux microscopes

Les propriétés intrinsèques de l'amidon provenant de tubercules de pommes de terre sont répertoriées dans le Tableau 1.2 (Chapitre 1.1.2 page 15). Des images prises au MEB de la poudre d'amidon natif de pommes de terre (Figure 2.12(a) et 2.12(b)) nous permettent de confirmer la forme et les tailles des granules comprises entre 5 et 100 µm. Le fournisseur annonce une température de gélatinisation relativement basse de 65 °C.

La poudre a également été analysée au microscope à lumière polarisée afin de vérifier la présence d'organisation interne des granules représentées par la croix de Malte (Figure 2.12(c)).

Indice de Cristallinité (IC)

L'IC a été calculé à partir du diagramme obtenu en DRX (Figure 2.13) en partant de l'hypothèse que chaque pic de diffraction est décrit par une gaussienne[156]. L'IC (χ_{CR}) est calculé en utilisant l'aire totale (S_T) et l'aire des pics de diffraction S_c :

$$\chi_{CR} = \frac{S_c}{S_T} = 23.7\% \tag{2.26}$$

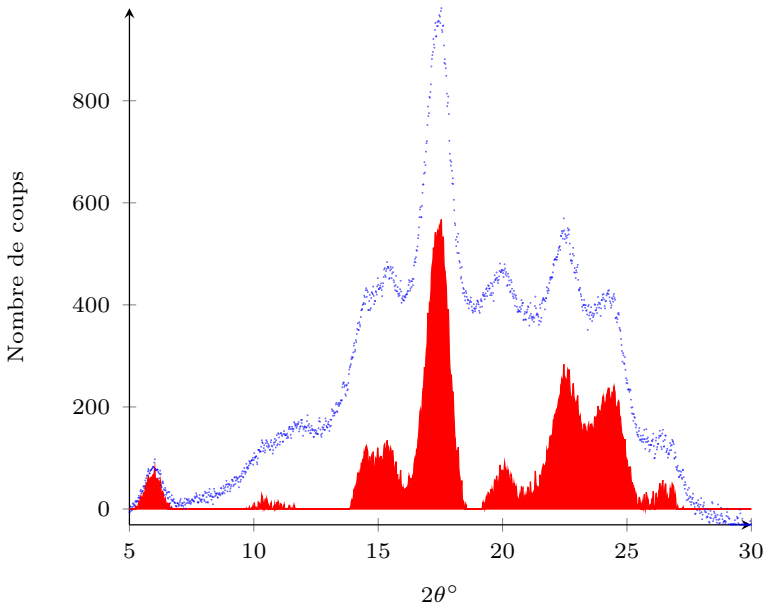


FIGURE 2.13 – Diagrammes de diffraction aux rayons X de l'amidon natif. L'aire en rouge correspond à l'aire des pics de diffraction (S_c dans Equation 2.26).

Conditionnement

Nous avons conditionné l'amidon natif à six humidités relatives différentes (0% - 11% - 47% - 33% - 60% -75%). Pour connaître la teneur en eau des poudres utilisées dans la suite de notre étude, nous avons tracé l'isotherme d'adsorption d'eau de l'amidon natif (Figure 2.14). Dans le Tableau 2.4 sont résumées les correspondances HR et teneur en eau de l'amidon natif.

Tableau 2.4 – Correspondances teneur en eau versus HR et paramètres du modèle de GAB pour l'amidon natif.

	11% HR		33% HR		47% HR		60%HR		75% HR	
	Sorption	Desorption	S	D	S	D	S	D	S	D
Teneurs en eau (%)	4,5	7	10,1	13,8	13	17,1	15,9	20,0	19,8	23,5
	Paramètres du modèle de GAB									
	Sorption					Desorption				
X_{12} (mol/g)	0,0063					0,0089				
C	8,61					12,07				
K	0.65					0,53				

2.4.3 Transformation thermique de l'amidon de pomme de terre

La fécule de pomme de terre est un produit intermédiaire qui présente à chaud le comportement amylopectine, empois translucide, et à froid le comportement amylose, empois opaque à coupe franche.

Processus de gélatinisation

Dans le cadre de notre étude, l'intérêt principal de gélatiniser l'amidon de pomme de terre est d'obtenir une matière complètement amorphe. Comme présenté dans le paragraphe précédent,

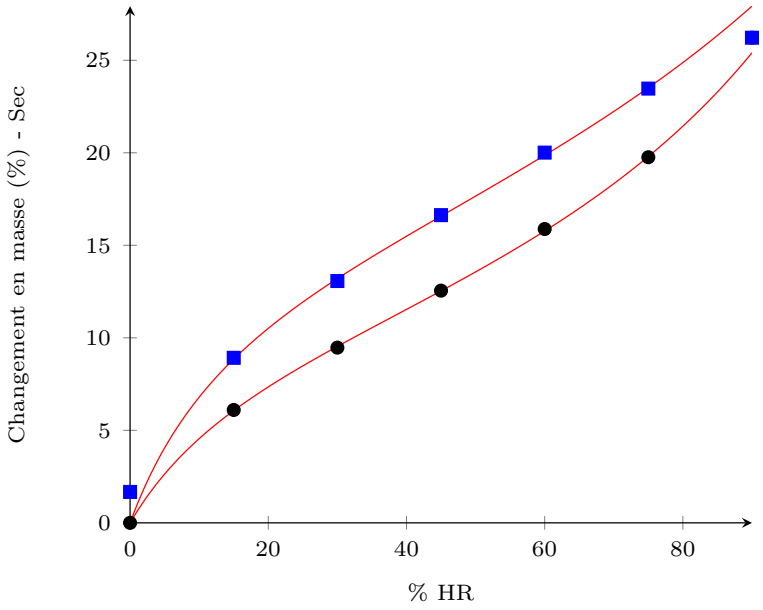


FIGURE 2.14 – Analyse par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau de l'amidon natif à 25 °C. La modélisation (-) est obtenue à l'aide de l'Equation 2.22 (page 62). (•) Sorption - (■) Désorption

la température communiquée de gélatinisation des fécules de pomme de terre est de 65 °C. Dans un article, *Liu et al. (2002)[157]* mettent en évidence à l'aide de diagrammes de diffraction aux rayons X, la disparition totale des traces de cristallinité à une température de 76 °C.

Les deux principales difficultés du processus de gélatinisation sont :

(a) lors de l'ajout de l'amidon natif dans l'eau, obtenir une solution homogène ;

(b) une fois le gel obtenu, éviter la rétrogradation du système.

Pour être dans un système fortement hydraté et ainsi obtenir une gélatinisation complète nous avons choisi un ratio $\frac{M_{H_2O}}{M_{amidon}} = 10$, soit 5 kg d'eau et 500 g d'amidon natif. Toujours pour assurer une gélatinisation totale nous avons opté pour une température de 90 °C.

Le système de gélatinisation est représenté sur la Figure 2.15.

Afin de palier au problème potentiel (a), avant d'introduire l'amidon dans la totalité de l'eau, nous l'avons dispersé dans 500 g d'eau. Simultanément, les 4, 5 kg d'eau restant sont portés à 80 °C dans un réacteur à double enveloppe de 5 L. Lorsque la température d'équilibre du réacteur est atteinte, la solution d'amidon dissoute est incorporée dans le réacteur.

Le système est immédiatement mis sous agitation, 942 rad/min (150 r/min), à une température de 90 °C pendant 1 h.

Une fois que le temps est écoulé, on verse le gel obtenu sur des plateaux. Visuellement on retrouve, à chaud, le comportement amylopectine, soit un gel translucide (Figure 2.15). Pour éviter la rétrogradation du gel (b), il existe une méthode qui est utilisée lors du casting d'amidon[65]. Il s'agit de sécher le gel sur des plaques en téflon portées à 90 °C. Il nous a semblé intéressant d'utiliser une méthode qui nous permettait de traiter un volume important. Par conséquent, nous avons opté pour la lyophilisation du gel qui permet de retirer toute l'eau contenue dans la matière. Pour ce faire, le gel est amené à une température de −40 °C dans le lyophilisateur *PILOT 27 de CRYO River (France)*, puis un vide de 0, 327 mbar est effectué et enfin, le gel est chauffé jusqu'à une température finale de 20 °C.

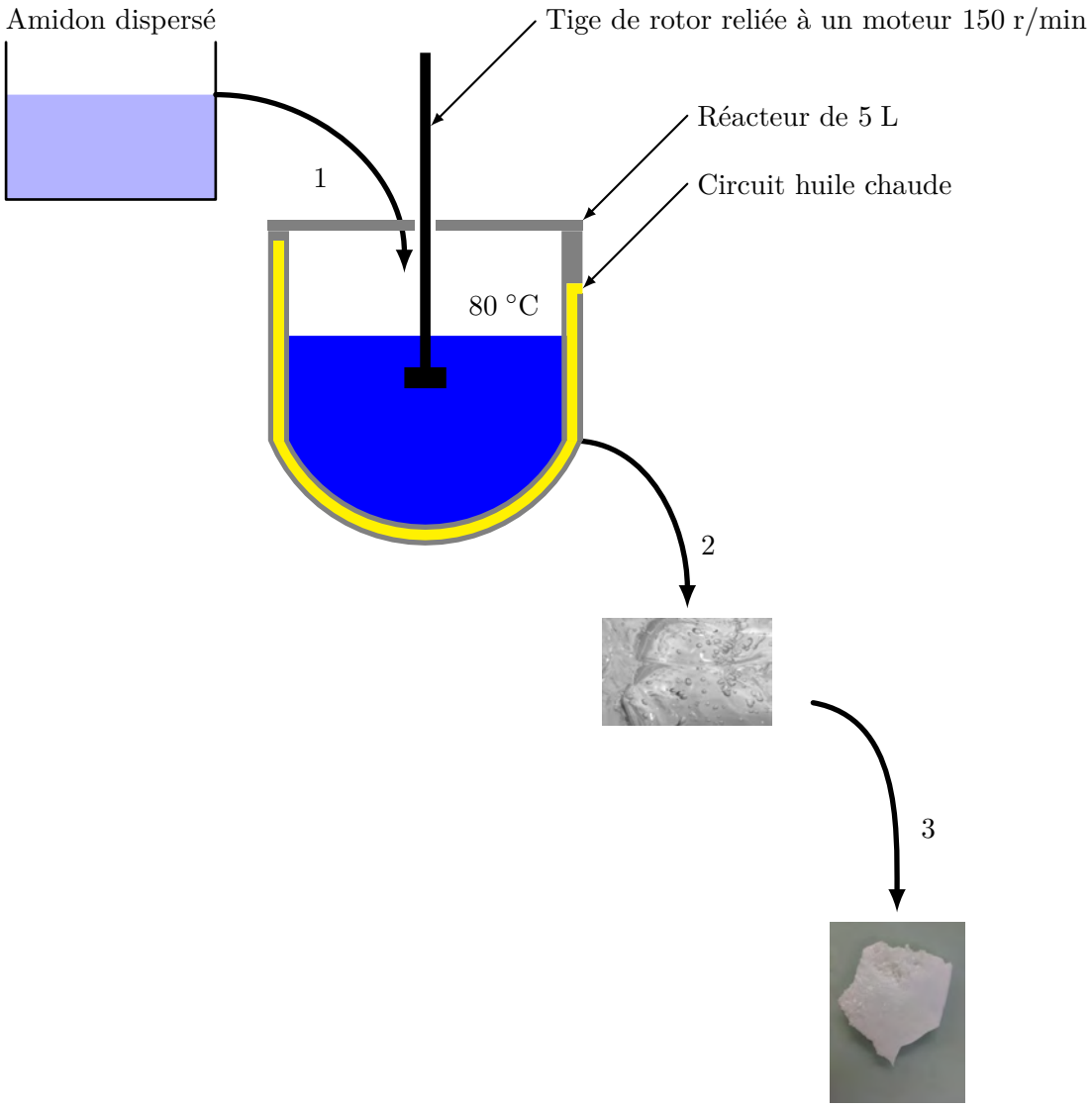


FIGURE 2.15 – Schéma du processus de gélatinisation de l'amidon de pomme de terre.

Vérification de la déstructuration

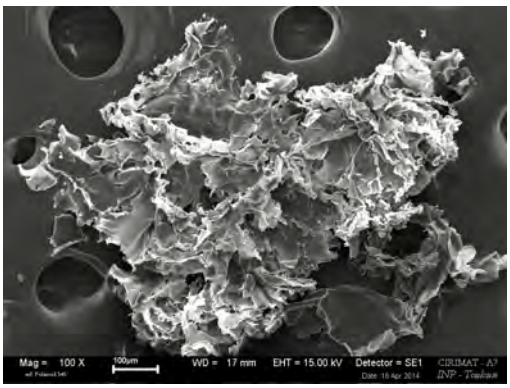
La matière obtenue est un compact blanc très peu dense (Figure 2.15) que l'on broie pour obtenir une poudre. Afin de vérifier l'état amorphe de la poudre, celle-ci a été analysée au MEB, aux rayons X, au microscope à lumière polarisée et à la DSC. Sur la Figure 2.16 sont représentées les différentes analyses. On peut observer que l'amidon gélanitisé n'a gardé aucune trace de la morphologie, de l'organisation ou de la cristallinité de l'amidon natif.

Conditionnement

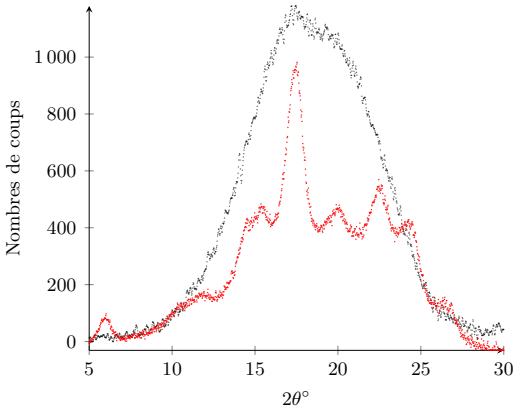
L'amidon amorphe a été conditionné dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'amidon natif. En fonction du taux d'humidité présent, les courbes de sorption et de désorption de l'amidon amorphe ont pu être tracées pour le composé amorphe (Figure 2.17). Dans le Tableau 2.5 sont résumées les correspondances HR et teneur en eau.

Tableau 2.5 – Correspondances teneur en eau versus HR et paramètres du modèle de GAB pour l'amidon amorphe

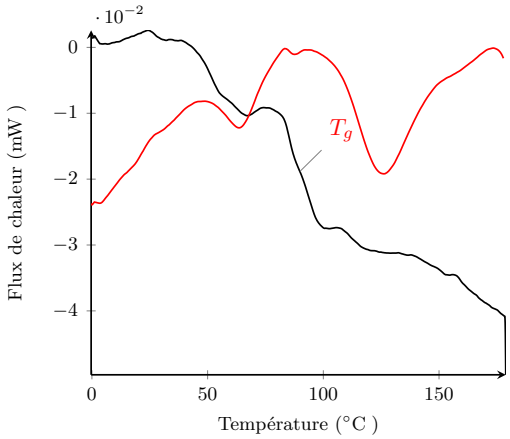
	11%HR		33%HR		47%HR		60%HR		75% HR	
	Sorption	Desorption	S	D	S	D	S	D	S	D
Teneurs en eau (%)	4,2	5	9,6	11,4	12,3	14,8	14,2	17,0	18,2	20,3
	Paramètres du modèle de GAB									
	Sorption						Desorption			
X_{12} (mol/g)	0,0054						0,0075			
C	8,81						9,26			
K	0,68						0,57			



(a) Image MEB - ×100



(b) Diagrammes rayons-X (amidon amorphe en noir), par comparaison en rouge le diagramme de l'amidon natif de pomme de terre.



(c) Thermograme (DSC), (amidon amorphe en noir) la T_g est mise en évidence et l'évènement de fusion est absent. Par comparaison en rouge l'analyse DSC de l'amidon natif de pomme de terre.

FIGURE 2.16 – Vérification de l'état amorphe de l'amidon gélatinisé

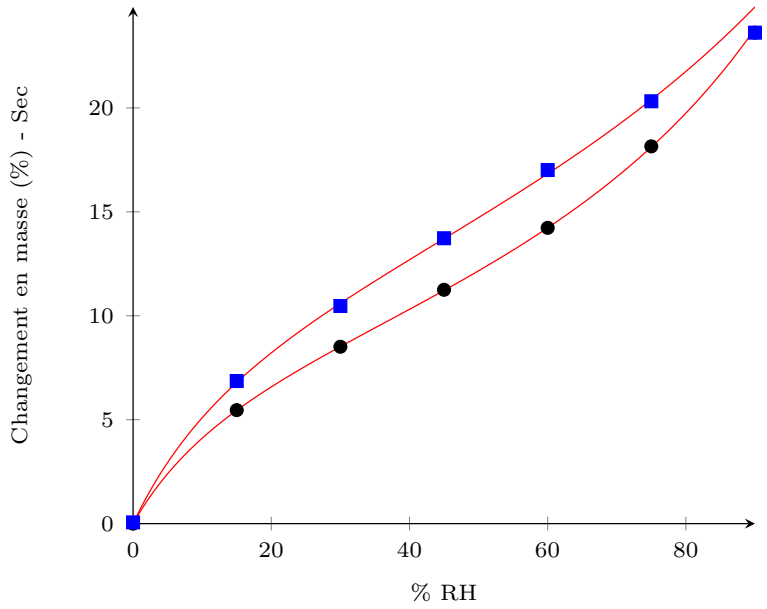


FIGURE 2.17 – Analyse par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau de l'amidon amorphe à 25 °C. La modélisation (-) est obtenue à l'aide de l'Equation 2.22 (page 62). (•) Sorption - (■) Désorption

Dans le Tableau 2.6 sont résumées les différentes caractéristiques des différentes matières utilisées présentées dans ce chapitre. Elles sont classées dans l'ordre des ICs décroissants.

Tableau 2.6 – Résumé des différentes caractéristiques des matières utilisées

		Avicel		**α-cellulose**		**Vitacel**		**Amidon natif**		**Amidon amorphe**	
ICs		75%		62%		48%		23%		0%	
Tailles des particules (µm)		70,3		99,8		31,5		[5-100]		NC	
		Sorption	Désorption	S	D	S	D	S	D	S	D
Teneurs en eau	11%HR	NC	NC	NC	NC	NC	NC	4,5%	7%	4,2%	5%
	33%HR	NC	NC	NC	NC	NC	NC	10,1%	13,8%	9,6%	11,4%
	47%HR	5,7%	6,6%	6,0%	7,4%	7,2%	8,8%	13%	17,1%	12,3%	14,8%
	60%HR	7,0%	8,5%	7,7%	9,5%	9,3%	11%	15,9%	20%	14,2%	17,0%
	75%HR	8,6%	10,1%	10,4%	11,8%	12,3%	13,6%	19,8%	23,5%	18,2%	20,3%
Paramètres GAB	X_{12}	0,003	0,003	0,0028	0,0037	0,0033	0,0043	0,0063	0,0089	0,0054	0,0075
	C	8,45	9,39	7,81	8,30	7,82	9,15	8,61	12,07	8,81	9,26
	K	0,63	0,68	0,75	0,67	0,75	0,65	0,65	0,53	0,68	0,57

2.5 Dilatomètre

Le système utilisé est représenté Figure 2.18. La matière est introduite dans une chambre de diamètre $d = 7,77$ mm. Afin d'éviter les fuites elle est confinée entre deux joints en polytetrafluoroethylene (PTFE). Ces joints ont été conçus pour supporter de très hautes pressions et des températures très importantes en ayant de très faibles taux de frottements.

A l'aide d'un piston mobile, une pression hydraulique est appliquée sur la partie supérieure de l'échantillon. Un piston identique, pouvant être retiré pour extraire la matière et un système de ressort, répartissant la pression, sont localisés dans la partie inférieure de la chambre.

Un collier chauffant placé autour de ladite chambre permet de réguler la température du système. Un circuit d'air refroidi permet d'assurer le refroidissement. Ce système a ses limites puisqu'il peut très difficilement atteindre une température plus faible que la température ambiante.

2.5.1 Pré-compression

Le dilatomètre à disposition impose l'application pendant 1 min d'une pré-compression (P_0) avant le début des mesures. L'effet de cette pré-compression sur des analyses isobares a été étudié pour obtenir la meilleure reproductibilité et la meilleure cohérence industrielle. La Figure 2.19 représente la variation des diagrammes PVT en fonction de la pré-compression appliquée pour un échantillon d'α-cellulose avant une pression de 200 MPa.

On remarque qu'utiliser une pré-compression inférieure à la pression de l'isobare amène une variation très importante dans les premiers volumes spécifiques mesurés. Lorsque la pré-

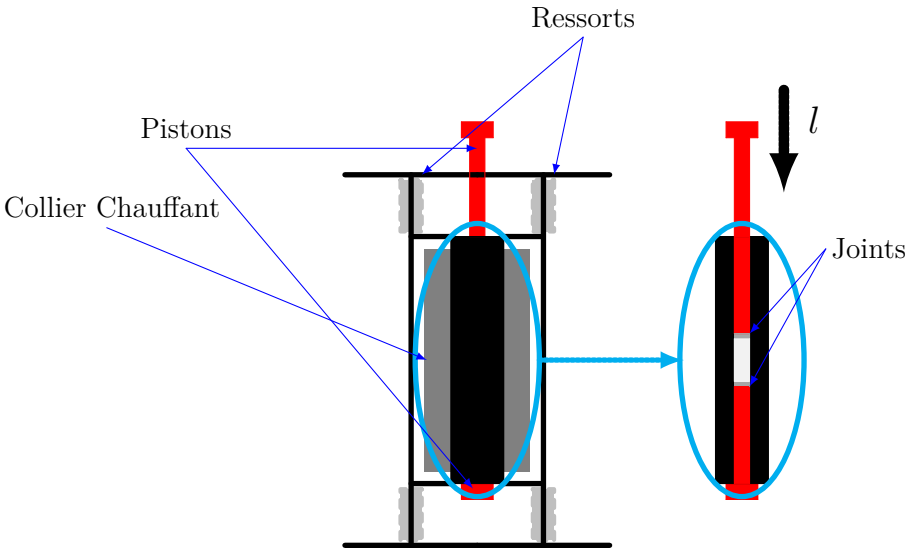


FIGURE 2.18 – Schéma du dilatomètre

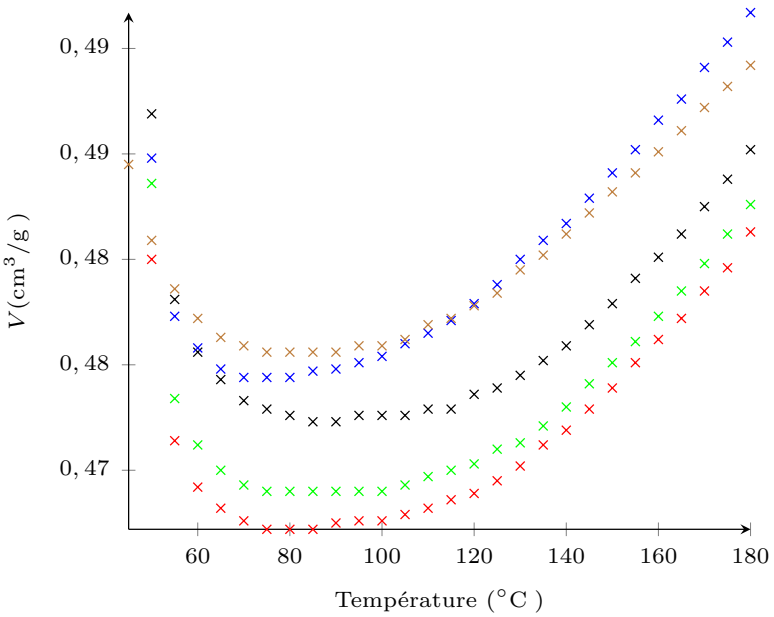


FIGURE 2.19 – Diagrammes isobares ($P = 200$ MPa) PVT d'α-cellulose pour différentes pré-compressions (P_0). $P_0 = 20$ MPa - $P_0 = 40$ MPa - $P_0 = 60$ MPa - $P_0 = 80$ MPa -$P_0 = 200$ MPa.

compression est supérieure à la pression de l'isobare, les mesures débutent par une expansion du volume de l'échantillon.

Cette densification à faible pré-compression n'est pas un effet thermique sous pression et n'est donc d'aucune utilité pour les analyses souhaitées. Afin de prendre en compte uniquement le comportement du volume spécifique en fonction de la température sous contrainte mécanique, nous avons considéré pour la suite de l'étude :

$$P = P_0 \tag{2.27}$$

Néanmoins, ce choix impacte l'étude de nos diagrammes. En effet, utiliser une pré-compression différente pour des isobares de pression différente, revient à dire que l'état initial (état qui précède la première mesure) est différent pour chaque isobare. Il faudra donc en tenir compte lorsque plusieurs diagrammes PVT seront comparés.

En d'autres termes, la grandeur sur laquelle nous allons nous attarder n'est pas le volume spécifique en lui même mais bien sa variation au cours des mesures. Afin de palier à la trop grande divergence des valeurs des volumes spécifiques nous avons étudié les diagrammes PVT normalisés pour lesquels le volume mesurée a été rapporté au volume initial.

2.5.2 Températures

Les résultats présentés dans le Chapitre 1.3 (page 32) étudient le refroidissement des polymères fondus. Cette stratégie permet, par exemple, de comprendre les effets du refroidissement de la matière fondue utilisée pour la mise en forme par injection. Contrairement aux protocoles standards traitant des polymères synthétiques, les mesures dilatométriques ont été effectuées en augmentant la température. Ce choix a été motivé dans un premier temps afin de garder une cohérence entre les différents groupes de travail du projet. Il a également permis d'éviter la dégradation de la cellulose.

Dans la mesure du possible, plusieurs intervalles de températures ont été testés (Figure 2.20). Nous pouvons remarquer que pour les deux diagrammes présentés, monter jusqu'à une température de 250 °C, sous pression, n'est pas utile puisque l'on atteint visiblement la dégradation de la matière. En ce qui concerne la température minimale, il semblerait intéressant de descendre le plus bas possible. Compte tenu de notre système de refroidissement, les températures minimales seront de 25 ou de 30 °C en fonction de la température ambiante.

Au cours des mesures la vitesse de chauffage est fixée à 5 °C/min et les données sont acquises tous les 2 °C.

2.5.3 Mode opératoire

Pour chaque première utilisation après mise en marche du matériel, il faut initialiser les capteurs de déplacement du piston. Avant de lancer une expérience, il faut également initialiser le système avec les joints en PTFE et la pression utilisée afin qu'il puisse prendre en compte l'épaisseur des joints. Le dilatomètre utilisé nous impose d'effectuer cet initialisation à 50 °C.

Afin de garder au sein de la matière la teneur en eau souhaitée, l'échantillon de poudre est préparé avant son conditionnement et re-pesé dans un flacon hermétique avant la mesure. Il ne sera au contact de l'air ambiant qu'au moment de son positionnement dans la chambre de l'outil PVT.

Le dilatomètre se stabilise à la température initiale et reste à cette température d'équilibre pendant une minute. Puis, comme mentionné précédemment, le matériel PVT commence par appliquer pendant une minute une pré-compression. Enfin, il vérifie que la pression exercée sur l'échantillon correspond à celle indiquée par l'utilisateur et commence les analyses.

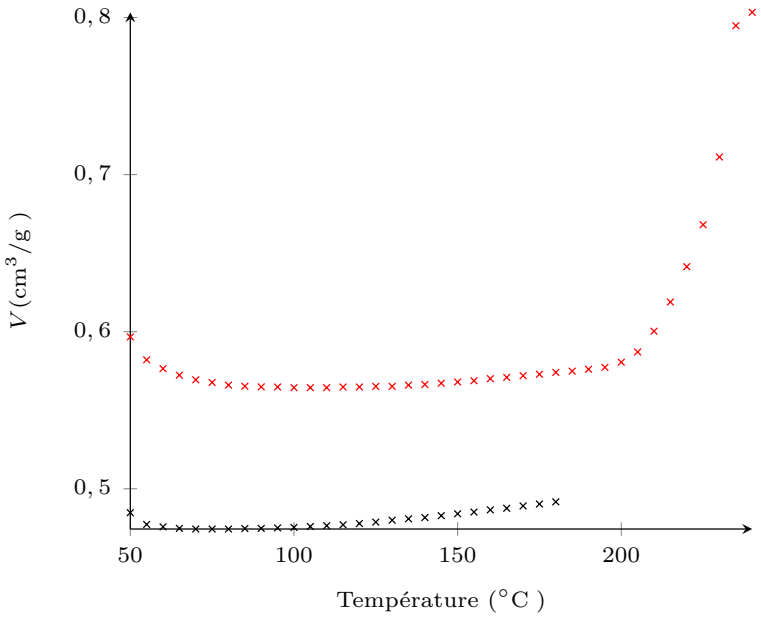


FIGURE 2.20 – Diagrammes PVT d'α-cellulose stabilisée à 60% HR - 196, 1 MPa - (×) T_{max} = 180 °C - (×) $T_{max} = 250$ °C.

Avec ce matériel il est possible d'effectuer deux sortes d'analyses :

— étude isobare,

— étude isotherme.

2.5.4 Mesure PVT isobare

Dans le cas d'une mesure isobare, la variation du volume spécifique est mesurée à pression constante pour différentes températures. En général, tous les phénomènes qui sont observés à l'aide d'analyses thermiques peuvent être mesurés comme une fonction de la pression[104]. Les isobares sont utilisés pour étudier la cristallisation des polymères sous haute pression[158] ou encore permettent de mesurer le déplacement de la température de fusion du polymère.

2.5.5 Mesure PVT isotherme

Dans ce genre de mesure, les points expérimentaux sont obtenus pour une température donnée en balayant plusieurs pressions. Lorsque toutes les mesures le long de l'isotherme ont été acquises la température est automatiquement changée et un nouveau cycle de pression débute.

Cette technique a été utilisée par les auteurs des articles présentés précédemment dans le chapitre bibliographie (Chapitre 1.3)[109, 112]. En réalité ils ont utilisé les isothermes mesurées par l'outil PVT afin de construire les courbes isobares afin de mesurer des transitions thermiques telles que la transition vitreuse.

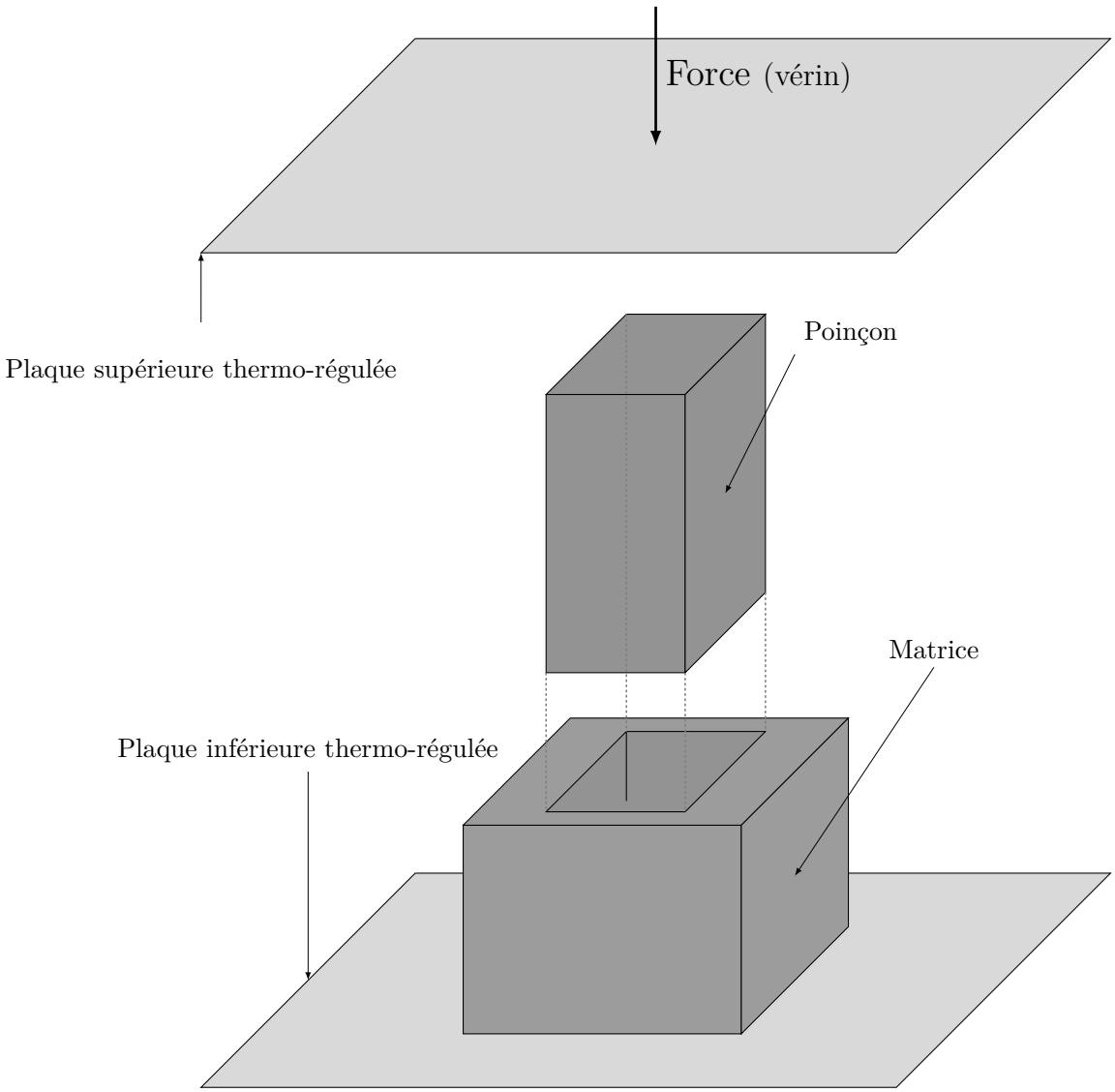


FIGURE 2.21 – Schéma de la presse hydraulique.

2.6 Presse hydraulique

La presse hydraulique utilisée est capable de générer, au maximum, un effort de 530 kN et de contrôler la température à laquelle la matière est pressée. La thermo-régulation du système est assurée par les deux plaques qui permettent aussi d'appliquer la force de compression (Figure 2.21).

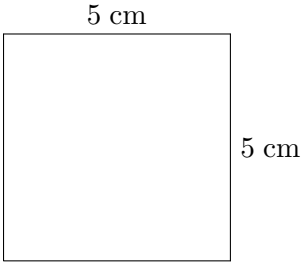
Les moules utilisés ont été fabriqués par *Cristin Electro Erosion (Grisolles, France)*. Ils sont constitués d'un acier très résistant. Les deux moules utilisés sont :

Moule AMD



Ce moule permet de mettre en forme les échantillons pour les analyses AMD. La matrice a été fabriquée en acier *55 NCDV7T* et le poinçon en acier *Z160CDV12* traité à *58 HRC*.

Moule de section carrée



Ce moule va permettre de faire des analyses aux rayons X. La matrice et le moule ont été fabriqués en acier *55 NCDV7T*.

L'épaisseur du compact dépend directement de la masse initialement introduite dans la matrice.

Comme indiqué précédemment, l'effort maximal exercé par la presse hydraulique est de $F = 530$ kN. Afin de connaître la pression qui va réellement être appliquée sur notre échantillon, il faut tenir compte de la surface du poinçon. Le vérin de la presse hydraulique a une superficie de $S_p = 176,6$ cm^2. Notons S la surface du poinçon et P la pression appliquée sur la matière, par définition on a :

$$P = \frac{F}{S} \tag{2.28}$$

P_p correspond à la pression indiquée à la presse hydraulique par l'utilisateur, on a donc :

$$P_p = \frac{F}{S_p} \tag{2.29}$$

F restant constant, on peut donc écrire :

$$P_p = \frac{P \times S}{S_p} \tag{2.30}$$

Contrairement à l'outil PVT qui permet de suivre le comportement de la matière durant la compression, la presse hydraulique met en forme la matière en la pressant à une température et à une pression définies par l'utilisateur. Un cycle classique de la presse hydraulique pour mettre en forme la matière est représenté Figure 2.22. Les rampes de pression schématisées sur cette figure sont les mêmes pour toutes nos manipulations, en fonction des pressions utilisées l'échelle de temps sera différente.

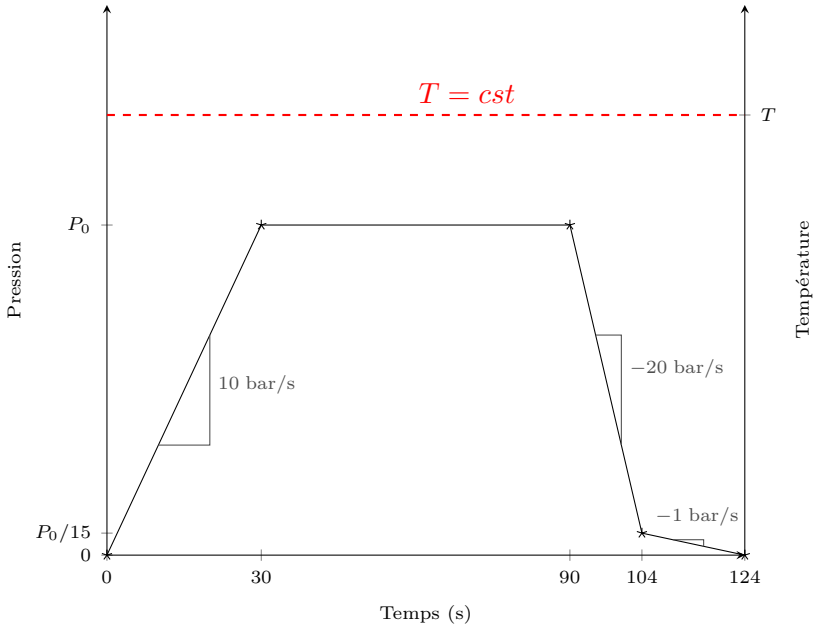


FIGURE 2.22 – Chronogramme d'un cycle classique de compression.

Chapitre 3

Mécanismes de cohésion induits par la compression isobare de la cellulose

3.1 Introduction

Dans ce premier chapitre sont présentées les études concernant la thermo-compression de la cellulose. Ces travaux sont les premières données qui ont été obtenues avec le dilatomètre pour établir les diagrammes PVT. Il s'agit donc d'étudier un polymère naturel organisé, dont la température de fusion, à pression atmosphérique, est au-dessus de sa température de dégradation (Chapitre 1.1.1 page 7). Le modèle de la cellulose va donc être appréhendé comme une matière en compression sous phase solide. Néanmoins, l'objectif de l'étude va également porter sur les possibilités que, sous pression, les températures caractéristiques des transitions thermiques de la cellulose (transition vitreuse, dégradation ou de fusion) soient modifiées. Ces recherches faites sur les trois types de cellulose ont fait l'objet de deux publications[1, 2]. Dans ce présent chapitre, les résultats mis en avant dans ces deux articles, seront présentés et seule la modélisation avec le modèle de *Tait* ne sera pas développée puisque les résultats obtenus ont montré que ce modèle ne convenait pas à la cellulose.

Les mesures réalisées sur la cellulose et qui font l'objet de ce premier chapitre nous ont permis d'affiner la stratégie utilisée par la suite pour caractériser les amidons (natif et amorphe). c'est la raison pour laquelle les conditions de pression et de conditionnement diffèrent quelque peu par rapport aux études faites pour les chapitres suivants.

Dans un premier temps les résultats des analyses des diagrammes PVT seront exposés. Dans un second temps, les études porteront sur l'analyse de la morphologie et des propriétés de matériaux compressés dans des conditions proches de celles des analyses PVT pour tenter de comprendre les mécanismes de cohésion engendrés lors de la mise en œuvre.

3.2 Diagrammes Pression -Volume -Température (PVT)

Cette section a pour objectif d'étudier le comportement de la cellulose sous contrainte thermique et mécanique. Ce polymère a été présenté comme ayant l'IC le plus important de l'étude (Chapitre 2.4.1 page 64). En outre, il a été mentionné dans le chapitre bibliographique (page 7) qu'à pression atmosphérique le point de fusion de la cellulose se trouvait plus haut que le point de sa dégradation. Par ailleurs, avec des ICs supérieurs à 50%, la transition vitreuse de la phase amorphe de la cellulose est particulièrement difficile à observer (Chapitre 1.1.1 page 10). Il est donc intéressant d'analyser et de comprendre l'effet de la haute pression sur ces températures caractéristiques. Seuls les diagrammes de l'α-cellulose seront présentés et pour cela les gammes de pressions et d'humidités explorées sont les suivantes.

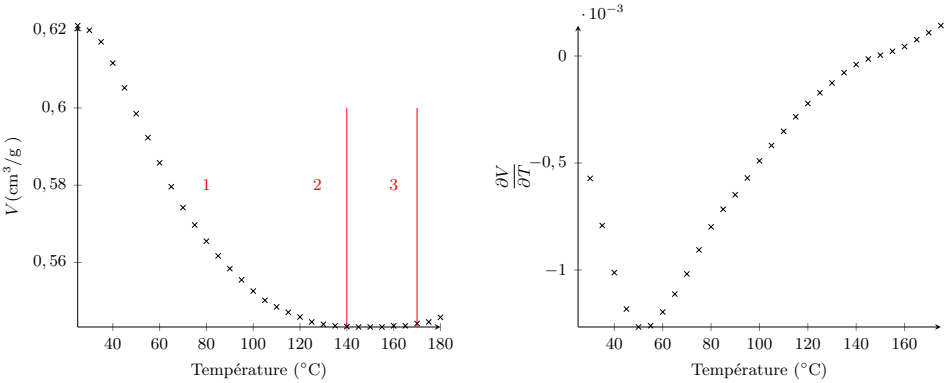
Pressions :

- $19,6$ MPa
- $63,7$ MPa
- $85,8$ MPa
- 124 MPa
- 152 MPa
- $196,1$ MPa

Humidités :

- 0%
- 6,6% $\xrightarrow{\text{Conditionnement}}$ 47% HR
- 7,7% $\xrightarrow{\text{Conditionnement}}$ 60% HR
- 10,4% $\xrightarrow{\text{Conditionnement}}$ 75% HR

Les taux d'humidités ont été atteints en équilibre à différentes HRs répertoriées dans le Tableau 2.3 (page 67).



(a) Diagramme PVT isobare.

(b) Dérivée du diagramme PVT (Figure 3.1(a)).

FIGURE 3.1 – Études de diagrammes PVT d'α-cellulose stabilisée à 60% HR et pressée à 63, 7 MPa.

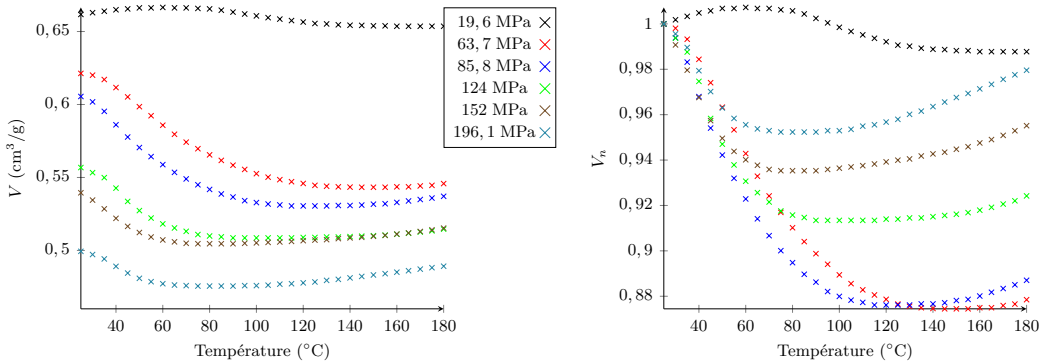
Pour une humidité donnée, toutes les pressions ont été utilisées. Les études PVT ont été réalisées sur une gamme de température allant de 30 à 180 °C, c'est à dire en deçà de la température de dégradation de la cellulose. Dans le but d'étudier les potentielles transitions thermiques sous hautes pressions, les données mesurées grâce au dilatomètre seront acquises sous la forme d'isobare. Comme mentionné dans le Chapitre 2.5 (page 76), il contraint l'utilisateur à appliquer une pré-compression avant chaque mesure dont la valeur a été fixée égale à la pression de la mesure. Dans ces conditions, lorsque plusieurs diagrammes PVT à pressions différentes seront comparés, chaque état initial sera donc différent. En effet, avant chaque mesure, pendant une minute, les échantillons auront été soumis à des pressions différentes.

La Figure 3.1(a) représente le diagramme type obtenu grâce à l'outil PVT, plus précisément pour l'α-cellulose conditionnée à 60% HR et pressée à 85, 8 MPa. Pour ces conditions et pour la majorité des diagrammes PVT, trois différentes phases sont présentes (indiquées par | sur la Figure 3.1(a)).

1. La partie majoritaire du diagramme correspond à la densification de l'α-cellulose. En effet, sur une large gamme de températures, le dilatomètre mesure une diminution du volume spécifique associée à l'augmentation de la contrainte thermique.
2. Lorsque l'α-cellulose est densifiée au maximum, sur un domaine de températures relativement faible son volume reste constant.
3. Pour finir, à hautes températures, l'outil PVT mesure une augmentation du volume spécifique.

La phase de densification est caractérisée, dans un premier temps, par la température à laquelle la densification est maximale et, dans un deuxième temps, par la température T_t. Cette grandeur provient directement de la pente de la chute du volume spécifique. Plus précisément, T_t est déterminée par le point d'inflexion qui apparaît lors de la phase de densification de la matière. Ce point correspond à un changement de réponse de la matière au traitement thermique et représente un ralentissement de la diminution du volume spécifique. Afin de récupérer cette valeur sur chaque diagramme PVT, la méthode suivante a été mise au point.

1. Suite au calcul de la dérivée première ($\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$) du diagramme PVT (Figure 3.1(b)), la température correspondante au changement de signe de cette dernière est déterminée.



(a) Diagrammes PVT classiques.

(b) Diagrammes PVT normalisés.

FIGURE 3.2 – Diagrammes PVT d'α-cellulose stabilisée à 60% HR à différentes pressions.

2. A partir de la température de changement de signe, la partie décroissante du diagramme peut être extraite et ainsi les évènements parasites du reste de l'isobare sont supprimés.
3. Finalement, la température T_t est déterminée en récupérant la température pour laquelle la dérivée est minimale.

Par ailleurs, les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types calculés avec trois répétitions pour chaque isobare.

Une pré-compression fixée égale à la contrainte mécanique de l'analyse est appliquée pendant une minute avant le début des mesures. Par conséquent, lorsque deux isobares de pressions différentes seront comparées, la valeur du volume spécifique ou la différence de volume entre l'état initial et le volume minimum ne peuvent être analysées comme telles (Figure 3.2(a)). C'est pourquoi dans la suite de l'étude, l'accent est plutôt mis sur les valeurs des températures auxquelles se produisent les différents évènements. Ainsi, pour comparer les diagrammes entre eux ils ont, parfois, été normalisés (Figure 3.2(b)). Ainsi ils ont été tracés avec :

$$V_n = \frac{V}{V_0} \tag{3.1}$$

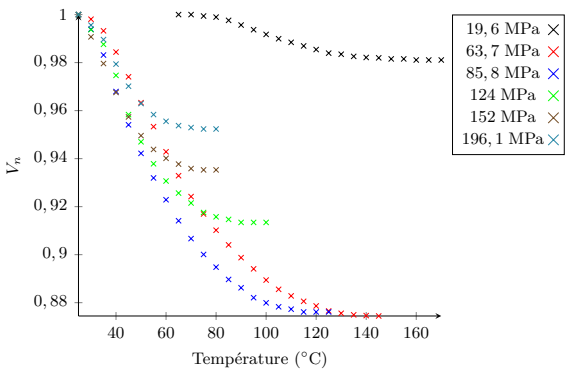
3.2.1 Études des différents paramètres

Effets de la pression

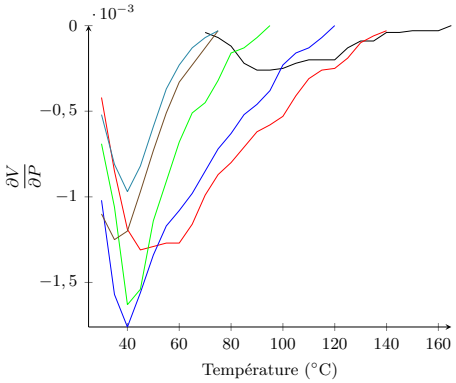
Dans cette partie, l'étude va être axée sur l'effet de la pression lors d'un traitement thermique sur le comportement de l'α-cellulose. Pour cela, seuls les échantillons conditionnés à 60% HR (7,7% d'humidité), considérée comme l'humidité standard, seront analysés. Dans cet objectif, sur la Figure 3.2 sont représentés les diagrammes PVT obtenus pour toutes les pressions étudiées.

Tout d'abord, en fonction de la pression deux comportements significativement différents peuvent être observés. En effet, à 19, 6 MPa, une première phase d'augmentation de volume est mesurée par le dilatomètre. Prenant en compte, lors de la montée en température, la faible contrainte mécanique appliquée à la matière, cette expansion de l'α-cellulose est très certainement due à la dilatation thermique.

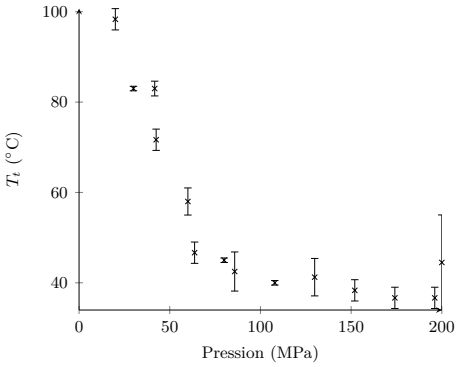
Cette expansion n'apparait néanmoins plus pour les gammes de pressions appliquées supérieures à 19, 6 MPa et l'on retrouve alors, un diagramme PVT qui se décompose suivant les 3 phases successives décrites précédemment. De plus, la Figure 3.2 illustre parfaitement l'effet



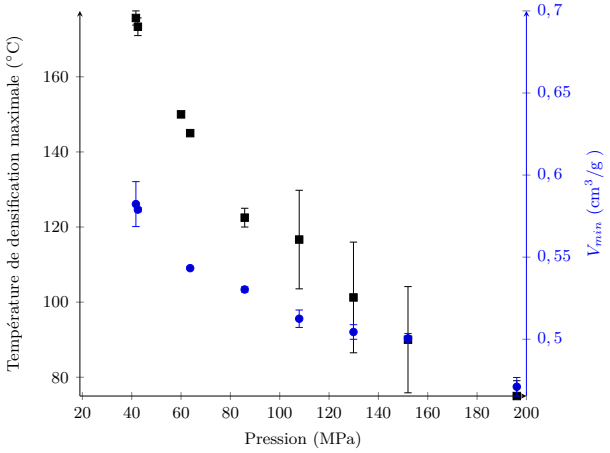
(a) Phase de densification des diagrammes PVT normalisés à différentes pressions.



(b) Dérivées de la partie croissante des diagrammes PVT (Figure 3.3(a)).



(c) Évolution de T_t en fonction de la pression.



(d) Valeurs des températures et des volumes spécifiques à densification maximale en fonction de la pression.

FIGURE 3.3 – Étude de la densification de la α-cellulose stabilisée à 60% HR.

important du passage de 19, 6 MPa à 63, 7 MPa sur la densification. En effet, pour la pression la plus basse, la diminution du volume est considérablement plus faible et est quasiment insignifiante. Ce comportement est d'autant plus singulier que pour les contraintes mécaniques les plus importantes, les pré-compressions le sont également. Autrement dit, pour des états initiaux déjà plus denses, l'effet thermique densifie d'avantage la matière. Enfin, à la vue des données expérimentales, il est évident que l'effet de la contrainte mécanique décale les phases des diagrammes vers les basses températures.

Dans un premier temps, la partie de densification qui constitue la majeure partie les diagrammes PVT va être analysée. Dans ce but, ces phases ont été extraites des mesures et tracées sur la Figure 3.3(a). Comme mentionné dans la brève introduction, elle met en évidence deux grandeurs intéressantes à analyser. Ainsi, la température de densification maximale et T_t seront étudiées par la suite.

Dans le but d'étudier la diminution du volume spécifique, les dérivées correspondant à la phase de densification sont tracées Figure 3.3(b). A partir de la méthode décrite dans la section précédente, les températures des minimums des dérivées sont extraites des courbes. Ces valeurs

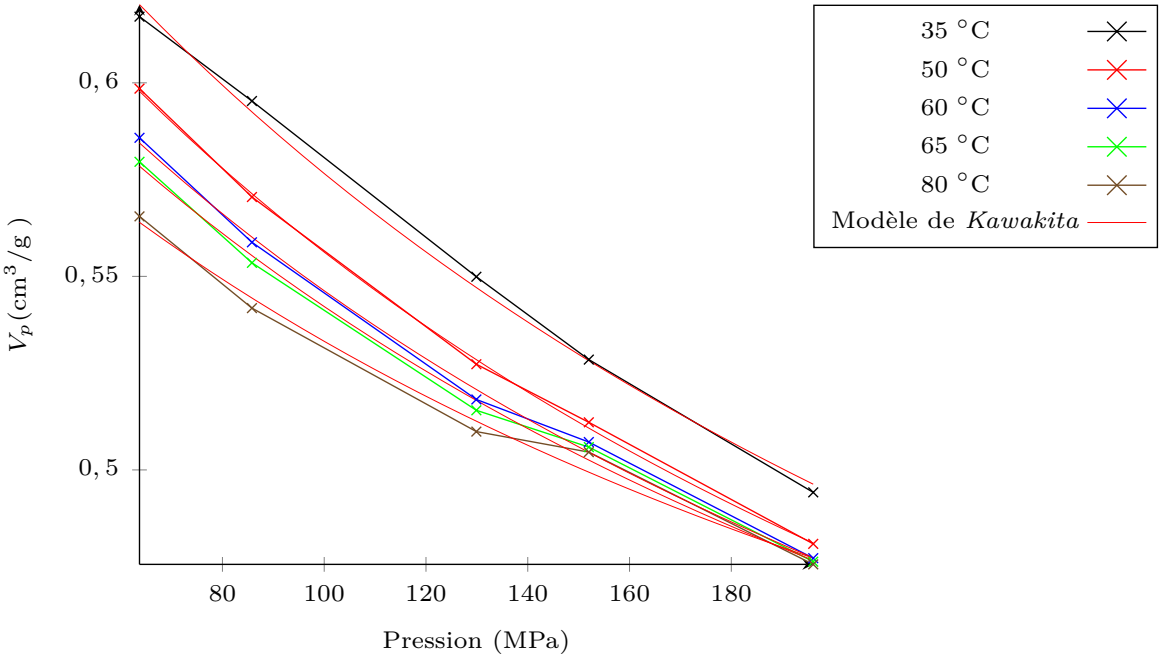
correspondent à la température T_t définie précédemment. Sur la Figure 3.3(c), ont été tracées les valeurs de ces températures en fonction de la pression. Elle met en évidence que la température T_t décroit rapidement avec la pression. De plus, pour des contraintes mécaniques élevées, il semblerait que la densification au cours du traitement thermique atteigne un palier. En effet, à partir de 150 MPa les valeurs de T_t ne varient plus significativement. Néanmoins, une précision quant aux résultats présentés doit être apportée. Sur la Figure 3.3(b) il peut être observé que la dérivée du diagramme à $19,6$ MPa ne présente pas de minimum aussi net que pour les autres contraintes mécaniques. De même pour les pressions les plus élevées ($1961,1$ MPa) pour lesquelles l'erreur sur la mesure de T_t est très importante (Figure 3.3(c)). Ce phénomène souligne la limite de la méthode présentée qui apparaît lorsque la densification de la matière est trop faible par rapport aux variations du volume spécifique. T_t représente la température à partir de laquelle la diminution du volume ralentit. Cette température est d'autant plus intéressante qu'elle pourrait annoncer le début d'un phénomène menant à l'auto-adhésion sous haute pression des fibres d'α-cellulose. Dans le but d'étudier ce phénomène, des photos de compacts thermo-pressés faites au MEB seront présentées dans la dernière section du chapitre.

Les parties décroissantes, extraites des diagrammes PVT, soulignent l'effet significatif de la contrainte mécanique sur la densification de l'α-cellulose (Figure 3.3(a)). Elles permettent de mettre en évidence que plus la pression est importante plus la température de densification maximale et le volume minimal sont faibles. Dans le but d'étudier cet effet, ces températures et ces valeurs de volumes ont été tracées sur la Figure 3.3(d). L'absence de données à faibles pressions (< 40 MPa), est due au fait que pour ces contraintes mécaniques et dans la gamme de températures étudiée, le volume spécifique n'a jamais atteint son minimum. De façon générale, il semblerait que la densification des échantillons soit plus importante et se produise à des températures plus faibles lorsque la pression augmente. De la Figure 3.3(d) il peut également être observé que cette densification semble s'atténuer pour les pressions extrêmes. La pré-compression importante, qui met la matière dans un état pré-densifié extrême ne semble pas autoriser une densification supplémentaire. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la limite de densité pourrait être atteinte.

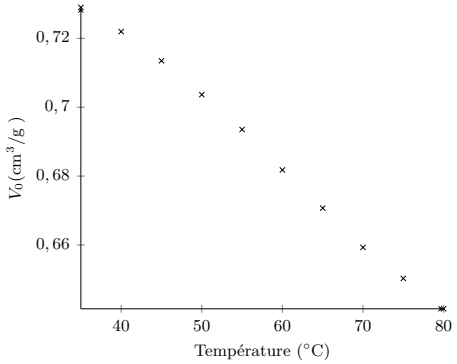
Compression en phase solide : à présent, le comportement de l'α-cellulose, dans la phase de densification, va être considéré semblable à celui d'un échantillon en compression en phase solide. Pour cela et afin de pouvoir faire le lien avec ce qui est pratiqué dans le domaine pharmaceutique, les données sont présentées, dans cette partie uniquement, en fonction de la pression pour différentes températures. Ainsi, sur la Figure 3.4(a) ont été tracées des isothermes de l'α-cellulose. Afin de modéliser le comportement du volume spécifique en fonction de la pression, le modèle de *Kawakita* a été utilisé. Il a été présenté dans le chapitre bibliographique (page 31) et défini comme un modèle qui présente la variation de volume comme une fonction de la pression. L'origine de cette équation est l'étude, à proprement dite, de la densification de la matière. Dans les études suivantes, nous utiliserons ce modèle pour l'étude détournée de la compression en phase solide de la cellulose. L'équation de *Kawakita* est donnée par :

$$C = \frac{V_0 - V_p}{V_0} = \frac{a \times b \times P}{b \times P + 1} \tag{3.2}$$

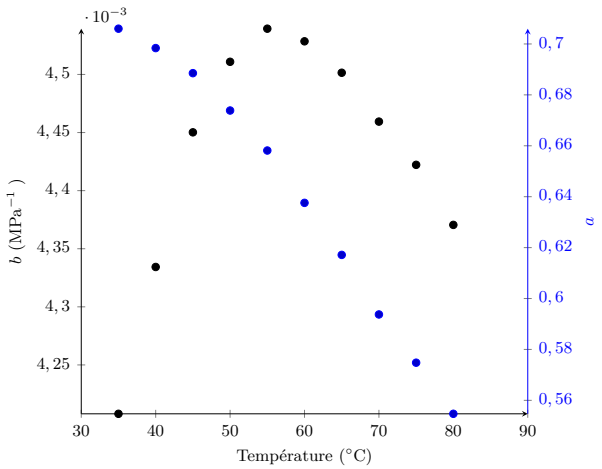
où V_0 est le volume à pression nulle, V_p le volume après compression, a est considérée comme une indication de la compressibilité et b est reliée à la déformation plastique. Comme indiqué précédemment, l'outil PVT applique pendant une minute une pré-compression qui va empêcher l'accès à la valeur V_0. Donc lors de la modélisation, tous les paramètres de l'Équation 3.2 sont à déterminer. Afin d'avoir accès directement au volume spécifique l'Équation 3.2 a été réécrite



(a) Diagrammes PVT isothermes pour différentes températures modélisés par l'équation d'*Kawakita* (Équation 3.3).



(b) Évolution du paramètre V_0 en fonction de la température.



(c) Évolution des paramètres b et a en fonction de la température.

FIGURE 3.4 – Étude de la compression de l'α-cellulose en phase solide.

de la façon suivante :

$$V_p = V_0 \left(1 - \frac{abP}{1+bP}\right) \tag{3.3}$$

Sur la Figure 3.4(a) ont été tracées les courbes théoriques correspondant au modèle de *Kawakita*. Si pour les faibles températures le modèle est satisfaisant, à partir de 65 °C, pour des pressions supérieures à 124 MPa, le modèle ne fonctionne plus. Ces conditions particulières de températures et de pressions correspondent à la fin de la phase de densification des diagrammes isobares. Sur les Figures 3.4(b) et 3.4(c) les coefficients obtenus grâce à la modélisation en fonction de la température ont été tracés. En ce qui concerne V_0, on remarque que ce paramètre diminue de façon linéaire avec la température. Il semblerait qu'à pression atmosphérique, le seul effet de la température densifierait l'α-cellulose. Cependant, le diagramme concernant la matière pressée à $19,6$ MPa (Figure 3.2 page 87) présente des contradictions avec cette théorie. En effet, il ne faut pas oublier la dilatation thermique qui va faire "gonfler" la matière. Le paramètre b qui représente la pression limite de déformation plastique de la matière présente un pic pour une température approximative de 52 °C. Il s'ensuit une chute, qui représente la "diminution" de la déformation élastique pour les hautes températures. Enfin, d'après les valeurs de a, l'α-cellulose devient de moins en moins compressible avec la température.

Dans le Tableau 3.1, les valeurs des coefficients présentés précédemment sont comparées aux résultats obtenus de différentes types de cellulose dans la littérature.

Tableau 3.1 – Coefficients du modèle de *Kawakita* pour différents types de cellulose.

	α-cellulose		Vivapur 101 [159]*		Avicel PH 105[159]*	
	a	P_k	a	P_k	a	P_k
30 °C	0,729	238	0,797	1,291	0,849	0,25
40 °C	0,698	231				
45 °C	0,689	225				

$\star$ Les études ont été faites à température ambiante.

Les valeurs de P_k ($\frac{1}{b}$) obtenues des diagrammes PVT sont significativement différentes, probablement à cause de l'application de la pré-compression. Plus que les valeurs des coefficients, il est intéressant de noter que, pour des faibles températures, le comportement de l'α-cellulose peut s'identifier à une compression en phase solide. En revanche, ce comportement est modifié lorsque la compressibilité de la matière diminue, en lien avec l'augmentation de température, l'échantillon s'oriente vers un comportement différent.

Afin de conclure sur l'effet de la pression, le diagramme en trois dimensions représentant le volume spécifique comme une fonction de la température et de la pression a été tracé Figure 3.5. Cette figure permet tout d'abord de mettre en évidence l'effet de la pré-compression et illustre également la différence de comportement notable entre le diagramme à $19,6$ MPa et celui aux autres pressions. Il semblerait donc, que pour la gamme de températures étudiée, la pression soit un paramètre nécessaire lors du traitement thermique pour pouvoir densifier l'α-cellulose dans notre gamme de températures.

Il a été montré que l'effet de la pression permettait de décaler les diagrammes vers des températures plus faibles. Cela signifie que la phase de densification de l'α-cellulose, sous haute pression, se produit pour des températures moins élevées.

Enfin, comme le reste du diagramme, la température T_t est dépendante de la pression. Elle serait caractéristique d'un phénomène permettant la cohésion de l'α-cellulose et qui sera, par ailleurs, discuté à la fin de la section.

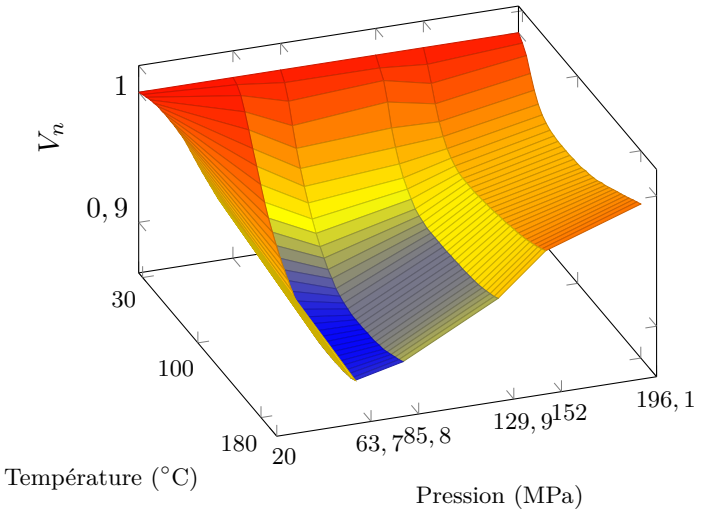


FIGURE 3.5 – Diagrammes PVT 3D normalisés de l'α-cellulose stabilisée à 60% HR.

Effet de l'humidité

A présent, les résultats présentés dans la section précédente vont être étudiés en fonction de l'humidité. Tout d'abord, à l'instar du comportement différent pour une pression de 19, 6 MPa, les données obtenues pour une matière complètement sèche se différencient également des autres humidités.

En effet, sur la Figure 3.6 sont représentés les diagrammes PVT isobares mesurés pour l'α-cellulose sèche. Contrairement au comportement pour les humidités plus importantes, à 19, 6 MPa le phénomène de dilatation thermique est présent et, pour toutes les pressions, il n'y a aucune augmentation de volume ni de phase où celui-ci est constant. Cela signifie que l'eau présente dans les échantillons participe activement au processus de densification et aux variations de volumes enregistrées lorsque la température augmente. Il semblerait en effet que la matière se densifie tout au long du traitement thermique. Cependant, il faut être vigilant, car même si le volume spécifique diminue continuellement, cela ne signifie pas qu'au final la matière aurait été à un moment donné plus dense que les échantillons à humidité plus importante. En effet, par exemple, pour une isobare obtenue de la cellulose sèche pressée à 63, 7 MPa le volume spécifique normalisé varie d'environ 0, 05 cm^3/g alors que pour de la cellulose stabilisée à 60% HR, pour une pression identique, le volume normalisé varie de 0, 12 cm^3/g (Figure 3.2(b) page 87). Cet aspect de la diminution de volume sera présenté par la suite.

En étudiant les diagrammes PVT obtenus à différentes humidités pour une pression donnée (Figure 3.7), les phases d'augmentation du volume sont de plus en plus présentes lorsque l'humidité augmente. Ainsi sur les Figures 3.7(b) et 3.7(c), il est mis en évidence que l'expansion de l'échantillon intervient à des températures beaucoup plus faibles. Par conséquent, c'est également la densification maximale qui est atteinte pour des températures moins importantes. Il semblerait donc bien que l'humidité soit un facteur important qui agit sur le comportement de l'α-cellulose à moyenne et haute température.

Afin de corréler les résultats présentés dans la section précédente, les valeurs de T_t pour les trois différentes humidités ont été tracées sur la Figure 3.7(d). Tout d'abord, alors qu'il a été montré que T_t ne variait plus pour les hautes pressions, il semblerait que pour ces contraintes mécaniques importantes elle soit beaucoup moins dépendante du taux d'hydratation. Pour les

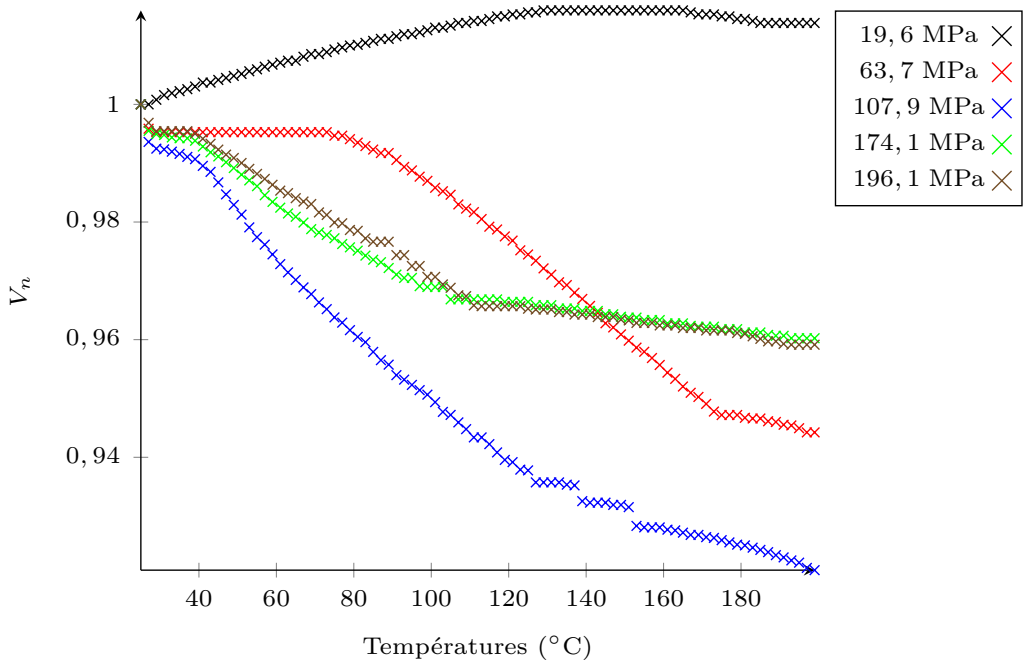


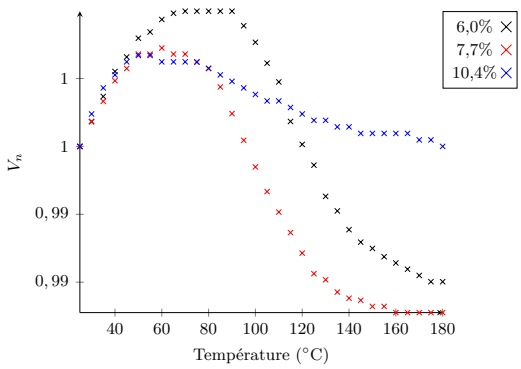
FIGURE 3.6 – Diagrammes PVT normalisés d'α-cellulose sèche

pressions moyennes où la phase de densification est plus importante, la température T_t marque un ralentissement de la diminution du volume et diminue avec l'humidité. Soit, plus la teneur en eau dans l'échantillon est importante et plus le phénomène à "haute" température est mis à contribution tôt.

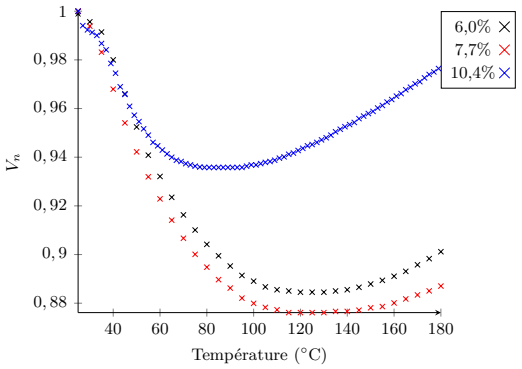
Il est donc admis que le rôle de l'humidité est considérable et son impact peut être mesuré en observant les Figures 3.7(c) et 3.7(b). Bien que, pour ces diagrammes une pré-compression identique ait été appliquée, une différence importante dans la diminution du volume spécifique peut être observée. Sur la Figure 3.8 ont été tracés les volumes et les températures de densification maximale en fonction de l'humidité. Hormis pour 19, 6 MPa, comme expliqué précédemment, la température de densification maximale tend à diminuer avec l'humidité. Néanmoins, le comportement pour l'α-cellulose stabilisée à 75% HR (10,4% d'humidité) dont les valeurs de températures du volume spécifique minimal sont les plus faibles (Figure 3.8(a)), marque une rupture avec les autres humidités. En effet, si pour la cellulose stabilisée à 75% HR la phase d'expansion débute à plus faible température, les compacts les plus denses sont mis en forme à pression maximale et pour une humidité "intermédiaire" de 6,6% (Figure 3.8(b)).

Dans le Chapitre 2.4.1 (page 67), les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau ont été tracées et il a pu être montré que les échantillons stabilisés à 75% HR (10,4% d'humidité) contiennent de l'eau libre. En considérant les résultats présentés, il semblerait donc que l'eau libre joue un rôle supplémentaire lors de l'augmentation du volume spécifique à hautes températures.

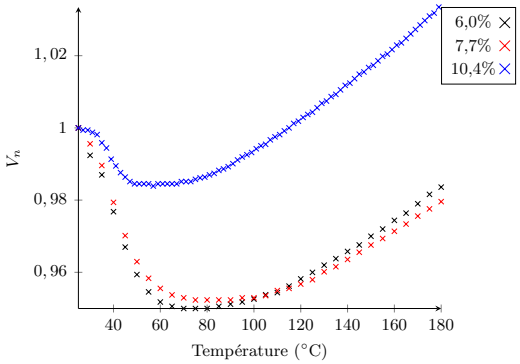
Ainsi il semblerait que dans un premier temps l'humidité permet de créer une cohésion entre les fibres d'α-cellulose, puis lorsque la quantité d'eau devient trop importante (eau libre) elle empêche une densification optimale. Sur la Figure 3.9 sont affichés les clichés de quatre plots PVT obtenus pour des isobares et différentes teneurs en eau. La couleur des échantillons met en avant une dégradation de l'α-cellulose plus intense lorsque l'humidité est plus importante. Sur la couche externe des plots, un effet de "peau", différent du cœur de l'échantillon, apparaît. Au touché, la surface donne un ressenti très lisse et légèrement brillant. Cette texture à la surface



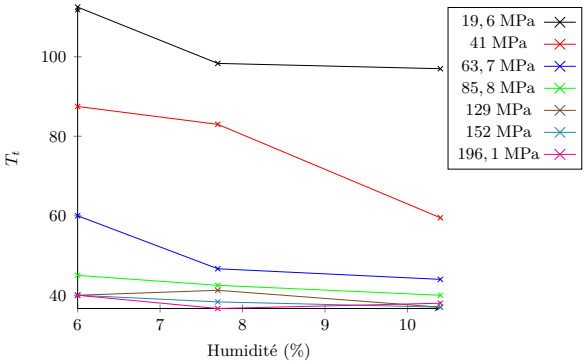
(a) Diagrammes PVT normalisés obtenus pour une pression de 19, 6 MPa.



(b) Diagrammes PVT normalisés obtenus pour une pression de 85, 8 MPa.

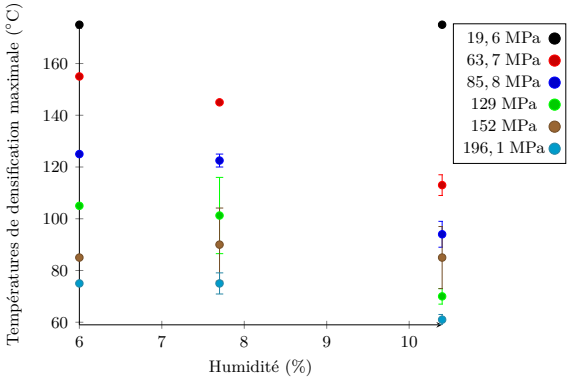


(c) Diagrammes PVT normalisés obtenus pour une pression de 196, 1 MPa pour différentes humidités.

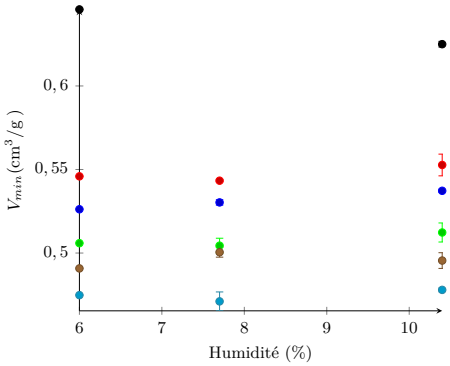


(d) Évolution de T_t en fonction de l'humidité pour différentes pressions.

FIGURE 3.7 – Études de l'effet de l'humidité sur les diagrammes PVT de l'α-cellulose.



(a) Valeurs des températures correspondant aux densifications maximales en fonction de l'humidité.



(b) Valeurs des volumes spécifiques des diagrammes PVT correspondant aux densifications maximales en fonction de l'humidité.

FIGURE 3.8 – Etudes de la densification maximale pour les diagrammes à différentes humidités.



(a) 0% HR (b) 47% HR (c) 60% HR (d) 75% HR

FIGURE 3.9 – Photos de plots PVT obtenus pour les différentes humidités à 152 MPa.

du cylindre est due aux effets de cisaillement entre les fibres et la chambre du dilatomètre. Cet effet est d'autant plus présent que l'humidité est importante. Enfin, comparé aux plus faibles humidités, le haut de l'échantillon cylindrique produit avec de la cellulose stabilisé à 75% HR présente une meilleure homogénéité.

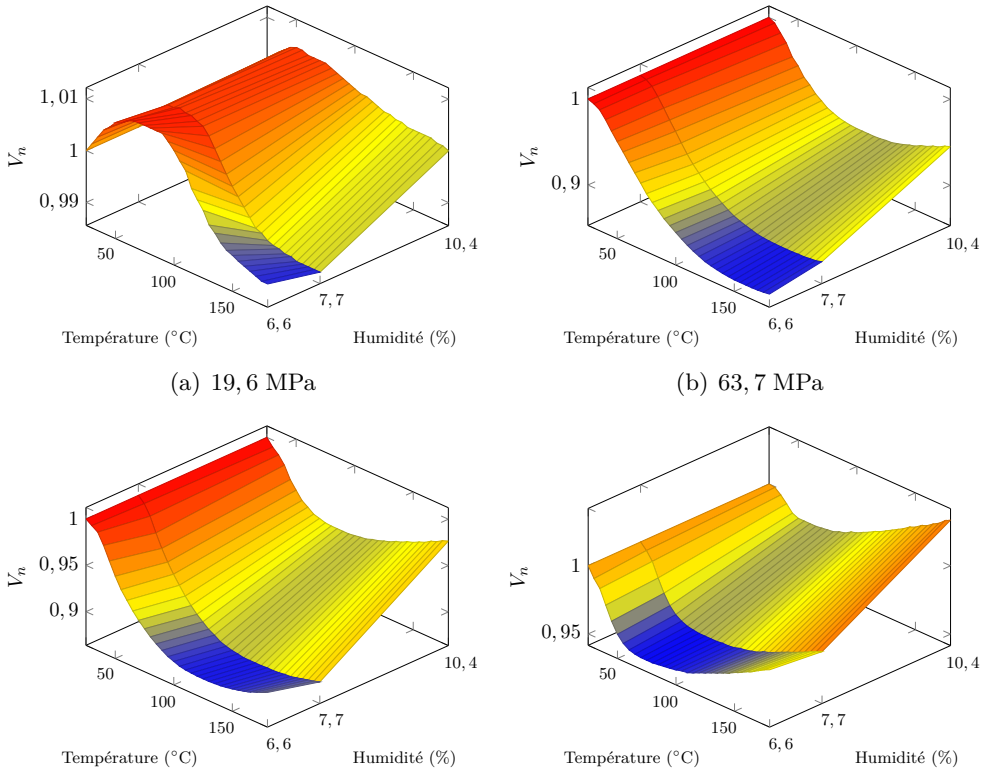
Pour conclure cette section, les diagrammes PVT en trois dimensions ont été tracés Figure 3.10. Au cours de l'étude, il a été montré que dans un premier temps, l'humidité favorise la densification de la matière lors d'un traitement mécanique seul. Comme observé, l'effet de la pré-compression est beaucoup plus important lorsque l'humidité est élevée (Figure 3.10(a)).

Puis, lorsque la contrainte mécanique débute, la densification est encouragée par les faibles teneurs en eau pour lesquelles la diminution du volume s'étend sur une gamme de températures plus importante (T_t). En ce qui concerne les humidités plus importantes, elles semblent mener à des densifications plus rapides (à plus basse température) mais de plus faibles ampleurs et provoquant des phases de dilatation, après densification maximale, beaucoup plus marquées. Dans le cas de l'α-cellulose stabilisée à 75% HR, la présence d'eau libre pourrait être une explication à l'effet d'augmentation du volume particulièrement important. Autrement dit, l'eau est nécessaire pour densifier la matière mais la quantité devient trop importante, elle devient défavorable à la bonne cohésion de la matière. Comme il peut être observé sur la Figure 3.7(c) (page 94), il semblerait qu'entre 0% et 6,6% d'humidité il pourrait y avoir un taux d'hydratation qui permettrait de densifier d'avantage l'α-cellulose.

La relation entre ces observations et les possibles mécanismes de la compaction sera discutée dans la dernière section du chapitre.

3.2.2 Densité des échantillons PVT

Dans le but de comparer les densités réelles obtenues avec la méthode décrite dans le Chapitre 2.2.1 (page 55), elles ont été tracées sur la Figure 3.11. Les valeurs de densité mettent en avant qu'à partir de 50 MPa la densité est constante ($\approx 1,47$). Les barres d'erreurs importantes sont dues aux quelques plots PVT déformés obtenus.



(a) 19, 6 MPa (b) 63, 7 MPa

(c) 85, 8 MPa (d) 196, 1 MPa

FIGURE 3.10 – Diagrammes PVT normalisés isobares 3D de l'α-cellulose en fonction de l'humidité à différentes pressions.

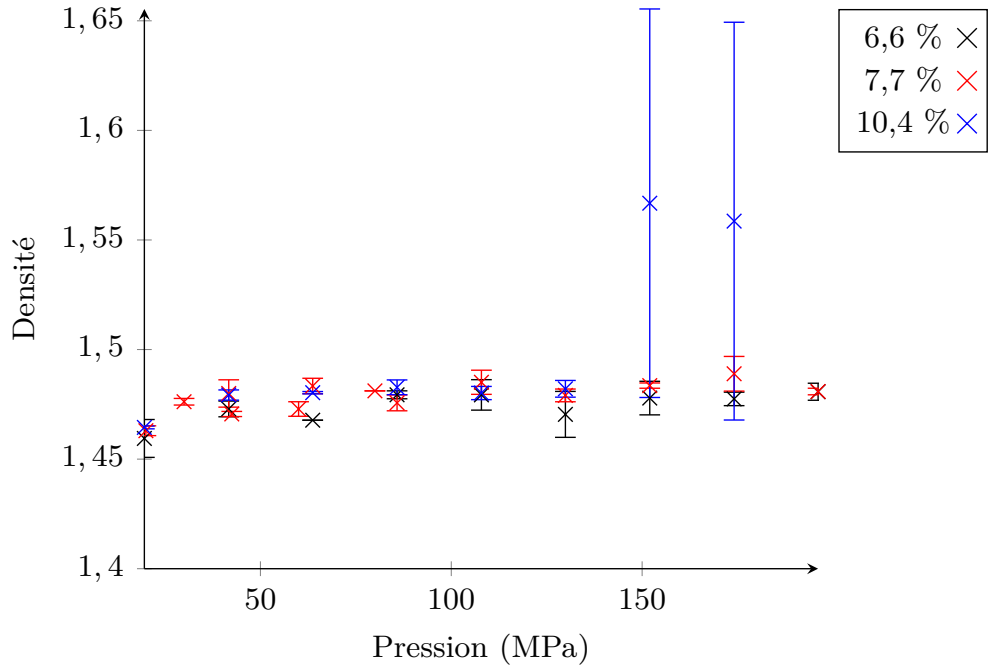


FIGURE 3.11 – Densités des plots PVT mesurées avec le principe d'Archimède en fonction de la pression pour différentes humidités.

3.3 Études des propriétés des matériaux thermo-pressés

En partant des observations faites dans la section précédente, les propriétés intrinsèques des matériaux mis en forme par thermo-pressage, dans des conditions similaires aux études PVT, vont être étudiées. Il ne s'agit plus de suivre le comportement des échantillons au cours d'un traitement thermique mais de les mettre en forme à des conditions de températures et de pressions précises et de les analyser une fois refroidis à température ambiante sans contrainte aucune.

Trois types de cellulose, décrits dans le Chapitre 2.4.1 (page 64), représentant chacun un IC différent (Tableau 2.6 page 76) ont été analysés. Les propriétés des compacts seront étudiées en fonction d'une compression à froid (25 °C), à chaud (160 °C) et pour une contrainte mécanique de 177 MPa appliquée pendant 10 min. La différence fondamentale avec les études PVT est la durée pendant laquelle les échantillons restent sous contraintes mécaniques et thermiques. En effet, lors d'une mesure PVT, en prenant en compte le lent refroidissement sous contrainte mécanique, la matière est sous pression pendant près d'une heure.

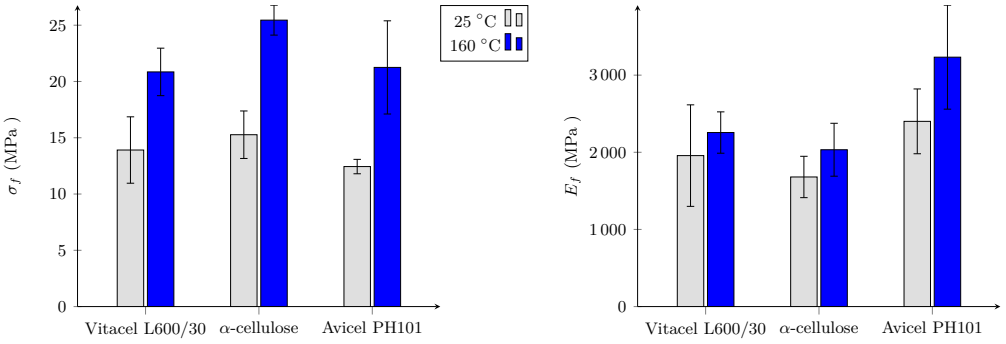
3.3.1 Propriétés mécaniques

La réponse du traitement thermique et mécanique a été étudiée en matière de caractéristiques mécaniques. Ces résultats ont été obtenus en découpant des éprouvettes rectangulaires de 50 mm de long et 10 mm de large dans des plaquettes thermo-pressées à l'aide du moule à section carrée (Chapitre 2.6 page 80). Les propriétés mécaniques ont été déterminées en terme de module (E_f) et de contrainte maximale (σ_f) de flexion.

Les Figures 3.12(a) et 3.12(b) représentent E_f et σ_f pour les trois types de cellulose stabilisés à 60% HR et thermo-pressés sous une pression de 177 MPa à 25 °C et 160 °C. Tout d'abord, la résistance à la flexion, pour tous les échantillons de cellulose, présente de bien meilleurs résultats lorsque la matière est mise en forme à chaud. De plus, il semble que l'effet de la température est d'autant plus important que l'IC de la poudre est élevé (Tableau 3.2 page 99). En effet, la résistance à la flexion croît de 44% pour la Vitacel, de 62% pour l'α-cellulose et pour l'Avicel, une augmentation de 69% est obtenue (Figure 3.12(a)). En ce qui concerne le module de flexion, représenté Figure 3.12(b), les meilleurs résultats ont été obtenus, comme attendu, pour les deux températures de compression, pour l'IC le plus élevé. Bien qu'il semble que des valeurs plus importantes de modules de flexion soient obtenues pour une température de 160 °C pour les trois types de cellulose, en considérant les incertitudes et les faibles variations de E_f, aucune différence majeure pour ces deux conditions n'est relevée. Cependant, elles permettent tout de même d'obtenir une tendance selon laquelle les propriétés mécaniques des compacts sont meilleures pour une température de compression plus importante. Cette importante dispersion des valeurs peut être attribuée aux fissures formées lors de la découpe des sections dans les plaquettes.

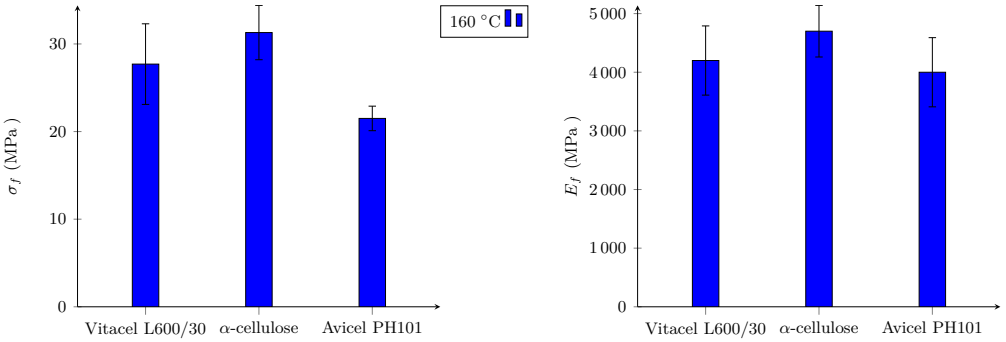
Il est difficile de comparer les résultats de flexion présentés, avec les résultats en traction publiés dans le domaine pharmaceutique. Cependant, les travaux effectués sur les matériaux composites "verts" de *Takagi et Asano[160]* et *Hudo et al.[161]* obtiennent des résistances à la flexion supérieures aux résultats présentés dans cette étude ($\sigma_f^{[160]} \approx 60$ MPa).

Une étude complète concernant les faiblesses de ce protocole expérimental a été traitée au LCA. Ainsi, l'utilisation d'un moule à éprouvette pouvant produire des échantillons directement utilisables pour des tests mécaniques sans découpe a été étudiée. Les travaux émanant de ces études ont permis de mettre en évidence l'effet des différents paramètres sur la compression à haute pression de l'α-cellulose. Ces travaux ont été présentés dans l'article de *Pintiaux et al.[38]*



(a) Résistance à la flexion. (b) Module de flexion.

FIGURE 3.12 – Tests mécaniques pour les trois types de cellulose d'éprouvettes compressées à 177 MPa puis découpées. En gris les données obtenues à 25 °C, en bleu celles pour 160 °C. Les écarts-types ont été déterminés avec $n = 3$[2].



(a) Résistance à la flexion. (b) Module de flexion.

FIGURE 3.13 – Tests mécaniques pour les trois types de cellulose d'éprouvettes directement mises en forme à 160 °C. Les écarts types ont été déterminés avec $n = 6$

dans lequel les auteurs montrent que, dans des conditions identiques, les propriétés mécaniques d'échantillons d'α-cellulose peuvent atteindre des résistances à la flexion de 40 MPa et des modules de 6, 2 GPa, valeurs très différentes de celles présentées au cours de ces travaux.

Dans la continuité des travaux présentés Figures 3.12(a) et 3.12(b), les résultats obtenus avec le moule à éprouvette sont exposés Figures 3.13(a) et 3.13(b). En accord avec les bonnes propriétés de la résistance à la flexion pour une température élevée, ces tests mécaniques ont été réalisés pour des compacts mis en formes à chaud (160 °C). Il semble que les propriétés mécaniques déterminées sont meilleures et les comportements en fonction des types de celluloses sont légèrement différents. En effet, il semblerait que les fibres d'Avicel, plus courtes que pour les autres celluloses (Chapitre 2.4.1 page 66), aient été moins impactées par le découpage. Autrement dit, la longueur des fibres joue un rôle considérable sur les propriétés mécaniques des compacts. De plus, les meilleurs résultats des tests mécaniques sont obtenus pour l'α-cellulose qui est le type de cellulose constitué des fibres de dimensions les plus importantes.

Les résultats présentés dans cette étude permettent de donner un ordre d'idée sur la variation des propriétés mécaniques en fonction du type de cellulose et des températures utilisées lors du thermo-pressage. L'augmentation de la température lors de la mise en forme améliore les

propriétés mécaniques. Cette différence, à chaud et à froid, est d'autant plus importante que l'IC est faible.

3.3.2 Morphologie

Dans le but de comprendre la tendance de ces propriétés mécaniques en fonction de la température, plusieurs caractéristiques des échantillons sont analysées.

Présentées dans la section précédente, les densités des échantillons ont été mesurées par immersion dans du cyclohexane (Chapitre 2.2.1 page 55). Le Tableau 3.2 résume les valeurs déterminées pour la poudre et pour les échantillons thermo-pressés à chaud et à froid à 177 MPa.

Tableau 3.2 – Synthèse des différentes mesures effectuées sur les trois types de cellulose[2].

	Conditions	**Densités*** (g/cm^2)	**ICs**** (%)	**BET*****		
				Surfaces spécifiques m^2/g	Constantes de sorption	R^2
Vitacel	Poudre	ND****	45 (4,2)	169	8,006	0,997
	25 °C	1,42 (0,8)	59 (1,9)	163	7,159	0,999
	160 °C	1,477 (1,1)	64 (2,5)	122	6,953	0,998
α-cellulose	Poudre	ND****	62 (3,0)	136	9,136	0,998
	25 °C	1,446 (0,9)	66 (3,1)	135	6,617	0,997
	160 °C	1,480 (0,4)	73 (3,6)	124	7,639	0,998
Avicel	Poudre	ND****	75 (1,1)	121	11,76	0,998
	25 °C	1,477 (0,4)	79 (1,2)	149	2,623	0,966
	160 °C	1,492 (0,7)	81 (2,3)	108	7,866	0,997

* La densité est donnée avec un écart-type déterminé avec $n = 3$ et exprimé en pourcentage

** L'IC est donné avec un écart-type déterminé avec $n = 2$ et exprimé en pourcentage.

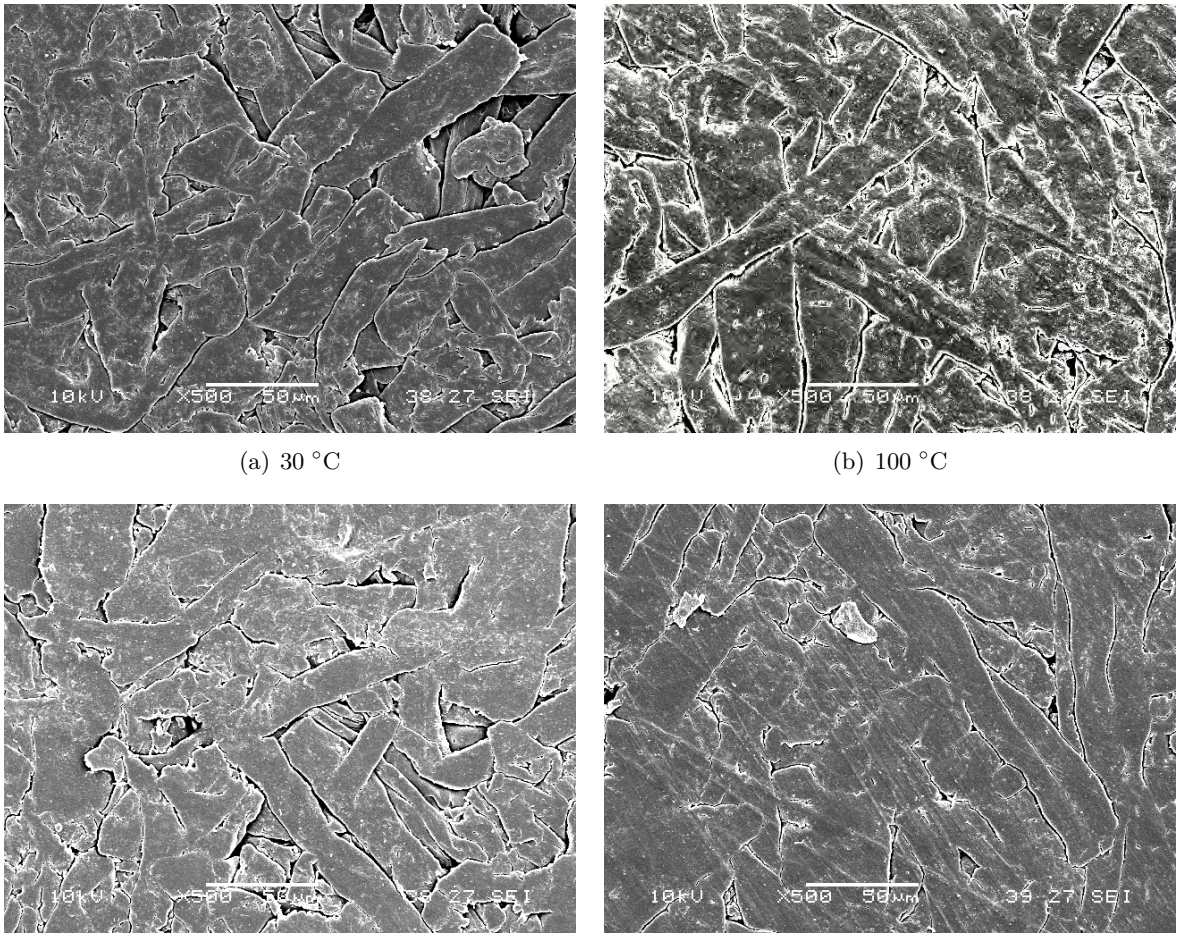
*** Obtenue de mesure GSA par adsorption d'eau.

**** Non Déterminé.

Logiquement, il est noté que les densités des poudres, pour les températures de thermo-pressage de 25 °C comme à 160 °C, augmentent avec l'IC. De plus, l'effet sous pression de la température tend à augmenter la densité et est plus intense avec les matières de faibles IC. En effet, la densité de l'Avicel croît de 1,0% alors que pour l'α-cellulose et la Vitacel l'augmentation est respectivement de 2,4% et 4,0%. La densité la plus importante est obtenue pour l'Avicel thermo-pressé à 160 °C, pour laquelle les moins bonnes propriétés mécaniques sont obtenues. Il semble donc que la densité ne soit pas un argument pour la mise en forme de cellulose. De plus, les meilleurs propriétés ont été obtenues pour l'α-cellulose qui correspond à l'IC intermédiaire mais aussi aux fibres les plus longues.

En ce qui concerne l'IC, l'effet de la pression affecte le type de cellulose et augmente leur IC. Cette augmentation peut être expliquée par la capacité des cristallites de cellulose à se réorienter avec la pression. Cependant, bien que *Kumar et al.[40]* aient mesuré le même effet, les auteurs ont montré que l'augmentation de l'IC se produisait jusqu'à des pressions de l'ordre de 15 MPa et qu'au delà, les changements n'étaient pas statistiquement différents. La variation de l'IC de la cellulose sous pression avec la température (augmentation) est plus intense pour les matières possédant les Indices de Cristallinités (ICs) d'origine les plus faibles.

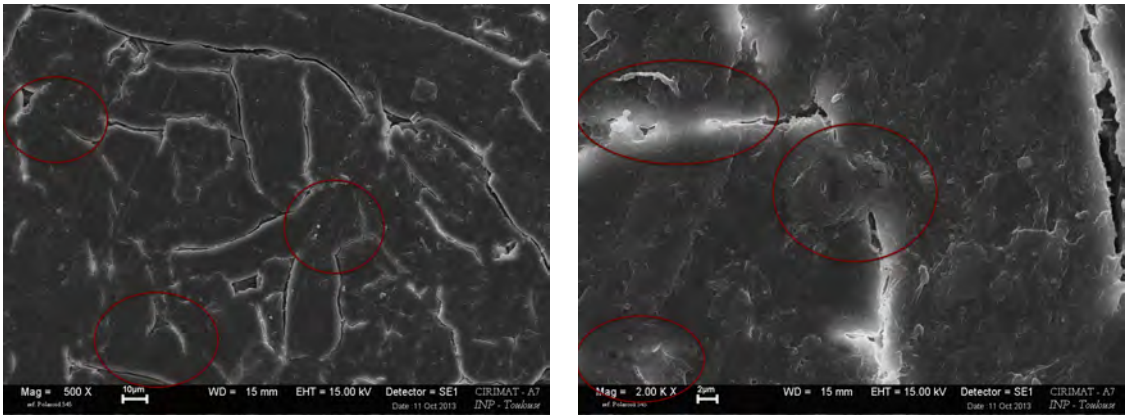
Sur la Figure 3.14 sont représentées les images obtenues au MEB pour l'α-cellulose thermo-pressée à 285 MPa à différentes températures. Le fait d'utiliser une pression plus importante ne devrait pas impacter les discussions. En effet, *Pintiaux et al.[38]* ont montré qu'à partir



(a) 30 °C (b) 100 °C

(c) 150 °C (d) 200 °C

FIGURE 3.14 – Images MEB d'échantillons d'α-cellulose stabilisée à 60% HR pressée à 285 MPa pendant 30 s.



(a) ×500 (b) ×2000

FIGURE 3.15 – Images MEB d'échantillons d'α-cellulose stabilisée à 60% HR pressée à 220 MPa pendant 30 s. En rouge les zones de jointures.

d'une certaine pression (133 MPa) l'effet de la contrainte mécanique sur les propriétés restait identique. La Figure 3.14 présente la morphologie de la surface des éprouvettes d'α-cellulose pour différentes températures. En augmentant la contrainte thermique, les zones de contacts entre les fibres se révèlent de plus en plus nombreuses. Pour une température de 200 °C il semblerait que le traitement thermique sous pression permette, à la surface, l'augmentation des points de contact entre les fibres et forme un effet de "peau". Cette texture est comparable à celle observée sur les plots PVT.

Ce comportement à haute température est mis en évidence sur la Figure 3.15, où la photo a été prise sur la surface d'échantillon d'α-cellulose. En rouge ont été mises en évidence des zones de contacts inter-fibres qui pourraient s'apparenter à des "fusions" localisées de fibres ou des re-cristallisations lors du refroidissement. Cet effet n'est pas présent lors d'un thermo-pressage à froid. De plus, les valeurs des surfaces spécifiques mesurées des échantillons, qui sont constantes avec le changement de pression, diminuent avec la température de mise en forme (Tableau 3.2). L'effet de la pression sur la surface spécifique de l'Avicel donne un résultat inattendu puisqu'à froid elle est supérieure à la surface spécifique de la poudre et du compact mis en forme à chaud.

Enfin, des analyses au MEB ont également été faites pour des échantillons mis en formes à partir de matière sèche (Figure 3.16). Les liens interparticulaires ressemblent énormément à ce qu'ont pu observer *Jauffrès et al.* en 2007 pour le polymère semi-cristallin POM (Figure 1.36 page 50).

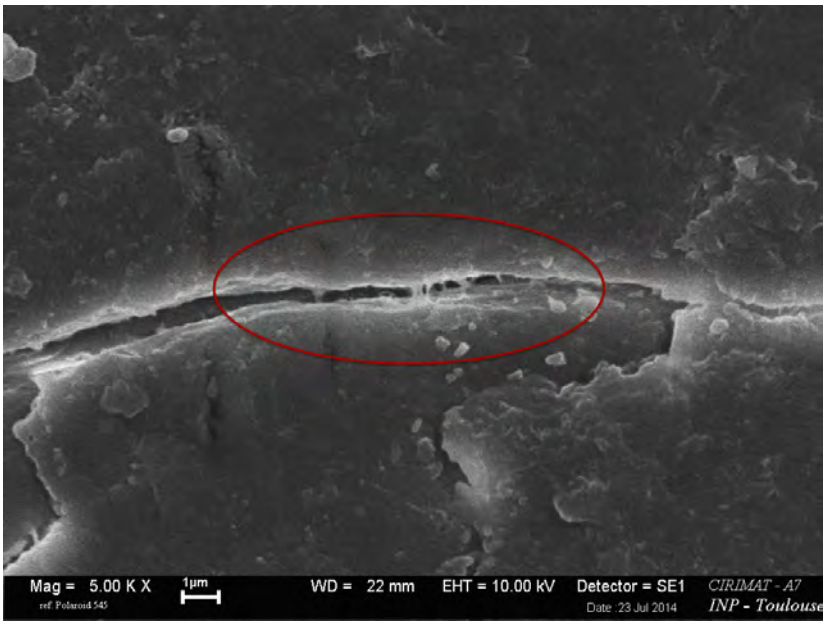


FIGURE 3.16 – Images MEB d'échantillon d'α-cellulose stabilisée à 0% HR pressée à 220 MPa pendant 30 s. En rouge les zones de jointures localisées.

3.4 Conclusion

Dans la première section de ce chapitre, l'objectif était de comprendre les mécanismes lors d'un traitement thermique et mécanique qui pourraient potentiellement apporter une cohésion au sein des compacts. Il a été mis en évidence que les diagrammes présentaient une température caractéristique T_t. Les différentes discussions abordées lors de cette section amènent à faire deux hypothèses.

Hypothèse n°1 - fusion locale : bien qu'il soit connu que la température de fusion soit supérieure à la température de dégradation, dans le chapitre bibliographique (Chapitre 1.1.1 page 10) une étude mettant en avant la possibilité de faire fondre la cellulose dans des conditions extrêmes (contraintes mécaniques de cisaillement et chauffage interne)a été présentée[23]. De plus, les zones de jointures observées sur les images MEB pourraient faire penser à des phénomènes de fusion locale (Figures 3.16 et 3.15).

Cependant, la température de fusion à pression atmosphérique étant supérieure à 250 °C, pour avoir lieu sous pression, ce phénomène demanderait un auto-échauffement dû à la friction très important et donc favorisé par l'absence d'eau. Paradoxalement la température de fusion diminue avec le taux d'hydratation.

Les variations du volume spécifique pourraient s'expliquer à la fois par la perte de porosité, par le phénomène même de fusion et par les vapeurs dégagées par cette transition.

La cinétique longue des mesures PVT est un argument allant contre cette hypothèse qui, par ailleurs, nous semble la moins cohérente. En effet, la durée de l'exposition de l'échantillon sous des températures croissantes encouragerait la dégradation de la cellulose plutôt que la fusion, même localisée. C'est d'ailleurs une des barrières principales qu'ont essayée de contourner *Schroeter et al.[23]* en utilisant durant quelques secondes un faisceau laser.

Hypothèse n°2 - $T_t = T_g$: lorsqu'un polymère semi-cristallin est amené au-delà d'une certaine température, sa partie amorphe se ramollit. Ce comportement de la phase amorphe de l'α-cellulose pourrait expliquer le phénomène de densification. De plus, au même titre que T_g, T_t diminue avec l'humidité. Cependant, de façon paradoxale elle diminue lorsque la pression augmente. En ce qui concerne la température de transition vitreuse d'un polymère, ce comportement est anormal. Mais pour des particules solides, il est possible que l'augmentation de la pression provoque, par friction, une dégradation de la phase cristalline.

En partant de cette hypothèse, les différentes phases des diagrammes PVT, présentées Figure 3.1(a) (page 86), pourraient être dirigées par les mécanismes cités ci-dessous.

1. — $T < T_t$, compression à l'état vitreux, au cours de laquelle il y a des frictions et amorphisation ;

   — $T > T_t$, les frictions se font de plus en plus rares et la compaction est réalisée à l'état caoutchouteux jusqu'au volume minimal.

   Lorsque le traitement est réalisé à sec, la mobilité réduite des chaînes entraîne une faible variation du volume spécifique. Par ailleurs, la quantité d'eau optimale pour la compaction semble devoir favoriser la mobilité des chaînes sans amener de l'eau libre. Par conséquent, le taux d'hydratation "parfait" serait, semble t-il, proche de la mono-couche de l'isotherme d'adsorption de l'α-cellulose (Figure 2.11(b) page 68).

2. La phase durant laquelle le volume est constant (pallier), il y aurait création de nouvelles interactions polymères-polymères et la libération d'un peu d'eau.

3. L'eau libre ou libérée, tend à vouloir passer sous phase vapeur. Bien qu'à ces conditions, l'eau devrait être dans un état supercritique, l'hétérogénéité de la répartition de la pression pourrait permettre à l'eau de passer sous l'état gazeux au centre de l'échantillon. Par ailleurs, des études ont montré que l'eau à l'état supercritique permettait l'hydrolise de la cellulose[162, 163]. L'effet de surface du plot PVT pourrait donc provenir de l'hydrolyse des zones amorphes de la cellulose. Une seconde hypothèse, considère un lien possible avec la dégradation d'hémicelluloses présentes dans l'α-cellulose. Cependant, pour un échantillon sec, l'effet de "peau" est, visuellement, moins prononcé (Figure 3.9 page 95), ce qui ne peut être expliqué par cette dernière hypothèse.

4. Le refroidissement, phase pendant laquelle, toujours sous compression, il y aurait plus d'interactions entre les chaînes rapprochées qui vont, pendant cette phase (lente), (re-)cristalliser un peu. Cette cristallisation, potentiellement différente de la native, pourrait se traduire par les jonctions localisées observées au MEB. Ceci-dit, comme l'eau est conservée dans le système et qu'elle semble diffuser vers le centre (gradient de contrainte), il devrait y avoir une différence de cristallinité entre la surface et le cœur.

Cette hypothèse est d'ailleurs en accord avec les résultats obtenus lors de la modélisation des isothermes avec le modèle de *Kawakita* pour lequel on observe la transition entre une compression en phase solide et un comportement différent pour lequel la déformation plastique est plus importante (Figure 3.4(c) page 90).

L'hypothèse selon laquelle, T_t correspond à la transition vitreuse de la cellulose est cohérente avec l'étude récente de *Homer et al.[113]* dans laquelle, les auteurs attribuent l'inflection observée lors d'une analyse isobare d'amidon thermoplastique à sa température de transition vitreuse. Si tel est le cas, alors l'analyse PVT offrirait une nouvelle possibilité de caractérisation de la phase amorphe de la cellulose (Figure 3.17). Extrapolée à pression atmosphérique, la température de transition vitreuse pour des taux d'hydratation de 10,4 et 7,7% serait approximativement égale à 125 °C alors que pour 6,6% elle serait d'environ 140 °C.

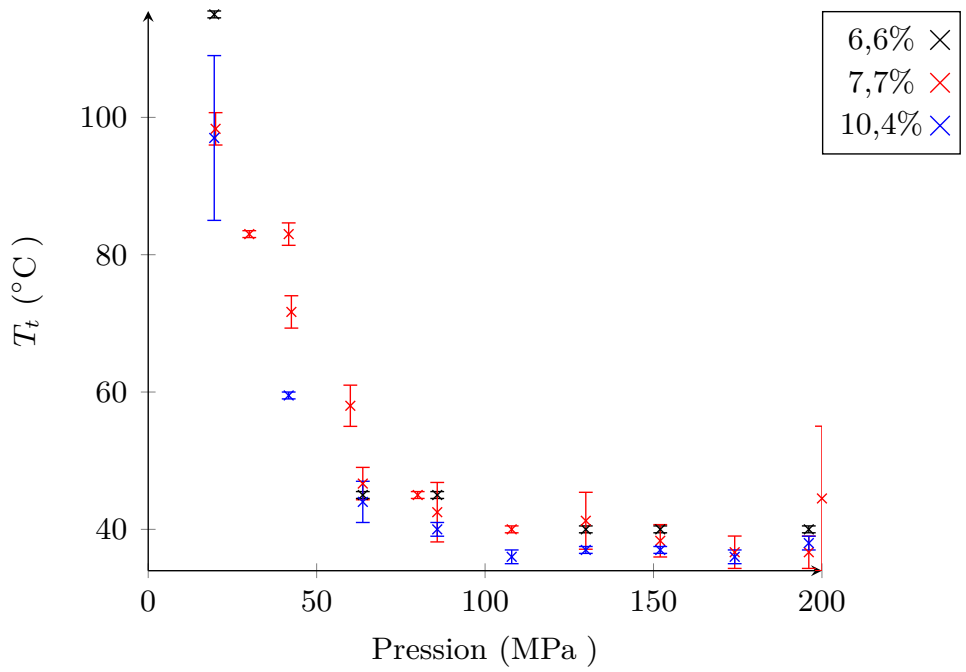


FIGURE 3.17 – Évolution de la température T_t en fonction de la pression pour différentes humidités.

En revanche l'influence de la pression est à considérer comme une augmentation de la contrainte mécanique sur l'échantillon solide et ne peut être considérée comme dans le cas d'un matériau polymère homogène à l'état caoutchouteux dont on réalise le diagramme PVT (Chapitre 1.3.5 Figure 1.28 page 38).

Dans le cadre de la seconde section il a été mis en évidence que différentes interactions se présentaient en fonction de la contrainte thermique appliquée lors de la mise en forme.

A froid, un réarrangement des zones amorphes des fibres et une densification de la matière interviennent alors que la surface spécifique reste constante. La cohésion des fibres de celluloses semble gouvernée par l'augmentation des liaisons hydrogènes due à l'effet de la pression qui tend à rapprocher les fibres entres elles.

A chaud, l'apparition de la diminution du volume spécifique (PVT) et de la surface spécifique est un argument à la création d'inter-diffusions des fibres. Cette interpénétration, sur la surface des échantillons, qui serait liée à la transition vitreuse de la cellulose amorphe à la surface des fibres d'α-cellulose, a été confirmée par les observations au MEB où des liens inter-particulaires ont été mis en évidence. De plus ces liens inter-fibres sont également présents, faiblement, pour la matière stabilisée à 0% HR (Figure 3.16).

Enfin, il a été présenté que les propriétés mécaniques étaient le résultat de la cohésion entre les fibres et la capacité de celles-ci à s'inter-pénétrer. De façon générale, les données PVT ont montré qu'une densification plus importante intervenait lorsque l'humidité passait de 0% à 7,7% (Figure 3.7(c) page 94). Puis lorsque l'humidité augmentait d'avantage, la densification baissait. Il y aurait donc, potentiellement, une humidité plus favorable à la mise en forme de la cellulose se trouvant entre 0 et 6%. Des études récentes, ont démontré que les meilleures propriétés mécaniques de l'α-cellulose sont effectivement obtenues pour une humidité de 2,5%. Ces résultats seront présentés lors de la soutenance de thèse de *Thibaux Pintiaux*.

Chapitre 4

Etude de la fusion sous pression de l'amidon natif

4.1 Introduction

Après avoir étudié le comportement de la cellulose, ce chapitre est dédié à l'amidon natif, polymère semi-cristallin présentant une température de fusion. A présent, la contribution d'une phase amorphe plus importante et donc de la transition vitreuse associée va être mise à contribution lors d'un traitement thermique et mécanique. Dans un premier temps, les études ont été focalisées sur le comportement PVT de l'amidon natif au cours desquelles les transitions de phase du polymère semi-cristallin ont été étudiées sous haute pression. Généralement, les recherches faites sur ces transitions sont réalisées avec l'amidon en excès d'eau ou de plastifiant. Dans le cadre de cette étude, nous avons restreint la gamme aux faibles humidités (0-19,8%) pour évaluer l'influence de la pression sur des transitions se produisant dans la gamme de températures de l'évaporation de l'eau. Par ailleurs, des résultats obtenus des recherches concernant l'α-cellulose, il est apparu intéressant d'étudier des taux d'humidité plus faibles et plus spécialement les taux d'hydratation se rapprochant de la monocouche.

Dans un second temps, des compacts moulés sous haute pression ont été analysés. Pour ce faire, l'impact des différentes conditions sur les propriétés intrinsèques des compacts a été étudié.

4.2 Diagrammes PVT

Les recherches concernant l'amidon natif sont basées sur l'analyse du comportement d'un polymère semi-cristallin très organisé, soumis à une forte contrainte mécanique et thermique. Dans la gamme d'humidités utilisées, il semble intéressant d'utiliser le dilatomètre. En effet, contrairement à la DSC ou AMD, le dilatomètre a, potentiellement, plus de facilité à conserver le taux d'hydratation de l'échantillon. Enfin, pour accéder à ces données, les analyses porteront sur les diagrammes isobares.

Les recherches ont été effectuées pour les différentes conditions de pressions et d'humidités suivantes.

Pressions :

- $19,6$ MPa
- $63,7$ MPa
- $85,8$ MPa
- 124 MPa
- 152 MPa
- $196,1$ MPa

Taux d'humidité :

- 0%
- 4,5% $\xrightarrow{\text{Conditionnement}}$ 11% HR
- 10,1% $\xrightarrow{\text{Conditionnement}}$ 33% HR
- 13% $\xrightarrow{\text{Conditionnement}}$ 47% HR
- 15,9% $\xrightarrow{\text{Conditionnement}}$ 60% HR
- 19,8% $\xrightarrow{\text{Conditionnement}}$ 75% HR

Les taux d'humidité ont été atteints en équilibre à différentes HRs répertoriées dans le Tableau 2.4 (page 70).

Toutes les pressions ont été utilisées pour chacune de ces d'humidités. La gamme de températures utilisée est de 30 à 180 °C, au-delà le piston de l'outil PVT rencontre des difficultés à ressortir de la chambre. En effet, la matière amenée à de hautes températures se met à coller le long des parois et le choix de garder un système simple sans utiliser de lubrifiant a été privilégié.

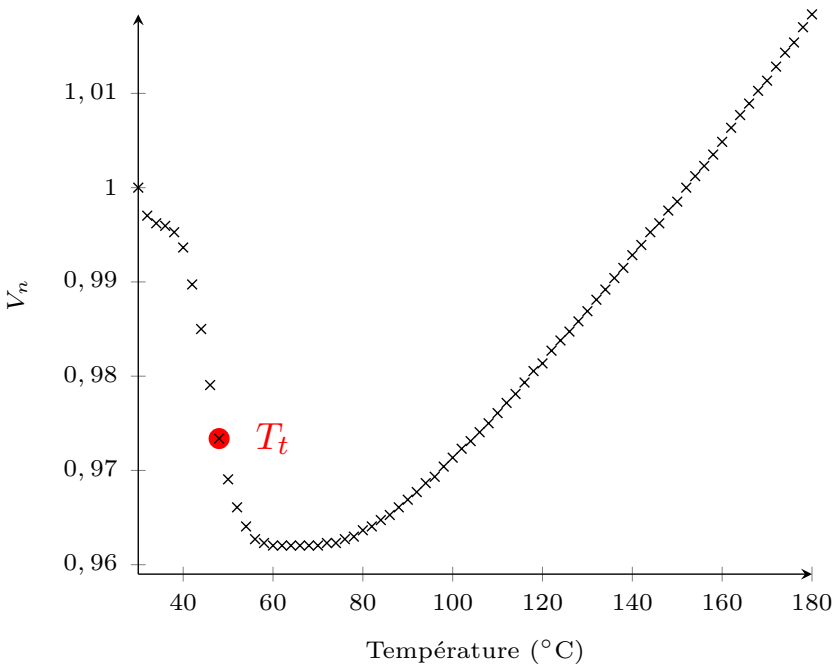


FIGURE 4.1 – Diagramme PVT obtenu pour de l'amidon natif stabilisé à 60% HR et compressé à 85, 8 MPa.

Sur la Figure 4.1 est représenté un diagramme isobare type. Il a été mesuré pour un échantillon d'amidon natif stabilisé à 60% HR (15,9% d'humidité) et à une pression de 85, 8 MPa. Sur ce diagramme il apparaît trois phases distinctes qui vont rapidement être présentées en suivant l'évolution de l'analyse PVT. Les études de ces phases en fonction des différents paramètres sont exposées plus en détail dans les sections suivantes.

La première phase correspond à une chute de volume spécifique. Elle est caractérisée, dans un premier temps, par la température à laquelle la densification est maximale et, dans un deuxième temps, par la température T_t. Cette dernière grandeur, également étudiée dans les travaux traitant la cellulose (Chapitre 3 page 85), provient directement de la pente de la chute du volume spécifique. Plus précisément, T_t est déterminée par le point d'inflexion qui apparaît lors de la phase de densification de la matière. Ce point, mis en évidence sur la Figure 4.1 correspond à un changement de réponse de la matière au traitement thermique et représente un ralentissement de la diminution du volume spécifique. Afin de récupérer cette valeur sur chaque diagramme PVT, pour rappel la méthode suivante a été mise au point.

1. Suite au calcul de la dérivée première du diagramme PVT ($\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$), la température correspondant au changement de signe de cette dernière est déterminée.
2. A partir de la température de changement de signe, la partie croissante du diagramme peut être extraite et ainsi les évènements parasites du reste de l'isobare sont supprimés.
3. Finalement, la température T_t est déterminée en récupérant la température pour laquelle la dérivée est minimum.

S'ensuit une seconde phase de "pseudo-équilibre", où le volume spécifique va être constant.

Pour finir, une dernière phase apparaît où le volume spécifique augmente rapidement.

4.2.1 Transition thermique associée à T_t

Alors que pour la cellulose, l'analyse des isobares puis la caractérisation de matériaux compressés dans des conditions similaires ont permis d'émettre l'hypothèse que T_t pourrait correspondre à la transition vitreuse, le cas est différent pour l'amidon natif.

L'analyse thermique (DSC) d'amidon faiblement hydraté ne fait apparaître qu'un seul évènement thermique associé à la fusion de la phase cristalline et à la perte d'organisation du granule. Il est alors admis que la transition vitreuse est un préalable à cette transformation thermique mais qu'elle n'est pas observable en tant que telle.

En outre, l'analyse DRX de compacts d'amidon natif présentée dans la deuxième section du chapitre (Section 4.3.1) montre clairement une perte de cristallinité liée à la compression.

C'est pourquoi nous avons fait le choix d'associer d'emblée T_t au phénomène de fusion.

La fusion est une transformation thermique du premier ordre et par conséquent elle devrait être indiquée par une discontinuité du volume au cours de l'augmentation de la température. Ainsi, la fusion de l'amidon devrait être mesurée par l'outil PVT comme une croissance brutale du volume spécifique. Comme mentionné précédemment, la température T_t marque le ralentissement de la densification et annonce l'augmentation de volume. C'est à dire que plus la température augmente et plus un second processus prend de l'importance au détriment de la densification. L'absence de discontinuité au cours de l'expansion du volume peut s'expliquer par l'hétérogénéité de la phase solide de l'amidon (grain). De ce fait, dans un premier temps, la compaction et la fusion seraient deux phénomènes en compétition. Cela s'expliquerait par la cinétique longue de la fusion de l'amidon et par un phénomène qui pourrait n'être que localisé. Par conséquent, T_t ne peut pas être définie comme la température de cette transition mais il semblerait qu'elle signe le début de la transformation thermique, sous haute pression, de l'amidon de pomme de terre.

Les résultats concordent avec les études réalisées par *Douzals et al.[164]* sur la gélatinisation de l'amidon sous haute pression hydrostatique. Les auteurs ont déterminé l'avancée graduée de la gélatinisation de l'amidon en excès d'eau en fonction de la pression exercée (à 25 °C). Pour une contrainte mécanique de 600 MPa, à froid, les auteurs ont mesuré une gélatinisation totale. De plus, des études plus anciennes de *Muhr et Blanshard[165]* ont également traité la gélatinisation sous haute pression. Bien que les auteurs aient utilisé des teneurs en eau plus importantes et qu'ils aient considéré que pour des humidités plus faibles il faudrait des pressions considérablement plus importantes, ils ont mis en évidence que la température de gélatinisation baissait avec la pression. Enfin, le comportement de T_t en fonction de la pression est également cohérent avec les valeurs des températures de gélatinisation à pression ambiante. En effet, en parallèle, une analyse DSC de l'amidon natif conditionné à 60% d'HR a été réalisée. La Figure 4.3(d) met en évidence à 125 °C le pic endothermique correspondant à la gélatinisation/fusion. Cet évènement a également était placé sur la Figure 4.3(c) où il concorde avec les mesures de T_t. Autrement dit, les compacts obtenus après traitement, ayant passé la température de fusion, deviennent donc amorphes. Le traitement thermique sous haute contrainte mécanique de l'amidon natif semble favoriser la fusion des grains d'amidon. De plus, les dérivées des diagrammes et les valeurs de T_t indiquent qu'à partir d'une certaine pression l'effet de la contrainte mécanique croissante se fait de moins en moins ressentir.

La dépendance importante de la transformation thermique de gélatinisation/fusion de l'amidon en fonction de la quantité d'eau présente a été exposée dans l'étude bibliographique (Chapitre 1.1.2 page 13). Afin de confirmer la présence et l'influence du phénomène de gélatinisation sur le comportement PVT de l'amidon, ces données doivent être étudiées à différentes humidités et plus spécialement sur la matière sèche. Ces études seront présentées dans la section suivante.

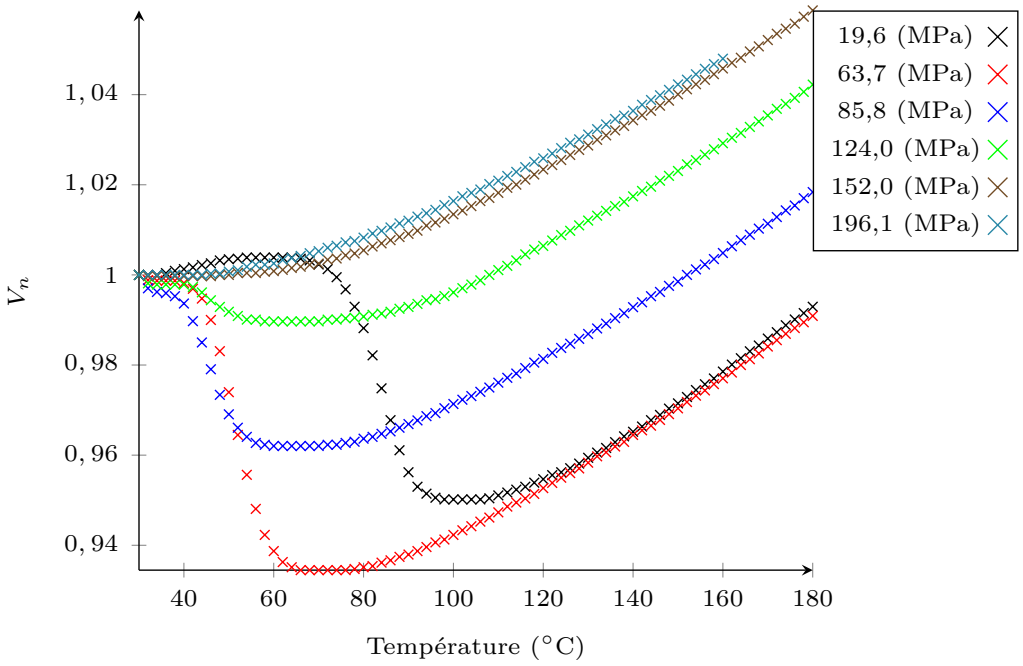


FIGURE 4.2 – Diagrammes PVT normalisés d'amidon natif stabilisé à 60% HR.

4.2.2 Effets des différents paramètres

Effet de la pression

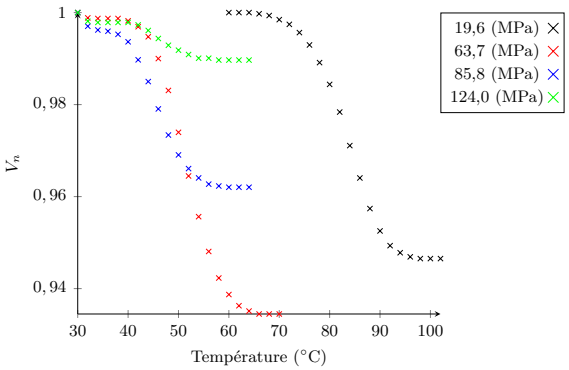
L'allure générale d'un diagramme PVT obtenu à partir d'amidon natif de pomme de terre a été décrite et est assez similaire à ce qui est observé pour la cellulose (Chapitre 3.2). Dans cette section, le comportement de la matière pour différentes pressions va être étudié. Par conséquent, l'humidité est gardée constante et la teneur en eau de référence pour cette étude sera de 15,9% correspondant à un conditionnement à 60% HR.

La Figure 4.2 représente les diagrammes obtenus des mesures PVT d'amidon natif à 15,9% d'humidité et à différentes pressions.

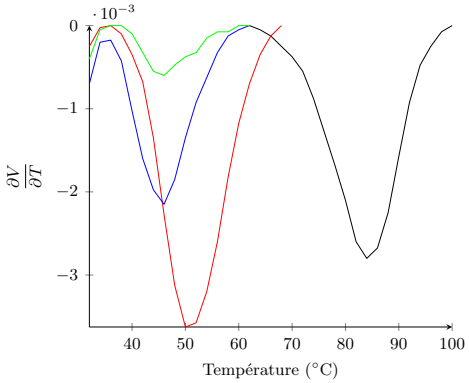
Il semble que l'effet du traitement mécanique au cours de l'analyse thermique soit de première importance en impactant considérablement le comportement de la matière. Plus la contrainte mécanique est importante, moins la chute du volume spécifique est visible. En effet, la pré-compression étant également de plus en plus forte, la densification potentielle due à l'augmentation de température diminue. Pour les isobares effectuées à 152 MPa et 196, 1 MPa, la baisse de volume spécifique disparaît complètement. Autrement dit, à haute pression, le pouvoir de densification de la température semble être évincé par la contrainte mécanique initiale trop importante. Cela revient à suggérer qu'en phase solide, la matière est tellement densifiée avant le début des mesures que l'augmentation de température ne permet pas à l'amidon de se densifier d'avantage.

Cependant, cette hypothèse considère que la matière reste en phase solide et n'est pas dénaturée. Il est fort probable que la pression exercée sur les molécules d'eau lors de la montée en température joue un rôle considérable. En effet, avec la présence de 15,9% d'humidité et l'échauffement de la matière, il peut se produire, dans l'amidon natif, des transformations thermiques.

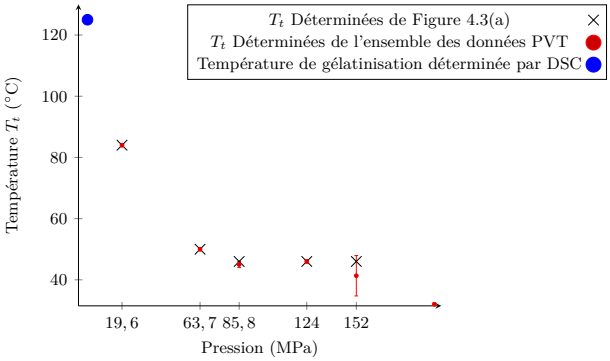
Afin d'avoir une meilleure lisibilité sur la diminution du volume spécifique, seules les phases



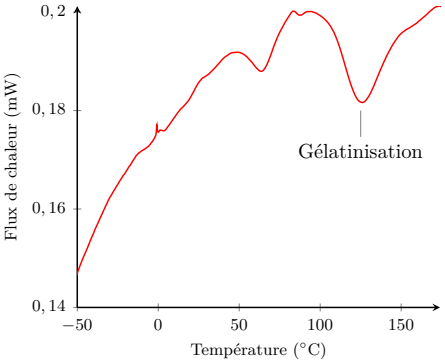
(a) Phases de densifications des diagrammes PVT à différentes pressions.



(b) Dérivées des phases de densifications des diagrammes PVT (Figure 4.3(a)) pour différentes pressions.



(c) Évolution de la température T_t en fonction de la pression, en bleu la température de fusion à pression atmosphérique mesurée par DSC.

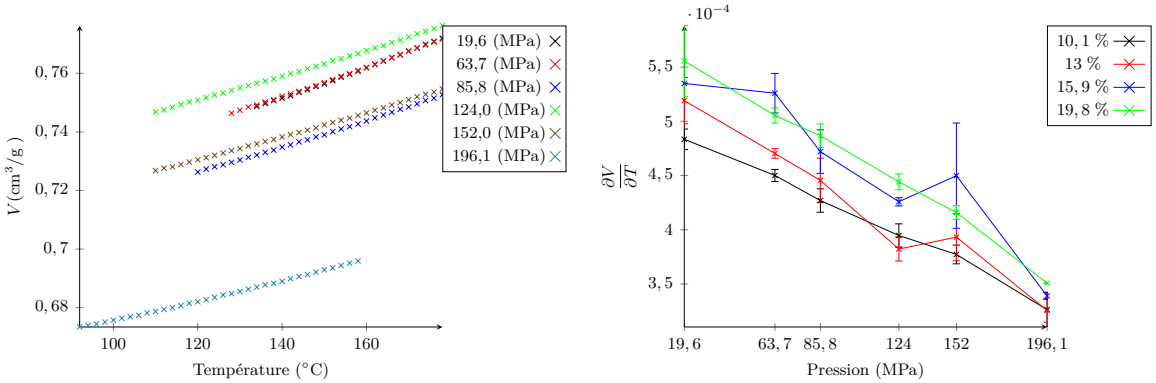


(d) Thermogramme (DSC).

FIGURE 4.3 – Études de l'effet de la pression sur la compression de l'amidon natif stabilisé à 60% HR.

de densifications sont tracées sur la Figure 4.3(a). Elles illustrent le fait que la pression décale la phase de densification vers des températures moins importantes. Dans le but d'étudier ce comportement, les dérivées des phases de densifications sont calculées et représentées sur la Figure 4.3(b). Sur cette Figure, les températures correspondant aux minimums des dérivées représentent les températures T_t qui sont déterminées par le calcul et représentées sur la Figure 4.3(c). Les points rouges (●) correspondent à la moyenne des valeurs obtenues pour plusieurs diagrammes ($n = 3$) et à leurs écarts-types associés. La température T_t augmente lorsque la pression diminue.

Suite à la phase stationnaire, s'ensuit une augmentation de volume spécifique. A première vue, la pression n'a pas d'effet important sur l'amidon à haute température. En effet, pour les différentes contraintes mécaniques la matière semble se dilater de façon linéaire. Afin de s'en assurer, cette phase est isolée du reste du diagramme. Cependant, le passage d'une phase à une autre n'étant pas marqué de façon nette par une discontinuité, il s'agit de déterminer la température à partir de laquelle le diagramme sera coupé. Pour ce faire, l'hypothèse qui considère le comportement de l'amidon natif à haute température comme linéaire est admise comme vraie.



(a) Domaine décroissant des diagrammes PVT déterminée par ajustement linéaire.

(b) Coefficient directeur pour différentes humidités des droites déterminées par ajustement linéaire (Figure 4.4(a)).

FIGURE 4.4 – Étude de l'effet de la pression sur le comportement de l'amidon natif stabilisé à 60% HR à hautes températures.

L'hypothèse acceptée, en partant de la zone croissante dans sa totalité un ajustement linéaire est effectué. L'ajustement est réitéré en diminuant à chaque fois la zone du diagramme considérée. Cette boucle continue jusqu'à ce que le R_i^2 soit meilleur que $R_{(i-1)}^2$ de l'itération précédente. Bien entendu, si la partie du diagramme gardée comporte un nombre de points trop faible ou si le R^2 n'est pas assez bon, la méthode sera considérée comme inefficace.

Sur la Figure 4.4(a) sont représentées les phases croissantes déterminées par la méthode précédemment expliquée. Les coefficients directeurs correspondant aux ajustements linéaires sont tracés en fonction de la pression pour différentes humidités (Figure 4.4(b)). Il semble que plus la pression est importante moins l'augmentation de volume est rapide. En ce qui concerne les différentes humidités, aucune variation conséquente n'est relevée. Enfin, en considérant que l'amidon natif est amorphisé lors du traitement thermique et mécanique, la transition vitreuse devrait apparaître au cours de la mesure (Chapitre 5). Cependant, la cinétique de la fusion étant lente, elle occulte probablement la transition et la fusion n'étant vraisemblablement que localisée, une partie de l'organisation persisterait, limitant ainsi la mobilité de la phase amorphe.

La Figure 4.5 représente les diagrammes PVT en trois dimensions. Elle illustre parfaitement l'effet de la pression sur l'amidon natif lors d'un traitement thermique. Elle met également en évidence le rôle important de la pré-compression qui est exercée pendant une minute avant le début des mesures. La diminution du volume qui est présente à faible pression tend à disparaître pour des contraintes mécaniques de plus en plus élevées. La représentation en trois dimensions permet également de souligner ce changement de phase de la matière au cours du traitement thermique. En effet, il semblerait que la fusion de la zone cristalline de l'amidon natif soit beaucoup plus rapide sous haute pression.

Compression à sec

A présent, l'effet de l'humidité sur le comportement de la matière sous haute pression va être étudié. Comme présenté dans la section précédente, la transformation thermique semble être responsable de l'augmentation du volume. En effet, il a été mis en évidence que lors de la densification de l'amidon un phénomène apparaissait. Ce phénomène ralentissait la diminution

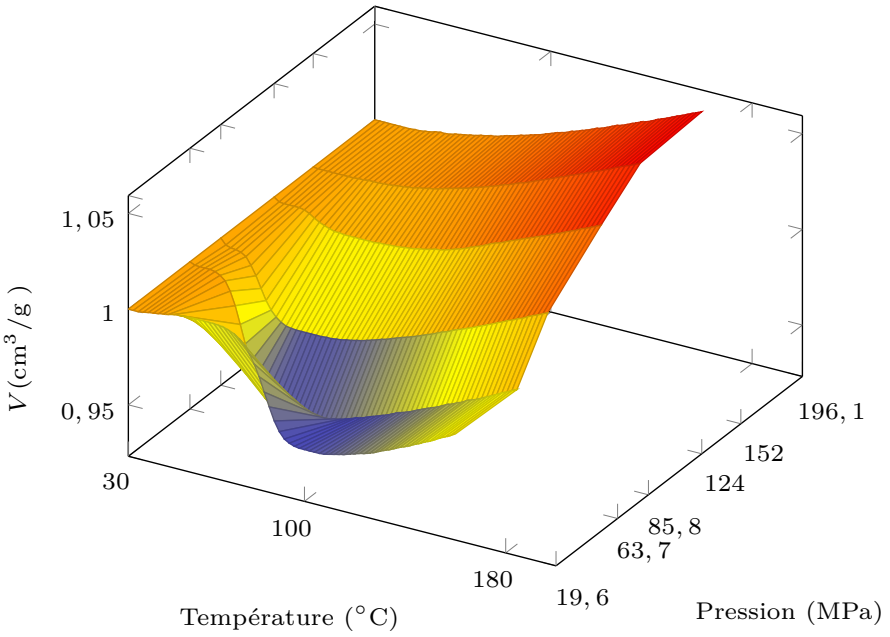


FIGURE 4.5 – Diagrammes PVT 3D normalisés de l'amidon natif stabilisé à 60% HR.

de volume d'une part et d'autre part, à plus haute température il était le moteur de l'expansion de la matière. Il a été suggéré dans la section précédente, que la fusion dont l'effet de la pression aurait décalé la température vers des valeurs moins importantes en était responsable.

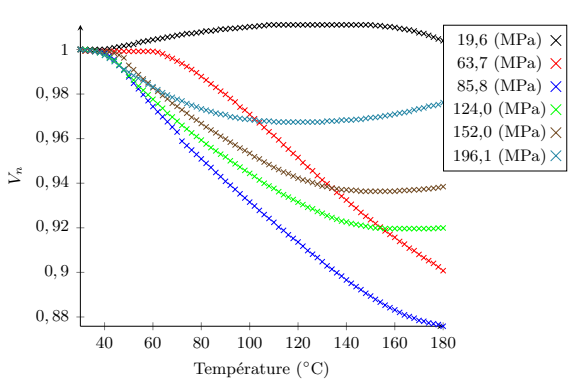
Afin de confirmer cette hypothèse, dans un premier temps, les diagrammes PVT obtenus pour l'amidon sec sont étudiés à part et représentés sur la Figure 4.6(a). Hormis pour les pressions de 19, 1 MPa et de 196, 1 MPa, les diagrammes ne présentent qu'une phase de densification. De plus, comme l'illustrent les dérivées (Figure 4.6(b)) ces diminutions de volume ne présentent pas de points d'inflexions pouvant être assimilés à T_t. A 19, 6 MPa, dès le début du traitement thermique, l'outil PVT mesure une augmentation de volume qui représente la dilatation thermique de la matière.

Tout d'abord, l'absence de la température T_t signifie que lors du traitement thermique sous contrainte mécanique aucune transition de phase n'a lieu. De plus, la forme et l'aspect des plots PVT (Tableau 4.1) obtenus après les analyses isobares, confirment que la matière est restée sous sa forme solide sans dégradation ni fusion. De façon similaire à la mise en forme de comprimés, l'amidon natif sec s'est donc comporté, sur l'ensemble de la gamme de températures, comme une matière solide sous compression. Pour pouvoir faire le lien avec les études faites en pharmacie, une analyse à température constante à été effectuée, uniquement pour la matière sèche, à différentes pressions et pour plusieurs contraintes thermiques. Sur la Figure 4.7(a) sont représentées ces études où les phases de densification sont présentes.

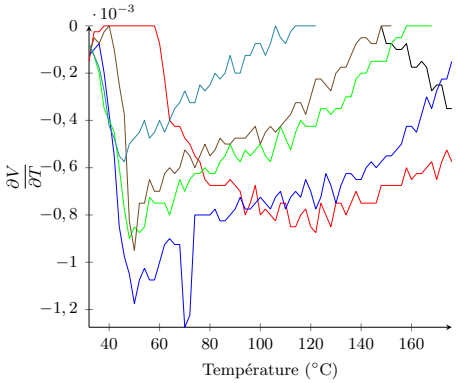
Afin d'étudier ce comportement, les diagrammes isothermes de l'amidon natif sont ajustés à l'aide de l'équation de *Kawakita* (Équation 1.6 page 31). Ce modèle a précédemment été utilisé dans le chapitre concernant la cellulose (page 89). Dans ce présent chapitre la même méthodologie sera exploitée. Pour rappel, l'équation s'écrit :

$$V_p = V_0 \left(1 - \frac{abP}{1 + bP}\right) \tag{4.1}$$

Cet modèle permet de décrire de façon satisfaisante les diagrammes PVT et il est évident que les

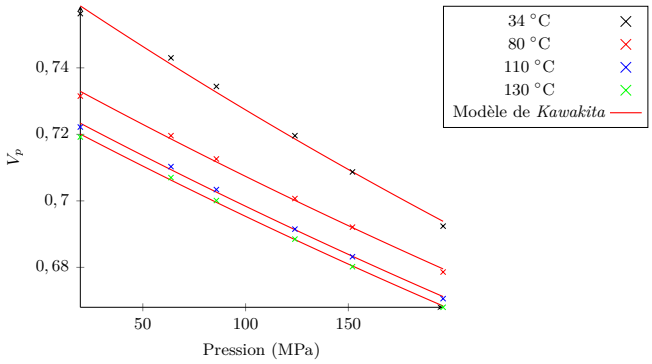


(a) Diagrammes PVT normalisés.

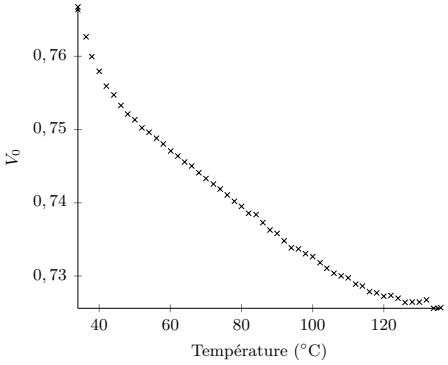


(b) Dérivées des diagrammes PVT (Figure 4.6(a)).

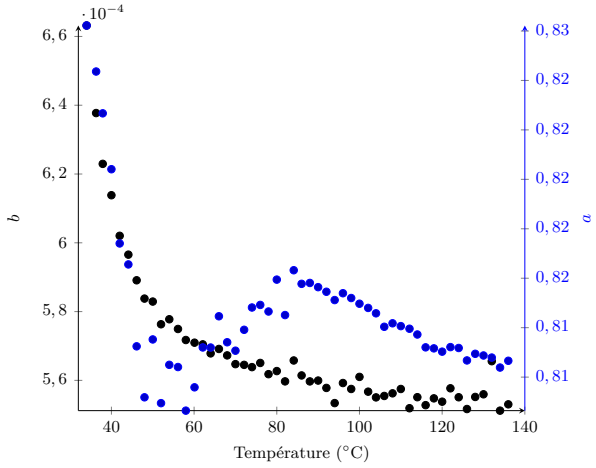
FIGURE 4.6 – Études des diagrammes PVT d'amidon natif stabilisé à 0% HR.



(a) Diagrammes PVT isothermes pour différentes températures, modélisés par l'équation de *Kawakita* (Équation 4.1).



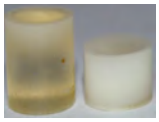
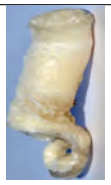
(b) Évolution des paramètres V_0 en fonction de la température (Équation 4.1).



(c) Évolution du paramètres b et a en fonction de la température (Équation 4.1).

FIGURE 4.7 – Études des diagrammes PVT isothermes d'amidon natif stabilisé à 0% HR.

Tableau 4.1 – Photos des plots obtenues après les analyse PVT à différentes humidités et différentes pressions.

Humidité	19, 6 MPa	63, 7 MPa	85, 8 MPa	124 MPa	152 MPa	196 MPa
0%						
4,5%						
10,1%						
13%						
15,9%						
19,8%						

différentes constantes varient pour chaque température. Sur la Figure 4.7(b), V_0 est représenté en fonction de la température. Cependant, les valeurs de ce paramètre n'ont pas d'interprétations possibles puisque pour une température donnée la matière a déjà subit plusieurs isothermes. Le paramètre b ($P_k = \frac{1}{b}$) qui traduit la pression limite de déformation plastique de l'amidon natif, devient de plus en plus faible au cours de l'analyse (Figure 4.7(c)). Ces valeurs sont beaucoup plus faibles par rapport aux études traitant la compression de l'amidon dans la littérature. Par exemple, les recherches d'*Alebiowu et al. (2002)[99]* décrites dans le chapitre bibliographique (Chapitre 1.2.9 page 29), ont permis de déterminer des coefficients qui sont considérablement différents des résultats présentés dans cette étude (Tableau 4.2).

Tableau 4.2 – Coefficients de l'Équation de *Kawakita* pour différentes isothermes d'amidon natif de pomme de terre et pour des variétés d'amidon différente.

	Amidon de pomme de terre		**Sorgho[99]⋆**		**Plantain[99]⋆**		**Maïs[99]⋆**		**Patate⋆ douce[100]**	
	a	P_k	a	P_k	a	P_k	a	P_k	a	P_k
34 °C	0,827	1508	0,573	4,536	0,634	2,346	0,640	2,980	0,637	5,655
80 °C	0,816	1777								
110 °C	0,814	1793								
130 °C	0,813	1798								

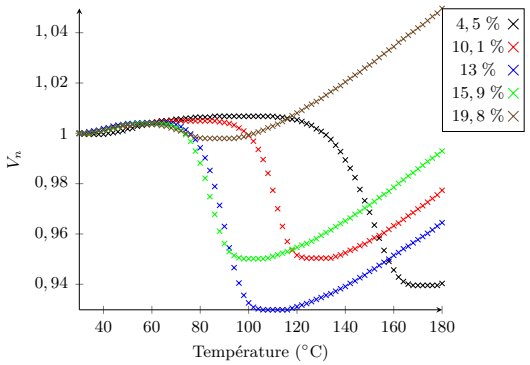
⋆ Les études ont été faites à température ambiante.

Cette différence est cohérente puisque la matière part d'un état initial déjà compressé et plus le dilatomètre scanne des températures élevées plus la matière en début d'isotherme est dans un état déformé. Il semblerait que la compressibilité de l'amidon (a) diminue pour des faibles températures. Cependant entre 60 °C et 85 °C elle augmente avec la contrainte thermique, puis dépassé 85 °C la compressibilité diminue de nouveaux. Bien que la méthode utilisée pour déterminer la température T_t ne détecte rien pour l'amidon sec, la gamme de températures d'augmentation de la compressibilité coïncide avec les phases de transitions potentielles des diagrammes représentés Figure 4.6(a) (page 114).

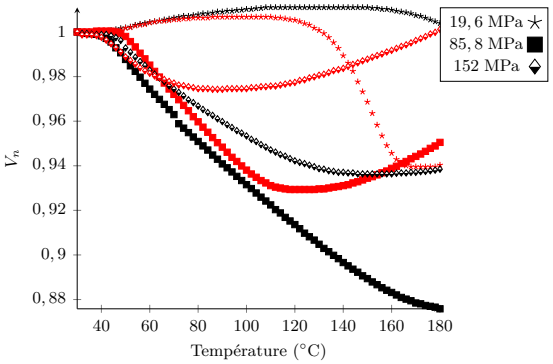
Effet de l'humidité

A présent, l'effet de l'humidité sur les diagrammes PVT, pour une teneur en eau non nulle, va être étudié. Sur la Figure 4.8(a) sont représentés les diagrammes d'amidon natif à différentes humidités pour une pression de 19,6 MPa. Deux types de comportements sont visibles : d'un coté le diagramme pour une teneur en eau de 4,5% et d'un autre toutes les autres humidités. La différence est visible au niveau de l'augmentation du volume à haute température. En effet pour la matière la moins humide, le comportement PVT, dans un premier temps, est assimilable à ce qui avait été mesuré, à pression identique, pour l'amidon sec (Figure 4.6), puis à plus haute température la matière se densifie mais ne présente pas de phase d'expansion de volume dans la gamme de températures étudiée. Au regard des plots obtenus après les analyses PVT (Tableau 4.1) il est évident qu'entre la matière sèche et l'amidon conditionné à 11%HR une transformation thermique s'est opérée. Sur la Figure 4.8(b) sont tracés des diagrammes d'amidon natif sec et à 4,5% d'humidité. Ces données PVT mettent en évidence la transformation thermique qui a lieu pour la matière conditionnée à 11%HR et qui est absente lors du traitement pour la matière sèche. En effet, ce changement de phase est marqué par l'arrêt de la densification et par l'augmentation du volume.

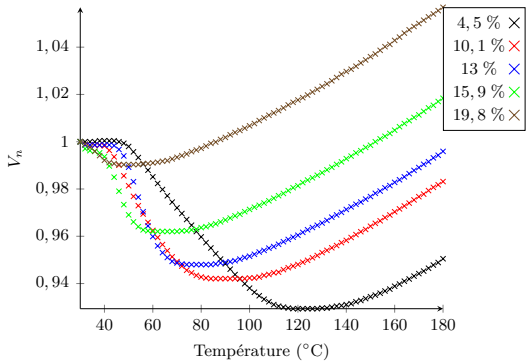
Plus la teneur en eau dans la matière est importante plus la phase de densification se



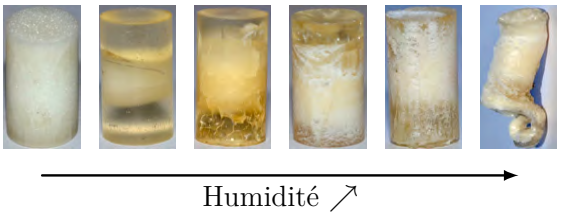
(a) Diagrammes PVT pour différentes humidités de l'amidon natif - 19, 6 MPa.



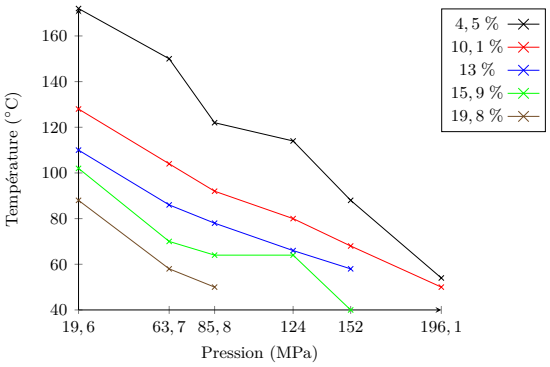
(b) Diagrammes PVT pour 0% et 4,5% d'humidité pour trois pressions différentes.



(c) Diagrammes PVT à 85, 8 MPa pour différentes humidités.



(d) Plots PVT pour différents taux d'hydratation (0% → 19, 8) à 63, 7 MPa.



(e) Températures correspondant aux maximums de densification en fonction de la pression.

FIGURE 4.8 – Etude de l'effet de l'humidité sur le comportement PVT de l'amidon natif.

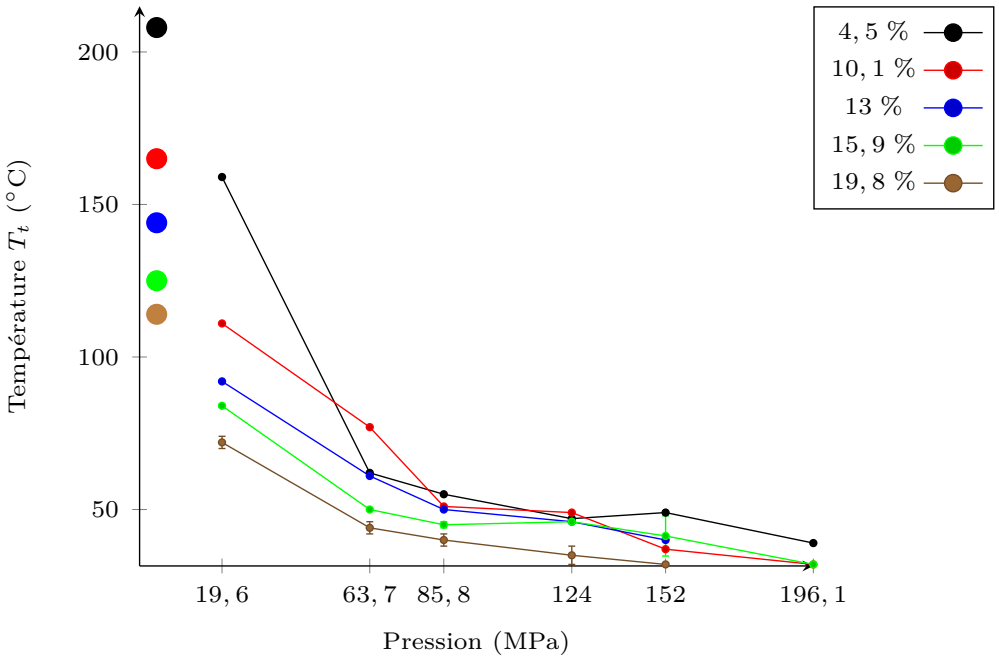
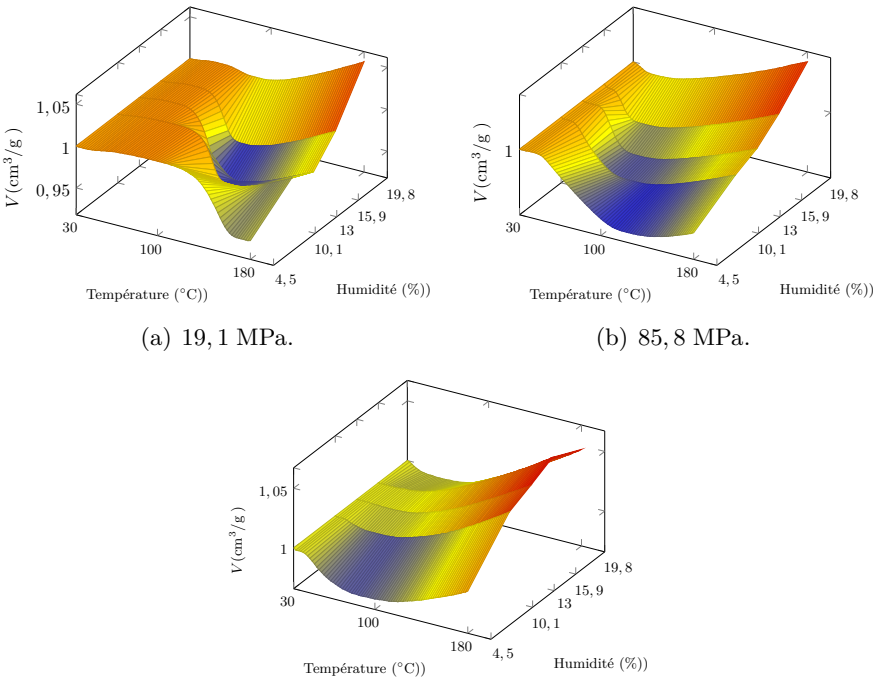


FIGURE 4.9 – Évolution de la température T_t en fonction de la pression pour différentes humidités, les points de plus grandes tailles correspondent aux températures de gélatinisation mesurées à pression atmosphérique en DSC.

produit à faible température et donc plus la phase d'augmentation du volume est importante (Figures 4.8(a) et 4.8(c)). Cet effet est également illustré sur la Figure 4.8(e) où les températures de densification maximale sont tracées pour chaque humidité. Comme mentionné précédemment il apparaît que plus l'humidité est importante plus la phase de fusion commence à une température faible et inversement pour l'effet de la pression. Les photos prises des plots PVT obtenus pour une pression de 85, 8 MPa à différentes humidités traduisent l'évolution de la fusion en fonction de l'humidité (Figure 4.8(d)). Enfin, en comparant les diagrammes présentés sur la Figure 4.8(c) et les photos Figure 4.8(d), la corrélation entre l'augmentation du volume et le phénomène de fusion est une évidence.

La température T_t décrite précédemment a été étudiée pour les différentes humidités. Pour toutes les teneurs en eau le comportement du point d'inflexion est identique. Plus la pression est forte et plus T_t est décalée vers des températures faibles. De plus, les températures des points d'inflexions déterminées des diagrammes PVT suivent une tendance unique pour toutes les humidités. Sur la Figure 4.9 sont représentées les valeurs de T_t en fonction de la pression. Plus la pression est importante moins le comportement de T_t en fonction de l'humidité varie. Sur cette figure, les données des températures de fusion à pression atmosphérique mesurées par DSC ont également été représentées et il apparaît qu'elles sont cohérentes avec l'augmentation de T_t avec la pression.

Afin de conclure sur l'effet de l'humidité lors du traitement mécanique et thermique de l'amidon natif, les diagrammes PVT, ont été tracés en trois dimensions (Figure 4.10). Comme l'indiquent ces courbes, dans cette section il a été mis en évidence que l'effet de l'humidité est un paramètre qui joue un rôle prépondérant sur le comportement de l'amidon natif soumis à une forte pression. Dans un premier temps, les études ont montré qu'un échantillon complètement sec se comportait comme une poudre en compression sous forme solide. Les mesures obtenues



(a) 19, 1 MPa.

(b) 85, 8 MPa.

(c) 152 MPa.

FIGURE 4.10 – Diagrammes PVT 3D de l'amidon natif pour différentes pressions.

étant proches de celles qui sont obtenues lors de la mise en forme de comprimés, elles ont été modélisées à l'aide de l'équation de *Kawakita*. Les différents coefficients se sont avérés différents de ceux présentés dans la littérature. Par ailleurs, il a été montré que la compressibilité de la poudre avait un maximum local à environ 80 °C.

L'étude sur l'effet de l'humidité a également mis en évidence qu'en fonction de l'humidité présente la densification en phase solide disparaît petit à petit pour laisser place à la fusion de l'amidon natif. Par ailleurs, comme il avait été pressenti avec les travaux effectués avec l'α-cellulose, les études impliquant les taux d'hydratation proches de la monocouche de l'isotherme d'adsorption de l'amidon natif (Figure 2.14 page 71) ont permis d'obtenir les meilleurs échantillons.

4.2.3 Répartition de la pression

Les photos prises des plots PVT (Tableau 4.1 page 115) présentent pour la majorité une hétérogénéité. En effet, comme indiqué sur le schéma Figure 4.11, il existe une "poche" au centre du plot qui ne semble pas avoir été impactée par le traitement.

Grâce au système du dilatomètre dont la chambre est montée sur ressort, les effets de cisaillements sont amoindries. Il existe donc, lors des études PVT une mauvaise répartition de la pression. Contrairement aux études présentées dans le chapitre bibliographique (Chapitre 1.2.5 page 25), la chambre du dilatomètre est montée sur des ressorts qui permettent au piston inférieur d'exercer également une forte pression. Afin de connaître plus en détail la morphologie de la matière au sein de l'échantillon, le centre du plot PVT a été analysé au MEB. Pour ne pas détériorer l'interface lors de la découpe des échantillons, le plot a été plongé dans l'azote liquide puis cassé. Un morceau, comprenant à la fois la partie où le traitement thermo-mécanique semble total et la zone où l'amidon apparaît avoir gardé sa forme initiale, est étudié.

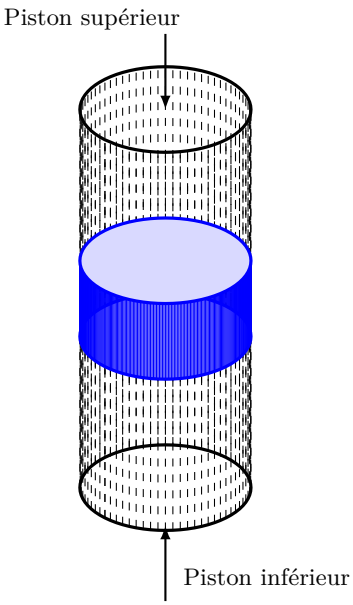


FIGURE 4.11 – Schéma d'un plot obtenu après une mesure PVT, en bleu la zone où la pression s'est le moins ressentie.

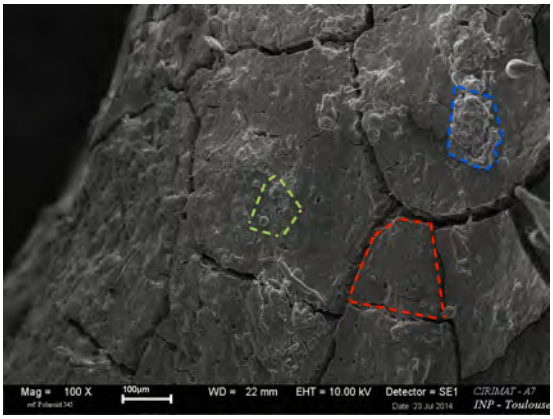
La Figure 4.12(a) est une image MEB sur laquelle sont représentés trois états de l'amidon natif. En effet, il est possible de discerner sur le cliché les grains d'amidon, les particules en phase de déstructuration et la partie complètement fondue. La partie blanchâtre sur les échantillons correspond aux grains d'amidon restés intacts à cause de la mauvaise répartition de la force. Grâce à un agrandissement supérieur (Figure 4.12(b)), il est possible de discerner sur la même image des grains d'amidon en parfait état faisant approximativement 20 µm de diamètre et des particules dans un état de déformation avancé.

Enfin, sur le dernier cliché (Figure 4.12(c)) l'image met en évidence la présence d'une porosité importante au sein de la zone fondue. Ces porosités apparentes sont de l'ordre de 10 à 20 µm.

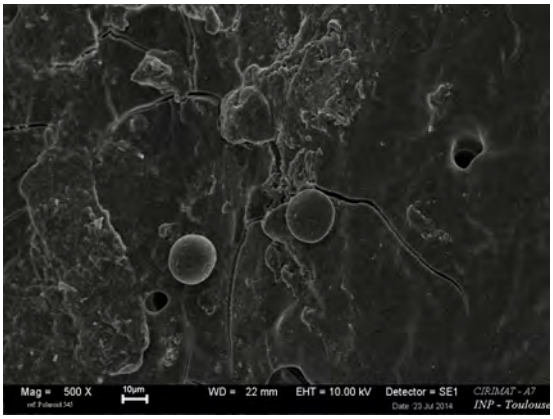
4.2.4 Densité des plots PVT

La densité des échantillons après traitement thermique et mécanique a été mesurée par immersion dans le cyclohexane et tracée en fonction de la pression et de l'humidité sur les Figures 4.13. Pour des pressions supérieures ou égales à $63,7$ MPa les échantillons les plus denses sont obtenus avec de la matière stabilisée à 11% HR (4,5% d'humidité). C'est également pour cette teneur en eau que les plots PVT les plus homogènes sont obtenus (Tableau 4.1 page 115). De plus, plus l'humidité est importante plus la densité est faible ce qui est cohérent avec les plots qui présentent d'importantes déformations dues à la transformation thermique qui a eu lieu. A faible pression, l'amidon sec est le moins dense, cela avait également été observé avec le diagramme PVT. En effet, la Figure 4.6(a) (page 114) marque bien le fait que lors du traitement thermique sous pression de l'amidon stabilisé à 0% HR, la matière ne subit qu'une très faible densification par rapport aux échantillons correspondant aux taux d'hydratations non nul.

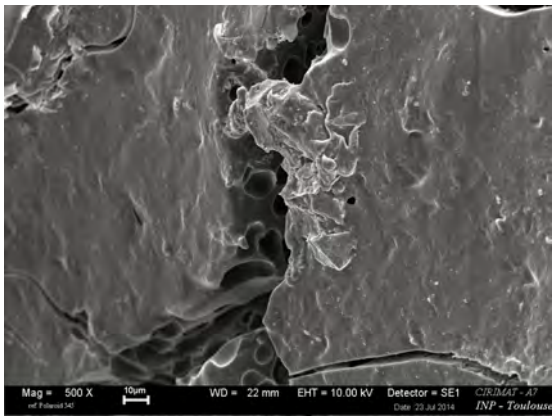
En parallèle sont également représentées sur la Figure 4.13 les densités déterminées grâce au dilatomètre. Pour ce faire, le volume correspondant au maximum de densification (Figure 4.8(e)) a été extrait de chaque diagramme PVT et ainsi la densité est donnée par $\frac{1}{V}$. Plus la pression



(a) Interface entre la partie transparente et la partie blanche d'un plot PVT. En rouge la partie complètement fondue, en bleu l'étape intermédiaire de déstructuration des grains d'amidon et enfin en vert les grains d'admion de pomme de terre.

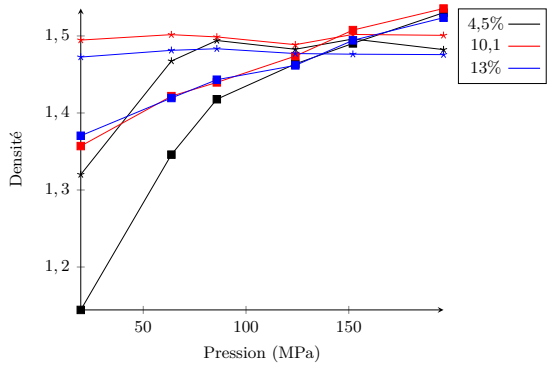


(b) Grains d'amidon non déformés présents à l'intérieur du plot PVT.

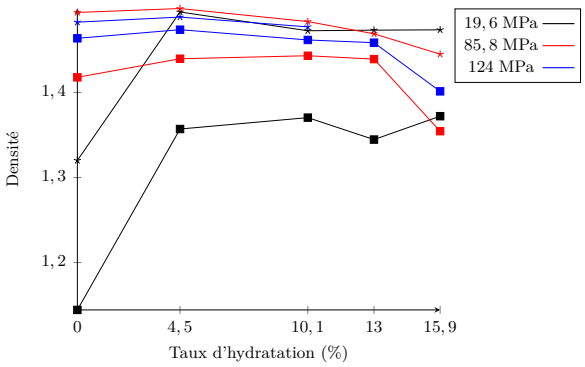


(c) Présence d'une porosité importante dans la partie fondue.

FIGURE 4.12 – Images MEB d'un plot PVT obtenu d'amidon natif stabilisé à 11% HR et pressé à 124 MPa.



(a) Évolution de la densité des plots PVT en fonction de la pression, mesurée avec le principe d'Archimède (⋆) et obtenue en déterminant du diagramme PVT le volume correspondant à la densification maximum (■).



(b) Densité des plots PVT en fonction du taux d'hydratation, mesuré avec le principe d'Archimède (⋆) et obtenue en déterminant du diagramme PVT le volume correspondant à la densification maximum (■).

FIGURE 4.13 – Effet de la pression et de l'humidité sur la densité de plots PVT d'amidon natif.

appliquée est importante, plus les densités déterminées par les deux méthodes sont proches. Cependant, il aurait pu être plus approprié de considérer le volume final du diagramme afin de calculer la densité. Néanmoins, la phase d'expansion de volume, dont la responsabilité en a été imputée à la fusion n'est pas forcément liée directement à une augmentation du volume de la matière. En effet, bien que le piston enregistre une expansion, il peut en réalité mesurer un effort exercé contre la pression qu'il exerce lui même. Il pourrait donc mesurer un rejet gazeux provenant de la fusion de l'amidon.

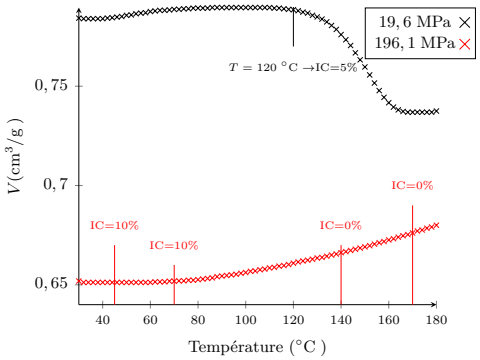
Dans le but de comprendre les mécanismes responsables des différentes morphologies des plots PVT (Tableau 4.1) il aurait été intéressant d'analyser les échantillons directement après la mesure PVT. Malheureusement, le refroidissement (sous pression) étant particulièrement lent cela nous a été impossible. La blancheur des plots PVT à taux d'hydratation important, pourrait s'expliquer par la rétrogradation de la matière lors du refroidissement.

4.3 Études des effets des différents paramètres sur les compacts mis en forme

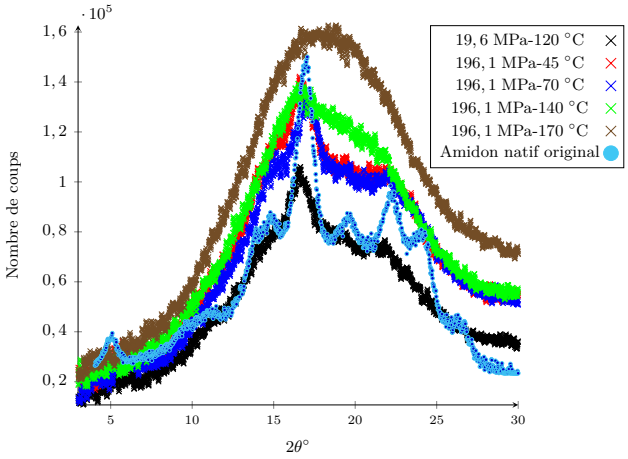
4.3.1 Analyses DRX

A partir des diagrammes PVT, des conditions de température et de pression ont été retenues pour deux humidités extrêmes. Ces conditions ont été choisies à des positions stratégiques et correspondent à des changements de comportements du volume dans les diagrammes PVT. Pour ces conditions spéciales, des plaquettes carrées, dont la forme a été présentée dans le Chapitre 2.6 (page 80) ont été mises en forme et ont ensuite été analysées par DRX [1]. Le choix d'utiliser des compacts mis en forme par la presse hydraulique pendant 10 min a été motivé par l'impossibilité de faire les analyses directement sur les plots PVT. En effet, le refroidissement de l'échantillon étant beaucoup trop lent, les mesures ne peuvent pas être effectuées à des conditions de pression et de température précises.

1. Les analyses par DRX ont été effectuées par l'équipe de *Denis Lourdin* de l'INRA de Nantes.



(a) Diagrammes PVT, les lignes verticales correspondent aux températures sélectionnées pour chaque pression pour les analyses DRX.



(b) Diagrammes DRX correspondant aux conditions de la Figure 4.14(a).

FIGURE 4.14 – Etudes de l'IC de l'amidon natif stabilisé à 11% HR.

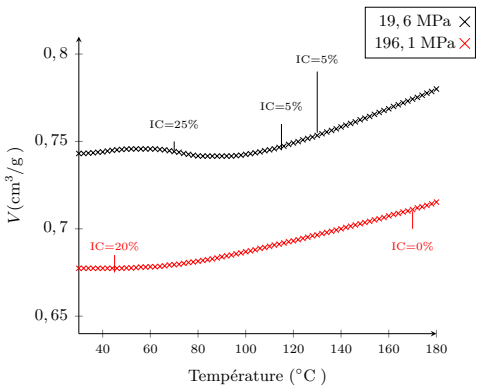
Pour la matière à faible teneur en eau et mise en forme à faible pression (Figures 4.14), les échantillons n'ont pas pu être thermo-pressés à froid. En effet, leurs propriétés mécaniques étaient tellement faibles qu'elles se brisaient en sortant du moule. La poudre d'amidon de pomme de terre, dont le diagramme DRX est présenté Chapitre 2.4.2 (page 69) a, à l'origine, un IC d'approximativement 25%.

Sur la Figure 4.14(a) il est mis en évidence que pour la condition à faible pression juste avant la phase de densification, l'échantillon a déjà perdu la quasi totalité de son organisation. En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour les hautes pressions, l'effet de la température est en partie responsable de la perte de cristallinité (Figure 4.14). En effet, pour une pression dix fois plus importante et une température plus faible il est mesuré un IC plus important (mais inférieur à l'origine). De plus, il semblerait que le traitement à haute pression (sans contrainte thermique importante ≈ 40 °C) diminue de moitié l'organisation des échantillons.

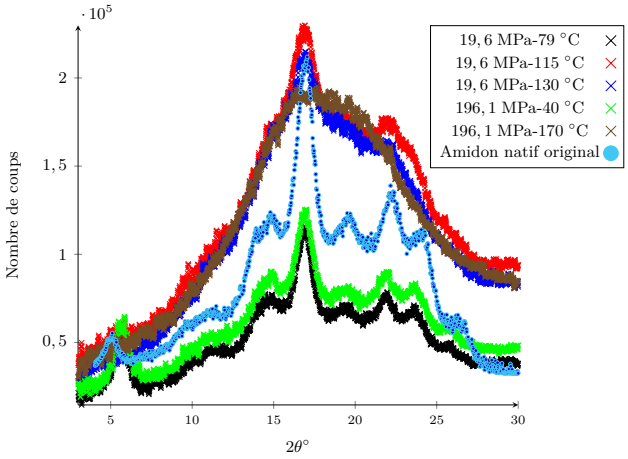
Sur la Figure 4.14(a) il est également mis en évidence qu'à haute pression, le changement de température de 45 °C à 70 °C n'a pas d'impact sur la cristallinité. Une fois que la température atteint le domaine d'augmentation de volume, l'échantillon devient complètement amorphe. Ce comportement peut également être observé pour une quantité d'eau plus importante (Figures 4.15(a) et 4.15).

En effet, dans la phase d'augmentation du volume les échantillons sont complètement ou quasiment amorphes. La présence d'un faible IC peut avoir deux causes différentes. Dans le premier cas de figure, il peut être considéré que lorsque la contrainte mécanique n'est pas assez importante la fusion n'est pas complète et donc l'échantillon garde une trace d'organisation. La seconde option considèrerait que lors d'un traitement trop faible la rétrogradation de l'amidon est plus importante. Cette hypothèse paraît cependant peu vraisemblable. Dans des conditions de faibles hydratation, la rétrogradation n'est pas favorisée. En fonction de la quantité d'eau, la compression à "froid" n'a pas le même impact.

De plus, lorsque la matière à humidité plus importante est mise en forme elle semble mieux résister au traitement mécanique et garde sa cristallinité presque intacte.



(a) Diagrammes PVT, les lignes verticales correspondent aux températures sélectionnées pour chaque pression pour les analyses DRX.



(b) Diagrammes DRX correspondant aux conditions de la Figure 4.15(a).

FIGURE 4.15 – Etudes de l'IC de l'amidon natif stabilisé à 75% HR.

4.3.2 Etude de la cohésion

Afin de comprendre le mécanisme de densification de l'amidon natif, des plaquettes ont été pressées en utilisant le moule AMD présenté dans le Chapitre 2.6 (page 80). Les conditions thermiques et mécaniques utilisées sont les suivantes :

— 250 MPa - 25 °C - 10 s,

— 250 MPa - 150 °C - 10 s.

Ces plaquettes ont été mises en forme à l'aide de la presse hydraulique, seul outil à notre disposition qui puisse appliquer des contraintes mécaniques aussi importantes (Chapitre 2.6 page 80). Le temps de pressage utilisé a été fixé à 10 s et est diamétralement différent du temps passé sous contraintes des échantillons PVT. De plus, dans le cas de la presse hydraulique, contrairement au dilatomètre, le refroidissement ne s'effectue pas sous pression. Les plaquettes obtenues ont été cassées dans le sens de leur largeur afin d'étudier au MEB la partie centrale de l'échantillon. Dans ce but, pour chaque compact, une des faces latérales a été nettoyée avec du papier de verre afin de la tailler en biseau. Dans un premier temps, le grammage le plus important a été utilisé, puis la taille des grains du papier de verre a été réduite pour finir avec du papier blanc basique. L'objectif était d'éviter au maximum d'abimer la surface et de former des rainures qui auraient pollué l'analyse au MEB. L'autre tranche a également été cassée (à la main) mais a été laissée à l'état brut (Figure 4.16).

Les plaquettes AMD obtenues à l'aide de poudre séchée n'ont aucune propriété mécanique et se cassent dès leur sortie du moule. La teneur en eau utilisée a donc été fixée, de façon arbitraire, à 15,9%.

Compression à froid

La Figure 4.17 correspond à une image prise sur la tranche, du coté biseauté de l'amidon natif pressé à 250 MPa et à 25 °C. La partie correspondant à la face supérieure qui a été en contact direct avec le poinçon, sur l'image à gauche, et la partie latérale obtenue en cassant

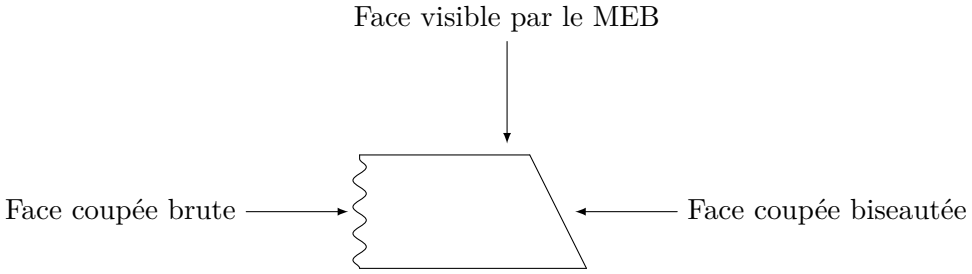


FIGURE 4.16 – Schéma de préparation de l'échantillon pour une analyse au MEB.



FIGURE 4.17 – Image MEB -×100- d'amidon natif stabilisé à 60% HR, et pressé à 250 MPa - 25 °C. La position du cliché par rapport à l'échantillon est représentée par la marque rouge sur le schéma de l'échantillon. En vert nous avons mis en évidence la présence de pores entre les particules pressées.

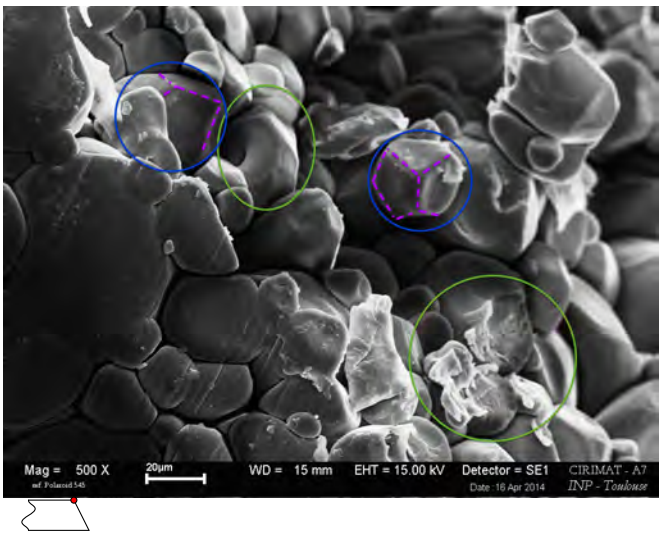


FIGURE 4.18 – Image MEB -×500- d'amidon natif stabilisé à 60% HR et pressé à 250 MPa - 25 °C. La position du cliché par rapport à l'échantillon est représentée par la marque rouge sur le schéma de l'échantillon. En rouge le gonflement de la particule - En vert le polissage - En bleu les empreintes des particules voisines - En magenta les formes octaédriques.

et en polissant la plaquette sont aisément reconnaissables. Toutes les particules d'amidon natif sont individuellement identifiables et semblent uniquement imbriquées les unes dans les autres. Les grains d'amidon sur la face supérieure se sont considérablement rapprochés, densifés et il est possible de reconnaître les pores entre chaque agglomérat de particules.

Avec un grossissement plus important, la configuration des particules au sein des plaquettes peut être d'avantage observée (Figure 4.18). Cette figure permet de mettre en évidence que la forme des particules semble avoir été un peu altérée. Cette déformation peut avoir plusieurs origines :

— le polissage,

— un flux d'électrons trop intense,

— l'effet conjugué de la pression et de la température.

Lorsque le flux des particules chargées est trop intense le grain a tendance à gonfler. Cet effet a été mis en évidence sur la Figure 4.18 par la marque rouge.

En vert, sont entourées les déformations dues au polissage. Forcement, malgré les précautions prises, le papier a abimé les particules et ainsi dans la matière des rainures peuvent être observées.

Enfin, des déformations inhabituelles sur les grains d'amidon ont été mises en évidence, lesquelles ont été soulignées en bleu.

Dans ce cas précis, le traitement mécanique a été effectué à 25 °C et donc les effets observés sont uniquement dus à la pression. Ces déformations sont étonnantes puisque les empreintes des particules voisines peuvent être devinées. De plus, au regard de la Figure 1.34 (page 48), le squelette d'une forme octaédrique que l'on observe pour le phénomène de frittage est retrouvé et mis en évidence par des lignes magenta en pointillés sur la Figure 4.18.

Jusqu'à présent seules les particules présentes sur la couche externe de la plaquette et sur la tranche de la coupe coté biseau ont été analysées. A présent, celles se trouvant à proximité du "cœur" de l'échantillon (Figure 4.19) vont être observées. Il est mis en évidence que les grains



FIGURE 4.19 – Image MEB -×500- d'amidon natif à 60% HR, pressé à 250 MPa - 25 °C. La position du cliché par rapport à l'échantillon est représentée par la marque rouge sur le schéma de l'échantillon.

d'amidon natif sont moins déformés et que les formes lenticulaires d'origine sont plus présentes. Il semblerait donc que la contrainte mécanique soit moins ressentie par les particules se trouvant au cœur de l'échantillon.

Dans ce chapitre, il a été montré que l'effet de la pression rappelle de manière significative l'étape initiale du frittage. En effet, la contrainte mécanique en rapprochant les granules d'amidon augmente les surfaces de contact entre elles. Mais ici s'arrête la comparaison avec le frittage puisqu'aucune inter-pénétration de particules n'a été observée. Ce comportement semble cohérent puisque comme présenté dans le chapitre bibliographie (Chapitre 1.5 page 43) le moteur principal du frittage est la température.

Compression à chaud

Les compacts obtenus en pressant l'amidon natif à 250 MPa et à 150 °C donnent des solides beaucoup plus résistants mais pas suffisamment pour réaliser une étude de leurs propriétés mécaniques. Il a été cependant impossible de casser l'échantillon et l'utilisation d'un ciseau s'est avéré nécessaire. Sur la Figure 4.20, la tranche du coté de la face biseautée peut être observée. Cette fois le polissage a considérablement abîmé la structure de l'échantillon. Cependant, la face supérieure reste inchangée et il est mis en évidence en rouge que certains grains ont commencé à fusionner (Figure 4.20).

Les Figures 4.21 illustrent l'état des particules se trouvant plus en profondeur dans l'échantillon. Les images Figure 4.21(a) et 4.21(b) correspondent aux grains se trouvant sur la face coupée brute. Sur la première, deux joints de grains créant une surface de fusion entre deux particules sont observables. Il est possible de déterminer avec précision les particules lenticulaires d'origine et discerner les liens continus entre elles. Cette surface de fusion est flagrante sur la Figure 4.21(b). La coupe franche est le résultat de l'utilisation d'un ciseau, cependant elle permet d'observer que le lien entre les deux grains est également présent à l'intérieur de l'agglomérat.

En se reportant aux températures T_t Figures 4.3(c) et 4.9 (page 111 et 118 respectivement)

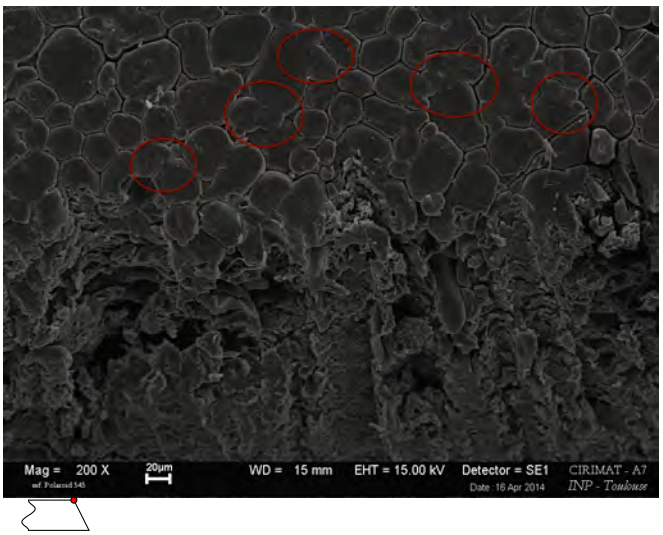
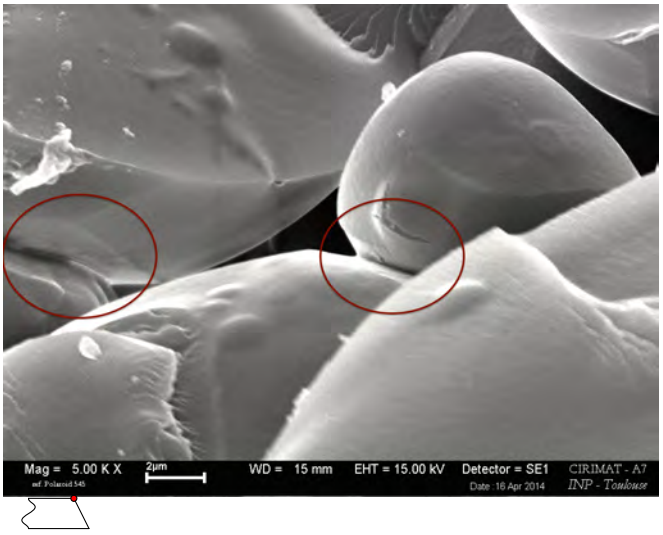
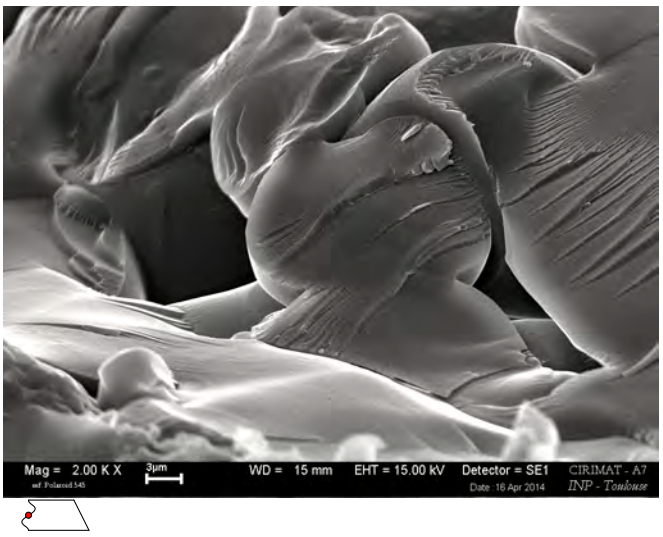


FIGURE 4.20 – Image MEB - ×200 - d'amidon natif stabilisé à 60% HR et pressé à 250 MPa - 150 °C. La position du cliché par rapport à l'échantillon est représentée par la marque rouge sur le schéma de l'échantillon. En rouge les fusions inter-particules.

et aux images MEB, il semblerait donc qu'il y ait bien eu fusion entre certains grains. L'étape suivante aurait du être d'augmenter la cinétique pour, peut être, observer des fusions plus nombreuses et plus abouties. Malheureusement, en compression pendant une heure, le moule a été endommagé.



(a) ×5000



(b) ×2000

FIGURE 4.21 – Image MEB d'amidon natif stabilisé à 60% HR et pressé à 250 MPa - 150 °C. La position du cliché par rapport à l'échantillon est représentée par la marque rouge sur le schéma de l'échantillon.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, le comportement de l'amidon natif sous contrainte thermique et mécanique a été étudié. Dans un premier temps les comportements sous contraintes mécaniques et thermiques ont été analysés. Il a été mis en évidence que l'amidon natif est partagé entre deux attitudes différentes. Pour la matière sèche, l'amidon se comporte comme un solide sous compression et par conséquent il a été possible, avec succès, de modéliser les courbes PVT à l'aide de l'équation de *Kawakita*.

En augmentant l'humidité, la compression en phase solide a été évincée par la transformation thermique de fusion. A la vue des diagrammes PVT et de l'absence de discontinuité, il semblerait que cette transition ne se produise pas instantanément et que sous pression, la fusion de l'amidon ait une cinétique relativement longue. Elle peut s'expliquer par l'hétérogénéité des grains d'amidon et également par la répartition de la pression. Dans le but d'estimer la température de fusion au sein de l'échantillon, une méthode a été mise au point. Elle a permis de déterminer une température (T_t) qui ne représente pas à proprement dit la température de fusion mais qui permet de donner une idée de la condition thermique à laquelle la densification ralentit et où la fusion semble débuter. Les résultats de températures de transitions obtenus ont montré une concordance satisfaisante avec les données obtenues à pression atmosphérique par analyse DSC. Le traitement par haute pression et l'augmentation de l'humidité ont eu comme conséquence de décaler cette transition de phase vers des basses températures. En parallèle, il a été montré que l'augmentation du volume pour des hautes températures était liée au processus de fusion. Cependant, en comparant les données des mesures de densités faites avec la méthode d'Archimède et l'outil PVT, il semblerait que la mesure faite par le dilatomètre serait, en partie, due à la force qu'exerce l'évaporation d'eau associée à la fusion de l'amidon.

Au cours des analyses PVT, que se soit pour des températures inférieures ou supérieures à la fusion, la transition vitreuse n'est pas observée. Lorsque $T < T_f$, dans le granule organisé la phase amorphe ($\approx 75\%$) est apparemment trop contrainte. Enfin, lorsque $T > T_f$, étonnamment, elle reste invisible La cinétique longue de fusion pourrait en être la cause.

L'aspect des échantillons après mesures dilatomètriques (Tableau 4.1 page 115) a mis en évidence que les plots les plus homogènes sont obtenus pour un taux d'hydratation de 4,2%. Des résultats semblables ont été obtenus pour l'α-cellulose. En effet, il semblerait que la cohésion soit meilleure pour de faibles humidités et que la proximité de la monocouche favorise les interactions polymère-polymère et permette de limiter la quantité d'eau libre.

Dans un second temps, des plaquettes ont été mises en forme à des conditions de températures et de pressions particulières déterminées grâce aux diagrammes PVT. Il a été mis en évidence qu'à la fois la pression et la température étaient responsables de la désorganisation de l'amidon. Il a également été montré, par des mesures DRX, que l'humidité semblait permettre à l'échantillon de résister à la contrainte mécanique.

Enfin, à l'aide d'un MEB la morphologie au sein de plaquettes thermo-pressées a pû être analysée. Grâce à ces études il a été mis en évidence que pour des pressions extrêmes, à froid et un temps de pressage de 10 s les granules d'amidon présentaient seulement de faibles déformations. A chaud, il a pu être observé que des liens inter-particulaires semblables à ce que l'on peut trouver dans le domaine du frittage se sont créés lors du traitement thermique sous pression.

Chapitre 5

Étude thermomécanique de l'amidon amorphe

5.1 Introduction

Après avoir étudié le comportement de l'amidon natif, biopolymère semi-cristallin, sous contrainte mécanique (Chapitre 4 page 107), dans ce chapitre les travaux sont consacrés à l'étude d'un biopolymère amorphe. Contrairement à l'amidon natif, biopolymère organisé, l'amidon gélatinisé puis lyophilisé, que nous appelons amidon amorphe, sera considéré comme homogène et non comme des particules solides.

Ce chapitre porte, dans un premier temps, sur l'étude du comportement de la transition vitreuse lorsque le polymère est soumis à une forte pression. Par ailleurs, afin de corréler les analyses avec les travaux existants sur les polymères thermoplastiques (Chapitre 1.3.4 page 34), les mesures PVT ont été réalisées sous forme d'isothermes seules. En analysant les diagrammes isothermes de l'amidon amorphe, l'objectif est de mettre en évidence, pour des taux d'hydratations faibles, la transition vitreuse et également d'étudier les effets des différents paramètres sur le comportement de notre matière sous contraintes mécanique et thermique.

Dans un second temps, les données PVT analysées ont fait l'étude de modélisations à l'aide de l'équation de *Tait*.

Pour finir, des matériaux mis en forme avec la presse hydraulique à différentes conditions de températures, de pressions et d'humidités seront analysés afin d'étudier l'impact du traitement sur les propriétés intrinsèques des produits finaux (Chapitre 2.6 page 80).

5.2 Étude de la transition vitreuse sous pression

Les recherches concernant le comportement de l'amidon amorphe sous contraintes thermique et mécanique, ont pour objectif de déterminer les impacts du traitement sur la transition vitreuse. Pour pouvoir comparer les résultats obtenus avec les travaux dans la littérature, les diagrammes PVT seront mesurés comme des isothermes (Chapitre 2.5.5 page 79).

5.2.1 Diagrammes PVT (isothermes)

Dans cette partie de l'étude, nous avons utilisé les mêmes paramètres d'humidité et de pression que ceux utilisés pour l'étude de l'amidon natif.

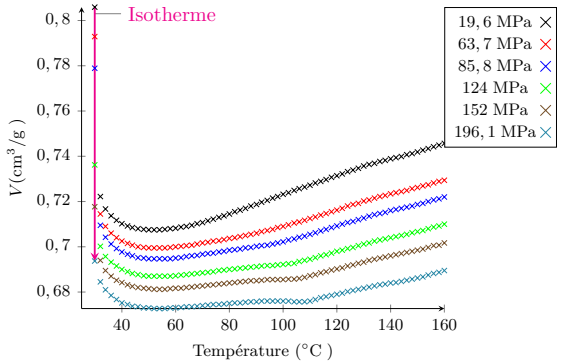
Pressions :

- $19,6$ MPa
- $63,7$ MPa
- $85,8$ MPa
- 124 MPa
- 152 MPa
- $196,1$ MPa

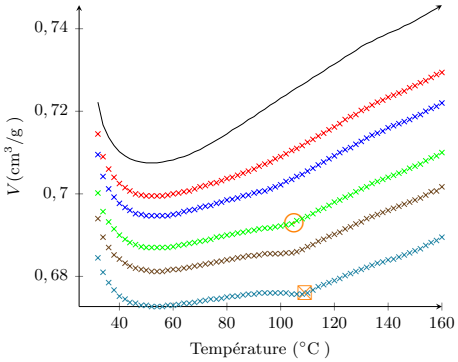
Taux d'humidité :

- 0%
- 4,2% $\xrightarrow{\text{Conditionnement}}$ 11% HR
- 9,6% $\xrightarrow{\text{Conditionnement}}$ 33% HR
- 12,3% $\xrightarrow{\text{Conditionnement}}$ 47% HR
- 14,2% $\xrightarrow{\text{Conditionnement}}$ 60% HR
- 18,2% $\xrightarrow{\text{Conditionnement}}$ 75% HR

Les taux d'humidité ont été atteints en équilibre à différentes HRs répertoriées dans le Tableau 2.4 (page 70).



(a) Diagrammes PVT bruts mesurés par le dilatomètre.



(b) Diagrammes PVT mesurés par le dilatomètre comme des isothermes mais représentés comme des isobares. La flèche noire représente une courbe isobare construite avec l'ensemble des diagrammes isothermes.

FIGURE 5.1 – Diagrammes PVT obtenus pour de l'amidon amorphe stabilisé à 60% HR. La flèche en magenta représente une isotherme, ⊙ correspond au changement de pente d'une isobare et enfin ⊠ signale une faible densification uniquement présente pour les pressions importantes.

En ce qui concerne les températures, quelques changements ont dû être opérés. En effet, les isothermes sont construites en balayant toutes les pressions pour une température donnée. S'ensuit une incrémentation de températures et on recommence le cycle jusqu'à les avoir toutes scannées. Il faut donc tenir compte du fait que l'échantillon va rester beaucoup plus longtemps ($\approx$ 8 h) sous pression et à des températures de plus en plus élevées. Dans un premier temps, la gamme de températures identique à celle pour l'amidon natif a été utilisée ([30-180 °C]). Malgré les joints en PTFE, les contraintes étaient telles que la matière s'était mise à couler et à s'échapper de la chambre. La gamme de températures utilisée a donc été fixée à ([30-160 °C]).

Sur la Figure 5.1(a) est représentée une isotherme type délivrée par l'outil PVT. Cette figure illustre le déroulement des mesures faites par le dilatomètre. Le groupement des courbes isothermes (Figure 5.1(a) ↓) forme des courbes isobares (Figure 5.1(b) →) similaires à celles étudiées dans le Chapitre 4.2 (page 107). Dans la suite de l'étude, différents paramètres seront analysés et pour cela, les courbes isobares seront extraites des isothermes. Autrement dit, tous les diagrammes étudiés et indiqués comme isobares dans ce chapitre sont à l'origine mesurés par l'outil PVT comme des isothermes.

Pour le diagramme représenté Figure 5.1(a)), pour les trois premières températures mesurées, les points expérimentaux mettent en évidence une chute de volume spécifique très importante. Dans le cas des courbes isothermes, la pré-compression est choisie en fonction de la pression la plus basse utilisée lors des mesures, soit 19, 6 MPa. Ce choix se justifie par le fait que si une pré-compression trop importante est utilisée, il est probable que des événements pour les points à des pressions inférieures soient évincés. Néanmoins, cette chute n'a pas de sens physique et ajoute des points "parasites" qui vont biaiser les études faites sur les diagrammes. En effet, les analyses qui vont suivre ont été réalisées à l'aide d'un programme écrit pour ces travaux et il existe un risque que cet évènement de variation de volume important occulte le reste des résultats. Afin d'y remédier, pour l'ensemble des diagrammes présentés dans ce chapitre, la première isotherme a été supprimée (Figure 5.1(b)).

A présent, la Figure 5.2 correspond, comme indiqué ci-dessus, à un diagramme isobare qui

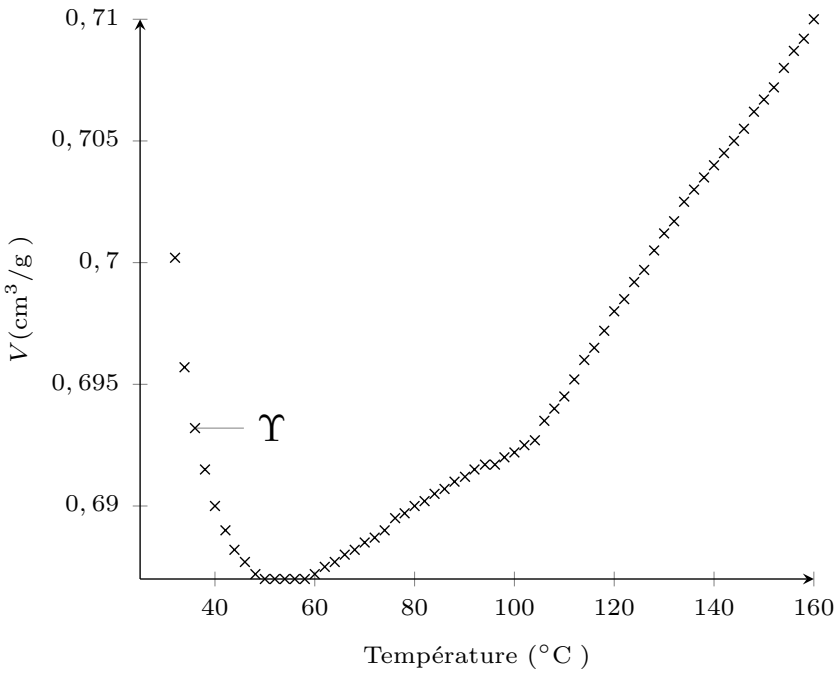


FIGURE 5.2 – Diagramme PVT obtenu pour de l'amidon amorphe stabilisé à 60% HR et pressé à 124 MPa.

a été extrait d'un ensemble de diagrammes isothermes. Le diagramme comporte trois phases distinctes :.

1. A l'instar des observations faites sur les diagrammes obtenus avec l'amidon natif (Chapitre 4.2 page 107), à basse température, une densification de la matière est obtenue. Sur la Figure 5.2, le point ϒ même s'il a été pressé trois fois à des pressions supérieures (> 124 MPa), l'échantillon continue à se densifier ;

2. Une courte phase où le volume reste constant pour une pression identique au cours du chauffage ;

3. La troisième et la dernière partie correspond à une phase d'augmentation de volume.

Lors de la phase d'augmentation du volume, un changement de pente soudain est observé. Il scinde la partie croissante en deux phases distinctes (Figure 5.1(b) ⊙). Dans la suite de l'étude cet évènement sera analysé avec la méthode suivante :

1. déterminer la dérivée première du diagramme pour étudier son signe, ce qui va permettre d'isoler les parties croissantes en supprimant les évènements parasites ;

2. calculer la dérivée première et seconde des phases précédemment isolées ;

3. extraire la température reliée au maximum de la dérivée seconde du diagramme ; cette température correspond à la température du changement de pente de la courbe et est identifiée dans la littérature comme correspondant à la transition vitreuse (Chapitre 1.3.5 page 35).

5.2.2 Effets des différents paramètres

Effet de la pression

Dans le cadre de l'étude de l'effet de la pression, les analyses seront **toutes** effectuées avec les isothermes réalisées avec la matière équilibrée à 60% HR (14,2% d'humidité Tableau 2.6 page 76).

Sur la Figure 5.1 (page 134), sont tracées les différentes isothermes pour cette teneur en eau. Bien qu'entre les pressions extrêmes il y ait une différence d'un facteur dix, les phases de densification des diagrammes ne semblent pas être affectées par la pression. C'est à dire que le comportement des diagrammes est équivalent. Il y a certes une différence de valeurs des volumes spécifiques mais la variation de ceux-ci, en fonction de la température, est la même.

Cette indépendance vis à vis de la contrainte mécanique est d'autant plus marquante si on isole, pour chaque isobare, les phases de densification (Figure 5.3(a)). Comme mentionné ci-dessus seules les valeurs des volumes spécifiques dépendent des variations de la pression. Sur cette figure il est également mis en évidence que pour chaque isotherme, les variations de ces valeurs semblent être corrélées avec la pression. En effet, sur la Figure 5.3(b) les isothermes pour onze températures appartenant à la phase de densification ont été tracées. Pour une meilleure lisibilité les points de chaque isotherme ont été reliés par des lignes continues. Ces courbes mettent en évidence que le volume spécifique de l'échantillon, pour une même température, suit un comportement linéaire en fonction de la pression.

En effectuant un ajustement linéaire sur chaque isotherme, il est apparu que chaque droite comporte le même coefficient directeur et bien entendu, des ordonnées à l'origine différentes. L'équation suivante régit le comportement du volume spécifique de l'amidon amorphe en fonction de la pression pour une température donnée :

$$V(P,T) = -0,00019 \times P + b(T) \tag{5.1}$$

Bien qu'à faible température l'ajustement soit moins efficace, il reste néanmoins cohérent. L'ordonnée à l'origine quant à elle dépend de la température. La Figure 5.3(c) représente le comportement de cette dernière en fonction de la contrainte thermique. Au regard de la courbe, il est admis que ces deux paramètres suivent une tendance nette et que leurs comportements suivent la relation suivante :

$$b(T) = 0,711 + 0,04608 \times \exp^{\left(\frac{258,3}{T} - 9,275\right)} \tag{5.2}$$

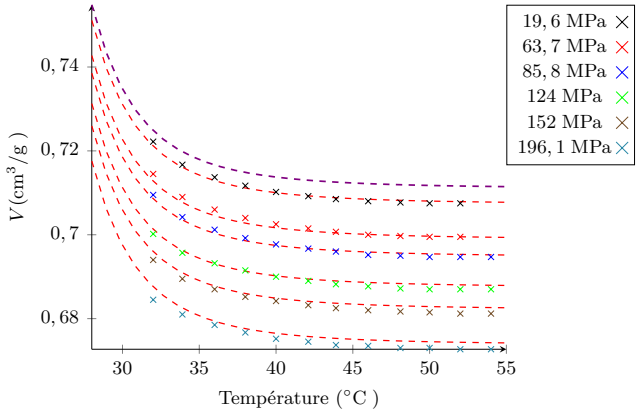
A présent, en combinant les Equations 5.1 et 5.2, la relation donnant le volume spécifique en fonction de la température pour une pression donnée peut être déterminée. Nous avons donc :

$$V = -0,00019 \times P + 0,711 + 0,04608 \times \exp^{\left(\frac{258,3}{T} - 9,275\right)} \tag{5.3}$$

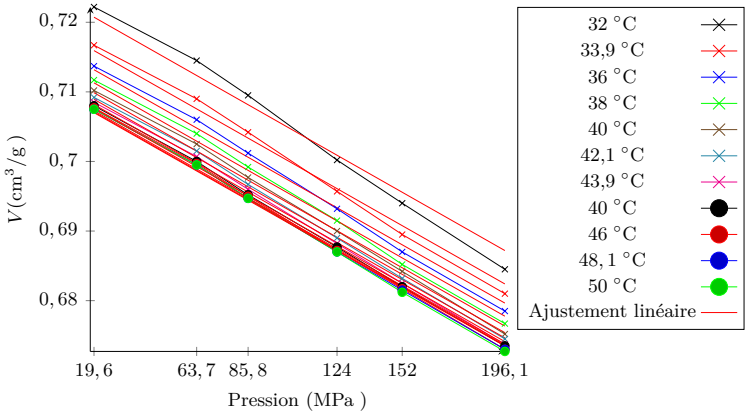
Les courbes correspondant aux diagrammes obtenus à l'aide de l'Equation 5.3 ont été tracées sur la Figure 5.3(a). Les résultats sont cohérents et peuvent être extrapolés à pression atmosphérique. Il semblerait que l'effet seul de la température permette de densifier l'amidon amorphe.

La phase intermédiaire correspond au maximum de densification de la matière, elle est représentée par le dernier point des isobares sur la Figure 5.3(a). Quelle que soit la pression exercée, les températures pour lesquelles un volume spécifique minimum est obtenu sont sensiblement les mêmes. Lors de cette phase de volume constant aucun effet de la pression n'est noté.

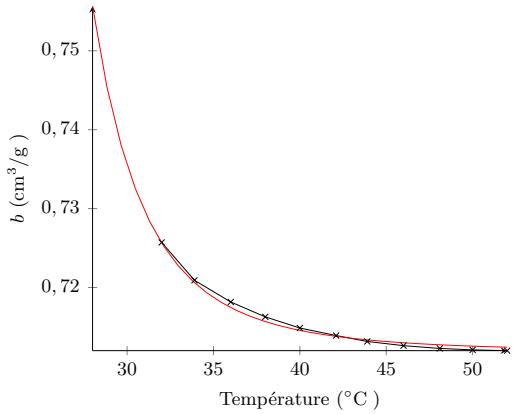
A présent, observons la dernière partie du diagramme où le volume spécifique croît. Sur la Figure 5.1(b) ☒ (page 134) un événement singulier apparaît pour les courbes isobares à 152 MPa



(a) Partie décroissante des diagrammes PVT. En pointillés rouge les ajustements obtenus grâce à l'Equation 5.3. La courbe (- -) correspond à l'extrapolation à pression atmosphérique.



(b) Diagrammes PVT isothermes.



(c) Évolution du paramètre b en fonction de la température. La courbe (-) correspond à l'Equation 5.2.

FIGURE 5.3 – Études de la phase de densification des diagrammes PVT pour l'amidon amorphe conditionné à 60% HR.

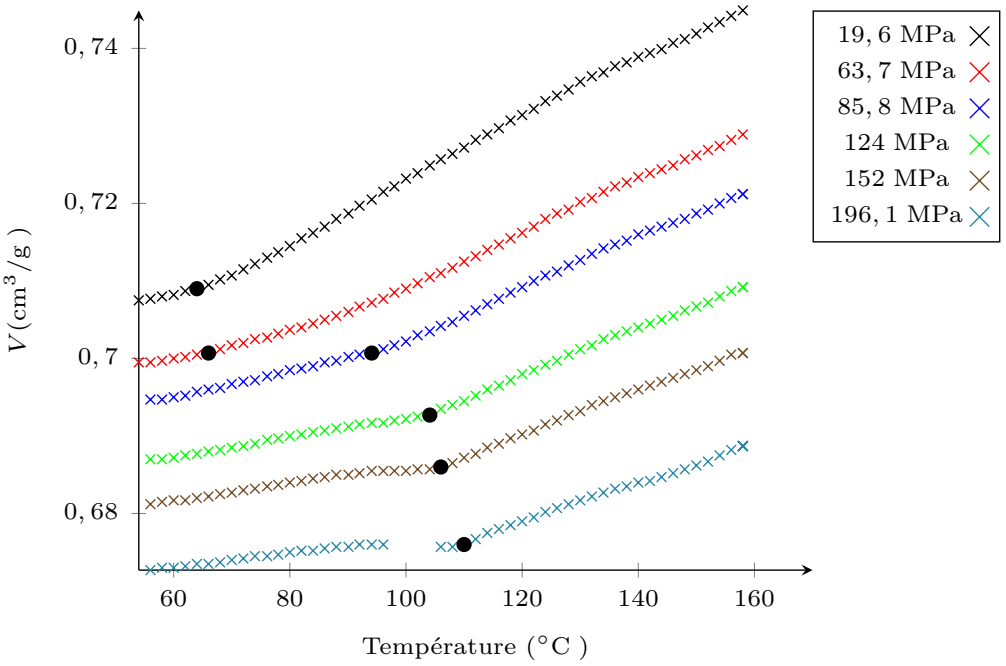


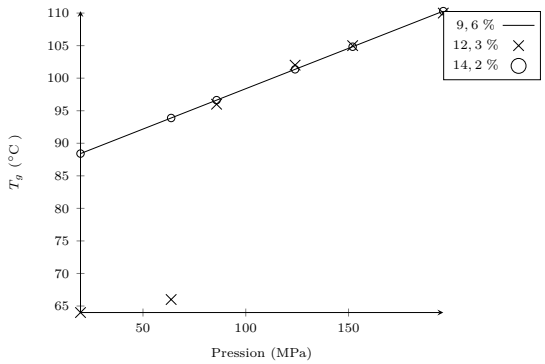
FIGURE 5.4 – Phase croissante des diagrammes PVT d'amidon amorphe stabilisé à 60% HR. • Températures de changement de pente déterminées par les diagrammes.

et 196, 1 MPa. En effet, pour des températures voisines de 110 °C une faible densification est mesurée. Cette augmentation de volume à pression importante a également été mesurée pour le polystyrène par *Quach et Simha[106]* (Figure 1.24 page 35). Dans le cadre de cette étude seules les zones d'augmentation de volume spécifique seront tracées (Figure 5.4). Les températures de changement de pente ou températures de transition vitreuse, pour chaque isobare, ont été déterminées et représentées sur cette figure. Il semble que la pression exercée sur les chaînes macromoléculaires les empêche de se mouvoir les unes par rapport aux autres, entrainant une augmentation de la température de transition vitreuse lorsque la pression exercée augmente.

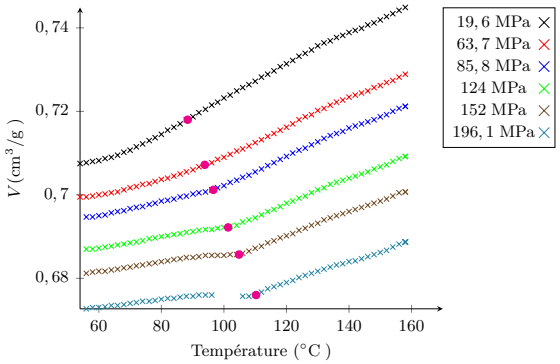
En effet, sur la Figure 5.5(a) ont été tracées les températures de transition en fonction de la pression. Néanmoins, la courbe isobare à 63, 7 MPa n'affiche pas de façon distincte une cassure qui indiquerait un changement de pente (Figure 5.5(b)). De plus, en se référant à la tendance de la courbe Figure 5.5(a), il semblerait que pour cette pression, la T_g n'est pas été déterminée correctement. La méthode permettant de déterminer la température de transition vitreuse, décrite en début de chapitre, atteint ses limites lorsque les changements de pente sont trop faibles vis à vis des fluctuations entre deux mesures de l'outil PVT.

D'autre part, la température de changement de phase signalée Figure 5.4 sur le diagramme à 19, 6 MPa peut être discutée. En effet, en considérant ce diagramme dans sa totalité, le changement de pente calculé correspond au tout début de la phase d'augmentation de volume. Par conséquent, la première phase d'augmentation du volume pourrait être occultée par la densification de la matière et ainsi biaiser le calcul de la température de transition.

Comme expliqué précédemment, ces résultats décrivant le comportement de la température vitreuse en fonction de la pression sont en contradiction avec les données obtenues pour un mélange amidon thermoplastique /protéines de soja. En effet, les travaux d'*Otaigbe et Jane*[112], présentés dans le Chapitre 1.3.4 (page 34) ont mis en évidence l'invariance de la T_g en fonction de la contrainte mécanique (Figure 1.26 page 36). Cependant, les études traitant des polymères



(a) Évolution de la température de changement de pente en fonction de la pression. × T_g obtenues par les dérivées des diagrammes - Les lignes continues et les ◯ correspondent aux T_g obtenues par extrapolation (Equation 5.4).



(b) Diagrammes PVT- • Températures de transition vitreuse déterminées par extrapolation (Équation 5.4).

FIGURE 5.5 – Températures de transition vitreuse pour l'amidon amorphe stabilisé à 60% HR.

synthétiques ont illustré un tout autre comportement de la température de transition vitreuse en fonction de la pression. Lors de discussions sur le comportement du polystyrène, *Quash et Simha*[106] ainsi que *Gee*[122] décrivent l'augmentation de la T_g en fonction de la contrainte mécanique. Il semblerait donc que contrairement aux mesures de *Otaigbe et Jane*[112], l'amidon amorphe ait un comportement similaire à celui des polymères synthétiques.

Détermination des températures de transition vitreuse : En analysant la variation des T_g en fonction de la pression, une tendance peut nettement être discernée pour les quatre pressions les plus importantes. Afin de déterminer par extrapolation les températures de transition vitreuse, cette courbe est ajustée à l'aide d'une équation polynômiale du premier degré.

Sur la Figure 5.5(a), est représentée la modélisation faite à partir de l'équation suivante :

$$T_g(P) = P \times 0,12398 + 85,9867 \tag{5.4}$$

avec la pression en MPa. Les points calculés à l'aide de cette équation sont également représentés sur les diagrammes (Figure 5.5(b)). Par extrapolation, la température à pression atmosphérique peut être déterminée. Pour une matière conditionnée à 60% HR, l'Equation 5.4 nous donne à pression atmosphérique une température de 86 °C. Pour une contrainte mécanique nulle, la température de transition vitreuse a été déterminée par DSC à 84, 7 °C (Figure 5.6). En comparant les résultats d'analyse DSC et ceux obtenus par extrapolation (Equation 5.4), la méthode de détermination de la T_g via les diagrammes PVT semble donc cohérente.

De plus, en parallèle avec la discussion du paragraphe précédent, la modélisation de la T_g comme une fonction de la pression pour le polystyrène a été effectuée en 1971 par *Ichihara et al.[166]*. Pour ce polymère synthétique, l'auteur a également montré la dépendance linéaire de la T_g et a déterminé la pente à $0,324\ °C \cdot MPa^{-1}$ alors que celle obtenue ici n'est que de $0,124\ °C \cdot MPa^{-1}$.

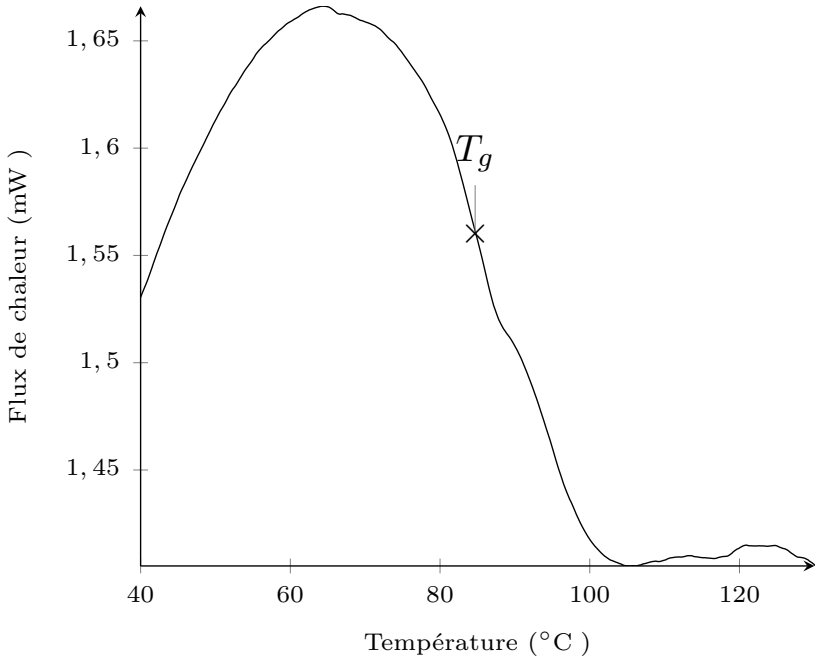


FIGURE 5.6 – Thermogramme DSC de l'amidon amorphe stabilisé à 60% HR (14,2% d'humidité). La température de transition vitreuse a été déterminée à $84,7$ °C.

Effet de l'humidité

Précédemment, les résultats des études PVT obtenus pour une matière stabilisée à 60% HR (14,2% d'humidité) ont été présentés pour étudier l'effet de la pression sur le comportement PVT de l'amidon amorphe. A présent, l'effet de l'humidité lors d'un traitement thermique et mécanique va être étudié. Afin de pouvoir comparer les comportements des échantillons aux différentes humidités, des diagrammes isobares, également construits à partir d'isothermes, ont été tracés à différentes humidités.

Dans un premier temps nous allons étudier les diagrammes isobares correspondant aux pressions intermédiaires de 124 MPa. Afin de comparer les diagrammes provenant de différentes expériences, comme expliqué dans le chapitre concernant la cellulose (Chapitre 3.2 page 85), les diagrammes seront normalisés (Figure 5.7). Effectuer cette normalisation ne dénature pas les données concernant les températures caractéristiques puisqu'elle permet de comparer la variation du volume spécifique des différents diagrammes en fixant un état initial identique.

Contrairement à la pression, la teneur en eau contenue dans les échantillons impacte considérablement la première phase du diagramme. En effet, plus la teneur en eau est importante plus la phase de densification est courte. C'est à dire que pour une humidité moins importante la décroissance du volume spécifique s'étend sur une gamme de températures plus grande. Globalement cet effet est bien représenté sur la Figure 5.7 hormis pour l'humidité de 9,6% pour laquelle la densification est beaucoup plus faible que la tendance. Cette teneur en eau ne sera pas prise en compte par la suite à cause de son comportement anormal. Il semblerait donc que l'eau favorise le changement d'état de l'amidon amorphe.

Selon la méthode précédente, les isothermes pour différentes températures ont été analysées pour les cinq premières humidités. En ce qui concerne le taux hydratation maximal (18,2%), la phase de densification est quasiment manquante dans la gamme de températures étudiée. Il semblerait que pour une pression donnée, la variation du volume spécifique en fonction de la

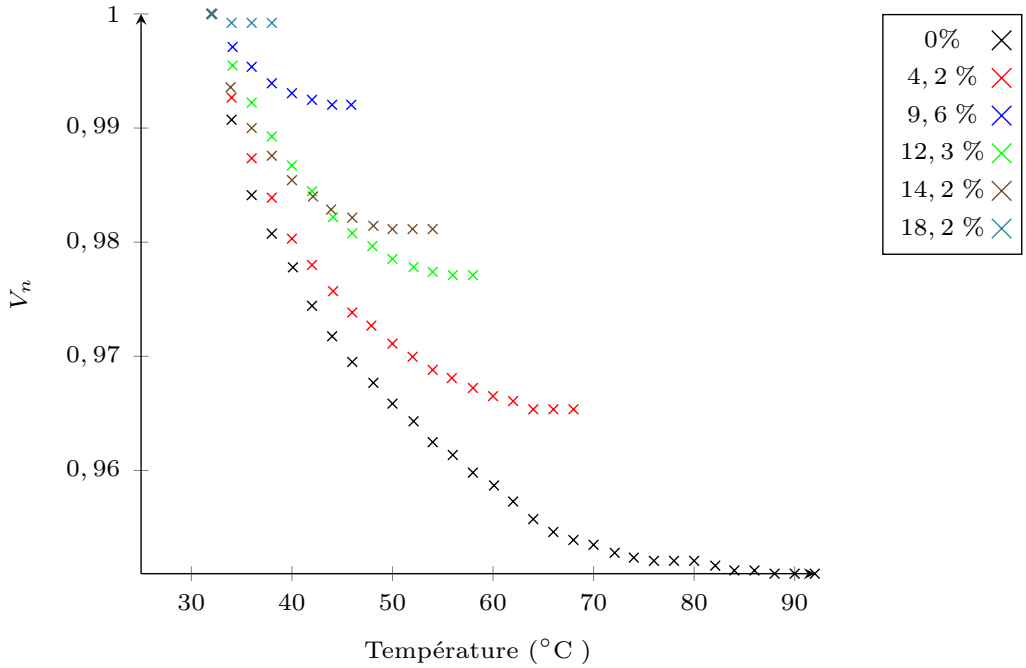


FIGURE 5.7 – Phase de densification du volume spécifique de diagrammes normalisés obtenus pour de l'amidon amorphe à différentes humidités et pour une pression de 124 MPa.

température dépende de l'humidité. Ce comportement est mis en évidence sur la Figure 5.7 où le volume minimal décroit avec le taux d'hydratation. Autrement dit, la densification est encouragée par les matières avec un minimum d'humidité. En effet, sur la Figure 5.8 sont représentées d'une part les températures de densification maximale en fonction de l'humidité et d'autre part la proportion de densification ramenée à la densification maximale en l'occurrence, dans ce cas précis, le diagramme à 0% d'humidité. Comme mentionné ci-dessus, ces deux grandeurs diminuent de façon similaire avec l'humidité. Il semble, qu'au même titre que le comportement de la température vitreuse en fonction de l'eau, un taux d'hydratation supérieur amène l'augmentation du volume spécifique à se produire à une température inférieure.

Si pour une humidité donnée, il est possible de déterminer, à partir de données PVT, la relation liant la pression, le volume et la température, trouver un modèle qui implique l'humidité n'a pas été possible. Les paramètres issus de l'Équation 5.1 (page 136) pour les différentes humidités sont reportés sur la Figure 5.9. La variation de ces paramètres en fonction de la teneur en eau dans l'amidon amorphe ne suit aucune tendance et ne permet donc pas de modéliser le comportement de ces derniers en fonction de l'humidité.

A présent, considérons les parties croissantes des diagrammes PVT de l'amidon amorphe. Tout d'abord, à faible humidité (0 et 4,2%) et dans notre gamme de températures, les diagrammes PVT ne présentent aucune singularité qui pourrait être assimilée à une transition de phase. En effet, pour un échantillon à 4,2% d'humidité, l'analyse DSC donnée Figure 5.10(a) ne présente pas de transition entre en 0 et 160 °C. De plus, *Van der Sman et al.[167]* ont mesuré la température de transition vitreuse pour différentes humidités et donnent des valeurs de T_g, pour l'amidon gélatinisé à des humidités inférieures à 4%, de l'ordre de 200 °C. En prenant en compte que l'effet de la pression a pour conséquence de décaler la T_g vers des températures plus importantes, il est donc cohérent que pour 0 et 4,2% d'humidité la T_g ne soit pas mesurée lors

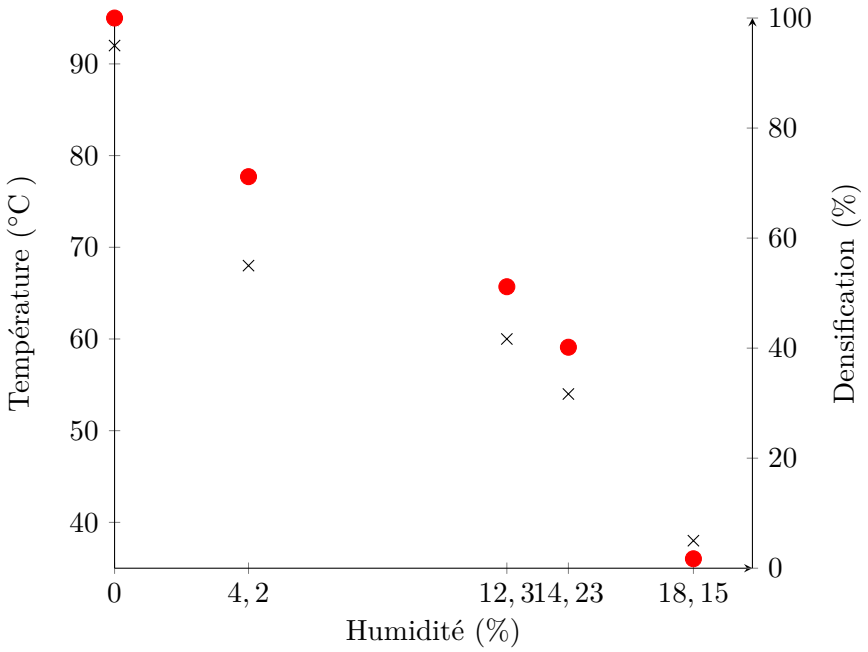
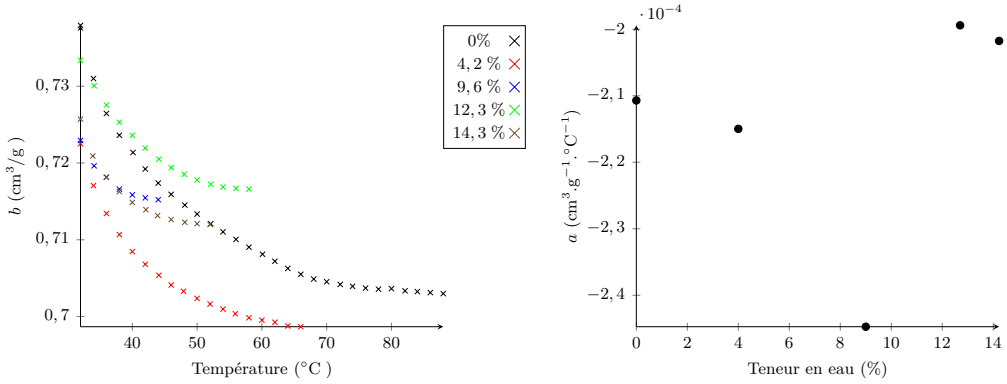


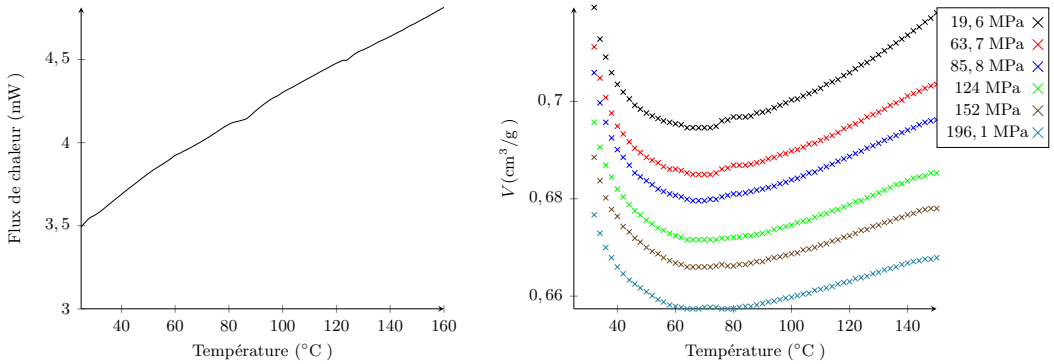
FIGURE 5.8 – Évolution de la température (×) et proportion (●) de densification maximale des diagrammes PVT de l'amidon amorphe à 124 MPa en fonction de l'humidité.



(a) Évolution du paramètre b en fonction de la température.

(b) Coefficient directeur de la fonction affine 5.1 en fonction de l'humidité.

FIGURE 5.9 – Paramètres de l'Equation 5.1 pour différentes humidités



(a) Thermogramme (DSC) à pression atmosphérique d'amidon amorphe stabilisé à 11% HR.

(b) Diagrammes PVT d'amidon amorphe stabilisé à 11% HR.

FIGURE 5.10 – Analyses DSC à pression atmosphérique et PVT d'amidon amorphe stabilisé à 11% HR (4,2% d'humidité).

des analyses PVT (Figure 5.10(b)).

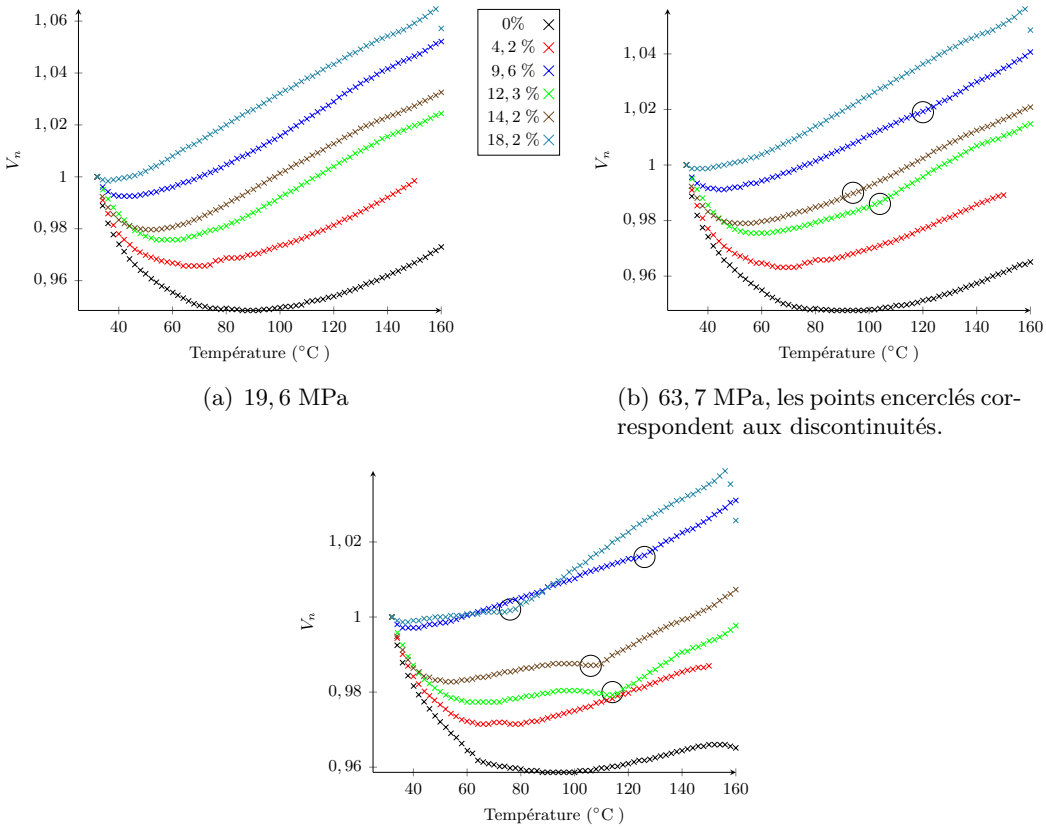
A faible pression (Figure 5.11(a)), le changement d'humidité ne provoque pas de variation de comportement dans la partie croissante des diagrammes. Pour les six taux d'hydratation différents, en augmentant la température, le volume spécifique croît. En considérant les phases de densification, différentes en fonction de l'humidité, le comportement à haute température des diagrammes PVT est sensiblement le même.

A partir d'une contrainte mécanique de $63,7$ MPa (Figure 5.11(b)), une discontinuité dans la phase croissante apparaît. En effet, pour des teneurs en eau intermédiaires (14,2 - 12,3 et 9% d'humidité) les transitions de phase sont visibles et ont été déterminées grâce aux dérivées. Contre toute attente, pour le taux d'hydratation maximal étudié, la T_g n'apparaît pas clairement. Elle pourrait être marquée vers une température approximative de 60 °C mais une nouvelle fois, pour cette humidité, le comportement de la partie croissante du diagramme pour des températures entre 60 et 80 °C est légèrement occultée par la phase de densification la précédant.

Pour les quatre taux d'hydratation les plus importants, à mesure que l'on augmente la pression, la transition vitreuse va apparaître de plus en plus nettement (Figures 5.11(a), 5.11(b) et 5.11(c)). Alors que pour un taux d'hydratation élevé, la pression permet de décaler la T_g vers des températures plus faibles, pour l'amidon amorphe plus sec elle semble également un paramètre fondamental. En effet la contrainte mécanique est nécessaire pour que le dilatomètre mesure la transition vitreuse. Cet effet est illustré lors d'une analyse à $196,1$ MPa (Figure 5.11(c)) où les discontinuités sont beaucoup plus marquées.

Enfin, sur la Figure 5.12 ont été tracées les températures de transitions vitreuses en fonction de l'humidité pour différentes pressions. Il est mis en évidence qu'aucune tendance nette ne peut être déterminée en fonction de l'humidité, bien que pour chaque teneur en eau, la T_g augmente avec la pression. Sur la même figure a été tracée, en noir, la courbe théorique (modèle de *Couchman[66]*), obtenue par *Van der Sman et al.[167]*, donnant la température de transition vitreuse en fonction de l'humidité. Ce modèle a été présenté dans le Chapitre 1.1.2 (page 19) et s'écrit :

$$T_g(Y^w) = \frac{Y^w \times T_g^w + (1 - Y^w)(\Delta C_p^p / \Delta C_p^w) T_g^p}{Y^w + (1 - Y^w)(\Delta C_p^p / \Delta C_p^w)} \tag{5.5}$$



(a) 19,6 MPa

(b) 63,7 MPa, les points encerclés correspondent aux discontinuités.

(c) 196,1 MPa, les points encerclés correspondent aux discontinuités.

FIGURE 5.11 – Diagrammes PVT en fonction de l'humidité à différentes pressions

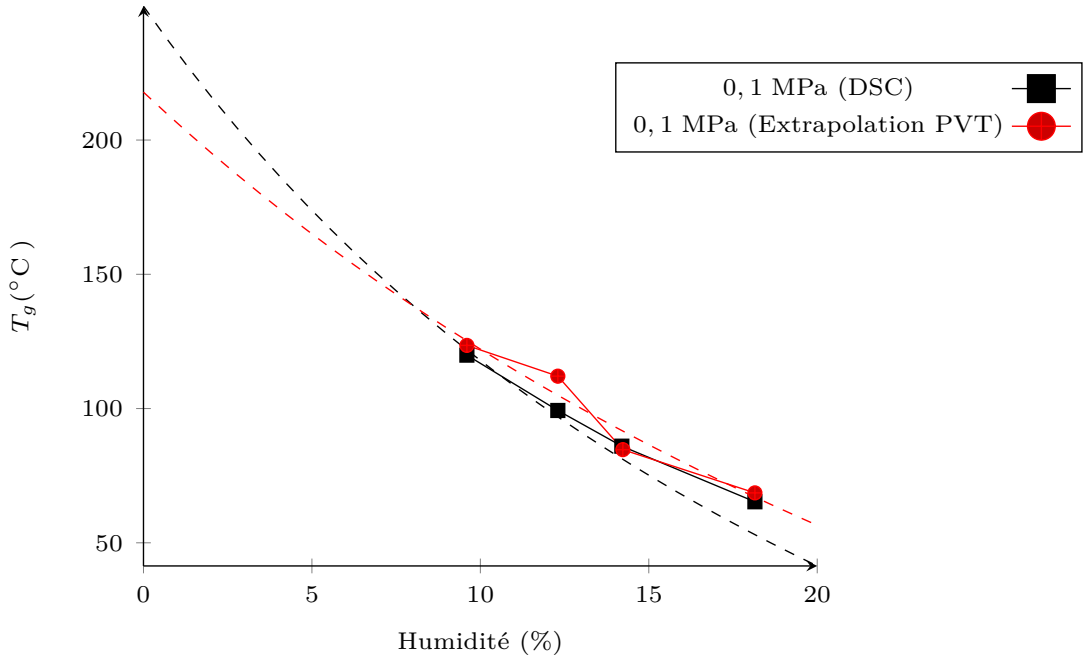


FIGURE 5.12 – Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de l'humidité à pression atmosphériques. Les lignes en pointillés correspondent aux courbes théoriques obtenues avec le modèle de *Couchman*.

où Y^w est la proportion de masse d'eau, $\underline{\Delta C_p^p}$ et $\underline{\Delta C_p^w}$ sont respectivement la chaleur spécifique associée à la transition vitreuse du polymère et de l'eau, pour finir, les températures de transitions vitreuses de l'eau et du polymère : $\underline{T_g^p}$ et $T_g^w = -139,15$ °C. Les valeurs à pression atmosphérique extrapolées des données PVT, ont également été ajustées par ce modèle (courbe pointillés en rouge Figure 5.12). Les coefficients obtenus sont répertoriés dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1 – Coefficients du modèle de *Couchman*

	Données PVT	*Van der Sman et al.[167]*
$T_g^{0\,1}$	218 °C	249 °C
$\frac{\Delta C_p^p}{\Delta C_p^w}$	0,303245	0,216

Hormis pour l'amidon amorphe stabilisé à 47% HR pour lequel la valeur de T_g diffère légèrement, les données à pression atmosphérique obtenues par DSC et par extrapolation des diagrammes PVT sont cohérentes entre elles. Il semblerait que la courbe théorique (modèle de *Couchman*) issue des données PVT varie moins rapidement que celle déterminée par *Van der Sman et al.[167]*. Par ailleurs, les températures de transition vitreuse extrapolées pour un taux d'hydratation nul (présentées dans le Tableau 5.1) sont du même ordre de grandeur.

Enfin, sur la Figure 5.13 ont été tracée les courbes correspondant à l'évolution de la température de transition vitreuse obtenue en effectuant un ajustement linéaire des valeurs de T_g déterminées des diagrammes PVT.

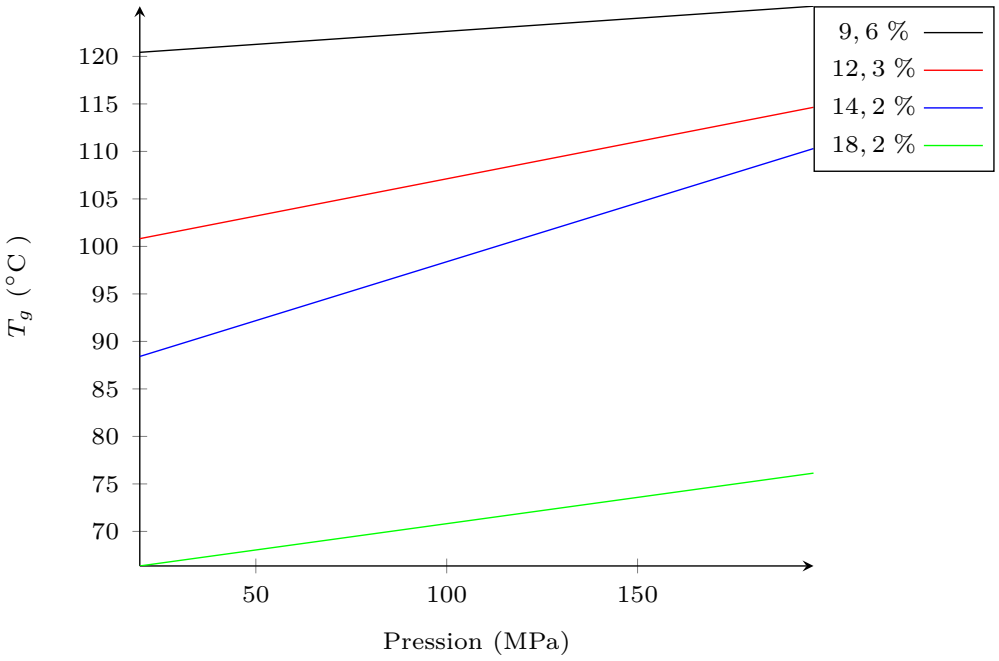


FIGURE 5.13 – Evolution des températures de transition vitreuse déterminées par l'Equation 5.4 en fonction de la pression pour plusieurs humidités.

5.3 Modélisation des courbes PVT avec l'équation de *Tait*

Les diagrammes PVT de l'amidon amorphe ont été analysés. Dans cette partie, l'augmentation de volume spécifique va être modélisée. Pour ce faire, l'équation de *Tait* présentée Chapitre 1.4 (page 38) va être utilisée en l'appliquant aux données PVT présentées précédemment Contrairement aux Chapitres 3 et4, cette partie concerne un biopolymère complètement amorphe, dont les transitions de phase sont connues et l'apparition de la transition vitreuse au cours du traitement thermomécanique et donc attendue. C'est la première raison pour laquelle le modèle de *Kawakita* n'a pas été testé (phase solide). D'autre part les études présentes ont été influencées par les travaux de la littérature existants sur les modélisations des diagrammes isothermes de polymères (Chapitre 1.4.3 page 43). Pour rappel le modèle de *Tait* s'écrit sous la forme :

$$\begin{cases} V(P) &= V_0(T)\left[1 - C\ln\left(1+\frac{P}{B}\right)\right] + V_t(P,T) & T < T_g \\ V(P) &= V_0(T)\left[1 - C\ln\left(1+\frac{P}{B}\right)\right] & T > T_g \end{cases} \tag{5.6}$$

avec

$V_0(T) = v_1 + v_2 \times T$,

$V_t(P,T) = v_3 \exp^{(v_4 T - v_5 P)}$,

$B(T) = B_0 \exp^{(-b_1 T)}$.

L'équation 5.6 correspond à l'équation générale de *Tait*. Dans notre cas, nous n'allons pas prendre en compte l'effet de la cristallisation [2] et nous prendrons donc $v_3 = v_4 = v_5 = 0$. Pour résumer, il nous reste cinq paramètres :

- P,

2. Ce choix a été fait en fonction de la littérature[125].

- v_1,
- v_2,
- B_0,
- b_1.

La pression est connue et fixée pour chaque diagramme. C'est donc au total quatre paramètres qui restent à déterminer grâce à la modélisation pour chaque gamme de températures ($T < T_g$ et $T > T_g$). Autrement dit, pour une isobare nous avons au total deux jeux de quatre paramètres à déterminer.

Il s'agit donc par la simulation, de trouver les jeux de paramètres correspondant à chaque condition de thermo-pressage. Dans un premier temps, la validité du modèle pour l'amidon amorphe sera testée, puis si les essais sont concluants, les paramètres déterminés pour des humidités et des pressions différentes seront comparés.

La modélisation est effectuée uniquement pour la partie croissante du diagramme. Les valeurs des températures de transition vitreuse (T_g) correspondent à celles déterminées par ajustement linéaire (Equation 5.4 page 139) dans la section précédente.

La modélisation des diagrammes à l'aide de l'équation de *Tait* s'effectue en quatre étapes.

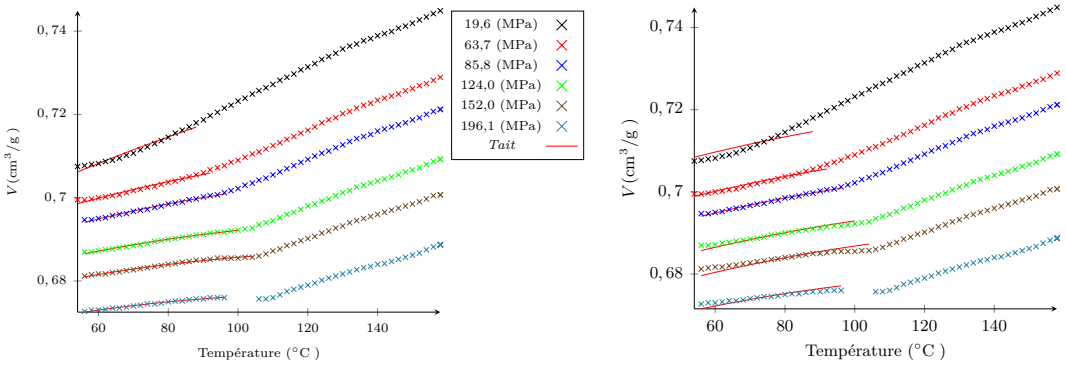
1. Les valeurs des T_g sont récupérées.
2. La partie croissante des diagrammes est divisée en deux parties correspondant aux températures inférieures et supérieures à la T_g. Dorénavant, elles seront étudiées séparément.
3. L'ajustement est appliqué pour une phase de chaque isobare. Suite à la modélisation, quatre paramètres de valeurs différentes sont obtenus. Afin de pouvoir corréler les jeux de paramètres de chaque diagramme, trois d'entre eux sont fixés en fonction des résultats obtenus. Le paramètre qui diffère le plus est gardé variable.
4. Un second et dernier ajustement est effectué avec un seul paramètre variable. Enfin, le dernier paramètre est déterminé et récupéré.

Une fois que les quatre paramètres ont été déterminés pour les températures inférieures à la température de transition vitreuse, la méthode est reconduite pour la seconde zone du diagramme. Cette étude a été automatisée à l'aide d'un programme écrit dans le langage *C++*. Tous les diagrammes appartenant à la même mesure isotherme, c'est à dire de même humidité sont traités instantanément. Chaque humidité va donc être traitée individuellement et donc seules les humidités présentant une température de transition de phase seront étudiées (9,6% - 12,3% - 14,2% et 18,2%).

5.3.1 Exemple de modélisation pour l'amidon amorphe stabilisé à 60% HR

Avant de présenter les résultats obtenus pour les modélisations, nous allons dans un premier temps détailler le traitement pour l'amidon amorphe stabilisé à 60% HR (14,2% d'humidité).

A l'aide de l'Equation 5.4 (page 139) et des paramètres déterminés pour cette humidité, la température de transition vitreuse est calculée et les deux phases des diagrammes peuvent donc être identifiées. Le premier ajustement est réalisé avec tous les paramètres gardés variables. Les résultats de ce premier ajustement pour la partie inférieure à T_g sont représentés Figure 5.14(a) et les valeurs des paramètres sont répertoriées dans le Tableau 5.2.



(a) Premier ajustement linéaire.

(b) Deuxième ajustement linéaire.

FIGURE 5.14 – Diagrammes PVT d'amidon amorphe contenant 14,2% d'eau. Chaque isobare a été modélisée à l'aide de l'équation de *Tait*. $T < T_g$

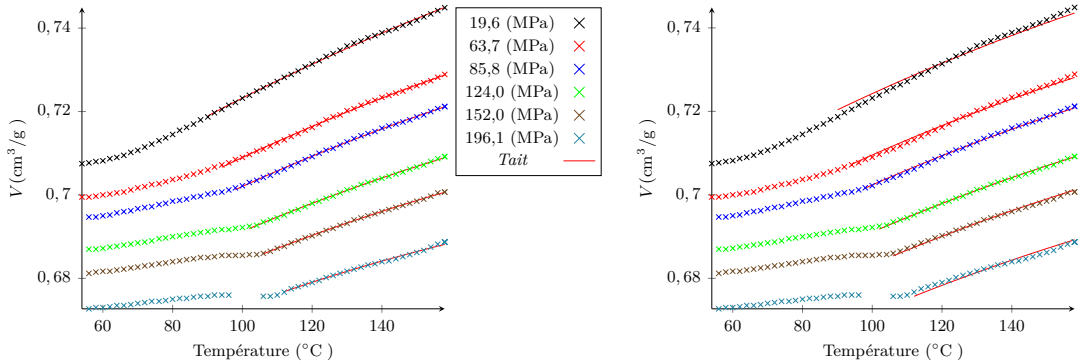
Tableau 5.2 – Valeurs des paramètres de l'équation de *Tait* de l'amidon amorphe à 14,2% d'humidité pour le premier ajustement.

Pressions	v_1	B_0	b_1	v_2
19, 6 MPa	1,23146	1,84803	0,00599925	0,00161702
63, 7 MPa	1,11782	10,4984	0,00705409	0,00135117
85, 8 MPa	1,11999	13,2524	0,00716886	0,00134262
124 MPa	1,11736	17,8249	0,00717487	0,0012869
152 MPa	1,10761	21,8074	0,00750003	0,00127924
196, 1 MPa	1,10892	25,2232	0,00746625	0,00128538
Moyenne	**1,13386**	**15,0757**	**0,00706056**	**0,00136039**

Dans l'ensemble, les courbes provenant de l'équation de *Tait* concordent avec les points expérimentaux mesurés avec l'outil PVT. De plus, les températures de transition vitreuse déterminées par le modèle défini dans le chapitre précédent, rendent bien compte du comportement du diagramme. Néanmoins, les données théoriques pour 19, 6 MPa semblent s'éloigner des mesures expérimentales. De façon identique aux problèmes rencontrés lors de la détermination de la T_g, la phase de densification et la zone de transition de phase étant trop proches elles sont difficilement discernables.

Les valeurs des paramètres v_1, b_1 et v_2 obtenues sont raisonnablement proches, quand à celles B_0 elles varient de manière significative avec la pression. Afin de pouvoir déterminer un jeux complet de paramètres pour l'amidon amorphe traité dans des conditions précises, les moyennes des trois premiers paramètres sont calculées afin d'en garder un seul variable. Dans le but d'étudier le comportement de ce dernier, nous effectuons un second ajustement (Figure 5.14(b)). Les courbes théoriques obtenues ne coïncident pas totalement avec les diagrammes expérimentaux obtenus pour l'amidon amorphe. Néanmoins, l'équation de *Tait* reste satisfaisante et permet de rendre compte du comportement de l'amidon amorphe sous contraintes thermique et mécanique.

Sur les Figures 5.15 les courbes théoriques obtenues en modélisant les diagrammes PVT pour des températures supérieures à la T_g ont été tracées. Le Tableau 5.3 répertorie les paramètres déterminés lors de la modélisation. Les remarques précédentes s'appliquent également pour ces ajustements. Cependant, l'ajustement final pour des températures supérieures à la transition



(a) Premier ajustement linéaire.

(b) Deuxième ajustement linéaire.

FIGURE 5.15 – Diagrammes PVT d'amidon amorphe contenant 14,2% d'eau. Chaque isobare a été modélisée à l'aide de l'équation de *Tait*. $T > T_g$

vitreuse donne de meilleurs résultats. Cela est dû au fait que pour la phase du diagramme à haute température ($T > T_g$), la discontinuité est franche et qu'il n'y a pas de doute possible sur les limites de la zone à modéliser, contrairement à basse température où les limites de la phase de densification ne sont pas nécessairement nettes. De ce fait, après les résultats présentés dans cette section, on peut supposer que plus l'humidité est importante, moins de parties "parasites" des diagrammes PVT seront présentes et donc meilleure sera la modélisation avec l'équation de *Tait*.

Tableau 5.3 – Valeurs des paramètres pour le premier ajustement (14,2% - $T > T_g$).

Pressions	v_1	B_0	b_1	v_2
19, 6 MPa	1,09058	4,43208	0,00586501	0,00151221
63, 7 MPa	1,10766	11,299	0,00591324	0,00152602
85, 8 MPa	1,11814	13,4598	0,00613178	0,00157377
124 MPa	1,09273	20,8396	0,00612693	0,00148169
152 MPa	1,09038	24,3526	0,00617726	0,00146142
196, 1 MPa	1,09762	27,2948	0,00630412	0,00145002
Moyenne	**1,09952**	**16,9463**	**0,00608639**	**0,00150086**

5.3.2 Evolution des paramètres de l'équation de *Tait* en fonction de la pression et du taux d'hydratation

Paramètre B_0

Pour pouvoir avoir accès aux informations PVT à différentes contraintes mécaniques, il est nécessaire de connaitre le comportement du paramètre B_0 en fonction de la pression. Sur la Figure 5.16 les valeurs du paramètre B_0 sont tracées en fonction de la pression pour les deux phases du diagramme de l'amidon amorphe à 14,2% d'humidité. Dans les deux cas B_0 augmente avec la contrainte mécanique. Cependant, pour la gamme de températures inférieures à la T_g le paramètre augmente moins vite. Le comportement de B_0 en fonction de la pression est modélisé avec une équation du second ordre et permet ainsi d'extrapoler les valeurs de ce paramètre à plus basse pression.

Les valeurs de B_0 obtenues en modélisant les diagrammes PVT pour les différentes teneurs

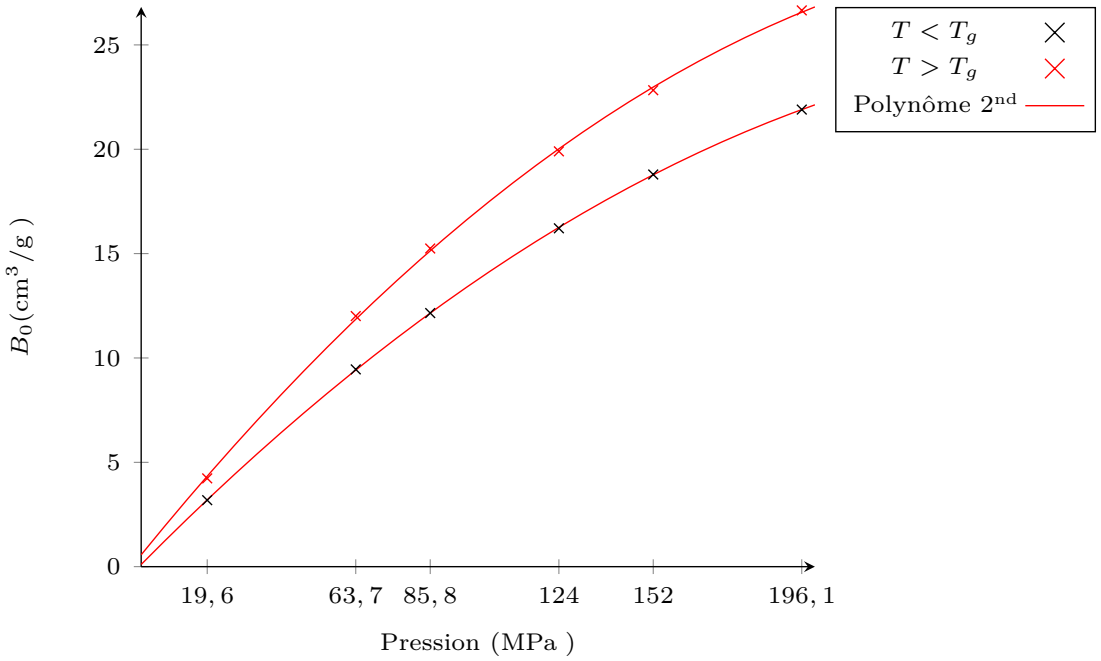


FIGURE 5.16 – Paramètre B_0 de l'amidon amorphe stabilisé à 60% HR en fonction de la pression.

en eau sont tracées en fonction de la pression sur la Figure 5.17. Mise à part la matière à 18,2% d'humidité qui se différencie en ayant des valeurs de B_O qui croissent beaucoup plus rapidement, pour les teneurs en eau inférieures il est impossible d'identifier des différences notables. La tendance serait à la diminution du paramètre en fonction de l'humidité ce qui est incompatible avec le comportement des échantillons conditionnés à 75% HR. Cependant la nature des interactions de l'eau dans la matière semble avoir un impact sur nos diagrammes PVT. En effet, contrairement aux autres teneurs en eau, pour une humidité de 18,2% l'eau est faiblement liée (Figure 2.17 page 75). Cela peut expliquer la différence importante entre les valeurs de B_0 à 18,2% d'humidité et le reste des teneurs en eau.

Les valeurs du paramètre B_0 pour les températures inférieures et supérieures à T_g sont de plus en plus différentes en fonction de la contrainte exercée. En effet, au dessus de la température de transition vitreuse, ce paramètre augmente plus rapidement. B_0 croît en fonction de la pression et ses valeurs suivent une tendance qui a été modélisée par une fonction polynomiale du second ordre (Figure 5.17). Enfin, nous n'observons pas de tendance nette en fonction de l'humidité, hormis qu'il semblerait que pour une teneur en eau de 18,2% les effets de l'humidité sont supérieurs.

Paramètres v_1, v_2 et b_1

Sur les Figures 5.18(a), 5.18(b) et 5.18(c) les paramètres v_1, v_2 et b_1 ont été tracés en fonction de l'humidité. En ce qui concerne v_1 et v_2 il n'y a pas de concordance entre les valeurs pour $T < T_g$ et $T > T_g$ et aucune tendance nette pour chaque gamme de températures ne peut être déterminée. Le paramètre b_1 n'a également pas de comportement qui peut être modélisé en fonction de l'humidité. Cependant les valeurs pour les deux gammes de températures sont cohérentes entres elles.

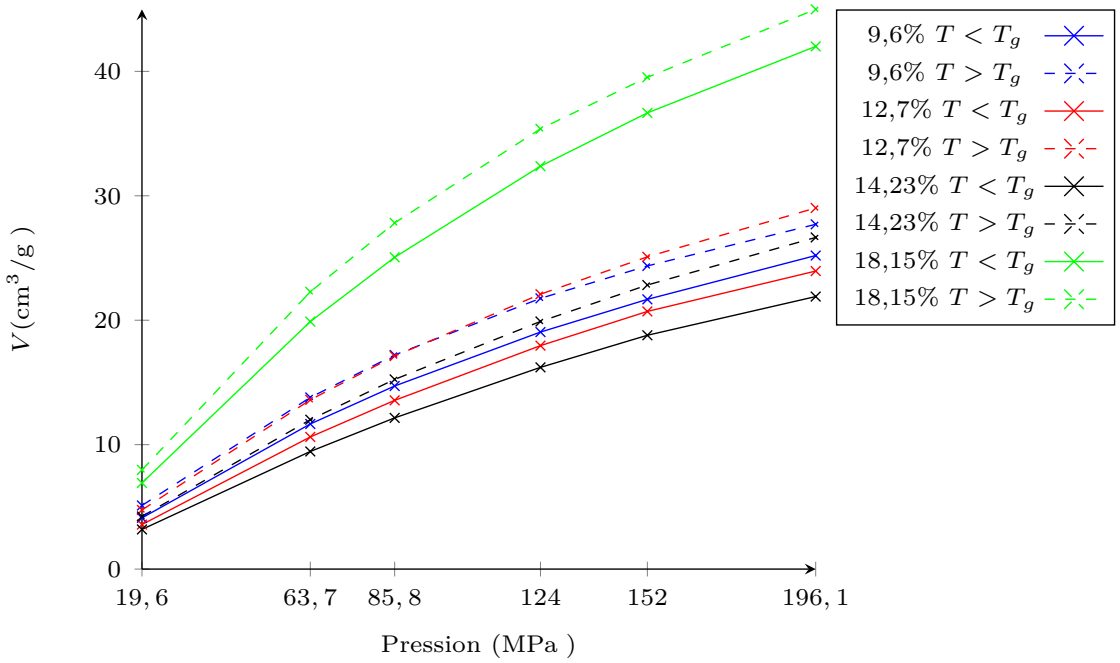
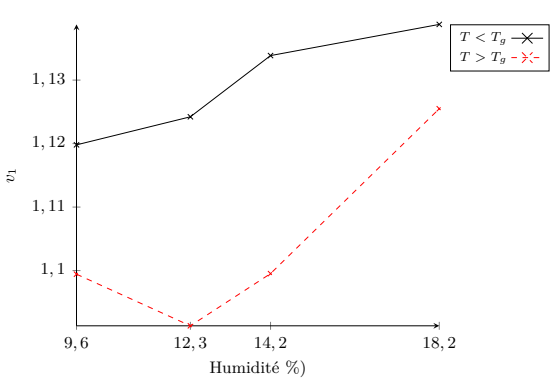
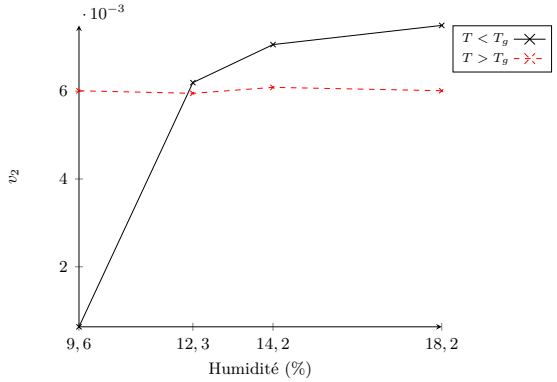


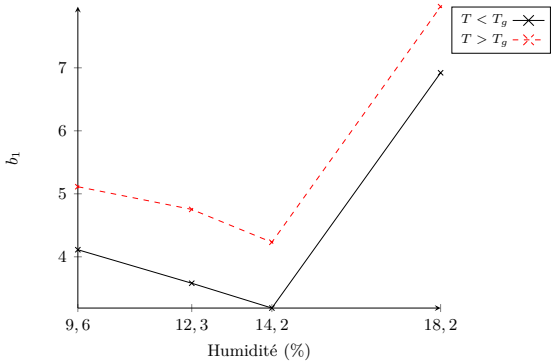
FIGURE 5.17 – Paramètre B_0 de l'amidon amorphe en fonction de la pression pour différentes humidités.



(a) Évolution du paramètre v_1 de l'équation de *Tait* en fonction de l'humidité.



(b) Évolution du paramètre v_2 de l'équation de *Tait* en fonction de l'humidité.



(c) Évolution du paramètre v_1 de l'équation de *Tait* en fonction de l'humidité.

FIGURE 5.18 – Évolution des paramètres de l'équation de *Tait* en fonction de l'humidité.

5.4 Effets des conditions de thermo-pressage

Dans cette section, il s'agit d'étudier le comportement intrinsèque d'échantillons d'amidon amorphe mis en forme par moulage haute pression. Pour ce faire, des plaquettes à base de matière sèche et conditionnée à 60% HR (14,2% d'humidité) ont été thermo-pressées. Le but de ces analyses est d'étudier les contraintes et le stress provoqués par un traitement thermique et mécanique. Les études porteront sur des échantillons qui ont été mis en forme à une température inférieure et supérieure à la transition vitreuse de l'amidon amorphe. Dans cet objectif et afin de pouvoir également étudier l'impact de la contrainte mécanique, l'amidon amorphe a été thermo-pressé aussi bien à 85, 8 MPa et 152 MPa qu'à 250 MPa. Par ailleurs, si l'on se réfère à la Figure 5.5(a) (page 139) la température vitreuse pour l'amidon amorphe stabilisé à 60% HR et compressé à 85, 8 MPa et 250 MPa serait égale à respectivement 96 °C et 115 °C. Par conséquent pour satisfaire les conditions $T < T_g$ et $T > T_g$ les matériaux ont été mis en forme à 25 °C et 150 °C températures pour lesquelles, a haute pression, ces deux conditions thermiques correspondent à deux états distincts de l'amidon gélatinisé. Tous les échantillons, après avoir été mis en forme, ont été conditionnés à 25 °C et à 60% HR.

Afin d'étudier ces différents compacts, l'AMD et le MEB, techniques présentées dans le chapitre matériels et méthodes (page 60 et page 62), ont été utilisés.

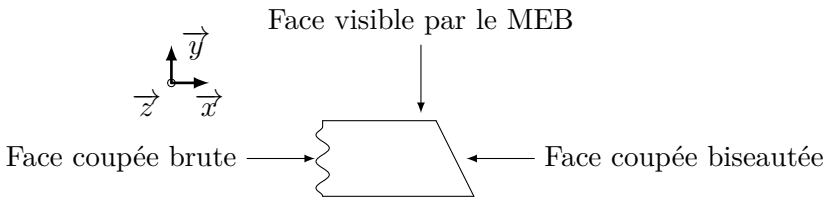
Les échantillons exploités pour les observations au MEB ont été pressés et préparés dans les mêmes conditions que l'amidon natif (Chapitre 4.3.2). Pour les échantillons obtenus d'amidon amorphe sec, seules les plaquettes AMD thermo-pressés à 250 MPa et à 150 °C, avaient des propriétés suffisantes pour être manipulées sans être cassées. Contrairement aux échantillons d'amidon natif, les plaquettes d'amidon amorphe stabilisées à 60% HR et pressées à 250 MPa - 150 °C présentent en surface une discontinuité. Les échantillons ont donc été divisés en deux zones (Figure 5.19) :

1. zone se trouvant au cœur de la plaquette ;
2. zone se trouvant sur les bords de l'échantillon.

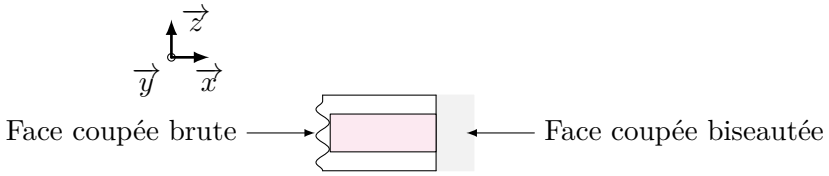
Les AMD ont toutes été effectuées à deux fréquences différentes de 1 et 10 Hz. Chaque analyse est présentée avec le module et la $\tan\delta$ tracés séparément. La $\tan\delta$ permet de rendre compte des modifications de mobilités moléculaires en fonction de la température. Ces changements s'illustrent par des pics de relaxation. Sur la Figure 5.20, est représentée une AMD type de l'amidon amorphe. Il est mis en évidence trois évènements différents. Tout d'abord, le dernier évènement, à plus haute température, présent dans la plupart des AMD proposées dans cette étude, est caractéristique d'une rupture de l'échantillon.

A basse température, à l'état vitreux, la mobilité des chaînes étant faible, ce sont les courtes chaînes qui sont mises à contribution. Cet état est également caractérisé par un module important de l'ordre du (GPa). Les évènements γ et β sont à basses températures, des évènements de relaxation de l'amidon amorphe mis en forme. Plus précisément à basse température, l'évènement γ met à contribution les courtes chaînes du polymère ou des zone riches en plastifiant[168].

L'évènement β ne dépend ni de la température, ni de la fréquence, ni des conditions de mises en formes (pressions, durée et température), pour toutes les différentes conditions la température de la transition β ne varie pas et reste à 54 °C. Afin d'étudier cette propriété du compact, l'échantillon a été analysé deux fois de suite. Pour ne pas fragiliser la plaquette pour la seconde AMD elle a tout d'abord été étudiée de −100 °C à 80 °C. A la fin, le compact est immédiatement re-analysé dans des conditions types (−100 °C à 160 °C). Sur la Figure 5.21 est tracée cette double AMD. L'évènement β n'est pas présent pour la seconde analyse, il semblerait qu'il y ait un effet d'hystérèse, c'est à dire que l'échantillon ait conservé en mémoire la contrainte



(a) Préparation de l'échantillon



(b) Répartition des deux zones, en magenta nous avons la partie cœur de la plaquette et le reste correspond à la seconde zone.

FIGURE 5.19 – Schémas des échantillons utilisés pour les observations au MEB.

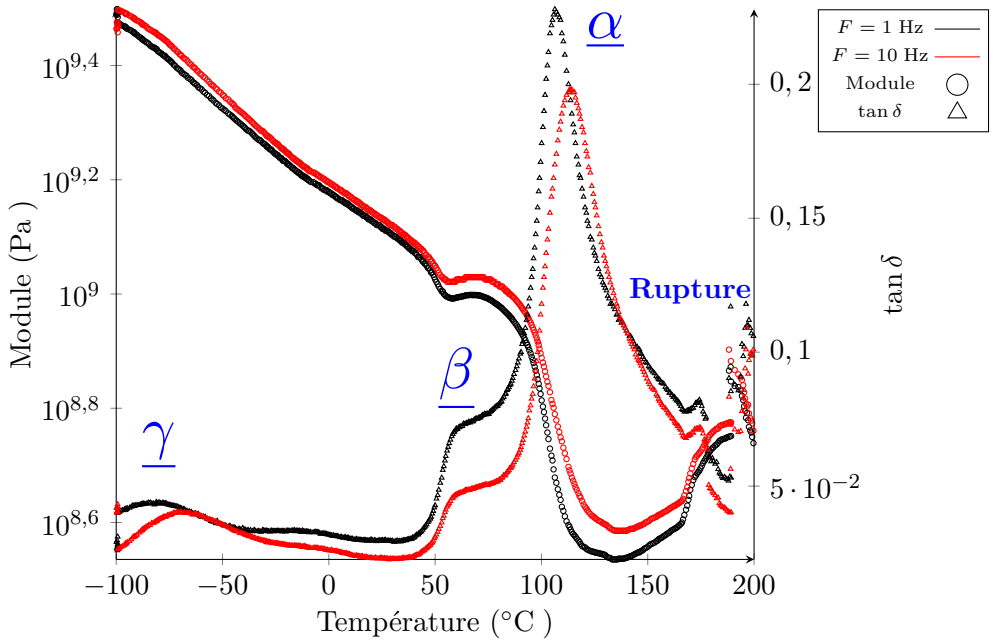
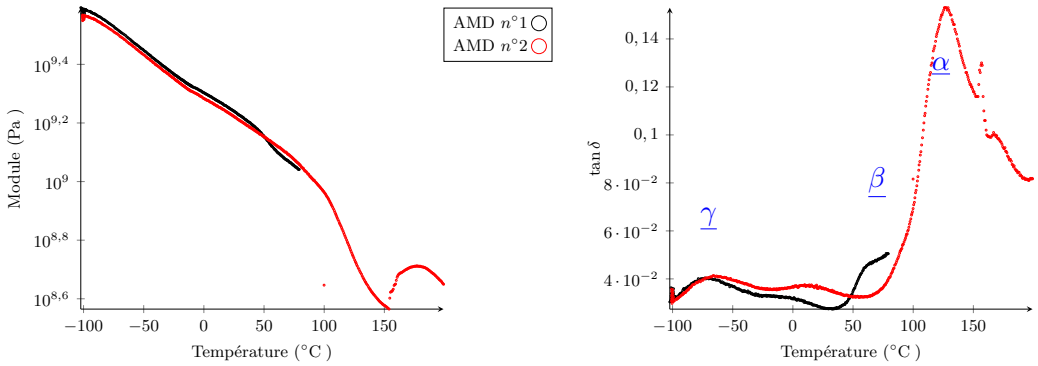


FIGURE 5.20 – Thermogramme AMD d'amidon amorphe stabilisé à 60% HR. Conditions de mise en forme : 85, 8 MPa - 25 °C. Les évènement α, β et γ sont indiqués sur le schéma.



(a) Module (b) tan δ

FIGURE 5.21 – Thermogramme d'une double AMD (1 Hz) d'un échantillon mis en forme à partir d'amidon amorphe stabilisé à 60% HR. Les deux AMD ont été effectuées l'une après l'autre sans temps mort. Conditions de thermo-pressage : 150 °C - 250 MPa - 10 min.

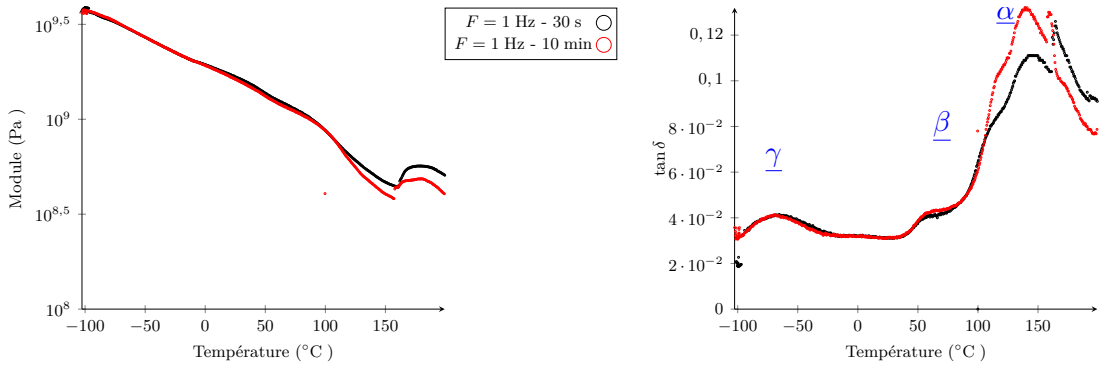
de la première analyse. Afin de nous en assurer il était prévu de réaliser une troisième AMD une semaine après afin de vérifier que l'évènement β réapparaissait. Malheureusement tous les échantillons avaient été trop fragilisés par les deux premières analyses et se cassaient au début de la troisième. Cet évènement est considéré comme relié au "vieillissement" de la matière ou encore à la relaxation enthalpique. Ce phénomène dépend du conditionnement de la matière. Dans une review, *Chung et Lim[169]* ont étudié en profondeur cette relaxation structurelle des matériaux à base d'amidon. Les auteurs ont défini cet évènement, dépendant du temps, comme un retour à l'équilibre de la structure.

De plus, sur la Figure 5.21(b) il apparaît à environ $0 - 10$ °C un évènement de faible amplitude. Parfois, lors des mesures, l'humidité ambiante peut se condenser sur l'échantillon lors du refroidissement et la fusion de ce givre est alors enregistrée lors de l'analyse AMD lorsque la température passe 0 °C.

L'évènement α à plus haute température correspond à l'écoulement des macromolécules de l'amidon amorphe (Figure 5.20). Dans le cas d'un polymère, cet évènement est associé à la transition vitreuse qui se manifeste par des changements de comportements mécaniques. Sur la Figure 5.20, l'évènement α se situe à approximativement 110 °C, il est également caractérisé par une chute du module de plusieurs décades. Le caractère caoutchouteux est idéalement représenté par un module de quelques MPa. De plus cet évènement est sensiblement dépendant de la fréquence ($0,5$ °C/Hz) ce qui est cohérent avec le comportement mécanique de la transition vitreuse.

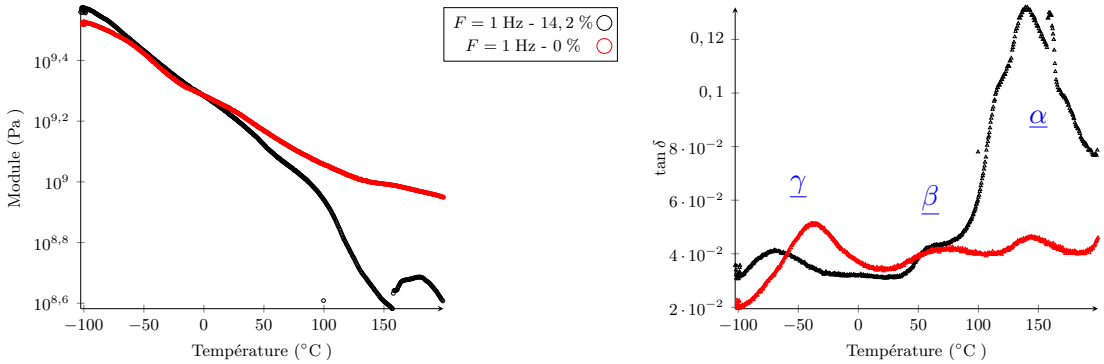
Sur la Figure 5.22 ont été tracées deux AMD qui correspondent à deux temps de pressage différents. La durée de pressage semble avoir un effet singulier sur l'échantillon, toute la partie à basse température n'est absolument pas modifiée, que ce soit pour le module ou la tan δ nous obtenons les mêmes réponses des compacts aux sollicitations sinusoïdales.

A partir de 100 °C les modules et la tan δ deviennent différents en fonction de la durée de compression à chaud. La partie amorphe semble être sensible au temps pendant lequel la matière est restée sous contrainte mécanique et thermique. Plus l'échantillon a passé du temps sous pression et à une température de 150 °C plus l'intensité de la relaxation α est importante et le module du plateau caoutchoutique faible. Il semblerait également que T_α ait légèrement été diminuée. Cet effet est probablement dû à l'homogénéité de l'échantillon qui n'est pas optimal



(a) Module (b) tan δ

FIGURE 5.22 – Thermogramme AMD de l'amidon mis en forme avec de la matière stabilisée à 60% HR à deux temps de pressages différents. Conditions de thermo-pressage : 150 °C - 250 MPa.



(a) Module (b) tan δ

FIGURE 5.23 – Thermogramme AMD de l'amidon mis en forme avec de la matière sèche et stabilisé à 60% HR. Conditions de thermo-pressage : 150 °C - 250 MPa - 10 min.

après un temps de pressage de seulement 10 s.

5.4.1 Mise en forme à une température inférieure à la température de transition vitreuse ($T < T_g$)

Dans cette partie, les propriétés intrinsèques des échantillons mis en forme à une température inférieure à la T_g sont étudiées. Dans un premier temps, l'objectif était de déterminer le rôle de la présence d'eau dans l'échantillon lors des AMD. D'après les études de la T_g, sous contrainte mécanique et thermique, à 0% d'humidité, la température de transition vitreuse est suffisamment élevée pour pouvoir obtenir des échantillons satisfaisants susceptibles d'être analysés dans les conditions $T < T_g$. En effet, seul l'amidon amorphe sec ayant été traité à 150 °C et 250 MPa et pendant une durée de 10 min permet d'obtenir des échantillons utilisables. Ainsi, pour obtenir l'analyse souhaitée, un échantillon a été thermo-pressé dans les conditions prédéfinies précédemment puis re-séché sous vide avant l'analyse. Dans l'objectif de comprendre l'effet de l'absence d'eau lors du thermo-pressage, les études AMD pour des échantillons stabilisés à 0% HR et à 60% HR sont représentées sur la Figure 5.23.

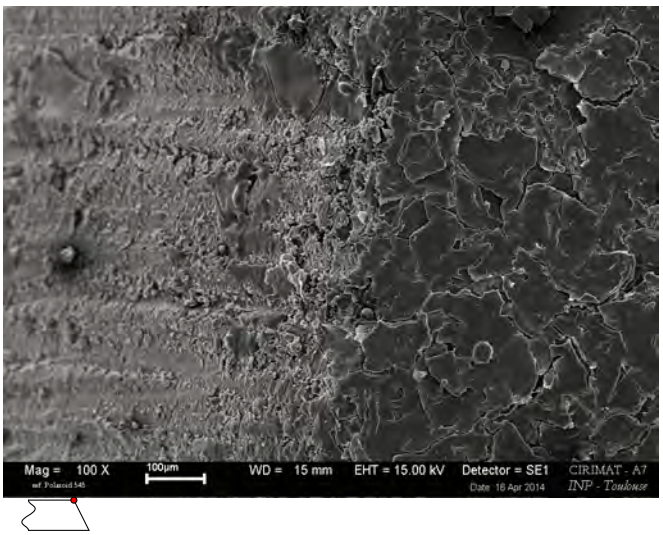


FIGURE 5.24 – Image au MEB -×100 - d'amidon amorphe thermo-compressé à 0% d'humidité et à 250 MPa - 150 °C. La position du cliché par rapport à l'échantillon est représentée par la marque rouge sur le schéma de l'échantillon.

Il est mis en évidence que l'amplitude de la relaxation α correspondant à la transition vitreuse est beaucoup plus faible sur l'analyse pour la matière sèche (Figure 5.23(b)) et sa température semble inchangée. Pourtant, il est connu que la T_g dépend fortement de la quantité d'eau dans la matière. Cet effet a été présenté pour les diagrammes PVT de l'amidon amorphe. Pour une matière sèche on s'attend donc à ce que la T_g soit fortement supérieure à 150 °C et donc n'apparaisse pas.

En ce qui concerne le module (Figure 5.23(a)), l'échantillon à base de matière sèche, jusqu'à $\approx$ 0 °C, est moins rigide que pour une humidité plus importante. Suivant le comportement de sa ($\tan\delta$), le module du compact obtenu de la matière sèche décroît moins rapidement et n'atteint pas l'ordre du MPa caractéristique de l'état caoutchouteux. Il semblerait donc que lors de l'analyse, l'échantillon soit resté dans son état vitreux.

L'évènement γ apparaît pour les deux conditions d'humidité. En effet, à 0 comme à 14,2% il est dépendant de la fréquence ce qui est caractéristique d'un évènement de relaxation. Cet évènement à basse température met à contribution les chaînes courtes qui ont un potentiel important d'interagir avec l'eau.

Les échantillons obtenus de matières sèches ont des évènements à basses températures qui ont, pour la $\tan\gamma$, une amplitude plus importante qu'à haute température où les chaines longues sont mises à contribution. Dans ce cas cela semblerait signifier que l'échantillon a commencé à rependre de l'eau lors de la mise en place de l'analyse et que celle-ci commence à s'adsorber sur les courtes chaînes en premier.

A température moyenne $\approx$ 50 °C, l'évènement β est présent sur les deux analyses.

Ces échantillons, pressés (dans les conditions de thermo-pressage précédemment décrites) avec de la matière sèche ont également été analysés au MEB. La Figure 5.24 met en évidence les marques importantes laissées par le polissage et qui rend cette face inexploitable. Ceci dit, les parties intéressantes observées au MEB se situent sur la face supérieure. En effet, contrairement à ce qui a pu être observé pour l'amidon natif dans les mêmes conditions de température et de pression, les particules d'amidon amorphe sont dissociées les unes des autres. Autrement dit, il n'y a aucune liaison inter-particulaire visible. Cela se traduit par des plaquettes cassantes. Les

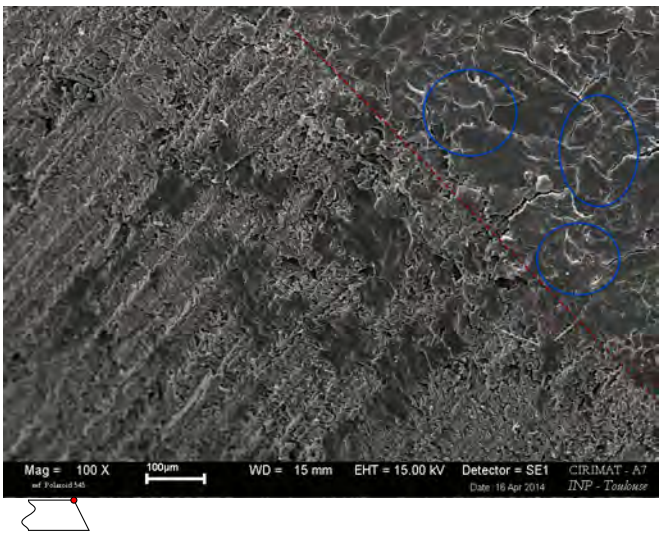


FIGURE 5.25 – Images MEB -×100- d'amidon amorphe stabilisé à 60% HR, pressé à 250 MPa - 25 °C. La position du cliché par rapport à l'échantillon est représentée par la marque rouge sur le schéma de l'échantillon. La ligne rouge en pointillés correspond à la limite entre la face supérieure et la tranche biseautée. En bleu nous avons encerclé les zones où les particules semblent soudées entres elles.

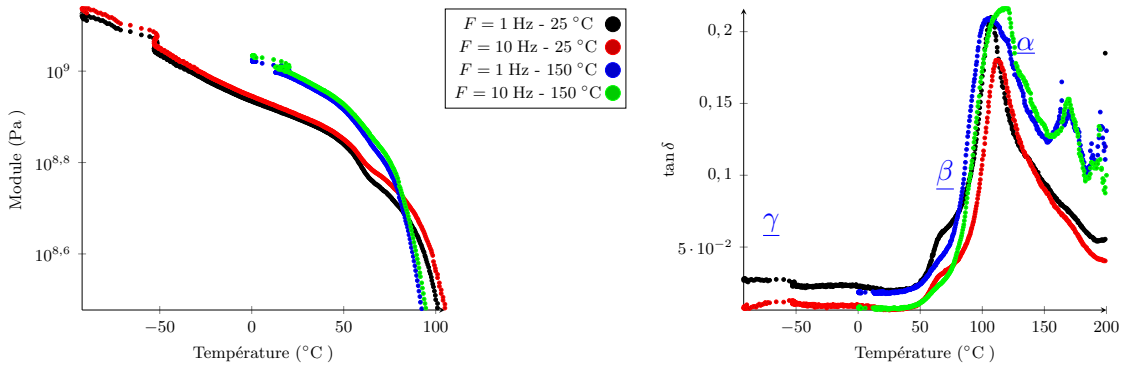
échantillons mis en forme à partir d'amidon amorphe sec ne présentent pas de zone transparente en surface.

La Figure 5.25 représente les observations faites au MEB pour une compression à froid (25 °C), à 250 MPa et à 60% HR. La partie intéressante sur ce cliché est la zone se situant à droite de la ligne en pointillés rouge. Par rapport à l'amidon amorphe sec, la cohésion entre particules semble meilleure pour une teneur en eau de 14,2%. En effet sur la Figure 5.25, les zones où des jointures entre particules semblent se former, ont été encerclées en bleu.

En ce qui concerne l'AMD (Figure 5.26), les trois évènements classiques sont présents. En ce qui concerne l'échantillon mis en forme à 25 °C, la transition vitreuse apparaît à une température d'environ $105 - 110$ °C (pour les deux fréquences). Cette valeur est cohérente avec les résultats obtenus dans la section précédente. En effet, en extrapolant les données correspondant à une humidité de 14,2% à une pression de 250 MPa, la transition vitreuse est déterminée à 115 °C. Il semblerait donc, que l'effet seul de la pression ne change pas les caractéristiques du changement d'état.

5.4.2 Mise en forme à une température supérieure à la température de transition vitreuse ($T > T_g$)

Pour commencer cette nouvelle partie, les différentes conditions de température vont, dans un premier temps, être comparées. D'après la Figure 5.26, la température à laquelle a été pressé l'échantillon d'amidon amorphe n'impacte pas de manière considérable les propriétés de l'échantillon. En effet, la T_g semble la même que l'on ait mis en forme l'échantillon à une température inférieure ou supérieure à la transition vitreuse. De plus il semblerait que l'amplitude de cet évènement soit un peu plus importante pour une température de thermo-compression de 150 °C, ce qui pourrait illustrer une plus grande mobilité des chaînes amorphes qui pourrait être liée à une meilleure homogénéité de l'échantillon après le passage à un état caoutchoutique.



(a) Module (b) tan δ

FIGURE 5.26 – Thermogramme AMD de l'amidon mis en forme avec de la matière stabilisée à 60% HR. Conditions de thermo-pressage : 85, 8 MPa - 10 min.

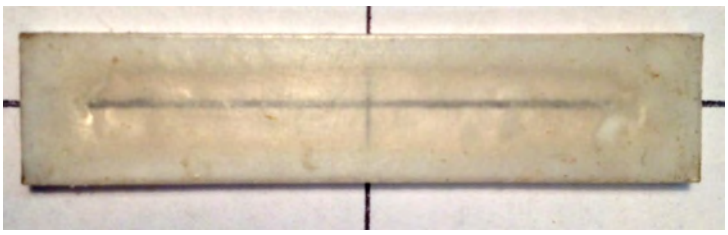
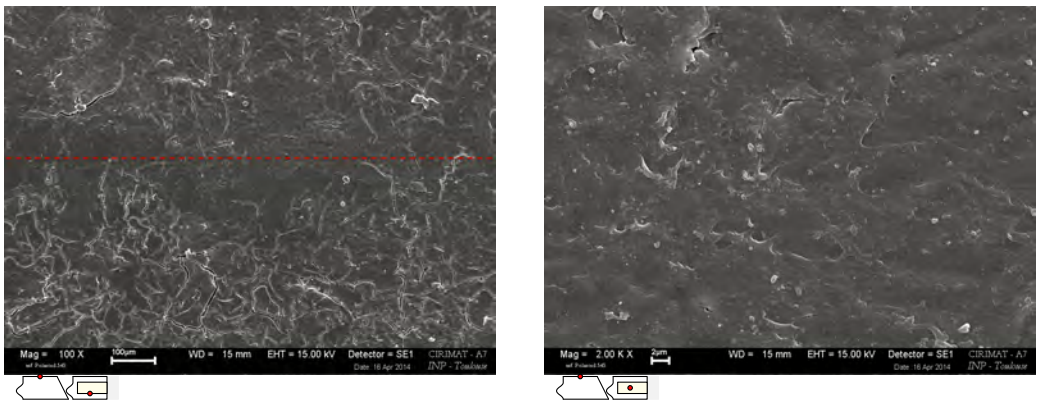


FIGURE 5.27 – Photo d'une plaquette AMD obtenue d'amidon amorphe stabilisé à 60% HR. Les traits noirs ont été tracés sur la feuille afin de pouvoir observer la différence de morphologie entre la zone centrale et la zone périphérique de la plaquette.

En ce qui concerne l'évènement β, il semblerait que pour un échantillon thermo-compressé à 25 °C, le vieillissement de la matière soit plus rapide puisque la relaxation β n'apparaît quasiment pas pour l'échantillon pressé à chaud. En effet, les deux échantillons analysés ont été conditionnés pendant la même durée et dans les mêmes conditions (Figure 5.26(b)).

En pressant à une température supérieure à la température de transition vitreuse, les propriétés thermiques du matériau sont peu modifiées. Dans ces conditions des effets intéressants sont observés au MEB, la partie transparente sur la zone centrale du poinçon apparaît (Figure 5.27). La différence de morphologie dans une même pièce est la conséquence directe de la mauvaise répartition de la pression due aux jeux entre le poinçon et la matrice et à la diffusion des molécules d'eau vers le centre de l'échantillon (gradient de contrainte). La limite entre la partie transparente et la partie "blanche" est nettement reconnaissable sur la Figure 5.28(a). La partie inférieure (sous la ligne en pointillés rouge) correspond au bord de l'échantillon. Nous remarquons que les particules sont individuellement identifiables. Cependant, de même que pour la compression à froid, quelques liaisons inter-particulaires sont observables.

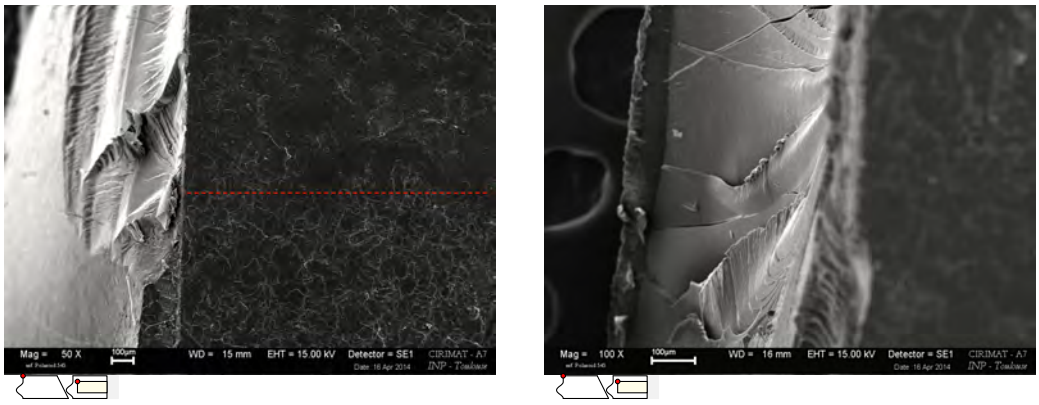
En ce qui concerne la partie supérieure, un changement drastique de la morphologie de la surface peut être observé. En effet, les particules ne sont plus visibles et la surface semble unie. Sur la Figure 5.28(b), la photo est prise au coeur de l'échantillon où plus aucune particule n'est discernable et où la surface donne l'impression de n'être constituée que d'un seul et même bloc. L'échantillon étant transparent sur toute son épaisseur, la surface que l'on observe est donc une image de ce qui est à l'intérieur de la plaquette.



(a) ×100 - La ligne en pointillés rouge annonce la séparation entre la zone transparente et le bord de l'échantillon.

(b) ×2000

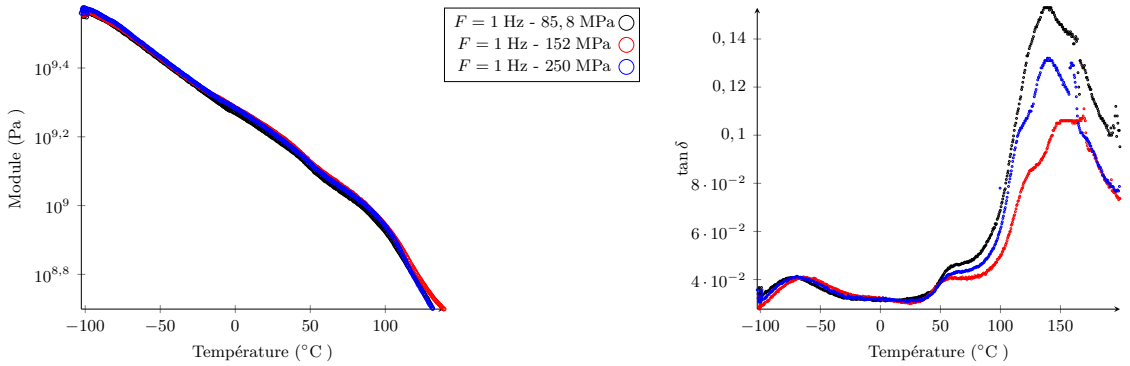
FIGURE 5.28 – Images au MEB d'amidon amorphe à 60% d'humidité, pressé à 250 MPa - 150 °C. La position du cliché par rapport à l'échantillon est représentée par la marque rouge sur le schéma de l'échantillon.



(a) ×50 - La ligne en pointillés rouge annonce la séparation entre la zone transparente et le bord de l'échantillon.

(b) ×100

FIGURE 5.29 – Images MEB d'amidon amorphe à 60% d'humidité, pressé à 250 MPa - 150 °C. La position du cliché par rapport à l'échantillon est représentée par la marque rouge sur le schéma de l'échantillon.



(a) Module (b) tan δ

FIGURE 5.30 – Thermogramme AMD d'échantillon mis en forme d'amidon amorphe stabilisé à 60% HR. Conditions de thermo-pressage : 150 °C - 10 min.

Sur les Figures 5.29 nous avons observé la tranche brute de l'échantillon. L'apparence de la matière, coupes franches et lisses, correspond exactement à une matière vitreuse passée par un état caoutchouteux (les particules ne sont plus distinguables individuellement).

Les observations faites au MEB confirment les résultats obtenus avec les études PVT. Pour une pression de 250 MPa et une température de 150 °C la transition vitreuse a été passée. C'est donc dans ces conditions spéciales qu'ont été mis en forme les échantillons. Dans cette partie, il a été mis en évidence que le traitement thermique de l'amidon amorphe n'impactait pas les propriétés thermiques du matériau.

Effet de la pression du thermo-pressage sur les compacts

Lors d'une compression à une température supérieure à T_g, il était intéressant d'étudier l'influence de la pression sur la mobilité de la phase amorphe (Figure 5.30).

Si l'augmentation de la pression ne semble pas impacter les transitions à basses températures (γ et β) sur la relaxation α correspondant à la transition vitreuse, certaines modifications du comportement sont observables.

Tout d'abord, cette augmentation de la contrainte mécanique lors de la mise en œuvre modifie la mobilité des macromolécules et le module du plateau caoutchoutique. L'amplitude du pic de tan δ est maximale pour 85, 8 MPa, minimale pour 152 MPa et intermédiaire pour 250 MPa. Un épaulement du pic de relaxation α apparaît clairement (il était d'ailleurs déjà visible pour des mises en oeuvre avec des temps plus courts Figure 5.22(a) donnée page 156).

Cet épaulement à des températures un peu plus faibles pourrait être dû à une dégradation des macromolécules entraînant une diminution de leur masse moléculaire et qui serait d'autant plus importante que la pression est élevée. L'intensité de cet effet pourrait alors être responsable du changement de tendance observé à très haute pression.

Pour en être certain, des analyses de la distribution des masses moléculaires de l'amidon amorphe en fonction de l'intensité du traitement mécanique seraient nécessaires. Elles sont en cours mais malheureusement les résultats n'étaient pas disponibles au moment de la rédaction de ce manuscrit.

5.5 Conclusion

Les mesures PVT ont été analysées en fonction de la pression et de l'humidité sous formes d'isothermes. Le traitement mécanique semble jouer un rôle dans la phase de densification de l'amidon amorphe sous traitement thermique. A partir des données PVT, une relation liant la pression, le volume et la température a pu être déterminée pour des températures basses (< 50 °C).

La méthode de détermination de la température de transition vitreuse à partir de données PVT a été validée en comparant les résultats obtenus par DSC et par extrapolation. La T_g de l'amidon amorphe varie en fonction de la pression de façon linéaire. Comme cela a été mentionné dans le paragraphe traitant l'effet de la pression, ces résultats sont cohérents avec les données bibliographiques concernant les polymères synthétiques (Chapitre 1.3.4 page 34). Il a également été mis en évidence que la dépendance vis à vis de la pression, reliée directement à la pente, était moins importante pour l'amidon amorphe que pour un polymère synthétique.

Enfin, pour toutes les parties des diagrammes PVT, l'humidité est le paramètre qui induit le plus de variations dans le comportement de l'amidon amorphe. Si l'effet de la pression a pu être modélisé, celui de l'humidité n'a conduit à aucune tendance cohérente. L'humidité est le paramètre expérimental le plus difficile à manier et celui qui modifie le plus le comportement PVT de la matière.

Finalement, la température de transition vitreuse peut être déterminée dans une gamme d'humidités intermédiaires (9-18%) pour laquelle les analyses classiques usuelles sont compliquées à mettre en œuvre à cause de l'évaporation de l'eau.

Dans la seconde section, l'objectif était de pouvoir modéliser les diagrammes PVT et pour ce faire, l'équation de *Tait* a été utilisée. En effet, comme indiqué dans le chapitre bibliographique (page 38), ce modèle est fréquemment mis à contribution pour les polymères synthétiques. C'est un modèle qui permet, à l'aide d'un jeux de quatre paramètres, d'exprimer le volume spécifique d'une matière, comme une fonction de la température et de la pression. Ce jeux de paramètres n'est valide que ce soit en dessous ou au dessus de la température de transition vitreuse. Pour pouvoir modéliser l'autre partie il est donc nécessaire de déterminer un jeux de paramètres différents. Dans le chapitre consacré à la cellulose (Chapitre 3 page 85), une publication traitant de la modélisation des diagrammes PVT de l'α-cellulose a été citée [1]. Cet article avait mis en évidence l'impossibilité d'utiliser l'équation de *Tait* pour les polymères à hauts taux de cristallinité.

Les études faites dans le présent chapitre ont exposé le bon fonctionnement du modèle de *Tait* pour l'amidon amorphe. En effet, les modélisations des diagrammes ont été effectuées avec succès et les quatre paramètres ont pu être déterminés. L'article de *Rodgers*[133] permet d'avoir une liste importante de paramètres pour différents polymères. Dans le Tableau 5.4 sont présentés les résultats discutés précédemment comparés à ceux issus de la littérature.

Les résultats obtenus pour v_1, v_2 et b_1 sont proches de ceux obtenus pour les polymères synthétiques et pour le mélange amidon extrudé/protéines de soja. En ce qui concerne B_0, la valeur pour l'amidon amorphe est significativement différente. En effet, bien que pour le mélange d'amidon la valeur de ce paramètre soit déjà bien inférieure aux polymères synthétiques, pour l'amidon amorphe il est plus de cent fois plus faible. De plus, contrairement à ce qui peut être trouvé dans la littérature, le paramètre B_0 varie en fonction de la pression. Dans le cadre de cette étude, le paramètre a été montré croissant en fonction de la contrainte mécanique et modélisé avec une fonction polynomiale. Dans la littérature, les paramètres v_1, v_2 et b_1 ont été mesurés constants. Dans le cadre des travaux présentés concernant l'amidon amorphe, ils

Tableau 5.4 – Paramètres de l'équation de *Tait* pour différents paramètres.

		v_1	v_2	b_1	B_0
[133]	PTFE	0,3200	-9,095	$9,380 \cdot 10^{-3}$	4252
	PMMA*	0,8254	2,8383	$4,146 \cdot 10^{-3}$	2875
	PET	0,6883	$5,90 \cdot 10^{-6}$	$4,150 \cdot 10^{-3}$	3697
	PVC *	0,7196	5,581	$5,321 \cdot 10^{-3}$	2942
[112]	Amidon E/PS**	0,7305	$0,3526 \cdot 10^{-3}$	$4,832 \cdot 10^{-3}$	521
	Amidon gélatinisé	**1,100**	$\mathbf{1,501} \cdot 10^{-3}$	$\mathbf{6,086} \cdot 10^{-3}$	**16,95*****

* En réalité pour ce polymère V_0 est du second ordre. Le coefficient d'ordre 2 est négligeable et n'est pas indiqué içi.

** Mélange amidon extrudé/protéines de soja.

*** Moyenne des valeurs de B_0 obtenues.

ont été déterminés dépendants de la gamme de températures étudiée et du taux d'hydratation. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que nos mesures ont été effectuées en chauffant l'échantillon alors que les travaux de la littérature refroidissent les polymères. Enfin, il a été mis en évidence que ce paramètre, pour l'amidon amorphe, augmentait beaucoup plus rapidement pour les échantillons conditionnés à 75% HR.

La dernière section a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de la compression uniaxiale sur les caractéristiques des matériaux. Que l'échantillon soit mis en forme à température inférieure ou supérieure à la température de transition vitreuse ou bien à des pressions différentes, les valeurs mesurées pour ladite transition sont équivalentes aux valeurs déterminées par extrapolation des données PVT.

La bonne concordance des valeurs obtenues par AMD et par mesures PVT permet de valider la méthode de détermination de la T_g présentée Chapitre 5.2.2 (page 136).

Il a été mis en évidence que le fait d'avoir compressé à une température supérieure à T_g et donc d'avoir changé de phase n'a pas d'impact sur la température de cette même transition pour le compact. De plus, pour une mise en forme à $T > T_g$, le module correspondant et l'amplitude de l'évènement α traduiraient une plus grande liberté des chaînes.

Pour toutes les AMD le pic de vieillissement de la matière a pu être mis en évidence. Ce phénomène ne varie pas en fonction des conditions de thermo-pressage. A noter tout de même que pour l'échantillon sec, l'amplitude de cet évènement est faible. Afin d'étudier l'évènement β, des conditionnements différents (humidité ou température différentes) doivent être utilisés.

Enfin, la pression pourrait avoir un effet sûr la mobilité de la phase amorphe après une mise en œuvre à une température supérieure à T_g. En effet, un épaulement apparaît sur le pic de $\tan\delta$ correspondant à T_α. Il pourrait être lié à une diminution de la taille des macromolécules induite par l'intense contrainte mécanique mais pour en être sur des analyses complémentaires seraient nécessaires.

Conclusion & Perspectives

Dans le contexte de crise environnementale actuelle, où l'utilisation des matières plastiques issues de l'industrie pétrochimique est décriée et où la demande de traçabilité se fait de plus en plus insistante, la proposition d'une mise en forme de matière végétale en une seule étape serait une solution pour la fabrication de produits usuels.

C'est dans cet axe que s'inscrit le projet HYPMOBB qui a vocation à proposer une nouvelle méthode de mise en œuvre de matériaux biodégradables issus de ressources renouvelables. Ce projet est construit de façon à proposer d'une part, une étude sur le comportement des biopolymères sous contrainte mécanique et thermique, et d'autre part la mise en place d'un procédé de moulage par haute compression uniaxiale, efficace et industriellement viable. Les études ont porté sur trois biopolymères "modèles" d'organisations différentes qui, à terme, devront servir pour la compréhension de matières plus complexes.

Le sujet de cette thèse avait pour objectif d'étudier les différents mécanismes lors d'un traitement thermique sous haute pression de :

— la cellulose, organisation hautement critalline sans fusion ;

— l'amidon natif, organisation semi-cristalline avec fusion ;

— l'amidon après gélatinisation, complètement amorphe.

Pour ce faire, les études ont été scindées en deux phases. Dans un premier temps, les analyses ont reposé sur des études PVT des biopolymères végétaux. Autrement dit, les variations du volume spécifique ont été mesurées comme fonction de la température et de la pression. Les diagrammes PVT ont été obtenus à l'aide d'un dilatomètre, dont les conditions d'utilisation ontété choisies d'une part, pour avoir la meilleure répétabilité possible et d'autre part, pour se rapprocher au maximum des conditions de mise en œuvre employées par le deuxième groupe du projet HYPMOBB. Les données PVT ont permis de suivre, sous contrainte mécanique, l'évolution du comportement des poudres au cours de l'augmentation de température. Au même titre que les AMDs et les analyses DSCs, les mesures dilatométriques ont été utilisées afin d'accéder aux propriétés thermiques intrinsèques des matières. Par ailleurs, des échantillons dans les gammes d'humidités utilisées sont très difficiles à gérer. La technique de dilatométrie semblait faciliter la conservation du taux d'hydratation des échantillons et donc être plus adaptée pour effectuer des mesures. De telles études concernant des matières végétales utilisées sans additif et sous contraintes importantes n'ont jamais été effectuées. C'est donc dans un axe nouveau que le sujet de thèse s'est inscrit.

La deuxième phase a consisté à étudier les propriétés intrinsèques des matériaux obtenus par moulage haute pression. Pour ce faire des objets mis en forme pour différentes contraintes thermiques et mécaniques ont été analysés.

La méthodologie et la technologie du dilatomètre utilisé dans ces travaux ont, au cours de cette thèse, montré quelques limites. Le dilatomètre est un appareillage conçu spécifiquement pour les plastiques. Le système, avant chaque mesure, contraint l'utilisateur à appliquer une pré-compression. Comme nous l'avons expliqué au cours des différentes études, la pré-compression est un paramètre qui complexifie la comparaison de données PVT obtenues à différentes conditions. Par ailleurs, cette étape n'étant pas enregistrée lors des mesures du dilatomètre, c'est donc toute la phase de densification qui est occultée.

Comme cela a été mentionné lors du chapitre consacré au dilatomètre, le système de refroidissement n'est pas performant et n'est pas maitrisé par l'utilisateur. Il ne permet donc ni de refroidir suffisamment vite l'échantillon pour pouvoir bloquer les transformations qui ont lieu lors de son refroidissement, ni de suivre l'évolution du volume spécifique de l'échantillon lors du refroidissement. Par conséquent, c'est toute une partie du cycle des mesures PVT qui n'est pas enregistrée et donc l'étude de la réorganisation ne peut être réalisée. Par ailleurs, il n'est pas suffisamment performant ce qui contraint les études à être effectuées, au plus bas, à température ambiante. Enfin, la phase de refroidissement se produit sous pression et rend donc les conditions de mises en œuvre du dilatomètre et de la thermo-presse (qui ne refroidit pas sous pression) très différentes.

Bien que les échantillons de poudre soient préparés avant leur conditionnement et qu'au moment de la mesure PVT il ne reste plus qu'à les introduire dans la chambre du dilatomètre, les taux d'hydratation dans la gamme choisie (0-20%) sont difficiles à contrôler. Un échantillon, stabilisé à une humidité inférieure à l'humidité ambiante, aura tendance à rapidement s'équilibrer dès qu'il est à l'air et son taux d'hydratation augmentera donc sensiblement. Malheureusement, la mesure de l'humidité de la matière, une fois qu'elle est en place dans le dilatomètre, est impossible.

La cellulose et l'amidon natif ontété traités de manière similaire. Pour ces deux biopolymères, lesétudes ontété effectuées selon des diagrammes isobares.

Pour ces polymères semi-cristallins (à haut et bas taux de cristallinité) il a été montré que les matières se comportaient comme des échantillons en compression en phase solide. Ainsi, les diagrammes PVT ont pu être modélisés par le modèle de *Kawakita* dont l'évolution du coefficient de compressibilité en fonction de la température illustrait un changement de comportement des biopolymères.

La capacité du système de dilatomètrie à faire des analyses thermiques dans ces conditions de faibles taux d'hydratation a été mise en avant. En effet, les diagrammes PVT d'α-cellulose et d'amidon natif présentaient un point d'inflexion auquel a été associée la température T_t. Cette dernière aété présentée comme étant dépendante de la pression et, en fonction du biopolymère, a été assimilée à des phénomènes thermiques différents.

Dans le cas de la cellulose, deux hypothèses ontété proposées, mais la plus vraisemblable assimile la température T_t à la transition vitreuse de la cellulose amorphe. Il semblerait que vis-à-vis de l'amidon natif, la cellulose ait une phase amorphe plus importante en surface. De plus, il s'est avéré que lors de la mise en forme à froid de la cellulose, les fibres se soient réarrangées. L'effet de la pression, en rapprochant les fibres entres elles, aurait favorisé les liaisons hydrogènes. À chaud, il a été mis en évidence l'apparition de liens interparticulaires qui serait certainement due à la recristallisation lors du refroidissement. Les études des propriétés mécaniques des matériaux obtenus de cellulose permettent d'aider à la compréhension des mécanismes. En effet, les bons résultats obtenus proviendraient de la capacité des fibres à s'inter-pénétrer après le passage de la transition vitreuse. Par ailleurs, ces inter-diffusions des fibres ont été observées

au MEB. En ce qui concerne l'augmentation du volume spécifique, deux hypothèses ont été faites. L'eau sous forme supercritique hydrolyserait la surface des échantillons de cellulose, lui donnant ainsi l'effet de "peau". Et, dans le centre du plot où la pression se ferait moins ressentir, l'eau serait autorisée à revenir à l'état gazeux exerçant alors une contre-pression au sein de l'échantillon.

En ce qui concerne l'amidon natif, la fusion des granules a été suggérée. Il a également été évoqué que cette transition de phase, en libérant la phase amorphe de l'organisation granulaire de l'amidon, favorisait par la suite la transition vitreuse. Bien que les granules d'amidon aient "seulement" un IC de 25%, ils seraient totalement organisés avec une impossibilité à mobiliser les phases amorphes. Par ailleurs, à l'aide des mesures DRX il aété montré que suite à la fusion des granules d'amidon, il n'y avait pas de réorganisation. Les observations faites au MEB ont mis en évidence la création de liens entre les particules d'amidon qui seraient alors des ponts intergranulaires amorphes.

Contrairement à la cellulose, les transitions de phase de l'amidon peuvent être mesurées par des analyses conventionnelles. Par extrapolations aux faibles pressions (voire atmosphérique), les valeurs de ces températures caractéristiques déterminées à partir des données PVT ont pu être comparées aux analyses DSC. Il est apparu que par dilatomètrie les transitions de phases pouvaient être déterminées avec succès. Cependant, à cause des mauvaises résistances mécaniques des matériaux obtenus d'amidon natif, aucun test de propriétés mécaniques n'a pu être effectué.

Les travaux présentés dans le dernier chapitre, concernant l'amidon gélatinisé, ont porté sur un biopolymère totalement amorphe. Au même titre que les études existantes dans la littérature, les analyses PVT ont été analysées en fonction de la pression et de l'humidité sous forme d'isothermes.

À basse température, une relation liant le volume la pression et la température a été déterminée. Pour le reste de la gamme de températures, une méthode permettant de déterminer la température de transition vitreuse à partir des diagrammes PVT a été proposée. Il s'est avéré que les résultats obtenus étaient cohérents avec des mesures DSC de la T_g. Cette méthode a donc pu être validée dans une gamme d'humidité pour laquelle les études classiques usuelles sont difficiles à mettre en œuvre. Il est apparu que la température de transition vitreuse variait linéairement avec la pression. Cependant, l'effet de l'humidité sur la dépendance à la pression n'a pas pu être modélisé et aucune tendance nette n'a pu être déterminée.

L'étape suivante a été de modéliser le comportement PVT de l'amidon amorphe avec l'équation de *Tait*. Au même titre que pour les polymères synthétiques, ce modèle a permis, de façon satisfaisante, de rendre compte de la variation du volume spécifique de l'amidon en fonction de la température et de la pression. Il a été mis en évidence que les paramètres de l'équation de *Tait* déterminés pour l'amidon amorphe étaient différents des travaux existants sur les polymères synthétiques. En effet, plus que les valeurs en elles-mêmes, dans le cas de l'amidon amorphe, le coefficient B_0 est dépendant de la pression alors que les coefficients v_1, v_2 et b_1 dépendent de la gamme de températures ($T < T_g$ ou $T > T_g$). Certaines différences pourraient s'expliquer par le fait que, dans le cadre de ces travaux, les analyses ont été effectuées en chauffant le biopolymère et non en le refroidissant comme il est habituel de faire dans les études des polymères synthétiques. Par ailleurs, tous ces paramètres se sont avérés dépendants de l'humidité et aucune tendance n'a pu être déterminée.

Enfin, des matériaux mis en forme à partir d'amidon amorphe ont été étudiés. Il a été mis en évidence qu'il n'y avait pas de conséquences sur la température de transition vitreuse du matériau si celui-ci avait été mis en forme à $T < T_g$ ou $T > T_g$. Cependant, il semblerait qu'il

y ait une plus grande liberté de chaînes pour le matériau mis en forme à une température supérieure à la transition vitreuse. Enfin,lorsque $T > T_g$ il a été proposé que la contrainte mécanique pouvait avoir un effet sur la mobilité des chaînes du matériau.

Les travaux ci-dessus nous amènent à aborder différentes perspectives.

Au vu des différentes limites du dilatomètre, il serait intéressant de mettre au point une cellule de mesure uniaxiale ayant les caractéristiques suivantes.

— Pour apporter des réponses complémentaires, il faudrait un système où l'utilisateur ait un contrôle total sur le cycle sous pression de l'échantillon.

— Afin de compléter les données PVT, un système de refroidissement performant serait nécessaire. Il permettrait de pouvoir descendre à des températures plus basses pour pouvoir travailler avec une gamme de taux d'hydratations élargie. De plus, un refroidissement plus rapide serait alors possible et permettrait donc d'étudier la réorganisation.

L'étude présentée dans ce manuscrit a ciblé essentiellement les analyses des diagrammes PVT et également l'étude des matériaux mis en forme. Du point de vue du protocole expérimental PVT, certains aspects, qui n'ont pas été pris en compte dans ce présent travail, mériteraient une étude poussée. Ainsi, l'effet sur les diagrammes PVT de la présence d'un volume d'air dans la chambre hermétique sous forte contrainte mécanique et thermique devrait être étudié. De plus, il serait intéressant de prendre en compte la déformation élastique des plots PVT.

L'inconvénient avec ce type de technologie, du fait de la pression très importante, est qu'il est impossible d'intégrer dans la chambre de compression des capteurs de mesures supplémentaires qui permettraient de suivre les transformations *in-situ*. Est-ce qu'un système isostatique le permettrait ?

Les mécanismes de cohésion demeurent hypothétiques à cause des limites du dilatomètre. Afin de pouvoir "trancher" sur les différents phénomènes ayant lieu sous pression, des études complémentaires doivent être réalisées.

— études de la dégradation mécanique de la matière sous compression à l'aide d'analyse Distribution de Masse Moléculaire (DMM). Ces analyses sont presque impossibles pour la cellulose, mais sont en cours pour l'amidon de pomme de terre.

— Afin de pouvoir juger des différences de texture entre la surface et le cœur de l'échantillon, des études fines de la cristallinité seraient nécessaires. Des premiers contacts avec le CEntre de Recherches sur les MAcromolécules Végétales (CERMAV) existent. Cependant les analyses des matériaux obtenus de moulage haute pression se confrontent à la problématique de l'évolution de l'échantillon dû au stockage.

Pour la compression de polymères amorphes, il serait intéressant de mener des études plus fines des contraintes mécaniques résiduelles dans la phase vitreuse. C'est en partie les travaux réalisés par *Denis Lourdin* de l'unité BIA de l'INRA de Nantes, avec qui une collaboration a été mise en place.

Bibliographie

[1] B. Jallabert, G. Vaca-Medina, S. Cazalbou, and A. Rouilly, "The pressure–volume–temperature relationship of cellulose," Cellulose, vol. 20, no. 5, pp. 2279–2289, 2013.

[2] G. Vaca-Medina, B. Jallabert, D. Viet, J. Peydecastaing, and A. Rouilly, "Effect of temperature on high pressure cellulose compression," Cellulose, vol. 20, no. 5, pp. 2311–2319, 2013.

[3] B. Jallabert, G. Vaca-Medina, S. Cazalbou, and A. Rouilly, "Pressure-volume-temperature dependence of cellulose," in 3rd International Cellulose Conference, (Sapporo, Japon), October 2012.

[4] G. Vaca-Medina, B. Jallabert, S. Cazalbou, and A. Rouilly, "Pressure-volume-temperature diagrams of gelatinized and no-gelatinized potato starch : effect of temperature, pressure and water content," in EPNOE 2013 International Polysaccharide Conference, (Nice, France), October 2013.

[5] T. Pintiaux, B. Jallabert, G. Vaca-Medina, and A. Rouilly, "High pressure compression molding of pure cellulose as a potential way towards the production of biomaterials.," in EPNOE 2013 International Polysaccharide Conference, (Nice, France), October 2013.

[6] J. Derraik, "The pollution of the marine environment by plastic debris : a review," Marine Pollution Bulletin, vol. 44, no. 9, pp. 842–852, 2002.

[7] E. Peyrat, Nouveau composite biodégradable obtenu à partir de maïs plante entière : étude du procédé de transformation thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis et de la mise en forme par injection-moulage. PhD thesis, Toulouse, INPT, 2000.

[8] E. Chabrat, Développement de nouvelles formulations d'agromatériaux thermoplastiques par mélange en extrudeur bivis de céréales et de polymères issus de ressources renouvelables. PhD thesis, INPT, 2012.

[9] H. Abdillahi, Propriétes barrières et mécaniques d'agromatériaux thermoplastiques à base de farine de blé et de polyesters biosources et biodégradables. PhD thesis, Toulouse, INPT, 2014.

[10] C. Geneau-Sbartaï, Procédé d'élaboration d'agromatériau composite naturel par extrusion bivis et injection moulage de tourteau de tournesol. PhD thesis, 2006.

[11] J. Humbert, "Conception, élaboration et production d'agrocomposite à partir de tourteau de tournesol : étude du procédé d'extrusion-formulation-granulation et d'injection-moulage," 2008.

[12] L. Rigal, E. Peyrat, V. Pluquet, and A. Gaset, "Vegetable base material from cereal plants and process for obtaining the same," Mar. 2001. US Patent 6,207,196.

[13] L. Slade and H. Levine, "Water relationships in starch transitions," Carbohydrate Polymers, vol. 21, no. 2, pp. 105–131, 1993.

[14] M. Debris, "Draft position statement on plastic debris in marine environments," Editorial Page, vol. 15, no. 3, p. 16, 1990.

[15] P. G. Ryan, "The origin and fate of artefacts stranded on islands in the african sector of the southern ocean," Environmental Conservation, vol. 14, no. 04, pp. 341–346, 1987.

[16] E. Goldberg, "Plasticizing the seafloor : an overview," Environmental Technology, vol. 18, no. 2, pp. 195–201, 1997.

[17] L. Avérous and E. Pollet, Green nano-biocomposites. Springer, 2012.

[18] L. Avérous, "Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch : a review," Journal of Macromolecular Science, Part C : Polymer Reviews, vol. 44, no. 3, pp. 231–274, 2004.

[19] A. Rouilly and L. Rigal, "Agro-materials : a bibliographic review," Journal of Macromolecular Science, Part C : Polymer Reviews, vol. 42, no. 4, pp. 441–479, 2002.

[20] C. Woodcock and A. Sarko, "Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 11. molecular and crystal structure of native ramie cellulose," Macromolecules, vol. 13, no. 5, pp. 1183–1187, 1980.

[21] R. M. Brown, "Cellulose structure and biosynthesis : what is in store for the 21st century ?," Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry, vol. 42, no. 3, pp. 487–495, 2004.

[22] P. Zugenmaier, "Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers," Progress in polymer science, vol. 26, no. 9, pp. 1341–1417, 2001.

[23] J. Schroeter and F. Felix, "Melting cellulose," Cellulose, vol. 12, no. 2, pp. 159–165, 2005.

[24] J. Blanshard, P. Lillford, and E. S. in Agricultural Science, The glassy state in foods. Nottingham University Press Nottingham, 1993.

[25] Y. Ogiwara, H. Kubota, S. Hayashi, and N. Mitomo, "Temperature dependency of bound water of cellulose studied by a high-resolution nmr spectrometer," Journal of Applied Polymer Science, vol. 14, no. 2, pp. 303–309, 1970.

[26] V. N. Kargin VA, Kozlov PV, "Classification temperature of cellulose.," Dokl Akad Nauk SSSR, vol. 130, pp. 356–358, 1960.

[27] L. Szcześniak, A. Rachocki, and J. Tritt-Goc, "Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder," Cellulose, vol. 15, no. 3, pp. 445–451, 2008.

[28] S. S. Paes, S. Sun, W. MacNaughtan, R. Ibbett, J. Ganster, T. J. Foster, and J. R. Mitchell, "The glass transition and crystallization of ball milled cellulose," Cellulose, vol. 17, no. 4, pp. 693–709, 2010.

[29] H.-P. Fink, J. Ganster, and A. Lehmann, "Progress in cellulose shaping : 20 years industrial case studies at fraunhofer iap," Cellulose, vol. 21, no. 1, pp. 31–51, 2014.

[30] T. Nishino, I. Matsuda, and K. Hirao, "All-cellulose composite," Macromolecules, vol. 37, no. 20, pp. 7683–7687, 2004.

[31] T. Huber, J. Müssig, O. Curnow, S. Pang, S. Bickerton, and M. P. Staiger, "A critical review of all-cellulose composites," Journal of Materials Science, vol. 47, no. 3, pp. 1171–1186, 2012.

[32] J. Obradovic, H. Wondraczek, P. Fardim, L. Lassila, and P. Navard, "Preparation of three-dimensional cellulose objects previously swollen in a dmac/licl solvent system," Cellulose, pp. 1–10, 2014.

[33] I. Siró and D. Plackett, "Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials : a review," Cellulose, vol. 17, no. 3, pp. 459–494, 2010.

[34] S. Eichhorn, C. Baillie, N. Zafeiropoulos, L. Mwaikambo, M. Ansell, A. Dufresne, K. Entwistle, P. Herrera-Franco, G. Escamilla, L. Groom, et al., "Review : current international research into cellulosic fibres and composites," Journal of materials Science, vol. 36, no. 9, pp. 2107–2131, 2001.

[35] H. Yano and S. Nakahara, "Bio-composites produced from plant microfiber bundles with a nanometer unit web-like network," Journal of Materials Science, vol. 39, no. 5, pp. 1635–1638, 2004.

[36] X. Zhang, X. Wu, D. Gao, and K. Xia, "Bulk cellulose plastic materials from processing cellulose powder using back pressure-equal channel angular pressing," Carbohydrate Polymers, vol. 87, no. 4, pp. 2470–2476, 2012.

[37] E. Privas, E. Felder, and P. Navard, "Destructuration of cotton under elevated pressure," Cellulose, vol. 20, no. 3, pp. 1001–1011, 2013.

[38] T. Pintiaux, D. Viet, V. Vandenbossche, L. Rigal, and A. Rouilly, "High pressure compression-molding of α-cellulose and effects of operating conditions," Materials, vol. 6, no. 6, pp. 2240–2261, 2013.

[39] N. A. Bhimte and P. T. Tayade, "Evaluation of microcrystalline cellulose prepared from sisal fibers as a tablet excipient : a technical note," AAPS PharmSciTech, vol. 8, no. 1, pp. E56–E62, 2007.

[40] V. Kumar and S. Kothari, "Effect of compressional force on the crystallinity of directly compressible cellulose excipients," International journal of pharmaceutics, vol. 177, no. 2, pp. 173–182, 1999.

[41] B. Boursier, Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.

[42] M. Avella, J. J. De Vlieger, M. E. Errico, S. Fischer, P. Vacca, and M. G. Volpe, "Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications," Food chemistry, vol. 93, no. 3, pp. 467–474, 2005.

[43] C. Swanson, R. Shogren, G. Fanta, and S. Imam, "Starch-plastic materialsépreparation, physical properties, and biodegradability (a review of recent usda research)," Journal of environmental polymer degradation, vol. 1, no. 2, pp. 155–166, 1993.

[44] R. F. Tester, J. Karkalas, and X. Qi, "Starch-composition, fine structure and architecture," Journal of Cereal Science, vol. 39, no. 2, pp. 151–165, 2004.

[45] I. A. Appelqvist and M. R. Debet, "Starch-biopolymer interactions—a review," Food Reviews International, vol. 13, no. 2, pp. 163–224, 1997.

[46] Z. Nikuni, "Studies on starch granules," Starch-Stärke, vol. 30, no. 4, pp. 105–111, 1978.

[47] D. French, "Fine structure of starch and its relationship to the organization of starch granules," Denpun Kagaku J Jap Soc Starch Sci, 1972.

[48] P. J. Jenkins and A. M. Donald, "Application of small-angle neutron scattering to the study of the structure of starch granules," Polymer, vol. 37, no. 25, pp. 5559–5568, 1996.

[49] S. Hizukuri, "Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance," Carbohydrate research, vol. 147, no. 2, pp. 342–347, 1986.

[50] D. J. Manners, "Recent developments in our understanding of amylopectin structure," Carbohydrate Polymers, vol. 11, no. 2, pp. 87–112, 1989.

[51] J. Robin, C. Mercier, R. Charbonniere, and A. Guilbot, "Lintnerized starches. gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch," Cereal Chemistry, 1974.

[52] D. J. Gallant, B. Bouchet, and P. M. Baldwin, "Microscopy of starch : evidence of a new level of granule organization," Carbohydrate polymers, vol. 32, no. 3, pp. 177–191, 1997.

[53] J. R. Daniel, R. L. Whistler, H. Röper, and B. Elvers, "Starch," Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002.

[54] G. T. Oostergetel and E. F. van Bruggen, "The crystalline domains in potato starch granules are arranged in a helical fashion," Carbohydrate Polymers, vol. 21, no. 1, pp. 7–12, 1993.

[55] K. Münzing, "Dsc studies of starch in cereal and cereal products," Thermochimica acta, vol. 193, pp. 441–448, 1991.

[56] A.-C. Eliasson, "Viscoelastic behaviour during the gelatinization of starch i. comparison of wheat, maize, potato and waxy-barley starches," Journal of Texture Studies, vol. 17, no. 3, pp. 253–265, 1986.

[57] K. Zeleznak and R. Hoseney, "The role of water in the retrogradation of wheat starch gels and bread crumb," Cereal Chem, vol. 63, no. 5, pp. 407–411, 1986.

[58] Z. Maache-Rezzoug, I. Zarguili, C. Loisel, D. Queveau, and A. Buleon, "Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after dic hydrothermal treatment," Carbohydrate Polymers, vol. 74, no. 4, pp. 802–812, 2008.

[59] C. G. Biliaderis, C. M. Page, and T. J. Maurice, "On the multiple melting transitions of starch/monoglyceride systems," Food Chemistry, vol. 22, no. 4, pp. 279–295, 1986.

[60] J. Blanshard, "The starch granule, structure and function," STU-Information (Sweden), 1989.

[61] I. Evans and D. Haisman, "The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch," Starch-Stärke, vol. 34, no. 7, pp. 224–231, 1982.

[62] P. J. Jenkins and A. M. Donald, "Gelatinisation of starch : a combined saxs/waxs/dsc and sans study," Carbohydrate research, vol. 308, no. 1, pp. 133–147, 1998.

[63] T. A. Waigh, M. J. Gidley, B. U. Komanshek, and A. M. Donald, "The phase transformations in starch during gelatinisation : a liquid crystalline approach," Carbohydrate Research, vol. 328, no. 2, pp. 165–176, 2000.

[64] J. W. Donovan, "Phase transitions of the starch–water system," Biopolymers, vol. 18, no. 2, pp. 263–275, 1979.

[65] H. Bizot, P. Le Bail, B. Leroux, J. Davy, P. Roger, and A. Buleon, "Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds," Carbohydrate Polymers, vol. 32, no. 1, pp. 33–50, 1997.

[66] P. Couchman, "The glass transition of compatible blends," Polymer Engineering & Science, vol. 27, no. 9, pp. 618–621, 1987.

[67] B. Vergnes and J. Villemaire, "Rheological behaviour of low moisture molten maize starch," Rheologica Acta, vol. 26, no. 6, pp. 570–576, 1987.

[68] I. Tomka, "Thermoplastic starch," in Water relationships in food, pp. 627–637, NY and London : Plenum Press, 1991.

[69] C. Biliaderis, "Thermal analysis of food carbohydrates," in Thermal analysis of foods, pp. 168–220, London and NY : Elsevier Applied Science, 1990.

[70] D. Lourdin, G. D. Valle, and P. Colonna, "Influence of amylose content on starch films and foams," Carbohydrate polymers, vol. 27, no. 4, pp. 261–270, 1995.

[71] A. Jiménez, M. J. Fabra, P. Talens, and A. Chiralt, "Edible and biodegradable starch films : a review," Food and Bioprocess Technology, vol. 5, no. 6, pp. 2058–2076, 2012.

[72] C. Bos, G. Bolhuis, H. Van Doorne, and C. Lerk, "Native starch in tablet formulations : properties on compaction," Pharmaceutisch Weekblad, vol. 9, no. 5, pp. 274–282, 1987.

[73] N. Rasenack and B. W. Müller, "Crystal habit and tableting behavior," International journal of pharmaceutics, vol. 244, no. 1, pp. 45–57, 2002.

[74] S. Patel, A. Kaushal, and A. Bansal, "Compression physics in the formulation development of tablets," Critical reviews in therapeutic drug carrier systems, vol. 23, no. 1, pp. 1–66, 2006.

[75] Å. Adolfsson and C. Nyström, "Tablet strength, porosity, elasticity and solid state structure of tablets compressed at high loads," International journal of pharmaceutics, vol. 132, no. 1, pp. 95–106, 1996.

[76] M. Anuar and B. Briscoe, "The elastic relaxation of starch tablets during ejection," Powder Technology, vol. 195, no. 2, pp. 96–104, 2009.

[77] D. Train, "An investigation into the compaction of powder," Journal of Pharmacy and Pharmacology, vol. 8, no. 1, pp. 745–761, 1956.

[78] M. Çelik, "Overview of compaction data analysis techniques," Drug development and industrial pharmacy, vol. 18, no. 6-7, pp. 767–810, 1992.

[79] E. N. Hiestand, "Powders : Particle-particle interactions," Journal of Pharmaceutical Sciences, vol. 55, no. 12, pp. 1325–1344, 1966.

[80] S. Dawoodbhai and C. T. Rhodes, "The effect of moisture on powder flow and on compaction and physical stability of tablets," Drug Development and Industrial Pharmacy, vol. 15, no. 10, pp. 1577–1600, 1989.

[81] M. Peleg, C. Mannheim, and N. Passy, "Flow properties of some food powders," Journal of Food Science, vol. 38, no. 6, pp. 959–964, 1973.

[82] J. N. Staniforth, A. R. Baichwal, J. P. Hart, and P. W. Heng, "Effect of addition of water on the rheological and mechanical properties of microcrystalline celluloses," International journal of pharmaceutics, vol. 41, no. 3, pp. 231–236, 1988.

[83] A. Nokhodchi, M. Rubinstein, H. Larhrib, and J. Guyot, "The effect of moisture content on the energies involved in the compaction of ibuprofen," International journal of pharmaceutics, vol. 120, no. 1, pp. 13–20, 1995.

[84] M. Jivraj, L. G. Martini, and C. M. Thomson, "An overview of the different excipients useful for the direct compression of tablets," Pharmaceutical science & technology today, vol. 3, no. 2, pp. 58–63, 2000.

[85] R. Shangraw and D. Demarest, "A survey of current industrial practices in the formulation and manufacture of tablets and capsules," Pharmaceutical Technology, vol. 17, pp. 32–44, 1993.

[86] M. Gohel and P. D. Jogani, "A review of co-processed directly compressible excipients," J Pharm Pharm Sci, vol. 8, no. 1, pp. 76–93, 2005.

[87] K. Zuurman, K. Van der Voort Maarschalk, and G. Bolhuis, "Effect of magnesium stearate on bonding and porosity expansion of tablets produced from materials with different consolidation properties," International journal of pharmaceutics, vol. 179, no. 1, pp. 107–115, 1999.

[88] L. Salbu, A. Bauer-Brandl, and I. Tho, "Direct compression behavior of low-and high-methoxylated pectins," AAPS PharmSciTech, vol. 11, no. 1, pp. 18–26, 2010.

[89] F. Khan, N. Pilpel, and S. Ingham, "The effect of moisture on the density, compaction and tensile strength of microcrystalline cellulose," Powder technology, vol. 54, no. 3, pp. 161–164, 1988.

[90] L. Ilium, "Chitosan and its use as a pharmaceutical excipient," Pharmaceutical research, vol. 15, no. 9, pp. 1326–1331, 1998.

[91] V. G. Mir, J. Heinämäki, O. Antikainen, O. B. Revoredo, A. I. Colarte, O. M. Nieto, and J. Yliruusi, "Direct compression properties of chitin and chitosan," European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, vol. 69, no. 3, pp. 964–968, 2008.

[92] J. Sonnergaard, "Investigation of a new mathematical model for compression of pharmaceutical powders," European journal of pharmaceutical sciences, vol. 14, no. 2, pp. 149–157, 2001.

[93] C.-Y. Wu, O. Ruddy, A. Bentham, B. Hancock, S. Best, and J. Elliott, "Modelling the mechanical behaviour of pharmaceutical powders during compaction," Powder Technology, vol. 152, no. 1, pp. 107–117, 2005.

[94] A. Michrafy, D. Ringenbacher, and P. Tchoreloff, "Modelling the compaction behaviour of powders : application to pharmaceutical powders," Powder Technology, vol. 127, no. 3, pp. 257–266, 2002.

[95] R. Heckel, "Density-pressure relationships in powder compaction," Trans Metall Soc AIME, vol. 221, no. 4, pp. 671–675, 1961.

[96] R. Heckel, "An analysis of powder compaction phenomena," Transactions of the Metallurgical Society of AIME, vol. 221, no. 5, pp. 1001–1008, 1961.

[97] J. Sonnergaard, "A critical evaluation of the heckel equation," International journal of pharmaceutics, vol. 193, no. 1, pp. 63–71, 1999.

[98] K. Kawakita and K.-H. Lüdde, "Some considerations on powder compression equations," Powder technology, vol. 4, no. 2, pp. 61–68, 1971.

[99] G. Alebiowu and O. Itiola, "Compressional characteristics of native and pregelatinized forms of sorghum, plantain, and corn starches and the mechanical properties of their tablets," Drug development and industrial pharmacy, vol. 28, no. 6, pp. 663–672, 2002.

[100] O. A. Odeku and O. A. Itiola, "Compaction properties of three types of starch," Iranian Journal of Pharmaceutical Research, pp. 17–23, 2010.

[101] F. Podczeck and P. Révész, "Evaluation of the properties of microcrystalline and microfine cellulose powders," International journal of pharmaceutics, vol. 91, no. 2, pp. 183–193, 1993.

[102] L. A. Wood, "Utility of the tait equation relating volume and pressure in the study of transitions in polymers," Journal of Polymer Science Part B : Polymer Letters, vol. 2, no. 7, pp. 703–707, 1964.

[103] M. Hess, "The use of pressure-volume-temperature measurements in polymer science," in Macromolecular Symposia, vol. 214, pp. 361–379, Wiley Online Library, 2004.

[104] P. Zoller and Y. A. Fakhreddine, "Pressure volume temperature studies of semi-crystalline polymers," Thermochimica acta, vol. 238, pp. 397–415, 1994.

[105] P. Zoller, P. Bolli, V. Pahud, and H. Ackermann, "Apparatus for measuring pressure–volume–temperature relationships of polymers to 350 c and 2200 kg/cm2," Review of Scientific Instruments, vol. 47, no. 8, pp. 948–952, 1976.

[106] A. Quach and R. Simha, "Pressure-volume-temperature properties and transitions of amorphous polymers ; polystyrene and poly (orthomethylstyrene)," Journal of Applied Physics, vol. 42, no. 12, pp. 4592–4606, 1971.

[107] J. G. Kim, H. Kim, H. S. Kim, and J. W. Lee, "Investigation of pressure-volume-temperature relationship by ultrasonic technique and its application for the quality prediction of injection molded parts," Korea-Australia Rheology Journal, vol. 16, no. 4, pp. 163–168, 2004.

[108] W. Michaeli and J. Gruber, "Increasing quality by online control of the cavity pressure," in ANTEC, Conference proceedings, vol. 1, pp. 688–692, Society of Plastics Engineers, 2004.

[109] A. Quach and R. Simha, "The effect of pressure on the β-relaxation of polystyrene," Macromolecules, vol. 4, no. 2, pp. 268–270, 1971.

[110] K. H. Hellwege, W. Knappe, and P. Lehmann, "Die isotherme kompressibilität einiger amorpher und teilkristalliner hochpolymerer im temperaturbereich von 20–250 ° c und bei drucken bis zu 2000 kp/cm 2," Colloid & Polymer Science, vol. 183, no. 2, pp. 110–120, 1962.

[111] C. Millauer, G. Rosa, and R. Schar, "Determination of the density of starches and cereal products as a function of temperature and pressure," Plant Polymeric Carbohydrates, vol. 134, p. 86, 1993.

[112] J. Otaigbe and J. Jane, "Pressure-volume-temperature relationships of soy protein isolate/starch plastic," Journal of Polymers and the Environment, vol. 5, no. 2, pp. 75–80, 1997.

[113] S. Homer, M. Kelly, and L. Day, "Determination of the thermo-mechanical properties in starch and starch/gluten systems at low moisture content–a comparison of dsc and tma," Carbohydrate polymers, vol. 108, pp. 1–9, 2014.

[114] Z. Sun, W. Yang, T. Siebenmorgen, A. Stelwagen, and A. Cnossen, "Thermomechanical transitions of rice kernels," Cereal chemistry, vol. 79, no. 3, pp. 349–353, 2002.

[115] C. G. Biliaderis, C. M. Page, T. J. Maurice, and B. O. Juliano, "Thermal characterization of rice starches : A polymeric approach to phase transitions of granular starch," Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. 34, no. 1, pp. 6–14, 1986.

[116] S. Ainbinder, É. Tyunina, and K. Tsirule, "Equation of state for polymer materials and some problems of bulk creep," Mechanics of Composite Materials, vol. 17, no. 3, pp. 247–252, 1981.

[117] J. C. Slater, Introduction to chemical physics, ch. 13, pp. 199–221. Mcgraw-Hill Book Company, Inc. ; London, 1939.

[118] I. Prigogine, N. Trappeniers, and V. Mathot, "Statistical thermodynamics of r-mers and r-mer solutions," Discuss. Faraday Soc., vol. 15, pp. 93–107, 1953.

[119] V. Nanda and R. Simha, "Equation of state of polymer liquids and glasses at elevated pressures," The Journal of Chemical Physics, vol. 41, p. 3870, 1964.

[120] T. Somcynsky and R. Simha, "Hole theory of liquids and glass transition," Journal of Applied Physics, vol. 42, no. 12, pp. 4545–4548, 1971.

[121] D. J. Pastine, "P, v, t equation of state for polyethylene," The Journal of Chemical Physics, vol. 49, pp. 3012–3022, October 1968.

[122] G. Gee, "The thermodynamic analysis of the effect of pressure on the glass temperature of polystyrene," Polymer, vol. 7, no. 4, pp. 177–191, 1966.

[123] R. Simha, P. Wilson, and O. Olabisi, "Pressure-volume-temperature properties of amorphous polymers : empirical and theoretical predictions," Colloid & Polymer Science, vol. 251, no. 6, pp. 402–408, 1973.

[124] T. Schmidt and G. Menges, "Spe antec tech," Papers, vol. 32, p. 92, 1986.

[125] R. Chang, C. Chen, and K. Su, "Modifying the tait equation with cooling-rate effects to predict the pressure–volume–temperature behaviors of amorphous polymers : Modeling and experiments," Polymer Engineering & Science, vol. 36, no. 13, pp. 1789–1795, 1996.

[126] I. Prigogine and V. Mathot, "Application of the cell method to the statistical thermodynamics of solutions," The Journal of Chemical Physics, vol. 20, no. 1, pp. 49–57, 1952.

[127] Y. Sato, H. Hashiguchi, S. Takishima, and H. Masuoka, "Prediction of pvt properties of polymer melts with a new group-contribution equation of state," Fluid phase equilibria, vol. 144, no. 1-2, pp. 427–440, 1998.

[128] G. Dee and D. Walsh, "A modified cell model equation of state for polymer liquids," Macromolecules, vol. 21, no. 3, pp. 815–817, 1988.

[129] P. J. Flory, "Thermodynamics of high polymer solutions," The Journal of chemical physics, vol. 10, no. 1, pp. 51–61, 1942.

[130] M. L. Huggins, "Solutions of long chain compounds," The Journal of Chemical Physics, vol. 9, no. 5, pp. 440–440, 1941.

[131] K. H. Meyer, "Propriétés de polymères en solution xvi. interprétation statistique des propriétés thermodynamiques de systèmes binaires liquides," Helvetica Chimica Acta, vol. 23, no. 1, pp. 1063–1070, 1940.

[132] R. Simha and T. Somcynsky, "On the statistical thermodynamics of spherical and chain molecule fluids," Macromolecules, vol. 2, no. 4, pp. 342–350, 1969.

[133] P. Rodgers, "Pressure–volume–temperature relationships for polymeric liquids : a review of equations of state and their characteristic parameters for 56 polymers," Journal of Applied Polymer Science, vol. 48, no. 6, pp. 1061–1080, 1993.

[134] R. Coble, "Sintering crystalline solids. i. intermediate and final state diffusion models," Journal of Applied Physics, vol. 32, no. 5, pp. 787–792, 1961.

[135] D. Bernache-Assollant, "Le frittage des céramiques et des métaux (1ère partie)-le frittage en phase solide," L'Industrie céramique & verrière, no. 925, pp. 257–274, 1997.

[136] W. Kingery and M. Berg, "Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion," Journal of Applied Physics, vol. 26, no. 10, pp. 1205–1212, 1955.

[137] G. C. Kuczynski, "Self-diffusion in sintering of metallic particles," AIME TRANS, vol. 185, pp. 169–178, 1949.

[138] M. N. Rahaman, Sintering of ceramics. CRC press Boca Raton :, 2008.

[139] V. Kumar, Simulations and Modeling of Unequal Sized Particles Sintering. PhD thesis, University of Utah, May 2011.

[140] A. J. Ryan, Polymer processing and structure development. Springer, 1998.

[141] W. Statton, "Coherence and deformation of lamellar crystals after annealing," Journal of Applied Physics, vol. 38, no. 11, pp. 4149–4151, 1967.

[142] I. Ward and P. Hine, "The science and technology of hot compaction," Polymer, vol. 45, no. 5, pp. 1413–1427, 2004.

[143] D. Jauffrès, O. Lame, G. Vigier, F. Doré, and C. Chervin, "Mechanical and physical characterization of polyoxymethylene processed by high-velocity compaction," Journal of applied polymer science, vol. 106, no. 1, pp. 488–497, 2007.

[144] D. Jauffrès, O. Lame, G. Vigier, F. Doré, and T. Douillard, "Sintering mechanisms involved in high-velocity compaction of nascent semicrystalline polymer powders," Acta materialia, vol. 57, no. 8, pp. 2550–2559, 2009.

[145] M. Thunwall, A. Boldizar, and M. Rigdahl, "Compression molding and tensile properties of thermoplastic potato starch materials," Biomacromolecules, vol. 7, no. 3, pp. 981–986, 2006.

[146] A. D. French, N. R. Bertoniere, R. M. Brown, H. Chanzy, D. Gray, K. Hattori, and W. Glasser, Cellulose. John Wiley & Sons, Inc., 2000.

[147] J. Swinkels, "Composition and properties of commercial native starches," Starch-Stärke, vol. 37, no. 1, pp. 1–5, 1985.

[148] G. Nemoz, M. Jarrigeon, and G. Vallet, "Propriétés mécaniques dynamiques des polymères semi-cristallins. rôle de la phase amorphe," Revue de Physique Appliquée, vol. 12, no. 5, pp. 849–854, 1977.

[149] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.," Journal of the American Chemical society, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.

[150] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," Journal of the American Chemical Society, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.

[151] E. A. Guggenheim, "Applications of statistical mechanics," 1966.

[152] R. B. Anderson, "Modifications of the brunauer, emmett and teller equation1," Journal of the American Chemical Society, vol. 68, no. 4, pp. 686–691, 1946.

[153] J. De Boer, "The dynamic character of adsorption. 1953."

[154] E. O. Timmermann, "Multilayer sorption parameters : Bet or gab values ?," Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 220, no. 1, pp. 235–260, 2003.

[155] L. Segal, J. Creely, A. Martin, and C. Conrad, "An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer," Textile Research Journal, vol. 29, no. 10, pp. 786–794, 1959.

[156] R. Saiah, Propriétés physiques et comportement dans le temps des agro-matériaux vitreux issus de la farine de blé. PhD thesis, Rouen, 2007.

[157] Q. Liu, G. Charlet, S. Yelle, and J. Arul, "Phase transition in potato starch–water system i. starch gelatinization at high moisture level," Food Research International, vol. 35, no. 4, pp. 397–407, 2002.

[158] J. Stamhuis and A. J. Pennings, "Crystallization of polyamides under elevated pressure : 6. pressure-induced crystallization from the melt and annealing of folded-chain crystals of nylon-12, polylaurolactam under pressure," Polymer, vol. 18, no. 7, pp. 667–674, 1977.

[159] M. S. Kadiri, Compression de poudres pharmaceutiques et interaction avec l'outillage. Analyse expérimentale et modélisation numérique. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.

[160] H. Takagi and A. Asano, "Effects of processing conditions on flexural properties of cellulose nanofiber reinforced "green" composites," Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 39, no. 4, pp. 685–689, 2008.

[161] M. Huda, A. Mohanty, L. Drzal, E. Schut, and M. Misra, ""green" composites from recycled cellulose and poly (lactic acid) : Physico-mechanical and morphological properties evaluation," Journal of Materials Science, vol. 40, no. 16, pp. 4221–4229, 2005.

[162] M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, and K. Arai, "Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water," Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 39, no. 8, pp. 2883–2890, 2000.

[163] M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, and K. Arai, "Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water," The Journal of Supercritical Fluids, vol. 13, no. 1, pp. 261–268, 1998.

[164] J. Douzals, P. Marechal, J. Coquille, and P. Gervais, "Microscopic study of starch gelatinization under high hydrostatic pressure," Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. 44, no. 6, pp. 1403–1408, 1996.

[165] A. Muhr and J. Blanshard, "Effect of hydrostatic pressure on starch gelatinisation," Carbohydrate Polymers, vol. 2, no. 1, pp. 61–74, 1982.

[166] S. Ichihara, A. Komatsu, Y. Tsujita, T. Nose, and T. Hata, "Thermodynamic studies on the glass transition and the glassy state of polymers. i. pressure dependence of the glass transition temperature and its relation to other thermodynamic properties of polystyrene," Polymer Journal, vol. 2, no. 4, pp. 530–534, 1971.

[167] R. Van der Sman and J. Broeze, "Effects of salt on the expansion of starchy snacks : a multiscale analysis," Food & function, 2014.

[168] D. Lourdin, L. Coignard, H. Bizot, and P. Colonna, "Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials," Polymer, vol. 38, no. 21, pp. 5401–5406, 1997.

[169] H.-J. Chung and S.-T. Lim, "Physical aging of amorphous starches (a review)," Starch-Stärke, vol. 58, no. 12, pp. 599–610, 2006.