

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**MOUSSE OBTENUE PAR EXTRUSION DU MÉLANGE
AMIDON THERMOPLASTIQUE / POLYSTYRÈNE**

**MIHAELA MIHAI HOTEA
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
JUN 2005**

© Mihaela Mihai Hotea, 2005.



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-16795-3

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-16795-3

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

**MOUSSE OBTENUE PAR EXTRUSION DU MÉLANGE
AMIDON THERMOPLASTIQUE / POLYSTYRÈNE**

présenté par : MIHAI HOTEA Mihaela

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. DUBOIS Charles, Ph.D., président

M. FAVIS Basil D., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. HUNEAULT Michel, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. GENDRON Richard, M.Sc.A., membre

À ma fille, DIANA, la plus douce fille du monde

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier premièrement mon directeur de recherche, M. Basil Favis, professeur au Département de Génie Chimique. C'est lui qui a eu, il y a deux années et demie, confiance en moi et m'a offert la chance de parcourir tout ce chemin jusqu'à aujourd'hui. Il m'a ouvert la porte de la recherche et je me suis rendu compte que son geste et sa confiance ont changé le sentier de ma vie d'une manière très importante.

Deuxièmement, je remercie M. Michel Huneault de l'Institut des Matériaux Industriels du Conseil National de Recherche de Canada. Une fois la porte de la recherche ouverte, M. Michel Huneault a eu l'amabilité et également la confiance pour m'ouvrir la porte de l'Institut des Matériaux Industriels et de ses laboratoires. Ses précieux conseils, donnés chaque fois quand j'ai eu besoin tout au long de mon cheminement, ont été essentiels dans l'accomplissement de mes travaux de recherche.

Je tiens à remercier tout le collectif de chercheurs et de techniciens qui travaillent dans le groupe Ingénierie des Matériaux Polymères. Plus spécialement, je remercie M. François Vachon, agent technique, qui m'a grandement aidé dans l'obtention des matériaux étudiés et Nicole Côté pour les analyses de DSC.

Je remercie aussi Dan Riscanu, M.Sc.A., qui m'a guidé et m'a soutenu au début de mes études.

RÉSUMÉ

L'utilisation des polymères dans la vie quotidienne est très bien enracinée et fait partie de notre façon de vivre. La majorité de ces matériaux polymères sont des dérivées du pétrole et ne sont ni biodégradables ni de source renouvelable. Avec la montée du prix du pétrole et la diminution de ses réserves au cours des prochaines décennies, la fabrication de matériaux à partir de ressources vertes, renouvelables et peu coûteuses est devenue un secteur de recherche important au cours des dernières années. En particulier, les mélanges polymères à base d'amidon thermoplastique ou encore les biopolyesters démontrent qu'il est possible avec des matériaux de source renouvelable d'obtenir des propriétés physiques et mécaniques similaires à celles des polymères synthétiques. Ils peuvent aussi être produits et transformés avec les technologies d'extrusion et de moulage déjà existantes.

Dans ce projet, nous examinerons le potentiel des mélanges d'amidon thermoplastique et du polystyrène pour la fabrication des mousses polymères. L'amidon thermoplastique est obtenu des granules d'amidon, en passant par la gélatinisation et la plastification dans l'extrudeuse. Le polystyrène est parmi les polymères synthétiques les plus utilisés dans l'obtention des mousses thermoplastiques. Ses utilisations importantes sont :

- panneaux d'isolants thermiques,
- feuilles de mousse pour l'emballage alimentaire et industriel (barquettes)
- applications insubmersibles dues à la flottabilité des mousses de polystyrène.

Dans la présente étude, le mélange TPS / PS a été moussé avec un hydrofluorocarbure, le HFC134a. Cet agent moussant est bénin pour la couche d'ozone et est destiné à remplacer d'ici quelques années les HCFC (hydrochlorofluorocarbures) qui sont les agents physiques de moussage de choix actuellement pour le polystyrène.

En combinant les avantages, comme :

- l'aspect renouvelable et peu coûteux de l'amidon,
- l'obtention d'un matériau partiellement biodégradable,
- l'utilisation d'un agent moussant bénin pour la couche d'ozone,

on peut constater que, potentiellement, les nouvelles mousses TPS / PS pourrait remplacer avantageusement le polystyrène moussé dans plusieurs utilisations courantes.

La technique de fabrication de la mousse est adaptée d'un procédé développé à l'École Polytechnique pour la fabrication de mélange TPS / Polyéthylène. Une suspension d'amidon, de glycérol et d'eau est alimentée à une extrudeuse baxis. L'amidon thermoplastique est obtenu dans une première zone de malaxage. Une fois l'amidon thermoplastique formé, l'eau est retirée par dévolatilisation sous vide et le polystyrène fondu est ajouté via une extrudeuse monovis à mi-extrudeuse baxis. La dernière partie du procédé baxis est utilisé pour malaxer le mélange TPS / PS et puis finalement pour dissoudre l'agent de moussage dans la matrice polymère. Les vis sont spécialement modifiées pour induire une pression suffisante pour maintenir l'agent moussant dissous et prévenir toute séparation prématurée de phases.

La composition des mélanges a été largement variée. La concentration du glycérol dans le TPS a été varié de 30.5% à 47% (en poids), la concentration du TPS dans le mélange avec le PS a été varié sur toutes la gamme de concentration alors que la concentration du HFC134a a été varié de 0.5% à 7%. La rhéométrie en ligne a permis de mesurer la viscosité des polymères et des solutions polymères - agent moussant. Les travaux ont permis de mettre en évidence l'effet de la composition sur la viscosité et la moussabilité des mélanges TPS / PS.

Plusieurs types d'analyse ont été réalisé sur les mélanges et mousses produites. En particulier, l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse des

propriétés mécaniques en conditions dynamiques (DMTA) ont permis d'évaluer la température de transition vitreuse des mélanges. La microscopie électronique à balayage a permis l'étude des morphologies de mélanges et de mousses. De plus, diverses techniques spécifiques à la caractérisation des mousses ont été employées pour déterminer les densités, fractions de cellules ouvertes et les ratios d'expansion radiale et longitudinale. Finalement des techniques gravimétriques ont été utilisées pour mesurer la continuité de la phase TPS dans les mélanges et pour mesurer l'absorption d'humidité ambiante.

En termes de résultats originaux, ce mémoire décrira, dans un premier temps, l'effet de la composition sur la rhéologie et la morphologie des mélanges non-moussés et mettra en lumière l'effet de la teneur en TPS dans le mélange et de la teneur en glycérol dans la phase TPS. Dans une seconde partie, le mémoire examinera le comportement des matériaux TPS / PS moussé avec le HFC134a. L'effet de l'agent moussant sur la rhéologie et la solubilité de l'agent moussant dans les matériaux sera d'abord examiné. Ensuite, les résultats de moussage en terme de morphologie, de densité, de ratio d'expansion seront décrits et mis en relation avec les propriétés rhéologiques, la morphologie de mélange et la solubilité de l'agent moussant. La composition des matériaux a une grande influence dans les caractéristiques morphologiques de la mousse. Les densités des mousses obtenues ont varié entre 167 et 600 kg/m³. On a pu obtenir des morphologies de cellules variées allant de 400 µm de diamètre jusqu'à des structures bimodales pour laquelle les dimensions de cellules se subdivisent en deux populations, de 5 µm à 10 µm et de 100 µm à 300 µm.

Les meilleurs mousses obtenues avec l'agent moussant HFC134a sont pour un mélange contenant 85% d'amidon thermoplastique. La densité de cette mousse atteignait 167 kg/m³. Une observation morphologique inattendue pour cette mousse a montré dans les parois des cellules la présence de fibres de PS qui ont apparemment la capacité

d'augmenter la résistance des parois et de mieux soutenir la croissance et la stabilisation des cellules dans le procédé de moussage.

Ce projet est une première étape en vue de l'obtention de mousses qui pourraient présenter un attrait commercial et en même temps une fraction de matière renouvelable accrue. Les principales lacunes des mousses développés dans ce travail par rapport aux mousses de polystyrènes commerciales sont les densités qui ne sont pas suffisamment faible et le fait que les fractions de cellules ouvertes sont élevées.

En vue de développer quelques pistes pour la suite de ce projet, nous présentons dans la dernière partie du mémoire, des essais de moussage réalisés avec un mélange HFC134a / éthanol. L'usage combiné de ces deux agents de moussage a permis l'obtention de mousse avec des morphologies plus fines et plus homogènes et des expansions radiales plus grandes. L'éthanol a plus d'affinité pour la phase TPS que les HFC134a. En y étant plus soluble, l'éthanol se prête mieux au moussage du TPS. L'usage de la combinaison d'agents moussants est donc très prometteur.

ABSTRACT

The use of the polymers materials is well established in our daily lives. The majority of these polymeric materials are petroleum-based and are non-biodegradable and non renewable resources. With the price of oil going up and oil reserves going down in the next decades, fabrication of materials from green renewable and inexpensive resources has become an important field of research in recent years. In particular, starch based polymer blends and biopolyesters have shown that it is possible with materials from renewable resources to obtain physical and mechanical properties similar to that of synthetic polymers. These materials can be processed with conventional molding and extrusion technologies.

In this project, we will examine the potential of blends of thermoplastic starch with polystyrene for the fabrication of polymer foams. Thermoplastic starch is obtained from starch granules that are gelatinized and plasticized in an extruder. Polystyrene is one of the most used synthetic polymers for foam production. Its major uses are for:

- thermal insulation panels
- foam sheets for food and industrial packaging
- in submersibles applications due to its high buoyancy.

In the present study, the TPS / PS blend was foamed with an hydrofluorocarbon, HFC134a. This blowing agent has a very low ozone-depleting-potential and is bound to replace HCFC's, which are currently the most used blowing agent for polystyrene.

Summarizing the advantages are:

- renewability and low cost of starch,
- the partial biodegradability of the material
- the use of a near zero ozone-depleting- potential blowing agent,

one can see that new TPS / PS foams could potentially be a useful replacement for current polystyrene foams.

The foam fabrication method is drawn from the starch slurry process developed at École Polytechnique for TPS / polyethylene blends. A suspension made from starch / glycerol / water is fed to a Twin Screw Extruder (TSE). The thermoplastic starch is made in a first mixing zone. Once the TPS is formed, water is removed through vacuum devolatilization and polystyrene is added using a single screw extruder at mid-TSE. The latter part of the TSE was used to prepare the TPS / PS blend and to dissolve the blowing agent into it. The screw configuration was expressly modified to conceal the high blowing agent pressure used in the second half of the extruder.

The blend composition was widely varied. The glycerol concentration in the TPS was varied from 30.5% to 47%, the TPS concentration in the blend was varied over the whole concentration range while the HFC134a concentration was varied from 0.5% to 7%. On-line rheometry enabled viscosity measurements of the polymer and of the polymer – blowing agent solutions. This work has evidenced the effect of composition on the viscosity and foamability of the TPS / PS blends.

Several types of analysis were performed on the unfoamed and foamed blends. In particular, differential scanning calorimetry (DSC) and dynamical mechanical and thermal analysis (DMTA) have been used to determine the glass transition temperature of the TPS formulations. Scanning electron microscopy was used to study the blend and foam morphologies. In addition, several techniques specific to foams were used to determine the foam density, open cell content and radial expansion ratios. Finally, gravimetric techniques were used to measure TPS phase continuity and to measure humidity absorption in ambient conditions.

In terms of original results, this master's thesis examines in a first part, the effect of composition on the rheology and morphology of unfoamed blends and will put to light the effect of TPS content in the blends and of glycerol content in the TPS. In a second part, we will examine the behaviour of the TPS / PS foamed with HFC134a. The effect of the blowing agent on the rheology and the solubility of the blowing agent in the material will first be examined. Then, the foaming results in terms of morphology, density, and expansion ratio will be described and are related to the rheology, gross blend morphology and solubility. The material composition has a great effect on the foam morphology. The foam density obtained in this study varies between 167 and 600 kg/m³. We have obtained morphologies with cells in the 200 – 400 µm diameter range or bimodal structures for which the cell dimensions fall in two populations, 5-10 µm and 100-300 µm.

The best foams obtained with the HFC134a blowing agent were for a blend comprising 85% TPS. The density of this foam reached 167 kg/m³. One unexpected morphological observation for this foam is that within the cell walls, there are PS fibrils that seemingly play an active role in increasing the cell wall resistance during cell growth and to help stabilize the cells in the foaming process.

This project is a first step in the development of polymer foams that could present a commercial interest and at the same time use a significant fraction of renewable resources. The main drawbacks of the developed foams compared to commercial polystyrene foams are the density which is not yet low enough and the fact that the open-cell content is very high for all formulations.

In order to explore future paths for subsequent work, the last part of the thesis presents some foaming trials that were carried with a mixture of HFC134a and Ethanol. The combined use of these blowing agents has lead to finer and more homogeneous cell morphologies and to larger expansion ratios. The ethanol has much more affinity to the

TPS phase than the HFC. Being more soluble in the TPS, the ethanol leads to better TPS foams. The use of the blowing agent combination is therefore very promising for future work.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	IV
REMERCIEMENTS.....	V
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	X
TABLE DES MATIÈRES.....	XIV
Liste des tableaux.....	XVIII
Liste des figures.....	XIX
Liste des abréviations	XXX
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	4
2.1 Types des polymères	4
2.1.1 Mélanges des polymères immiscibles.....	5
2.1.2 Tension interfaciale.....	7
2.2 Mousses polymériques	11
2.2.1 Classification et propriétés de mousses	11
2.2.2 Agents de moutage	13
2.2.2.1 Propriétés et caractéristiques du HFC134a.....	14
2.2.2.2 Le moutage du PS avec le HFC134a	17
2.2.3 Extrusion des mousses	21
2.2.4 Étapes dans le processus de moutage.....	24
2.2.4.1 Solubilité et diffusion de l'agent de moutage dans le polymère fondu	24
2.2.4.2 Rhéologie des solutions polymère-agent moutant	27
2.2.4.3 Nucléation et les agents de nucléation.....	36

2.2.4.4 Croissance des cellules	43
2.2.4.5 Coalescence et rupture des cellules	48
2.3 L'amidon	51
2.3.1 Structure et propriétés	51
2.3.2 Amidon granulaire en mélange avec les polymères	53
2.3.3 Gélatinisation et plastification d'amidon	56
2.3.4 Propriétés rhéologiques d'amidon thermoplastique	64
2.3.5 Amidon thermoplastique en mélange avec les polymères	67
2.3.6 Incorporation d'amidon dans les mousses	73
2.3.7 Avantages des mousses à base d'amidon thermoplastique	80
CHAPITRE 3 : MATÉRIAUX ET MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	82
3.2 Matériaux.....	82
3.2 Description du processus d'extrusion	83
3.3 Méthodologie de caractérisation de mélanges TPS / PS moussés et non moussés	87
3.3.1 Rhéologie en ligne du mélange TPS / PS	87
3.3.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	90
3.3.3 Analyse thermique en dynamique (DMTA).....	91
3.3.4 Analyse morphologique avec microscope électronique en balayage	91
3.3.5 Étude de continuité	92
3.3.6 Évaluation de solubilité de l'agent de moussage HFC134a.....	93
3.3.7 Mesures des densités de mousses	93
3.3.8 Mesures des rapports des expansions radiales de mousses.....	93
3.3.9 Mesure de pourcentage de cellules ouvertes	94
3.3.10 Évaluation de la sensibilité à l'humidité ambiante pour les mélanges moussés et non moussée.....	94

CHAPITRE 4 : ÉTUDE DU MÉLANGE NON MOUSSÉ AMIDON

THERMOPLASTIQUE / POLYSTYRÈNE.....96

4.1 Rhéologie du TPS et des mélanges TPS / PS	96
4.1.1 Influence du taux de cisaillement et de la concentration de glycérol	96
4.1.2 Influence de la concentration du TPS	99
4.1.3 Influence de la température	104
4.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC)	106
4.2.1 Analyse DSC pour matériaux purs	107
4.2.2 Analyse DSC pour les mélanges TPS / PS.....	113
4.3 Analyse DMTA. Comparaison des matériaux purs et des mélanges	115
4.4 Étude morphologique de mélanges non moussés	118
4.4.1 Influence du glycérol	119
4.4.2 Influence de la concentration du TPS	121
4.5 Continuité du TPS dans le mélange	126

CHAPITRE 5 : ÉTUDE DU MÉLANGE AMIDON THERMOPLASTIQUE

/ POLYSTYRÈNE MOUSSÉ AVEC HFC134a.....129

5.1 Solubilité du HFC134a dans les TPS pures et dans les mélanges TPS / PS	129
5.2 Rhéologie en ligne pour la solution TPS / PS – HFC134a.....	131
5.2.1 Influence du glycérol	132
5.2.2 Influence de la concentration du TPS	135
5.2.3 Influence de la température	136
5.2.4 Influence de la concentration du HFC134a.....	139
5.3 Morphologie des mousses	142
5.3.1 Caractéristiques des mousses en fonction du contenu en glycérol.....	143
5.3.2 Caractéristiques des mousses en fonction de la concentration du TPS ...	147
5.3.3 Caractéristiques des mousses en fonction de concentration du HFC134a	151
5.4 Densité de la mousse TPS / PS	155

5. 5 Expansion de la mousse.....	159
5.5.1 Expansion radiale	160
5.6 Pourcentage des cellules ouvertes.....	163
5.7 Absorption de l'humidité ambiante.....	167
5.7.1 Absorption de l'humidité ambiante pour mousses versus la solubilité du HFC134a	170

CHAPITRE 6 :

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS	174
---	------------

6.1 Conclusions.....	174
6.2 Recommandations	177

RÉFÉRENCES	179
-------------------------	------------

BIBLIOGRAPHIE.....	199
---------------------------	------------

ANNEXE :

MOUSSAGE DU MÉLANGE TPS / PS AVEC HFC134a ET ÉTHANOL.....	207
--	------------

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Les principales propriétés du HFC134a. (données DuPont).....	15
Tableau 2.2 Comparaison entre les propriétés de mousses de PS obtenues en utilisant comme agent de moussage le CO ₂ et le HFC134a. (Gendron, 2002).....	20
Tableau 2.3 Différents types de produits Mater-Bi, leurs utilisations et temps de biodégradation (Bastioli, 1998)	72
Tableau 3.1 Compositions des cinq suspensions initiales d'amidon et leurs désignations finales après extrusion	83
Tableau 3.2 Compositions des mélanges TPS / PS non moussés et moussée.....	87
Tableau 4.1 Les valeurs pour les paramètres de la loi de puissance pour les matériaux purs	98
Tableau 5.1 Valeurs de l'augmentation de poids dans le temps pour les mélanges TPS / PS non moussés et moussés	169

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Les quatre types de morphologies pour les mélanges immiscibles (Pötschke et Paul, 2003).....	6
Figure 2.2	Types des morphologies développées par le mélange moussé et non moussé TPS / PS	10
Figure 2.3	Images MEB qui démontrent le type d'adhésion interfaciale entre TPS39 et PS (mousse 50%TPS39 et respectivement 40%TPS39).....	10
Figure 2.4	Variation de la densité du HFC134a en fonction de la pression et de la température. (Gendron, 2002a).....	16
Figure 2.5	(A) Représentations isothermes pour la solubilité du HFC134a dans le PS; les symboles représentent les résultats théoriques et les lignes les résultats expérimentaux. (Simha, 1998) et et (B) solubilité de HFC134a dans le PS rapportée par Sato et autres (2000) et Wong et autres (1998)	19
Figure 2.6	Les principales zones d'une extrudeuse pour un processus de moussage.	21
Figure 2.7	Évolution de la viscosité au long des vis dans une extrusion des mousses (Thiele, dans Lee, S.T.-«Foam extrusion», 2000)	22
Figure 2.8	Changement de la morphologie du système polymère - gaz pendant le processus de formation de la solution (Park, 1996c)	25

- Figure 2.9** Images SEM pour le PS moussé : a) avec 10% HFC134a et
b) avec mélange 5.12%HFC134a et 2.96% isopropanol 27
- Figure 2.10** Viscosité du PS avec HCFH142b; a) pour deux températures
125°C et 150 °C en variant la concentration du gaz et
b) viscosité similaires pour différentes températures et
concentration de gaz. (Gendron, 1998)..... 31
- Figure 2.11** Variation de la viscosité du PMDS avec CO_2 a) 50 °C et
b) 80 °C. Les courbes sont pour différentes concentrations en
agent moussant, qui sont de haut en bas, 0%, 4.8%, 9.03%,
14.4% et 20.7% (Gerhardt, 1997 et 1998) 32
- Figure 2.12** Courbes des viscosités pour PS moussé avec HCFC 142b
comprimées dans une courbe maîtresse et en utilisant les
axes réduites. (Gendron, 1998).....34
- Figure 2.13** Micrographies MEB pour PS/PE 20/80 moussé avec CO_2 :
a) mode de réaliser la fracture des mousses, b) 0% CO_2 et
c) 3% CO_2 (Lee M. et autres, 1998) 35
- Figure 2.14** Nombre des nucléus formés dans le processus de nucléation
en fonction de la concentration d'agent de nucléation, pour le
système PS - stéarate de zinc.....40
- Figure 2.15** Le modèle de nucléation par cavitation. (Lee S.-T., 2000) 41

Figure 2.16 Représentation des conditions limites pour le modèle Ramesh-Lee-Malwitz (Ramesh et autres, 1999)	44
Figure 2.17 Schémas pour la modélisation de la mousse extrudée; (a) phénomène de rupture et coalescence de cellules pour une grande température dans la filière et (b) contrôle de l'expansion de la mousse par une température petite de la filière.....	50
Figure 2.18 Structure chimique A) amylose et B) amylopectine	52
Figure 2.19 Image MEB pour les granules d'amidon de blé et schéma de leur structure radiale qui montre les domaines cristallines et amorphes. (Avérous, 2004)	53
Figure 2.20 Modifications des propriétés en élongation des TPU à l'addition de 30%, 50%, 60% et 70% d'amidon dans la matrice. (Seidenstüker, 1997)	54
Figure 2.21 Image MEB de la morphologie de film PBSA/amidon composites 90/10. (Ratto et autres, 1999)	55
Figure 2.22 Présentation schématique de gélatinisation et plastification de l'amidon dans l'extrudeuse (Poutanen et Forssell, 1996)	57
Figure 2.23 Variation de température de transition vitreuse pour films à base de l'amidon, en fonction du type et de la concentration de plastifiant (Lourdin, 1997)	60

Figure 2.24 Comparaison entre la viscosité du LDPE et la viscosité d'amidon plastifié, pour 160°C. (Willett et autres, 1995).....	66
Figure 2.25 Comparaison de la viscosité dynamique, mesurée en mode oscillatoire (Rhéomètre RS5000) avec la viscosité en cisaillement mesurée en ligne pour le PE et TPS40 (Rodriguez-Gonzales et autres, 2004)	67
Figure 2.26 MEB morphologies pour les mélanges 40% polyester et 60%TPS ; les polyesters sont dans l'ordre PLA, PCL, PBSA, PBAT et PEA	70
Figure 2.27 Images comparatives : PELASPAN PAC, «loose filler» fait 100% PS et CLEAN GREAN, «loose filler» fait d'amidon de blé gélatinisé et moussé avec l'eau et glycérol (Tatarka, 1996)	76
Figure 2.28 Types des morphologies de mousses obtenues par extrusion. Comparaison entre mousse de PS (a), 10% PBAT/90% amidon (b) 30% PS/70% amidon (c) et 100% amidon de blé (d)	79
Figure 3.1 Schéma d'extrusion baxis et ses périphériques	85
Figure 3.2 Représentation schématique pour la configuration des vis utilisées dans le processus de moussage par extrusion du mélange TPS / PS	85
Figure 3.3 Rhéomètre PCR-620, design et principe de fonctionnement.....	88

Figure 4.1	Viscosité de matériaux purs à 180°C mesurée en ligne, en fonction A) du taux de cisaillement et B) en fonction de la concentration en glycérol pour un taux de cisaillement de 10 s^{-1}	97
Figure 4.2	Viscosité en fonction du taux de cisaillement des mélanges TPS / PS pour le TPS contenant A) 30.5%, B) 34.5%, C) 39%, D) 42% et E) 47% glycérol	101
Figure 4.3	Viscosité des mélanges TPS / PS en fonction de la concentration de TPS	102
Figure 4.4	Viscosité du PS avec 0%, 3.75% et 7% glycérol, mesurées en ligne à 180°C	103
Figure 4.5	Courbes de viscosité pour TPS30.5, TPS39 et TPS47 pour deux températures différentes	104
Figure 4.6	Énergie d'activation pour les TPS purs en fonction de la concentration de glycérol	105
Figure 4.7	Courbes DSC obtenues pour les suspensions initiales d'amidon	106
Figure 4.8	Courbes DSC en première chauffe pour les TPS30.5, TPS39 et TPS42 extrudés	109
Figure 4.9	Courbes DSC en première chauffe pour les TPS, obtenues avec le séchage des échantillons avant tests	111
Figure 4.10	Courbes DSC en seconde chauffe sur les TPS extrudés	112

Figure 4.11 Comparaison des courbes obtenues dans analyse DSC (premier cycle de chauffage), pour les mélanges TPS39 / PS.....	113
Figure 4.12 DSC en premier chauffe pour mélanges 40%TPS / 60%PS conditionnés à l'humidité ambiante.....	115
Figure 4.13 Variation de E' (A) et de tan_delta (B) en fonction de température pour PS, TPS purs et les mélanges TPS39 / PS.....	116
Figure 4.14 Comparaison entre a) une image au microscope optique pour les granules d'amidon et b) une image au MEB pour une surface fracturée du TPS	118
Figure 4.15 Images MEB pour les mélanges TPS30.5 / PS	120
Figure 4.16 Images MEB pour les mélanges TPS34.5 / PS	121
Figure 4.17 Images MEB pour les mélanges TPS39 / PS	122
Figure 4.18 Images MEB pour les mélanges TPS42 / PS	123
Figure 4.19 Images MEB pour les mélanges TPS47 / PS	124
Figure 4.20 Structure fibrillaire du PS et du TPS. Images MEB pour échantillons fracturés parallèlement à la direction d'écoulement :	
A) 70% TPS42 x 1000 sans extraction du TPS42 et	
B) 40% TPS47 x 250 avec extraction du TPS47.....	125

Figure 4.21	Fraction de continuité pour la phase TPS dans les mélanges TPS / PS, déterminée par extraction sélective du TPS	128
Figure 5.1	Solubilité d'agent de gonflage HFC134a mesurée en ligne, pour les matériaux purs	130
Figure 5.2	Solubilité d'agent de gonflage HFC134a mesurée en ligne, dans les mélanges TPS30.5 / PS.....	131
Figure 5.3	Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour PS, TPS30.5, TPS34.5, TPS39 et TPS47 avec 0.5% HFC134a (A-mesures en ligne à différentes températures et B – pour 150°C).....	133
Figure 5.4	Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour 50%TPS30.5, 50%TPS39 et 50%TPS47 dans lesquels sont dissous 4.5% HFC134a (mesures en ligne à 142°C).....	134
Figure 5.5	Viscosité en fonction de la concentration du TPS dans les mélanges avec 0.5% HFC134a (mesures en ligne à 180°C et contrainte de cisaillement de 35 kPa)	136
Figure 5.6	Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les mélanges avec 7%TPS30.5 (A), 50%TPS30.5 (B), 85%TPS30.5 (C) avec 0.5% – 7% HFC134a pour différentes températures	138
Figure 5.7	Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour TPS30.5, TPS34.5, TPS39 et TPS47 avec 0.5% - 4.5%HFC134a.....	139

Figure 5.8 Courbes des viscosités pour le PS, à 150°C et pour 0%, 0.5%, 7% et 7.5% HFC134a	140
Figure 5.9 Variation de viscosité en fonction de la concentration du HFC134a pour les mélanges 85% TPS / 15% PS et pour PS, à 150°C et 35 kPa.....	142
Figure 5.10 Morphologies des mousses avec 85% TPS, en fonction de la concentration de glycérol dans le TPS.....	145
Figure 5.11 Morphologies des mousses avec 30% TPS30.5 (A), 30% TPS34.5 (B) 30% TPS39 (C) et 30% TPS47 (D), pour 0.5% HFC134a	146
Figure 5.12 Morphologies des mousses TPS30.5 / PS en fonction de la concentration du TPS30.5 dans les mélanges moussés avec 2% HFC134a	148
Figure 5.13 Morphologies des mousses TPS34.5 / PS en fonction de la concentration du TPS34.5 dans les mélanges moussés avec 2% HFC134a	149
Figure 5.14 Morphologies des mousses TPS39 / PS en fonction de la concentration du TPS39 dans les mélanges moussés avec 2% HFC134a	150
Figure 5.15 Morphologies des mousses TPS47 / PS en fonction de la concentration du TPS47 dans les mélanges moussés avec 2% HFC134a	151

Figure 5.16 Morphologies des mousses pour le mélange 30%TPS30.5 / 70%PS en fonction de la concentration de HFC134a.....	153
Figure 5.17 Morphologies des mousses pour le mélange 50%TPS34.5 / 50%PS en fonction de la concentration de HFC134a	154
Figure 5.18 Densités des mousses en fonction de la concentration du HFC134a pour les mélanges TPS30.5 / PS (A), TPS34.5 / PS (B), TPS39 / PS (C), TPS47 / PS (D), et comparaison pour les mélanges avec 85%TPS (E).....	158
Figure 5.19 Comparaison des morphologies pour la mousse 85%TPS30.5 avec 0.8%HFC134a et la mousse de PS avec 7%HFC134a	159
Figure 5.20 Rapport d'expansion radiale (RER) en fonction de la concentration du HFC134a, pour les mélanges avec TPS30.5 (A), TPS34.5 (B), TPS39 (C) et TPS47 (D).....	163
Figure 5.21 Variation de pourcentage des cellules ouvertes en fonction de la concentration de TPS30.5 dans le mélange moussé avec 2% HFC134a par rapport au nombre total de cellules	164
Figure 5.22 Variation de pourcentage de cellules ouvertes en fonction de la concentration de HFC134a dans le mélange avec 85%TPS30.5	165
Figure 5.23 Pourcentage des cellules ouvertes en fonction de la concentration de glycérol dans différents mélanges moussés	166

Figure 5.24 Changement de poids en fonction du temps pour amidon, glycérol, et 50%TPS30.5 / 50%PS non moussé et moussé, A) 50 heures et 7 semaines.....	168
Figure 5.25 Prise de poids en fonction du temps pour la mousse 40%TPS30.5/ 60%PS.....	171
Figure 5.26 Prise de poids en fonction du temps pour la mousse 100%TPS30.5	171
Figure 5.27 Prise de poids en fonction du temps pour la mousse 50%TPS34.5/ 50%PS.....	172
Figure 5.28 Prise de poids en fonction du temps pour la mousse 50%TPS34.5/ 50%PS.....	172
Figure A.1 Micrographies MEB pour mousses obtenues de PS moussé avec 7%HFC134a (A) et mélange de 4% HFC134a + 3.2% EtOH (B)	208
Figure A.2 L'influence de TPS30.5 et éthanol dans la morphologie de mousses pour PS (A- moussé avec 4.5% HFC134a), 30%TPS30.5/70% PS (B- moussé seulement avec 4%HFC134a), et 25%TPS30.5/75% PS (C- moussé avec 2% HFC134a + 2% EtOH), 30%TPS30.5/70%PS (D- moussé avec 2% HFC134a + 2% EtOH -) et 50%TPS30.5/ 50%PS (E obtenues avec 2% HFC134a + 2% EtOH) (x100).....	209
Figure A.3 Micrographies pour mousses obtenus de mélange 25%TPS30.5/ 75%PS, qui montrent l'influence de concentration d'éthanol 2% (A) 4.5% (B) et 6% (C) pour une concentration constante 2%HFC134a (x25).....	210

Figure A.4 Images MEB pour mousse obtenu du mélange 85%TPS30.5/15%PS moussé avec 0.5% HFC134a + 0.5% EtOH.....	210
--	------------

LISTE DES ABRÉVIATIONS

TPS = Thermoplastic Starch – Amidon Thermoplastique
PS = Polystyrène
HCFC = hydrochlorofluorocarbones
CFC = chlorofluorocarbones
HFC = hydrofluorocarbones
HFC152a = 1,1 difluoroethane
HFC134a = 1,1,1,2 tetrafluoroethane
HCFC142b = 1 chloro 1,1 difluoroethane
HCFC 11 = trichlorofluoromethane
HCFC 12 = dichlorodifluoromethane
HCFC 22 = chlorodifluoromethane
HCFC 114 = dichlorotetrafluoroethane
EtOH = éthanol
TPU = thermoplastique polyuréthane
PP = polypropylène
SAN = styrène -acrylonitrile copolymère
PA-6 = polyamide 6
EPDM = éthylène
PE = polyéthylène
LLDPE = linear low density polyethylene
PC = polycarbonate
SEBS = copolymère de styrène-éthylène-butadiène-styrène
PVC = polychlorure de vinyle
PPO = polypropylène oxyde
POM = polyoxyméthylène
ABS = acrylonitrile butadiène styrène

PUR = polyuréthane

PBT = polybutylène téréphthalate

PET = polyéthylène téréphthalate

PPS = polysulfure de phenylène

PEEK = poly éther éther cétone

PEI = polyétherimide

PES = polyéther sulfone

LCP = polymère à cristaux liquides

PHA = polyhydroxy alkanoates

PHB = polyhydroxybutyrate

PHBV = polyhydroxybutyrate-*co*-hydroxyvalerates

PLA = polylactique acide

PCL = polycaprolactone

PEA = polyester amides

PBSA = polybutylènes succinate-*co*-butylène adipate

PBAT = co-polyesters aromatiques

EPR = éthylène propylène rubber

SBR = styrène butadiène copolymère rubber

PPE = polyphenylène éther

PMMA = polyméthile méthacrylate

PEE = polyéther ester

PHEE = polyhydroxy ester éther

PEO = polyéthylène oxyde

PVDF = polyvinylidène fluoride

PDMS = polydiméthylesiloxane

HIPS = high impact polystyrene

EVOH = éthylène vinyle alcool

PVA = polyvinyle alcool

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Les matériaux polymériques naturels, comme le bois, la kératine et le caoutchouc naturel, ont été utilisés par les humains dès les temps préhistoriques et plus tard par les anciennes civilisations américaines et européennes. Il a fallu plusieurs milliers d'années, jusqu'au milieu du 19^{ème} siècle, avant la conception de la première macromolécule synthétique. Si la définition et la synthèse chimique des polymères ont commencé il y a 150 années, leur production effective marque le début du 20^{ème} siècle. Comme toutes les industries, celle de polymères synthétiques a connu le développement, les découvertes et l'exploitation continues.

Même si le premier moussage d'un polymère naturel a eu lieu en 1840, la production concrète des mousses faites à partir des polymères synthétiques débute en 1920. Depuis la deuxième guerre mondiale, lorsque la première mousse de polystyrène a été développée, son utilisation montre une croissance continue. Elle est utilisée dans le domaine de la construction comme isolant, dans l'industrie alimentaire comme emballage, dans le secteur de transports comme protection pour les matériaux fragiles etc.

De nos jours, la préoccupation grandissante concernant l'environnement et le cycle de vie des matériaux a modifié la perception envers les mousses de polystyrène. La difficulté à recycler les mousses, leur absence de compostabilité et leur volume spécifique élevé alimentent les préoccupations. L'incorporation de matériaux de source renouvelable est un premier pas dans une approche conforme à la philosophie du développement durable. L'ajout d'amidon thermoplastique aux polymères synthétiques est une solution potentielle qui en plus de s'inscrire dans une démarche de développement durable permet de diminuer notre dépendance envers le prix et la

disponibilité des ressources pétrolières. L'amidon thermoplastique est obtenu à partir d'amidon sec (ou granulaire) qui a été plastifié et dont la structure cristalline a été détruite dans un procédé d'extrusion. Une fois transformé, l'amidon thermoplastique présente une rhéologie similaire à celle des polymères de synthèse et peut être mis en forme par les techniques conventionnelles d'extrusion et de moulage.

L'amidon thermoplastique (TPS) utilisé seul présente une sensibilité élevée à l'humidité ambiante. En le mélangeant avec un polymère hydrophobe, ce désavantage peut être minimisé. Les propriétés mécaniques du TPS dépendent de sa formulation, et en particulier de la quantité de plastifiant qu'il contient. Le TPS peut être rigide et relativement fragile lorsque faiblement plastifié ou flexible et ductile à plus forte concentration de plastifiant. Cette caractéristique offre une large gamme de propriétés lorsque le TPS est utilisé en mélanges avec divers polymères. Les propriétés des mélanges avec le TPS dépendent, en plus de la composition du TPS, du degré de transformation des macromolécules d'amidon (amylose et amylopectine), de l'adhésion interfaciale entre les composantes et de leurs morphologies. Le TPS est immiscible avec les autres polymères et adopte donc selon la composition des structures morphologiques nodulaires (particules dispersées), fibrillaires, lamellaires ou co-continues.

Le moussage des polymères est un procédé qui requiert des caractéristiques thermodynamiques et rhéologiques très spécifiques. Par exemple, une solubilité élevée de l'agent moussant et une élasticité élevée à l'état fondu sont généralement nécessaires pour obtenir des mousses de faible densité. De la même façon que pour les mélanges, on peut présumer que la qualité des mousses obtenues à base d'amidon dépendra de la plastification du TPS, des propriétés interfaciales et de la morphologie du matériau.

Ce mémoire examinera la fabrication et les propriétés des mousses produites par extrusion des mélanges de polystyrène avec l'amidon thermoplastique. Un agent de

moussage usuel pour le polystyrène, le HFC134a, sera utilisé. Ce travail est une étape dans la substitution partielle ou totale du polystyrène dans la fabrication des mousses destinées à des applications de courte durée (par exemple, emballage alimentaire). Spécifiquement, l'effet de la plastification de l'amidon thermoplastique, de la composition du mélange et de la concentration en agent gonflant sur les propriétés des mousses seront examinés.

Le présent mémoire est structuré en six chapitres. Le deuxième comprend une revue bibliographique qui tente de couvrir les travaux et les études faites jusqu'à présent dans le domaine de l'amidon, de ses propriétés, de ses mélanges avec les polymères naturels ou synthétiques, sa plastification et les propriétés physiques et rhéologiques du TPS pur ou en mélanges. Les progrès réalisés dans la conception des mousses à base d'amidon thermoplastique sont également présentés dans ce second chapitre. Les descriptions des matériaux utilisés et de la méthodologie expérimentale font l'objet du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre présente le processus d'obtention du TPS, du mélange du PS et TPS et leurs propriétés rhéologiques, physiques et morphologiques. Les caractéristiques des mélanges moussés sont présentées dans le cinquième chapitre. Les paramètres qui influencent la viscosité de la solution TPS / PS - HFC134a, les morphologies et les propriétés physiques des mousses sont discutées. Le chapitre six contient les conclusions et les recommandations. L'annexe porte sur l'exploration d'un mélange HFC134a et éthanol pour fins de moussage, chacun influençant une des phases, respectivement le polystyrène et le TPS.

CHAPITRE 2

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 Type des polymères

Un polymère est une macromolécule formée des plusieurs milliers d'unités structurales répétitives qui sont appelées monomères. Les polymères peuvent être classifiés selon la famille chimique du monomère, leur structure, leur origine, leur méthode de synthèse, etc. Plusieurs ouvrages de référence traitent de ces notions classiques sur les polymères. Nous nous contenterons donc ici de souligner quelques définitions pertinentes au secteur des biomatériaux. Plusieurs termes sont apparus dans les dernières années pour présenter les biomatériaux et les matériaux biodégradables selon leur origine, leur méthode de fabrication et leur capacité à biodégrader.

La notion de biodégradabilité implique la capacité des matériaux polymériques à se décomposer en dioxyde de carbone, méthane, eau, composés organiques ou biomasse sous l'action microbienne. La biodégradabilité est une notion normée par ASTM (D-6800). La biodégradabilité est un indicateur de la compostabilité qui elle implique que le polymère a la capacité de se dégrader dans une installation de compostage dans les mêmes conditions que d'autres résidus de source biologique et sans affecter le compostage des autres résidus.

Les polymères biodégradables peuvent être classifiés en fonction de leur processus de synthèse, comme suit :

- polymères en provenance de la biomasse : les polysaccharides (amidon, ligno-cellulose, pectine) les protéines et les lipides (animales et végétales)
- polymères obtenus par extraction réalisée sur microorganismes (PHA, PHB, PHBV)

- polymères conventionnels obtenus par synthèse chimique dont les monomères proviennent des ressources agricoles (polylactides, PLA)
- polymères obtenus par synthèse chimique à partir de monomères dérivés exclusivement du pétrole (PCL, PEA, PBSA, PBAT)

Avec l'avènement de la philosophie du développement durable, une notion supplémentaire importante doit être soulignée. Il s'agit de l'aspect renouvelable de la source du polymère. On distinguera ainsi les polymères d'origine naturelle (renouvelable) des polymères synthétisés à partir de ressources pétrolières, qu'il soit biodégradable ou non.

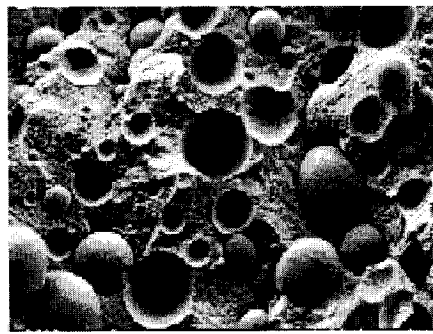
Les mélanges PS / Amidon thermoplastique ne pourrait pas se conformer à la définition de la biodégradabilité / compostabilité à cause de la phase polystyrène. Le remplacement d'une fraction de polystyrène par l'amidon thermoplastique augmente le contenu en matière de source renouvelable et est donc une solution intermédiaire avant le développement de mousses polymères de source entièrement renouvelable.

2.1.1 Mélanges des polymères immiscibles

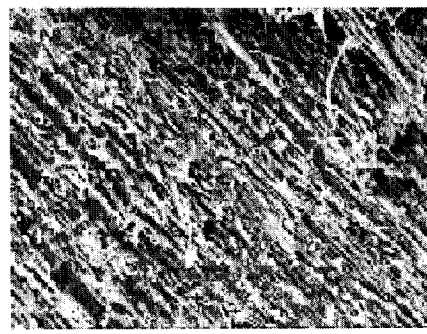
Les motivations pour mélanger les polymères sont multiples et parmi ces raisons on peut dénombrer :

- l'obtention des matériaux à propriétés améliorées à faible coût,
- l'ajustement des propriétés par la modification de la composition d'un mélange,
- le développement des nouveaux polymères de haute performance avec une interaction synergique entre les composantes,
- la dilution d'un polymère technique avec un polymère de commodité en maintenant de bonnes propriétés et en diminuant significativement le coût.

La vaste majorité des mélanges polymères sont immiscibles. Dans le cas où la tension interfaciale est élevée, on introduit généralement dans le mélange un agent de compatibilisation durant le processus de mixage ou par synthèse d'un copolymère obtenu par extrusion réactive. Le rôle d'un agent interfacial est de diminuer la tension interfaciale à l'état fondu, d'augmenter l'adhésion entre les phases à l'état solide et d'améliorer les propriétés mécaniques. La morphologie d'un mélange de polymères est liée aux propriétés rhéologiques de chacun polymère participant dans le mélange, à la tension interfaciale, à la composition et aux conditions d'obtention (température, pression, couple appliqué etc.). A son tour, la morphologie a une grande influence dans les propriétés finales du mélange.



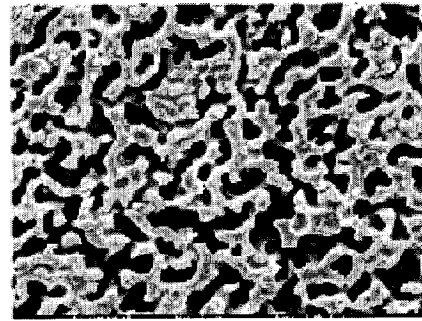
Nodulaire; TPU / PP, 80/ 20



Fibrillaire; SAN / PA-6, 70/30



Lamellaire; PP/ EPDM, 80/20



Co-continue; PE / PS, 25/75

Figure 2.1 Les quatre types des morphologies pour les mélanges de polymères immiscibles. (Pötschke et Paul, 2003)

Les morphologies qui peuvent être obtenues en mélangeant deux polymères immiscibles sont :

- nodulaire (matrice / particules dispersées)
- fibrillaire (matrice / fibres)
- lamellaires
- continues, quand une seule phase est interconnectée

La tension interfaciale joue un rôle très important dans la stabilité de la structure co-continue. Une tension interfaciale faible mène à une large plage des compositions pour laquelle se forment des structures co-continues dans un mélange de polymères. La morphologie la plus répandue pour les mélanges de polymères est matrice / particules dispersées, mais la structure co-continue combine d'une façon plus profitable les propriétés de chacun polymère que la morphologie matrice / particules dispersées. (Pötschke et Paul, 2003).

Dans le présent projet, l'amidon thermoplastique et le polystyrène forment un mélange immiscible. La tension interfaciale du mélange est relativement élevée et ne sera pas modifiée par un agent interfacial. On peut présumer que selon l'application, on pourrait être intéressé par des morphologies nodulaires présentant une matrice de PS qui protège le TPS de l'environnement, une morphologie co-continue permettant une dégradation partielle du TPS ou encore une morphologie à matrice de TPS dont la biodégradabilité et le contenu en matière renouvelable seraient encore plus élevé.

2.1.2 Tension interfaciale

La tension interfaciale est influencée par la masse moléculaire des polymères, la température et la présence des agents de compatibilisation. La masse moléculaire des polymères influence la tension interfaciale entre les phases du mélange seulement quand cette masse moléculaire est en dessous de la valeur de 10000 g/mol. Pour de valeurs plus grandes des masses moléculaires, la tension interfaciale devient

indépendante des leurs variations. L'augmentation de la température d'un mélange de polymères va abaisser linéairement la tension interfaciale. La diminution de la tension interfaciale peut se faire aussi en ajoutant au mélange des deux polymères ou plus, un ou des agents interfaciaux. Le rôle de ce dernier est d'améliorer les interactions à l'interface, de diminuer les dimensions des particules de la phase dispersée, d'éviter le phénomène de coalescence et en conséquence, d'augmenter les propriétés mécaniques du mélange.

La tension interfaciale entre deux phases est définie par le travail requis pour créer une surface interfaciale égale à l'unité. Le TPS et le PS sont des polymères immiscibles à cause de leurs polarités différentes. Malheureusement, les techniques de mesure de tension interfaciale sont difficiles à appliquer à ce mélange polymère à cause de la stabilité thermique limitée du TPS. Le TPS obtenu dans le processus d'extrusion, après la dévolatilisation de l'eau, est en principe seulement un mélange de glycérol et d'amidon (amylose et amylopectine). Ces macromolécules sont entourées par le glycérol. À défaut de pouvoir mesurer directement la tension interfaciale dans le mélange fondu, on peut supposer que le PS est en contact avec un film de glycérol et donc que la tension interfaciale entre le glycérol et le PS est représentative de la tension interfaciale du mélange TPS / PS. Les tensions de surface sont données par les équations suivantes :

$$\gamma_{PS} = \gamma_{PS}^d + \gamma_{PS}^p \quad \text{Éq. 2.1}$$

$$\gamma_{glycerol} = \gamma_{glycerol}^d + \gamma_{glycerol}^p \quad \text{Éq. 2.2}$$

Les valeurs pour les tensions de surface dues aux forces dispersives et polaires, pour chaque composant à la température de 140°C sont tabulées (Wu, 1978). En passant par la Théorie des polarités fractionnelles, une équation pour prédire la tension interfaciale

à partir des tensions de surfaces a été établie (Wu, 1978). C'est une approximation en utilisant l'approche de la moyenne harmonique.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad \text{Éq. 2.3}$$

Dans cette équation, le troisième et le quatrième rapports représentent le travail d'adhésion pour les forces de dispersion (avec l'indice d) et respectivement les forces polaires (avec l'indice p). Ce dernier facteur a l'influence la plus grande dans la valeur de la tension interfaciale. Plus les deux phases ont des grandes différences de polarités, plus l'énergie à l'interface augmentera. L'équation 2.3 a été appliquée en utilisant les données disponibles sur le PS et le glycérol.

La valeur de la tension interfaciale calculée pour une température de 140°C utilisée dans le processus d'extrusion est de 11.8 mN/m. Pour la température d'utilisation éventuelle du matériau à 20°C, la tension interfaciale a une valeur de 23.8 mN/m. Si on compare ces valeurs avec des valeurs de la tension interfaciale caractéristiques pour des mélanges typiques incompatibles, on note que la tension interfaciale du système est comparable aux plus fortes tensions interfaciales dans les paires de polymères polaire-apolaire tel PA / PE ou PET / PE.

En respectant les cas typiques d'immiscibilité, les morphologies pour mélanges TPS / PS passent par les formes gouttes dispersées, fibres, structures continues et même gouttes composites (Figure 2.2).

Même si des micro-vides existent à l'interface entre les TPS et le PS, (première image de Figure 2.3) qui font que le mélange n'a pas de transparence, ces micro-vides permettent au glycérol de former une couche fine qui couvre la surface de la particule de TPS.

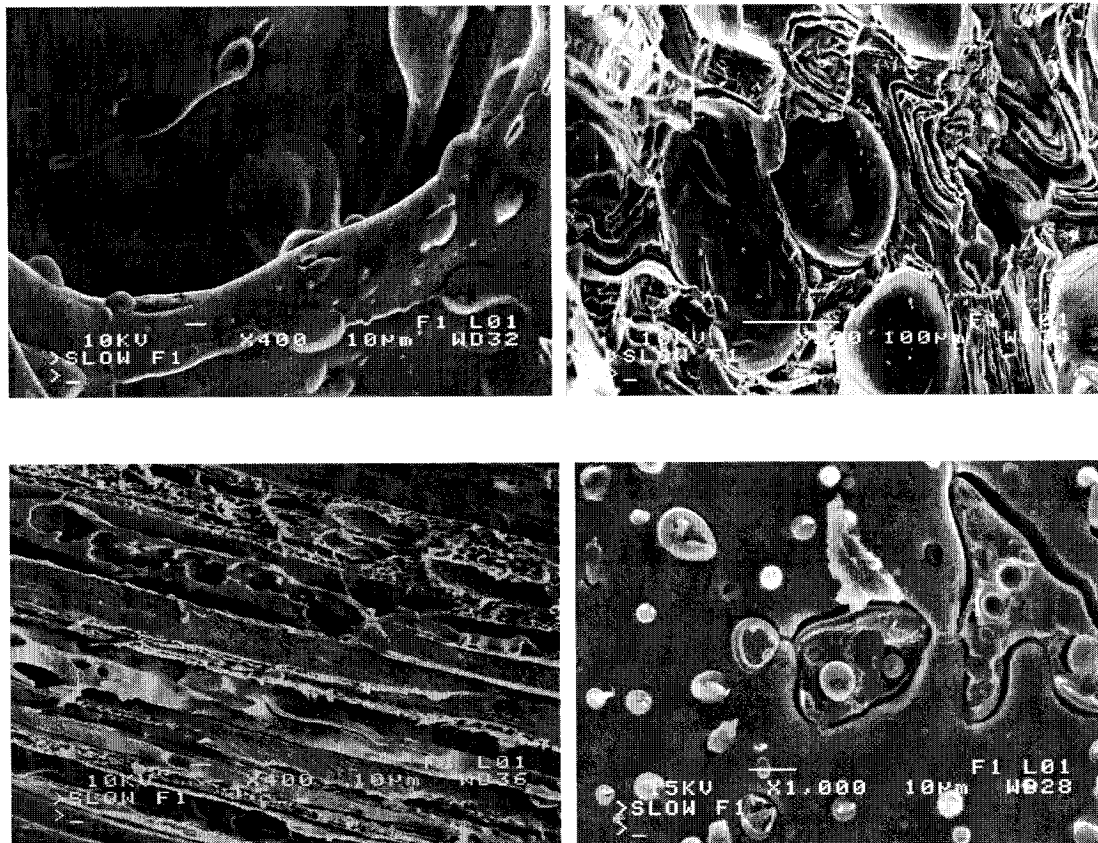


Figure 2.2 Types des morphologies formées par le mélange moussé et non moussé TPS / PS

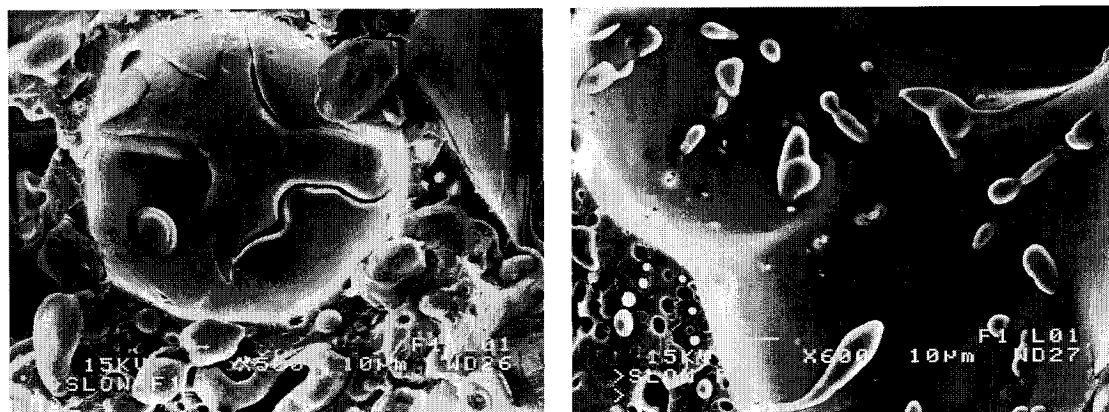


Figure 2.3 Images MEB qui démontrent le type d'adhésion interfaciale entre TPS39 et PS (mousse avec 50%TPS39 et respectivement 40%TPS39).

Le glycérol, miscible avec l'amidon, a le rôle de diminuer l'énergie libre de surface pour le mélange TPS / PS en ayant une action semblable à un compatibilisant. Plus on augmente la teneur en glycérol dans le TPS, plus les dimensions des particules dispersées sont petites. La Figure 2.3 présente des images MEB dans lesquelles on peut voir un bon contact interfacial entre le TPS et le PS.

2.2 Mousses polymériques

2.2.1 Classification et propriétés des mousses

Une mousse se définit par des espaces gazeux entourés par une matrice beaucoup plus dense et continue, matrice qui est à l'état liquide ou solide. La conception des mousses à partir des polymères, implique trois ingrédients de base :

- le polymère, thermodurcissable ou thermoplastique
- les additifs, nécessaires pour la stabilisation des cellules ou pour rendre le polymère (la matrice) plus performant pour le processus de moussage
- l'agent gonflant (physique ou chimique)

Les morphologies et, en conséquence, les propriétés des mousses sont influencées par le type du polymère utilisé, le type d'agent de moussage, la technique de moussage, et le vieillissement après le moussage.

Les mousses peuvent être classifiées en fonction de plusieurs critères (Lee, 2000) :

1. en fonction de leur rigidité : mousse souple vs mousse rigide
2. en fonction de la densité :
 - basse densité ($< 0.1\text{g/cm}^3$)
 - densité moyenne (entre 0.1 et 0.5g/cm^3)
 - haute densité ($> 0.5\text{g/cm}^3$)

3. en fonction de la connectivité entre les cellules :

- mousses à cellules ouvertes
- mousses à cellules fermées

4. en fonction des dimensions des cellules :

- cellulaires, avec les dimensions des cellules plus grandes que $50\text{ }\mu\text{m}$
- microcellulaires, dont les dimensions des cellules sont comprises entre 10 et $50\text{ }\mu\text{m}$, et l'épaisseur des parois entre 1 et $5\text{ }\mu\text{m}$
- ultramicrocellulaires, quand les dimensions des cellules sont plus petites que $10\text{ }\mu\text{m}$ et pour les parois l'épaisseur ne dépasse pas $0.5\text{ }\mu\text{m}$

Les propriétés qui sont améliorées par le moussage sont la résistance thermique, la capacité d'absorption de chocs, l'isolation sonore et la plus importante, la réduction de densité qui peut aller jusqu'à 50 fois. Simultanément, par moussage, le matériau subit une réduction de la plupart de ses propriétés mécaniques puisque les cellules de gaz ne peuvent pas soutenir la charge mécanique. De façon traditionnelle, on rapporte la performance mécanique des mousses en les normalisant par rapport aux propriétés du polymère qui forme la matrice, même pour les mousses de très faibles densités (Lee, 2000).

Dans la caractérisation de mousses polymériques, les principales propriétés sont les suivantes :

- la masse spécifique
- la structure des cellules, puisque les propriétés mécaniques et la capacité d'isolation des mousses aux cellules fermées sont supérieures aux celles avec cellules ouvertes
- la capacité d'absorption des liquides et la perméabilité aux liquides, qui dépendent principalement du pourcentage de cellules ouvertes
- la résistance à la diffusion, qui dépend principalement de la nature de la matière plastique utilisée pour le moussage et deuxièmement du pourcentage de cellules fermées

- la capacité d'isolation thermique, qui dépend de sa densité, des dimensions des cellules, de la conductivité thermique du polymère et du gaz, et la teneur en humidité
- la capacité d'isolation phonique
- la résistance aux matières chimiquement agressives, qui dépend aussi du pourcentage des cellules ouvertes
- l'inflammabilité,
- la stabilité dimensionnelle
- la résistance à la chaleur, qui se mesure en fonction du temps, de la température et de la charge appliquée
- la résistance à la compression et à la flexion
- la résistance à la traction et au cisaillement
- la résistance aux vibrations et la résistance au froid

2.2.2 Agents de moussage

Un agent de moussage idéal devrait être non inflammable, non toxique, stable, inerte, sans odeur, de faible coût et bénin pour l'environnement. L'agent de moussage devrait de plus avoir une pression de vapeur faible à la température ambiante pour faciliter sa manipulation.

Il existe deux catégories d'agents de moussage : les agents physiques et les agents chimiques. La catégorie des agents physiques de moussage comporte les gaz atmosphériques et les liquides volatiles. Les gaz atmosphériques utilisés dans le processus de moussage de polymères sont l'azote, le dioxyde de carbone, et l'air. L'azote et l'air sont rarement utilisés alors que le dioxyde de carbone est utilisé avec succès dans certaines mousses de moyenne et haute densité. L'azote et le dioxyde de carbone sont certes intéressants au niveau de leur inertie chimique, de leur coût et du point de vue environnementale mais leur plage d'utilisation en moussage est

relativement restreinte du à leur faible solubilité dans les polymères et leur diffusivité élevée.

Les agents de moussage volatiles sont représentés par :

- les hydrocarbures aliphatiques linaires (isobutane, n - butane, isopentane, et n - pentane etc.) Ils sont utilisés pour les mousses de PS et les polyoléfines, principalement dans le secteur de l'emballage.
- les hydrochlorofluorocarbures (HCFC). Bien que moins nocifs pour la couche d'ozone que la génération précédente de chlorofluorocarbures (CFC), les agents de moussage qui font partie de cette classe seront progressivement retirés du marché entre 2010 et 2020 en vertu du protocole de Montréal à cause de leur potentiel non nul d'endommagement de la couche d'ozone.
- les hydrofluorocarbures (HFC) représentent une nouvelle classe d'agents de moussage qui n'ont aucune action destructrice envers la couche d'ozone. Ils sont des dérivés halogénés d'éthane.

Les agents chimiques de moussage sont des substances pures qui se décomposent à une température supérieure à la température de fusion du polymère, en formant un gaz. Le bicarbonate de sodium et les azodicarboamides sont les plus utilisés. Ces agents se trouvent sous la forme d'une poudre de 5 à 50 µm qui est mélangée avec le polymère, avant le processus de moussage. Les gaz de décomposition sont typiquement le gaz carbonique et l'azote.

2.2.2.1 Propriétés et caractéristiques du HFC134a

Le HFC134a a été introduit sur le marché des agents de moussage par DuPont comme un remplacement pour les hydrochlorofluorocarbures (par exemple HCFC-142b) qui eux-mêmes avaient remplacé les chlorofluorocarbures (par exemple CFC-11, CFC-12).

Tableau 2.1 Les principales propriétés du HFC134a (données DuPont)

Propriété	Valeur	Unité de mesure
Dénomination chimique	1,1,1,2-tetrafluoroethane	-
Formule chimique	CH_2FCF_3	-
Poids moléculaire	102.03	-
Point d'ébullition à 1 atm	-26.1	°C
Point de gel	-103.3	°C
Température critique	101.1	°C
Pression critique	4.06	MPa
Volume critique	0.00194	m³/kg
Densité critique	515.3	kg/m³
Densité à la température d'ébullition	5.25	kg/m³
Capacité calorifique du liquide à 25 °C	1.44	kJ/kg.K
Conductivité thermique du liquide à 25 °C	0.0824	W/m.K
Limite d'inflammabilité dans l'air à 1 atm	aucune	Vol %
Température d'autoignition	770	°C
Potentiel destructeur pour la couche d'ozone (CFC=1)	0	-
Potentiel de gaz à effet de serre (CO ₂ =1)	1.2	-

Le HFC134a ne contient pas de chlore et n'est pas un facteur de destruction pour la couche d'ozone. Les principales caractéristiques du HFC134a se trouvent dans le Tableau 2.1. Le HFC134a montre de très bonnes propriétés, il est non inflammable, il a une réactivité photochimique insignifiante et une faible conductivité thermique à l'état gazeux. Cependant, il présente le désavantage d'être moins soluble dans les polymères que les HCFC ou que les CFC qui induisaient un grand degré de plastification. La Figure 2.4 présente la variation de la densité du HFC134a en fonction de la pression et de la température utilisées pendant le processus de moussage par extrusion. Il est à remarquer que le HFC134a, dans ces conditions, est dans l'état supercritique et sa densité est presque la même que le polymère qui doit être moussé. (Gendron et autres, 2002a).

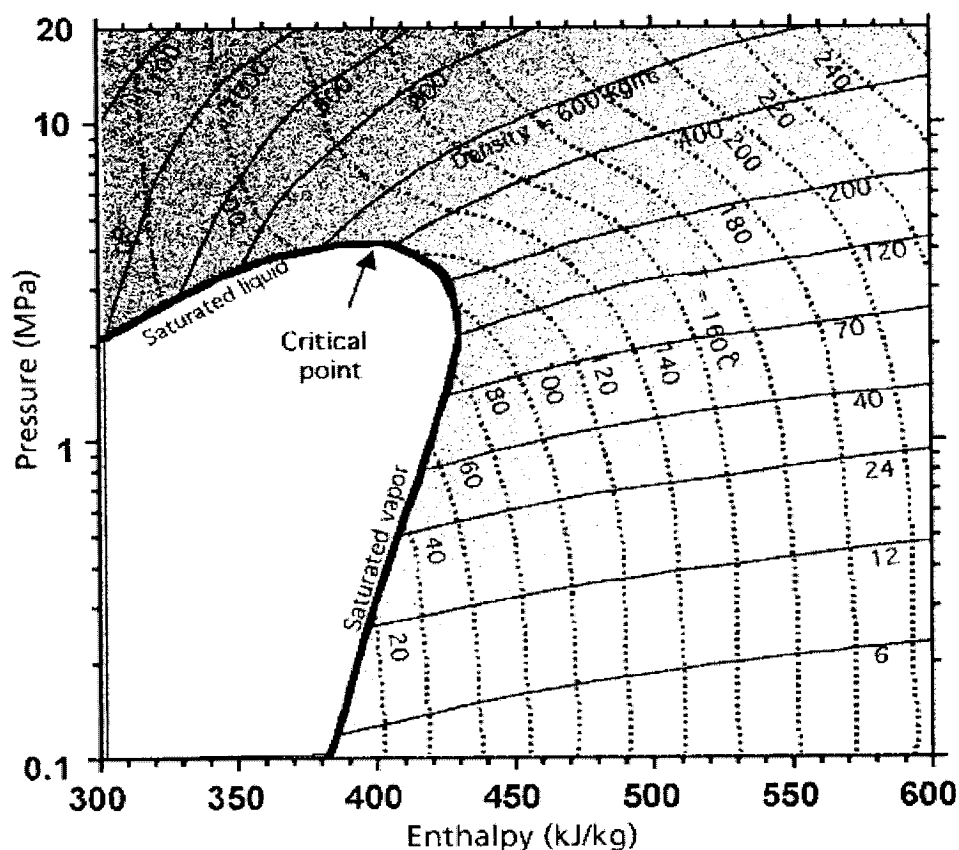


Figure 2.4 Variation de la densité du HFC134a en fonction de la pression et de la température. (Gendron et autres, 2002a)

2.2.2.2 Le moussage du PS avec le HFC134a

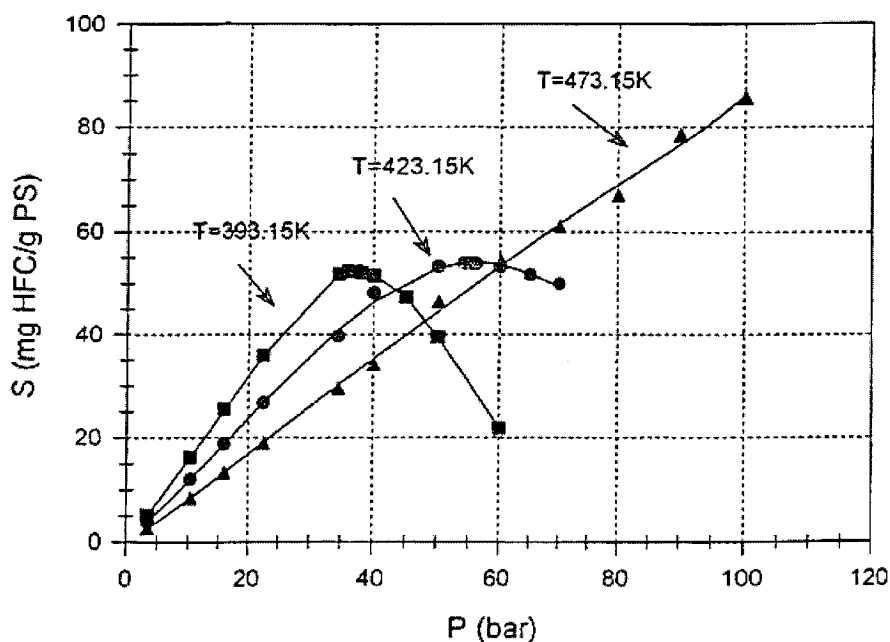
Le moussage du polystyrène peut se faire en utilisant comme agents de moussage les agents physiques : les chlorofluorocarbones (CFC), les hydrochlorofluorocarbones (HCFC), les hydrofluorocarbones (HFC), les agents physiques volatiles et aussi les gaz atmosphériques (CO₂). Le Protocole de Montréal a banni les CFC à partir de 1995 à cause de leur caractère altérant envers la couche d'ozone. Les premiers remplaçants ont été les HCFC qui sont aussi de bons agents moussants pour le PS. Ils ont un potentiel de destruction de la couche d'ozone plus faible, environ 20 fois inférieur aux CFC, mais ne sont pas complètement inoffensifs pour la couche d'ozone comme c'est le cas pour les HFC.

Malheureusement, les HFC n'atteignent pas la même solubilité dans les polymères à l'état fondu par comparaison aux HCFC. D'ici provient la raison d'utiliser les HCFC en mélange avec les HFC ou avec des autres co-agents, pour diminuer le caractère endommageant et maintenir des bonnes propriétés des mousses. Les agents des moussages et leurs mélanges doivent avoir une grande solubilité dans le polystyrène pour des grandes expansions de la mousse.

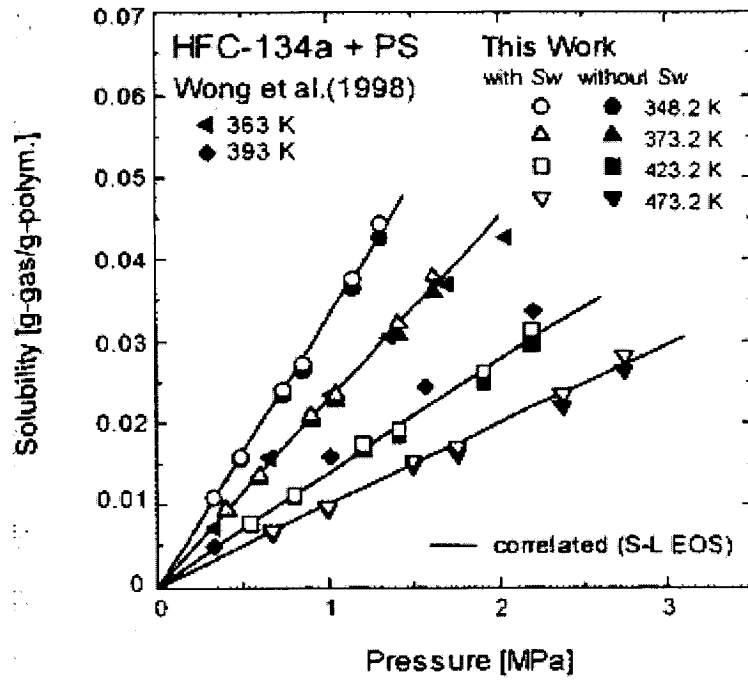
Des études pour déterminer la solubilité du HCFH142b, HFC134a, HFC125 et de l'isopropanol ont été faites par Daigneault et autres (1998). Il démontre, en mesurant la solubilité des ces agents de moussage dans le PS avec un réacteur PARR sous pression et en utilisant la pression des vapeurs à 120°C, que leur performance diminue dans l'ordre suivant : isopropanol, HCFC142b, HFC134a et HFC125. L'effet de la concentration d'agent de moussage CFC-22, HCFH142b, HFC134a, HFC152a et leurs mélanges dans l'expansion du polystyrène a été étudié par Smith et autres (1998). Les résultats ont montré que la solubilité réduite du HFC134a de 7% dans le PS, limite la diminution de la densité de la mousse finale. Par contre, la plus grande diminution de la densité de la mousse de PS est obtenue en utilisant le mélange de CFC-22 avec

HCFC142b. Puisque ces deux derniers agents de moussage sont bannis, une solution pour augmenter la solubilité est de mélanger le PS avec un polymère d'acrylique. L'acrylique ajouté dans le PS mène à une augmentation de la solubilité du HFC134a à des valeurs comparables avec les solubilités des agents de moussages interdit. Une autre qualité du polymère acrylique est que sa présence dans le mélange protège la diffusion du HFC134a à l'extérieur de la mousse.

Des données expérimentales de la solubilité du HFC134a dans le polystyrène, pour des différentes températures, ont été étudiées par point de vue de la théorie Simha-Somcynsky (Simha et autres, 1998). La Figure 2.5 (A) montre les résultats expérimentaux et théoriques dans la même représentation graphique, pour trois différentes températures. La Figure 2.5 (B) montre des résultats de solubilité rapportés par Sato et autres (2000) et Wong et autres (1998) sur la même représentation graphique.



(A)



(B)

Figure 2.5 (A) Représentations isothermes pour la solubilité du HFC134a dans le PS; les symboles représentent les résultats théoriques et les lignes les résultats expérimentaux. (Simha et autres, 1998) et (B) solubilité de HFC134a dans le PS rapportée par Sato et autres (2000) et Wong et autres (1998)

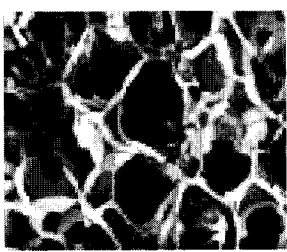
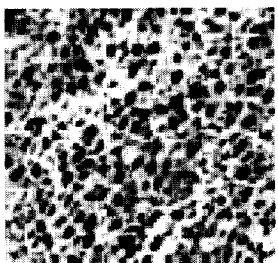
Sato et autres (2000) partent de l'équation d'état Sanchez-Lacombe (1978) qui développe la thermodynamique en conditions statique pour les polymères en solution et déterminent la solubilité des hydrofluorocarbones (HFC134a et HFC152a) et des hydrochlorofluorocarbones (HCFC142b). Ils établissent des équations pour les paramètres d'interaction binaire, k_{12} , entre le PS et l'agent de moussage, en conditions statiques et en fonction de la température. L'équation spécifique pour le système PS et HFC134a est :

$$k_{12} = 0.1614 - 3.466 \times 10^{-4} T [K] \quad \text{Éq. 2.4}$$

L'effet du mélange HFC134a et CO₂ dans la moussabilité du PS est étudié par Vachon et Gendron (2003). L'augmentation du pourcentage du HFC134a dans le mélange d'agents de moussage entraîne une diminution importante des dimensions de cellules dans le polystyrène expansé.

Une autre étude complémentaire compare l'utilisation du HFC134a et CO₂ comme agents de moussages pour le polystyrène (Tableau 2.2), et montre que le HFC134a et le CO₂ ont le même pouvoir pour mousser le PS, mais le HFC134a induit une densité de cellules plus grande que le CO₂ par le biais de cellules plus fines (Gendron et autres, 2002).

Tableau 2.2 Comparaison entre les propriétés des mousses de PS obtenues en utilisant comme agent de moussage le CO₂ et respectivement le HFC134a. (Gendron, 2002)

		
PFA type and concentration	3.1 wt% CO ₂	7.12 wt% HFC-134a
Foam density ρ (kg/m ³)	46.9	54.7
Cell diameter (μ m)	200	30
β (nucleation sites /cm ³)	5.05×10^6	1.27×10^9
Open cell content (%)	61	79

2.2.3 Extrusion des mousses

Les principales technologies pour mousser les polymères sont l'extrusion, le moulage par injection et le procédé d'injection réactive. L'extrusion est la méthode la plus versatile. L'extrudeuse, monovis ou bivis, peut être adaptée facilement aux opérations spécifiques pour le moussage, c'est-à-dire l'injection d'agent de moussage, le mixage et à la dissolution de cet agent moussant dans le polymère fondu. La Figure 2.6 présente les principales zones d'une extrudeuse et les mécanismes correspondants pour réaliser le processus de moussage de polymères. (Lee, S.-T., 2000)

La configuration de l'extrudeuse dépend de la densité voulue pour la mousse et de la nature de l'agent de moussage, chimique ou physique.

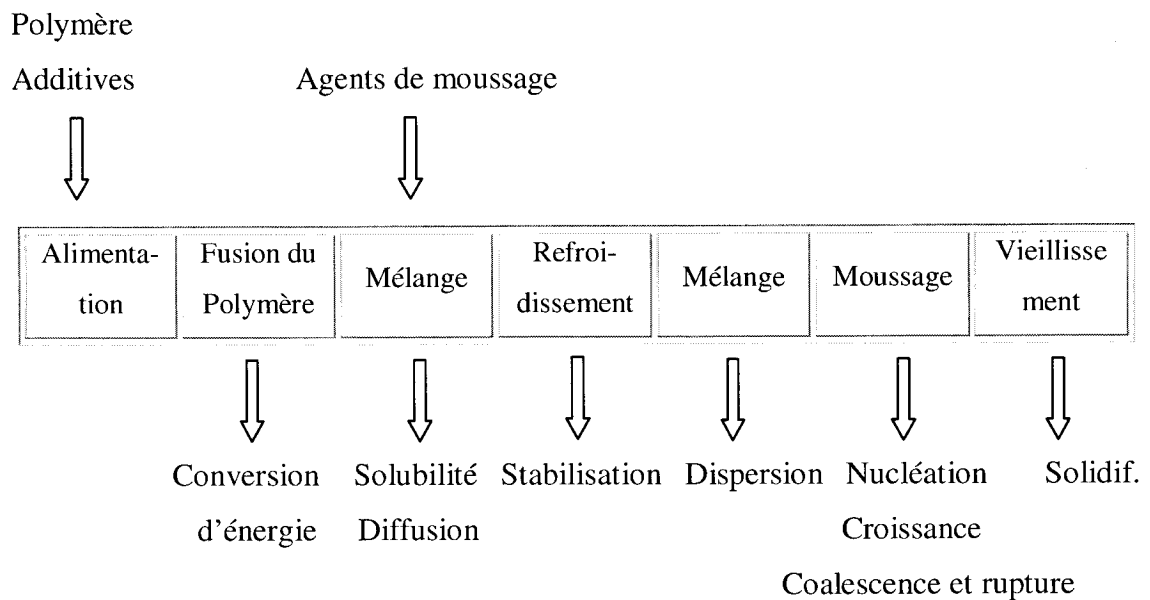


Figure 2.6 Les principales zones d'une extrudeuse dans un processus de moussage

Jusqu'au point d'injection du gaz, la configuration de l'extrudeuse est la même que pour une extrusion conventionnelle et elle comporte la zone d'alimentation de granules de polymères, de transport, de plastification et de fusion du polymère. Au-delà du point d'injection sous pression d'agent de moussage, la configuration d'extrudeuse comporte des éléments différents par rapport à une extrusion conventionnelle. Ces éléments différents sont : des éléments de dispersion uniforme du gaz dans le polymère, des éléments de refroidissement, une zone de pompage pour que la solution polymère / gaz passe par la zone de refroidissement et une pompe à engrenage pour maintenir la pression du gaz élevée avant de la sortie de la filière. L'expansion de la mousse a lieu immédiatement après la sortie de la filière.

Les étapes de base dans l'extrusion des mousses sont présentées corrélativement avec l'évolution de la viscosité à partir de la zone d'alimentation jusqu'à la sortie de la filière dans la Figure 2.7 (Thiele, dans Lee, S.T.-«Foam extrusion», 2000).

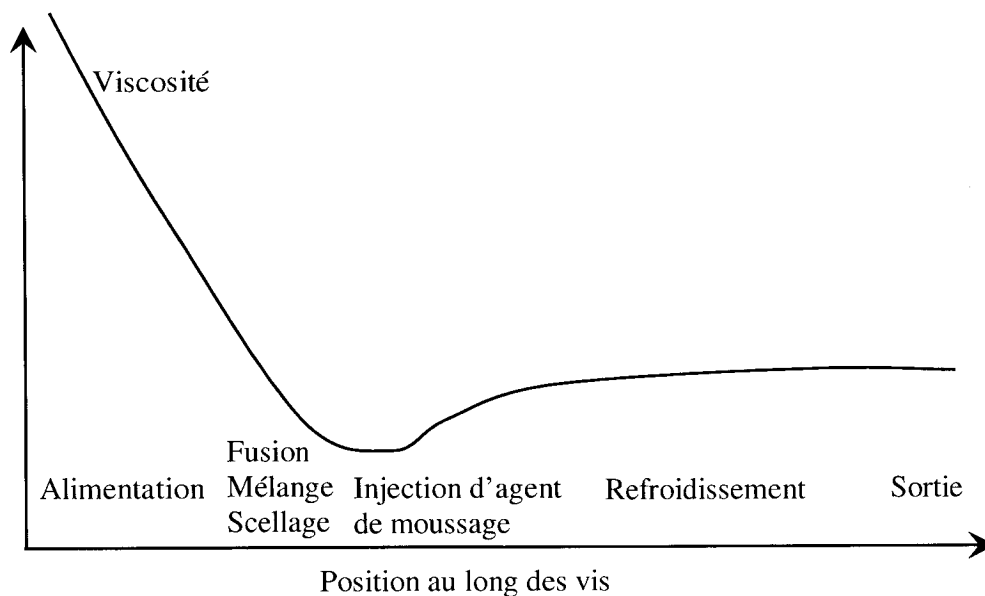


Figure 2.7 Évolution de la viscosité au long des vis pour un procédé d'extrusion des mousses

La première zone sert pour l'alimentation du polymère et éventuellement un mélange de polymères, stabilisant, colorant et agent de nucléation. L'alimentation doit être contrôlée pour maintenir le rapport de composition entre le polymère et l'agent moussant. L'étape qui suit est la fusion du polymère et le mélange s'il y a lieu des diverses composantes. Cette étape devrait entre autres permettre de bien disperser l'agent de nucléation qui va servir à réaliser une nucléation uniforme dans le volume du polymère. Avant le point d'injection de l'agent de moussage il est nécessaire d'introduire un scellage dynamique qui se réalise grâce à la pression du polymère générée en amont de l'injection. Cette zone de scellage empêche le gaz de sortir d'extrudeuse par l'alimentation. L'injection d'agent de moussage doit aussi être bien contrôlé afin de maintenir le rapport de composition polymère / agent de moussage. La présence de l'agent de moussage, qui fluidifie le polymère, demande un suivi continu de la température et de la pression. Une fois que l'agent moussant est solubilisé dans le polymère, la viscosité de la solution diminue et en conséquence, la température doit être diminuée pour augmenter la viscosité et éviter que le polymère fondu soit trop fluide et qu'il ne puisse pas résister à la pression du gaz lors du moussage. Une zone de pompage et une zone d'uniformisation tel un mélangeur statique peuvent être utilisées pour obtenir une température uniforme partout dans le volume. Si non, la mousse finale aura des zones avec des petites cellules qui alternent avec des cellules de plus grandes dimensions.

Dans le processus de moussage, le polymère fondu et l'agent de moussage forment une solution. Afin de former une mousse, la solution doit être soumise à une instabilité thermodynamique pour que l'agent gonflant se sépare de la solution et passe à l'état gazeux. La séparation de phase s'accomplit quand la concentration de l'agent gonflant excède sa solubilité suite à la chute rapide de la pression à proximité de la sortie de filière. La présence d'hétérogénéité (par exemple les particules de talc) dans le polymère permet d'augmenter la densité de nucléation en diminuant l'énergie de surface requise lors de la formation des cellules. Une fois que les premières cellules ont

été nucléées, l'agent moussant qui se trouve dans la solution va diffuser vers ces nucléus en produisant la croissance des cellules. Le taux de croissance dépend du taux de diffusion de l'agent moussant et des propriétés viscoélastiques de la matrice. Les phénomènes de coalescence ou de rupture des cellules sont fortement reliés à la rhéologie du polymère et peuvent être modulés en contrôlant la température finale à la sortie de la filière.

2.2.4 Étapes du processus de moussage

2.2.4.1 Solubilité et diffusivité de l'agent de moussage dans le polymère fondu

La solubilité d'un gaz dans un liquide (polymère en état fondu) se mesure en masse du gaz retenu par unité de masse du liquide. La diffusivité représente le taux avec lequel les molécules de gaz se déplacent dans le volume d'un liquide ou d'un solide. La force motrice de la migration du gaz est donnée par le potentiel chimique (Throne, 1996). Une représentation schématique (Figure 2.8) de la formation de la solution polymère - gaz, conçue comme un passage d'un système formé des deux phases à un système constitué d'une seule phase, via les phénomènes de solubilité et de diffusion du gaz, est réalisée par Park et autres (1996c).

La solubilité et la diffusion de l'agent moussant prises ensemble vont définir la perméabilité, qui est une mesure du mouvement d'un gaz dans un liquide ou solide.

$$P = D \bullet S \quad \text{Éq. 2.5}$$

Où P est la perméabilité, D est le coefficient de diffusion et S est la solubilité.

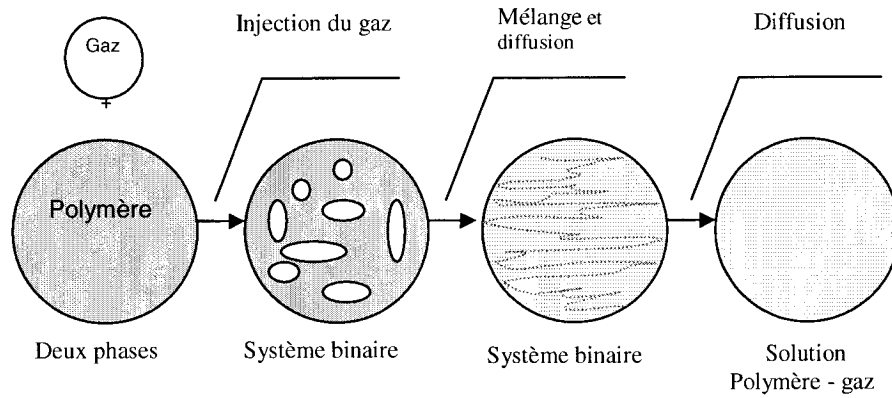


Figure 2.8 Changement de la morphologie pendant le processus de formation de la solution système polymère - agent moussant (Park et autres, 1996c)

La dépendance de la solubilité avec la pression et la température peut être représentée par la loi de Henry :

$$S = H \cdot P \quad \text{avec} \quad H = H_0 e^{-E_s/RT} \quad \text{Éq. 2.6}$$

Où S est la concentration du gaz dans le polymère fondu, H est la constante pour la loi de Henry, P est la pression, H_0 est une constante pré exponentielle, E_s est l'énergie d'activation pour la solubilité, R est la constante universelle de gaz et T est la température absolue du polymère.

Dans le cas spécifique du polystyrène, la valeur du H peut se calculer avec l'équation suivante (Park et autres 1996c):

$$\ln H = -2.338 + 2.706 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \quad \text{Éq. 2.7}$$

Où T_c est la température critique de l'agent moussant.

Dans le cas particulier d'un polymère semi-cristallin, la solubilité de l'agent moussant est :

$$S = (1 - X)S_0 \quad \text{Éq. 2.8}$$

Où X est la fraction de cristallinité dans le polymère et S_0 est la solubilité de l'agent moussant dans la fraction amorphe du polymère.

En ce qui concerne la diffusion (ou le coefficient de diffusion), elle a aussi une dépendance de type Arrhenius de la température :

$$D = D_0 e^{-E_d/RT} \quad \text{Éq. 2.9}$$

Où E_d est énergie d'activation pour la diffusion.

Idéalement, la solubilité d'un agent moussant dans un polymère doit être la plus élevée possible de façon à ne pas restreindre la plage de concentration d'agent moussant. Par contre, la diffusivité optimale doit être suffisante pour permettre la dissolution dynamique de l'agent moussant mais aussi pas trop élevée pour ne pas entraîner la rupture des cellules lors de la phase de croissance des bulles. Parce que ces cas idéaux sont rares, on utilise couramment des mélanges d'agents de moussages qui permettent de moduler la solubilité et la diffusivité.

Par exemple, la figure 2.9 montre l'effet d'addition d'isopropanol comme co-agent de moussage dans l'extrusion de mousse de PS avec HFC134a (Gendron et autres, 2004). L'isopropanol aide à la diffusion du HFC134a dans le polymère, en fluidifiant plus la

matrice. De cette façon, une plus grande quantité de HFC134a pourra être introduite dans le polystyrène pour augmenter son expansion et pour uniformiser les cellules.

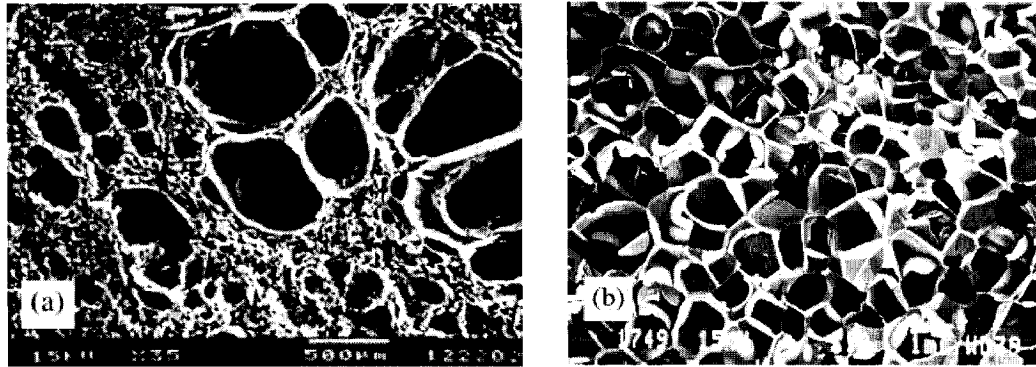


Figure 2.9 Images SEM pour le PS moussé : a) avec 10% HFC134a et b) avec mélange 5.12%HFC134a et 2.96% isopropanol (Gendron et autres, 2004)

La solubilité des agents moussants dans un polymère peut être déterminée dans des conditions statiques, en mettant ensemble les deux phases dans une chambre sous pression, (en contrôlant la pression de l'agent moussant et la température du système), et en mesurant la variation de poids du polymère. Une autre façon pratique de le faire est en conditions dynamiques. La pression de la solution polymère - agent moussant est mesurée directement dans l'extrudeuse en fonction de la concentration d'agent moussant.

2.2.4.2 Rhéologie des solutions polymère - agent moussant

Les polymères durant le processus de moussage rencontrent deux étapes importantes du point de vue rhéologique : la solution polymère dans laquelle l'agent moussant est solubilisé dans l'extrudeuse et la mousse dans laquelle l'agent moussant se trouve dans les cellules formées dans polymère, à la sortie de la filière. La première de ces deux étapes, qui se produit immédiatement après l'introduction d'agent moussant, montre le

plus important changement de viscosité et est la plus étudiée dans la littérature. En fonction de la nature du polymère, de l'agent moussant et des interactions qui peuvent avoir lieu entre les deux, la réduction de la viscosité peut être plus ou moins accentuée.

Han et Ma (1983) ont examiné la rhéologie du polyéthylène et polystyrène, moussés avec HCFC-12, HCFC-114 et le mélange formé de 50% HCFC-12 et 50% HCFC-114. L'agent de moussage a été utilisé en concentration de 10% à 15% et l'augmentation de cette concentration a comme conséquence la diminution de la viscosité. La présence de l'agent moussant affecte, dans le même temps, la chute de la pression et la dissipation visqueuse dans la filière par rapport à l'extrusion seulement de polymère fondu. Les mesures pour les viscosités ont été faites avec un rhéomètre capillaire monté en ligne. L'introduction d'un agent moussant dans le polymère induit un effet de plastification qui se traduit par une diminution de la viscosité apparente. C.D. Han et autres (1981, 1983a et 1983b) définissent le degré de plastification du polymère en présence d'un agent moussant, par le facteur de réduction de la viscosité (VRF). D'un intérêt pratique est la corrélation entre la réduction de la viscosité et la concentration du agent moussant. Le facteur de réduction de la viscosité (VRF) a été défini par Han et Ma (1983), (pour le polyéthylène et sa solution avec l'agent moussant les viscosités sont mesurées pour une même température et taux de cisaillement), comme étant le rapport suivant :

$$\text{VRF} = \frac{\text{Viscosité de la solution polymère fondu et agent de moussage}}{\text{Viscosité du polymère fondu}} \quad \text{Éq.2.10}$$

Cette diminution de la viscosité peut être expliquée par l'augmentation du volume libre du polymère qui mène à une diminution de la température de transition vitreuse et aussi à un effet de dilution induit par le agent moussant (Gendron, dans «Polymer

Extrusion», Lee,S.-T.). Le dernier effet est d'une plus faible importance que le premier.

La viscosité résultante du polymère dépend de plusieurs paramètres :

- du taux de cisaillement et température
- de la concentration en agent moussant
- de la nature du polymère et de l'agent moussant

Les valeurs de la viscosité d'un polymère pour deux températures différentes sont liées

par la fraction du volume libre, $f = \frac{(\nu - \nu_0)}{\nu}$, via l'équation :

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B}{f} \quad \text{Éq. 2.11}$$

Où ν est le volume total du polymère et ν_0 est le volume occupé par le polymère.

Quand le polymère est dans l'état liquide, au dessus de la température de transition vitreuse, le volume libre est défini comme étant :

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad \text{Éq. 2.12}$$

Où f_g est le volume libre à la température de transition vitreuse T_g et α_f est coefficient d'expansion thermique pour le volume libre. En tenant compte de toutes ces équations on obtient la loi de William-Landel-Ferry (William, 1955) qui peut s'appliquer au mélange polymère fondu - agent moussant :

$$\log \frac{\eta}{\eta_g} = - \frac{c_1 (T - T_g)}{c_2 + T - T_g} \quad \text{Éq. 2.13}$$

Où c_1 et c_2 sont des constantes qui reflètent la dépendance de la température du volume libre.

Parce que c_1, c_2 sont indépendants de la concentration en agent moussant, le seul paramètre qui dépend de la concentration en agent moussant est la température de transition vitreuse, T_g . Ainsi, la chute de viscosité reliée à l'addition de l'agent moussant dans un polymère fondu est donnée par la diminution du T_g .

La diminution de la viscosité qui provient de la dilution du polymère fondu à l'ajout de l'agent moussant est donnée par l'équation :

$$\log \eta_s = \log \eta_p + \alpha \log \Phi_p \quad \text{Éq. 2.14}$$

Où η_s est la viscosité après l'effet de dilution, η_p est la viscosité du polymère, α est une constante ayant une valeurs entre 3.5 et 5 et Φ_p est la fraction volumique du polymère dans le mélange polymère - agent moussant (Gendron R. dans «Polymer Extrusion», Lee,S-T)

L'introduction continue d'un agent moussant nécessite que le système soit maintenu à une pression élevée pour prévenir la séparation de phases. La viscosité des polymères en présence de l'agent de moussage est alors aussi sensible à la pression, et cette dépendance est exprimée par l'équation :

$$T'_g = T_g + D_3 P \quad \text{Éq. 2.15}$$

Où T'_g est la température de transition vitreuse du système à la pression P , T_g est la température de transition vitreuse du système à la pression nulle, D_3 est le coefficient de pression et P est la pression pour laquelle se font les mesures.

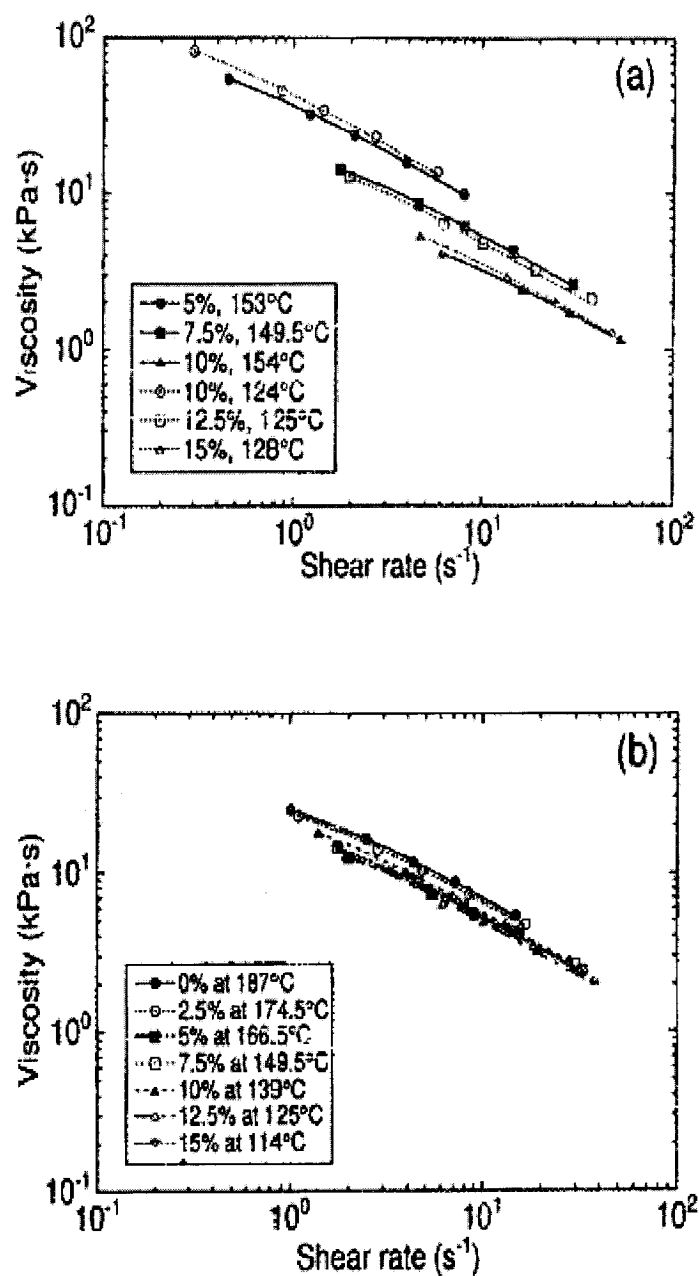


Figure 2.10 Viscosité du PS avec HCFH142b; a) pour deux températures 125°C et 150 °C en variant la concentration de l'agent moussant et b) viscosité similaires pour différentes températures et concentration d'agent moussant. (Gendron et autres, 1998)

Des valeurs typiques de diminution de la viscosité du polymère fondu à l'ajout d'agent de moussage sont présentées dans la Figure 2.10. Dans le moussage par extrusion du PS avec HCFC142b, la diminution de la viscosité est observée en fonction de la concentration de l'agent moussant, du taux de cisaillement et de la température (Gendron et autres, 1998). Des diminutions de viscosité ont été obtenus dans le cas de plastification du PDMS avec 0-20 % dioxyde de carbone, pour deux températures, 50°C et 80°C et sont présentés dans la Figure 2.11.

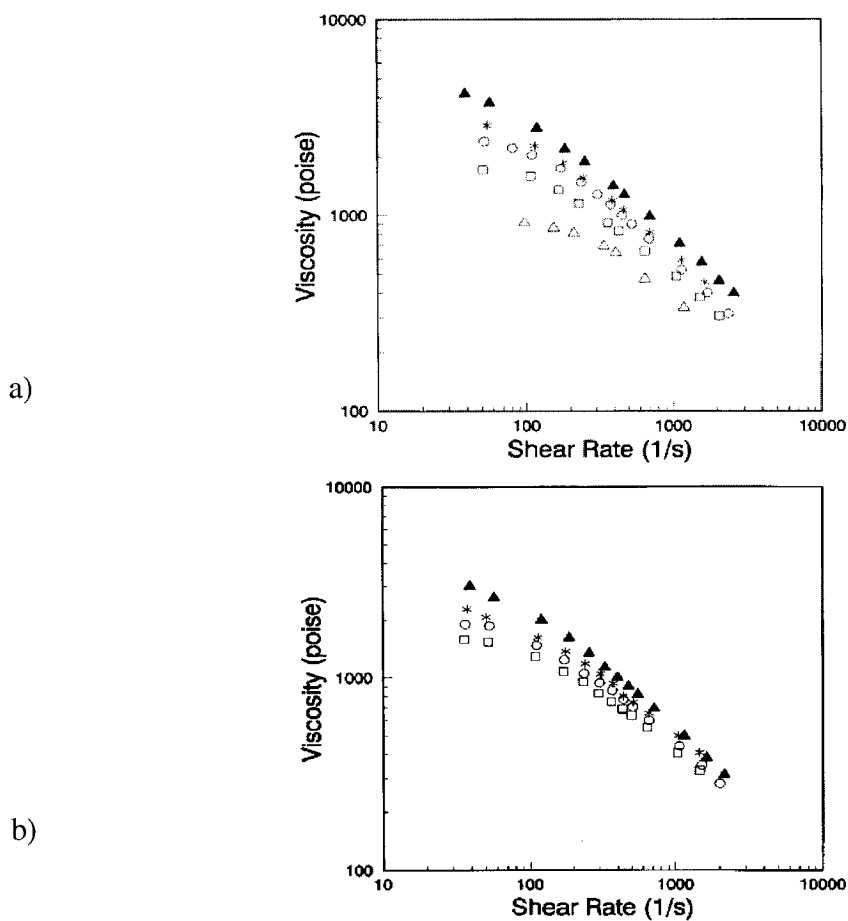


Figure 2.11 Variation de la viscosité du PMDS moussé avec CO_2 a) 50 °C et b) 80 °C. Les courbes sont pour différentes concentrations en agent moussant, qui sont de haut en bas, 0%, 4.8%, 9.03%, 14.4% et 20.7%. (Gerhardt, 1997 et 1998)

La viscosité des solutions de polymère chargées avec l'agent de plastification ont été évaluées en ligne avec un rhéomètre capillaire (Gerhardt et autres, 1997 et 1998). Les courbes de viscosité pour différentes concentrations d'agent de plastification ont des formes très similaires, elles montrent un plateau newtonien suivi des régions rhéofluidifiantes conformément à la loi de puissance. La viscosité de la solution PDMS-agent de plastification devient une demie de la viscosité du PDMS pur. La viscosité diminue pour ce système du à l'effet de dilution et au volume libre ajouté aux chaînes polymériques par l'addition du gaz. La plastification de PS avec HFC134a et HFC152a a été étudiée pour des pressions plus grandes que 20 MPa, pour induire l'état supercritique des agents de moussage. Les viscosités sont mesurées avec un rhéomètre capillaire. La réduction de la viscosité du PS, à l'ajout de 10% HFC152a et 150 °C, est de 300% (Kwag, 1999). La viscosité de la solution polymère - agent moussant est évaluée par Lee et autres (1999) en partant du modèle Carreau modifié, en appliquant la correction Rabinowitsch et l'équation Arrhenius pour la dépendance de viscosité de la température. Les équations utilisées dans leur étude pour estimer la viscosité de la solution PS - CO_2 , η , sont :

- équation du modèle Carreau modifiée :

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left[1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau}\right)^a\right]^{\frac{1-n}{a}}} \quad \text{Éq. 2.16}$$

- équation pour viscosité à zéro taux de cisaillement :

$$\eta_0 = A \exp\left(\frac{\alpha}{T - T_r} + \beta P\right) \quad \text{Éq. 2.17}$$

Où $\dot{\gamma}$ est taux réel de cisaillement, τ , a , n sont des caractéristiques uniques pour le polymère, calculées en partant de la courbe de viscosité, A , α , β sont des constantes spécifiques pour le système polymère - agent moussant, P est la pression, T est la température et T_r est la température de référence.

En utilisant les équations ci-dessus et les déplacements horizontaux et verticaux des courbes présentées dans le graphique a) de la Figure 2.10, on peut obtenir une courbe maîtresse montrée dans la Figure 2.12.

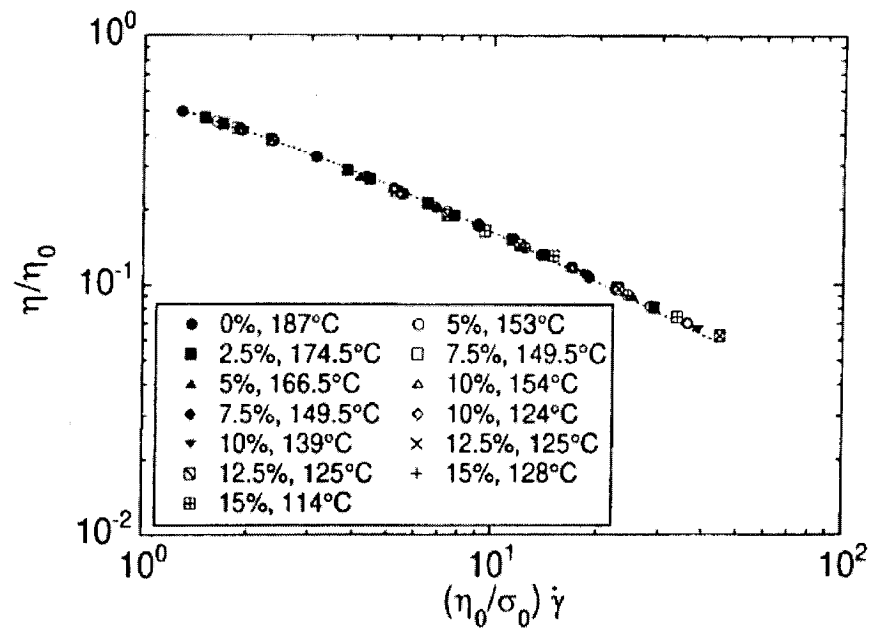


Figure 2.12 Les courbes des viscosités pour PS moussé avec HCFC 142b comprimées dans une courbe maîtresse et en utilisant les axes réduits. (Gendron et autres, 1998).

Pendant le processus de moussage, les cellules se forment et croissent à la sortie de la filière. Dans le polymère qui entoure les cellules ont lieu des écoulements extensionnels ou élongationnels. Les croissances de cellules mènent à un étirement de parois qui les séparent et ce phénomène est contrôlé par la rhéologie extensionnelle du polymère. Outre la diminution de la viscosité, la présence d'agent de moussage dans un

mélange de polymères peut aussi induire une modification de la forme et une diminution des dimensions de la phase dispersée. Cet effet est étudié par Lee M. et autres, (1998), pour le mélange PS / PE 20 / 80, moussé avec CO_2 . Ils ont trouvé que le CO_2 , pour des pressions élevées, produit des domaines de PS sous la forme des fibres allongés et fur à mesure que la concentration du CO_2 augmente, ces domaines deviennent de plus en plus petits. Ces effets sont dus vraisemblablement aux compressions entre les cellules de gaz. L'impact de l'agent de moussage sur la morphologie de mélanges de polymères s'explique par une meilleure compatibilité des viscosités respectives des composantes polymères, due à des niveaux de plastification différentes (amorphe versus semi-cristalline). Figure 2.13 montre ces modifications pour la phase dispersée dans la présence d'agent moussant.

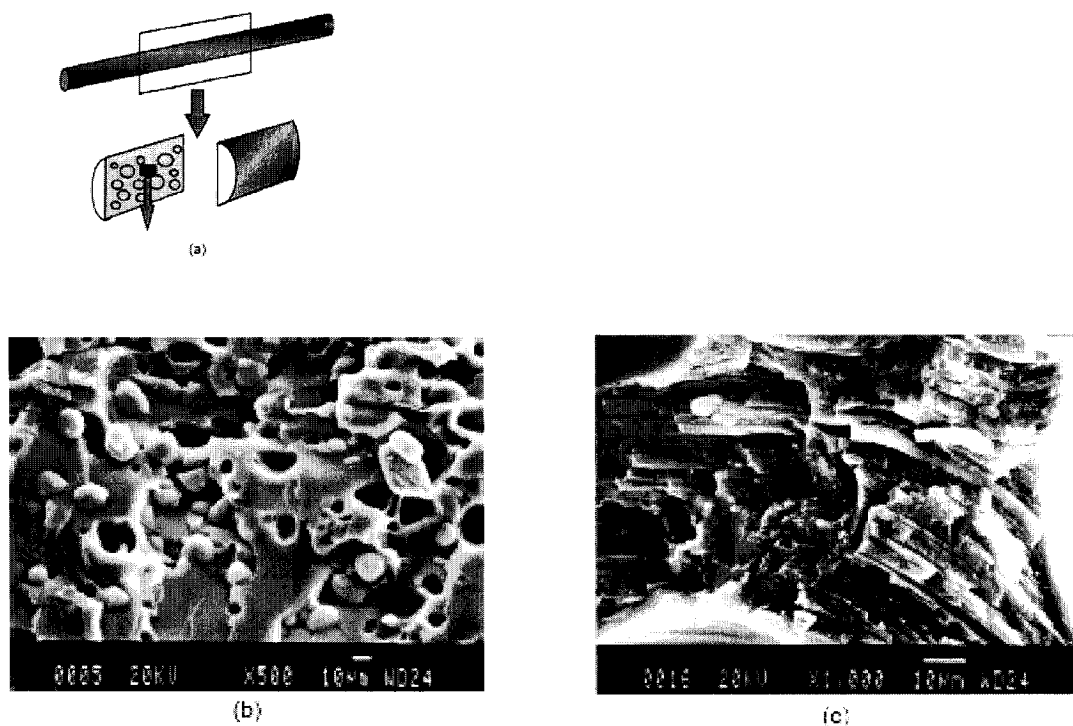


Figure 2.13 Micrographies MEB pour mélange PS/PE 20/80 moussé avec CO_2 : a) mode de réaliser la fracture des mousses, b) 0% CO_2 et 3% CO_2 (Lee M. et autres, 1998).

2.2.4.3 Nucléation et les agents de nucléation

Le changement de la pression, de la température ou les deux simultanément dans le mélange agent de moussage - polymère produit une instabilité thermodynamique dans le système. Le système ajuste les désordres pour atteindre à nouveau un état thermodynamique stable. Les molécules d'agent de moussage sont renfermées dans la matrice du polymère en formant des nucléus et parce que les distances libres moyennes entre ces nucléus sont très petites, les molécules d'agent de moussage vont diffuser très facilement pour les atteindre. C'est le processus de nucléation qui peut avoir lieu de façon homogène, hétérogène (sur des surfaces) ou par la cavitation (sur des surfaces poreuses). La nucléation homogène se produit dans le matériau à cause d'un réarrangement structural comme est la formation des nucléés d'agent de moussage. La nucléation hétérogène est une conséquence de la présence des particules d'agent de nucléation, qui constitueront des points où la croissance de cellules se produira.

La nucléation est le phénomène thermodynamique qui se produit dans le stage initial de formation du nucléus et le taux de nucléation est un paramètre cinétique qui indique la vitesse de la formation des nucléés.

Dans le cas de la **nucléation homogène**, le taux de nucléation, J , est décrit par l'équation suivante (Lee, S.-T., 2000):

$$J = BN \exp\left(-\frac{W_{\min}}{kT}\right) \quad \text{où} \quad W_{\min} = \frac{16\pi\sigma^3}{[3(P_g - P_l)^2]} \quad \text{Éq. 2.18}$$

Où B est un facteur pour la fréquence, N est nombre de molécules par unité de volume pour l'état métastable, $W_{\min}$ est le travail nécessaire soutenir l'existence d'une cellule, k est la constante Boltzmann, T est la température absolue, σ est la tension de surface

pour une cellule, P_g est la pression dans la phase gazeuse et P_l est la pression dans la phase liquide.

L'équation conventionnelle pour le taux de nucléation homogène écrite autrement et en tenant compte seulement du taux de diffusion des molécules de gaz, est :

$$J = N \left(\frac{2\sigma}{\pi m} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{16\pi\sigma^3}{3kT(P_b - P_l)^2} \right) \quad \text{Éq.2.19}$$

Où m est la masse pour une molécule de gaz, P_b est la pression dans la bulle, P_l est la pression autour de la bulle, pression qui peut être considérée égale avec la pression de la solution agent de moussage – polymère fondu.

Quand P_b est très peu différente ou égale avec P , le taux de nucléation devient négligeable. La dernière équation a été modifiée en ajoutant les termes pour le transfert de chaleur de vaporisation, pour la viscosité qui contrôle la diffusion, et l'effet hydrodynamique (Lee, S.-T., 2000) :

$$J = N / (1 + \delta_D + \delta_\eta) \left(2\sigma / \pi / m (1 - Y R_{bcr} / \sigma) \right)^{1/2} \exp \left(- 16\pi\sigma^3 / (3kT(P_b - P_l)^2 - Y) \right) \quad \text{Éq. 2.20}$$

$$\text{Où } Y = \rho_g \mu_{g-1} / M_g$$

Où μ_g, ρ_g, M_g sont le potentiel chimique, la densité et le poids moléculaire pour l'agent moussant

On peut observer que la pression dans l'intérieur de la bulle a une grande influence dans la valeur du taux de nucléation. Une grande pression de saturation mène à la diminution de la tension de surface entre l'agent de moussage et le polymère fondu et

détermine un grand taux de nucléation et, en final, une grande densité de cellules. L'augmentation de la température a le même effet.

La **nucléation hétérogène** a lieu à l'interface entre un liquide (le polymère fondu) et une surface (la surface de l'agent de nucléation). Dans ce cas, le taux de nucléation est donné par l'équation :

$$J = N^{2/3} (1 + \cos \theta) / 2 (2\sigma / (\pi n F))^{1/2} \exp(-16\pi\sigma^3 / (3kT(P_b - P_l)^2)) \quad \text{Éq. 2.21}$$

Où $F = (2 + 3\cos\theta - (\cos\theta)^2) / 4$ est un facteur géométrique dans lequel θ est l'angle formé par la bulle de gaz sur la surface lisse de la particule de l'agent de nucléation.

Les deux mécanismes de nucléation, homogène et hétérogène, peuvent entrer en compétition. Les équations correspondantes pour chaque type de nucléation ont été rapportées par Colton et Suh, (1987).

- taux de nucléation homogène :

$$N_0^* = (C_0 - N_1 n_b) f_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT}\right) \quad \text{Éq. 2.22}$$

Où C_0 est la concentration des molécules de gaz, t est le temps depuis la première nucléation hétérogène, n_b est le nombre de molécules de gaz dans le nucléus, f_0 est la fréquence avec laquelle les molécules de gaz entrent dans le nucléus, k est la constante de Boltzmann et T est la température en degré Kelvin. On définit l'énergie libre de Gibbs pour la nucléation homogène de la façon suivante :

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi\gamma_{bp}^3}{3\Delta P^3} \quad \text{Éq. 2.23}$$

Où γ_{bp} est l'énergie à l'interface bulle - polymère et ΔP est la pression nécessaire pour que le gaz diffuse dans le polymère

- taux de nucléation hétérogène :

$$N_1 = C_1 f_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{het}^*}{kT}\right) \quad \text{Eq. 2.24}$$

Où C_1 est la concentration de nucléés pour la nucléation hétérogène, f_1 est la fréquence avec laquelle les molécules de gaz entrent dans le nucléus. L'énergie libre de Gibbs pour la nucléation hétérogène est donnée par

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16\pi\gamma_{bp}^3}{3\Delta P^2} f(\theta) \quad \text{Éq. 2.25}$$

Avec $f(\theta) = \left(\frac{1}{4}\right)(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2$ et où θ est l'angle à l'interface polymère - additif - agent de moussage.

Dans ces expériences, le moussage du PS est considéré et le stéarate de zinc est l'agent de nucléation avec une limite de solubilité dans le PS de 0.3%. En dessous de cette concentration, le nombre de nucléus augmente avec la concentration de stéarate de zinc et de la pression de saturation d'agent de moussage, et la nucléation est de nature homogène. En dessus de la limite de solubilité du stéarate de zinc la nucléation est hétérogène et elle va réduire le taux de la nucléation homogène. Au-delà d'une valeur limite de la concentration d'agent de nucléation, la nucléation homogène cesse et la

nucléation hétérogène reste le seul mécanisme de nucléation. Tous ces phénomènes sont présentés dans la Figure 2.14.

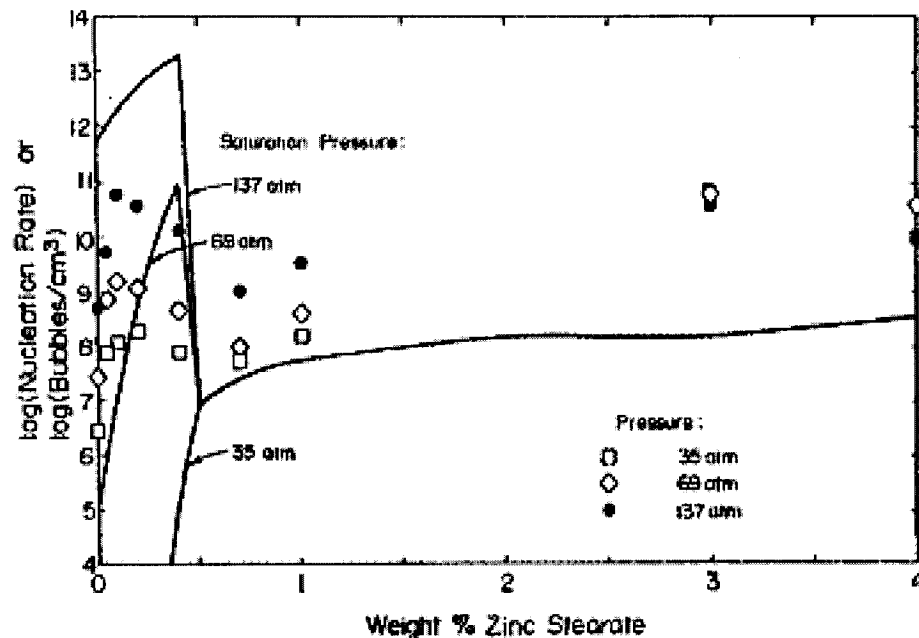


Figure 2.14 Nombre des nucléus formés dans le processus de nucléation en fonction de la concentration d'agent de nucléation, pour le système PS - stéarate de zinc (les lignes représentent la théorie et les points sont les résultats expérimentaux).

La **nucléation par cavitation** est un phénomène très étudié pour comprendre le mécanisme de nucléation dans les polymères fondus sans la présence des agents de nucléation. Dans ce cas, les cavitations peuvent se former dans le fluide par plusieurs mécanismes :

- discontinuités dans le polymère fondu induites par une variation de la pression
- accélération d'écoulement
- existence des domaines sous microniques solides de polymère
- existence des micro-vides dans le polymère fondu à cause des fluctuations thermiques (par exemple, des « trous » dans les fluides créés dans l'étape de refroidissement)
- l'existence des domaines d'agent de moussage non dissous dans le polymère fondu

- l'existence de résidus de monomères qui sont restés dans le processus de fabrication du polymère
- l'existence de particules de poussières

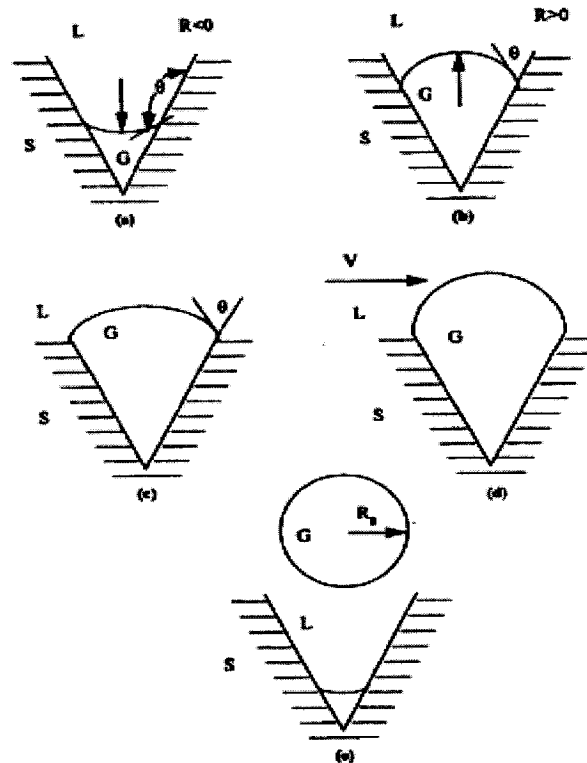


Figure 2.15 Le modèle de nucléation par cavitation. (Lee S.-T, 2000)

Un modèle proposé pour la nucléation par cavitation est présenté successivement en parcourant cinq étapes présentées dans la Figure 2.15. (Lee S.-T., 2000). Premièrement, (a) le gaz entre dans la cavité quand une diminution de la pression se produit dans le système. Le gaz remplit la cavité, (b) et (c), et le ménisque sort à l'extérieure, dans une zone où existent des conditions dynamiques. Dans l'étape (d), les forces de cisaillement actionnent sur le ménisque et diminuent la tension interfaciale en expulsant le gaz de la cavité. Dans (e), la bulle se forme quand l'agent de moussage dépasse l'état critique. Ce modèle présente l'avantage de corréler les effets de cisaillement et le processus de moussage.

En revenant à la nucléation hétérogène, pour qu'elle se produise il faut que dans le système polymère fondu - agent de moussage se trouvent des particules d'agent de nucléation. Ces agents peuvent être de nature organique ou inorganique. Quelques exemples d'agents de nucléations sont :

- les résidus d'agents chimiques de moussage qui produisent après leur décomposition du N_2 , CO_2
- talc, carbonate de calcium, oxyde de titane
- bicarbonate de sodium et acide citrique
- particules très fines de verre ou de cendre
- charbon noir, oxyde de fer, cadmium
- huile de silicone, huile minéral
- oligomères etc.

De même, des nucléants accidentels abondent dans les polymères. De cette catégorie font partie :

- catalyseurs résiduels du processus de polymérisation
- agent chimique de moussage qui n'a pas réagi et de la poussière
- gel polymérique ou polymère qui n'a pas fondu
- petits domaines cristallins de polymère
- polymère avec un poids moléculaire très petit et polymère dégradé pendant l'extrusion
- huile de lubrification qui provient d'équipement d'extrusion etc.

Les plus importants paramètres qui influencent la nucléation, et implicitement la densité des cellules dans la mousse, sont le taux de dépressurisation, la concentration d'agent de moussage et la concentration d'agent de nucléation. Une augmentation du taux de nucléation est observée quand la chute de pression dans la filière est grande (Park, 1995), et quand la concentration d'agent de moussage dissout augmente dans le polymère (Park, 1997). Une étude pour le moussage du PP avec CO_2 et isopentane,

(Park, 1998), démontre que le talc utilisé comme agent de nucléation, a une plus grande influence dans le cas d'isopentane qui est moins soluble dans le PP que le CO_2 . Dans le cas de moussage avec le CO_2 , la densité des cellules est sensible à la concentration du CO_2 quand le contenu en talc est petit. Si la concentration du talc augmente, le système perd sa sensibilité à la concentration d'agent de moussage. La présence du talc a le même rôle d'augmenter le taux de nucléation, caractéristique accomplie en absence du talc par une haute pression d'extrusion suivie d'une chute rapide de pression dans la filière. L'influence de la concentration d'agent de nucléation est étudiée aussi par Han X. et autres (2002). Avec l'augmentation du contenu en nucléant, le nombre de cellules augmente et la densité de la mousse diminue.

Un autre paramètre qui influence la nucléation et alors, le nombre de sites de nucléation formés dans moussage par extrusion est le taux de cisaillement. Guo et Peng (2003) ont observé qu'en augmentant la vitesse de rotation des vis, la densité des cellules augmente. Ils développent une nouvelle théorie de la nucléation des cellules et stipulent que la force de cisaillement est une autre force motrice dans le processus de nucléation, qui s'additionne aux conditions de suprasaturation en agent de moussage.

2.2.4.4 Croissance des cellules

Les cellules créées dans le processus de nucléation vont continuer de rapidement croître à la sortie de la filière. Il existe plusieurs modèles qui énoncent la croissance des cellules dans les polymères pendant le processus de moussage. Le plus récent, le modèle Ramesh-Lee-Malwitz, (Ramesh et autres, 1999), est un modèle modifié qui à comme point de départ les premières théories et qui tient compte des paramètres supplémentaires suivants :

- la croissance des cellules influencée par le coefficient de diffusion d'agent de moussage, liée à son tour à sa concentration

- le refroidissement final du polymère moussé
- l'influence donnée par l'agent de moussage dans la viscosité du polymère
- le phénomène de fuite d'agent de moussage par la surface de la mousse

Le schéma de ce modèle est présenté dans la Figure 2.16.

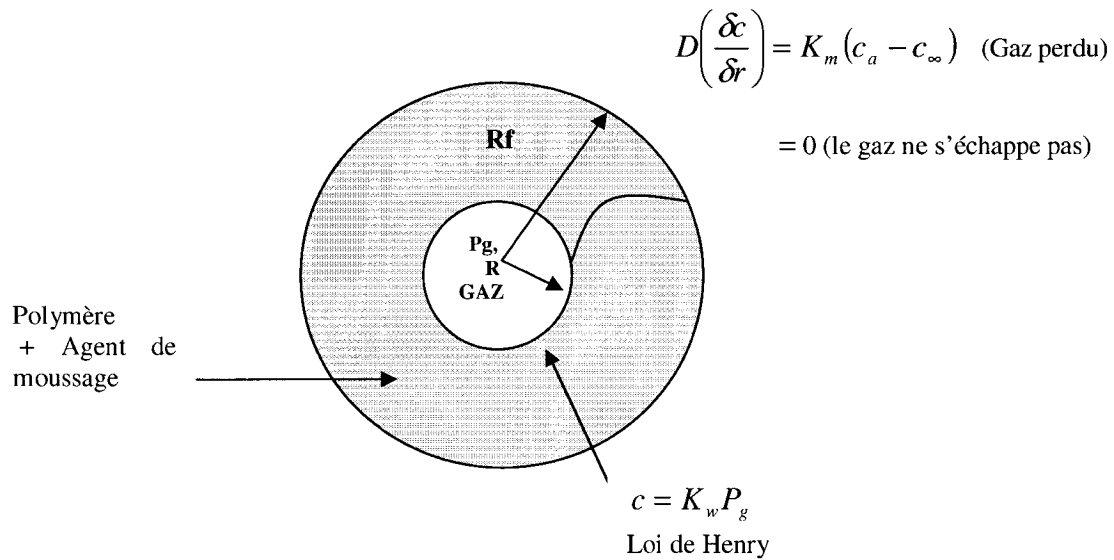


Figure 2.16 Représentation des conditions limites pour le modèle Ramesh-Lee-Malwitz (Ramesh et autres, 1999).

Les équations qui ont servi dans ce modèle sont :

- l'équation intégrée de mouvement pour obtenir la pression dans l'intérieur de la bulle :

$$P_g - P_\infty - \frac{2\sigma}{R} + \int_R^{R_f} (\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta}) \frac{dr}{r} = 0 \quad \text{Éq. 2.26}$$

Où P_g est la pression d'agent de moussage dans la bulle au moment t , P_∞ est la pression en extérieur de la bulle, σ est la tension de surface pour le polymère, R est le rayon de la sphère jusqu'à la interface agent de moussage - polymère, R_f est le rayon extérieur de la bulle, $\tau_{rr}, \tau_{\theta\theta}$ sont le stress en direction radiale et en direction circonférentielle et r est la coordonnée radiale.

- les équations rhéologiques de ce modèle sont :

$$\tau + \frac{\eta_0^*}{G} \dot{\tau}_{(1)} = \eta_0^* \dot{\gamma} \quad \text{où} \quad \eta_0^* = \exp \left[\frac{E_v}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] * f(c) \quad \text{Éq. 2.27}$$

Où $\tau, \tau_{(1)}$ est tenseur stress, simple et dérivé par rapport au temps, G est le module d'élasticité, γ est le tenseur de contrainte, η_0^* est la viscosité au cisaillement nul, E_v est l'énergie d'activation, T est la température de moussage, T_0 est la température initiale à la sortie de la filière et $f(c)$ est le facteur de réduction de la viscosité.

- l'équation pour la croissance radiale :

$$\frac{d}{dt} (\rho_g R^3) = 3\rho D R^2 \left[\frac{\partial c}{\partial r} \right]_{r=R} \quad \text{Éq. 2.28}$$

Où ρ_g est la densité d'agent de moussage, ρ est la densité du polymère, D est le coefficient de diffusion et c est la concentration d'agent de moussage.

- l'équation pour la concentration d'agent de moussage :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V_r \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad \text{Éq. 2.29}$$

Où $V_r = \frac{R^2 \dot{R}}{r^2}$ est la vitesse en direction radiale.

Les conditions aux limites sont :

$$c(r,0) = c_0 = K_w P_{g_0}, \quad c(R,T) = K_w P_g \quad \text{et} \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad \text{Éq. 2.30}$$

Où K_w est la constante de la loi de Henry et P_{g_0}, P_g est la pression d'agent moussant dans la cellule pour le moment $t = 0$ et t .

La dernière condition représente la situation quand l'agent de moussage ne s'échappe pas. Dans la pratique cette condition ne se réalise pas et en conséquence, les dimensions de cellules de la surface de la mousse sont plus petites que celles qui se trouvent à l'intérieur de la mousse. Ce phénomène a une grande importance dans le cas d'extrusion d'une mousse avec un diamètre très petit (ou le cas d'une feuille moussée) et quand la perte d'agent de moussage s'exprime avec l'équation suivante :

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) = k_m (c_s - c_\infty) \quad \text{Éq. 2.31}$$

$$\text{Où} \quad k_m = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad \text{Éq. 2.32}$$

Où k_m est le coefficient de transfert de masse, c_s est la concentration d'agent de moussage à la surface de la mousse, c_∞ est la concentration d'agent de moussage dans le milieu environnant, t est le temps de croissance des cellules et D , le coefficient de

diffusion, est calculé en utilisant des paramètres (A , B , C) obtenus et mesurés expérimentalement :

$$D(c.T) = [(1 + Ac)10^{-7}] \times e^{\left[\frac{B-C}{T}\right]} \quad \text{Éq. 2.33}$$

Les prédictions données par ce modèle sont vérifiées expérimentalement (Ramesh et autres, 1999).

La perte d'agent de moussage peut être contrôlée à la surface de la mousse en modifiant le processus initial (Kumar et Weller, 1994). De cette façon une mousse peut être conçue en ayant à la surface une épaisseur voulue de polymère non moussé. Ceci peut s'accomplir par une augmentation retardée de la température pour la solution de polymère saturé en agent de moussage, retard qui détermine l'agent de moussage de diffuser et quitter la surface. L'épaisseur de polymère sans agent de moussage est contrôlée en fonction du temps alloué pour ce retard. En passant après par la zone de chute de pression, cette épaisseur ne mousse pas à cause de sa concentration très petite en agent de moussage qui ne permet pas à la nucléation de se produire. La peau qui n'est pas moussée va permettre d'augmenter la résistance et la dureté de la mousse. L'épaisseur totale pour l'échantillon, ℓ , provient de l'équation de Crank en supposant une diffusion constante :

$$C = C_0 \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{2n+1} \right] \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{\ell^2}\right) \times \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{\ell}\right) \quad \text{Éq. 2.34}$$

Où C est la concentration d'agent de moussage au temps t et distance x , C_0 est la concentration initiale d'agent de moussage dans l'échantillon, D est la diffusion d'agent de moussage dans le polymère, t est le temps de désorption et x est la distance à un moment donné par rapport au centre d'échantillon. L'épaisseur non moussée va être

prédite par l'équation suivante ou $\xi = x$ quand C diminue en dessous d'une valeur critique :

$$\delta = \frac{\ell}{2} - \xi \quad \text{Éq. 2.35}$$

Où ℓ est l'épaisseur totale pour l'échantillon obtenue de l'équation de Crank et ξ est la distance entre le cœur de la mousse et la peau non moussée (Kumar et Weller, 1994).

La croissance des cellules a été étudiée par C.H. Lee et K.-J. Lee (2000) en fonction des paramètres d'extrusion et en fonction des caractéristiques de polymère soumis au processus de moussage. Leurs résultats expérimentaux sont pour le moussage de PP, LDPE et HDPE avec bicarbonate de sodium / acide citrique et ils montrent que :

- si la température de refroidissement de la mousse finale augmente, le degré de moussage diminuera
- si la vitesse de rotation des vis augmente, l'expansion radiale diminuera et aussi les dimensions des cellules
- si la température du polymère fondu – agent de moussage augmente, les dimensions des cellules et le degré de moussage augmenteront
- si le poids moléculaire de polymère est grand, la viscosité est grande et une conséquence est que les cellules auront des petites dimensions.

2.2.4.5 Coalescence et rupture des cellules

La coalescence et la rupture de cellules sont des phénomènes qui doivent être évités dans le processus de moussage. La coalescence se produit quand la matrice polymérique est très fluide ou a une température trop grande à la sortie de la filière. Elle ne résiste pas à la pression de l'agent de moussage qui se trouve à l'intérieur des

cellules et leurs parois deviennent très fines. La rupture de parois des cellules a lieu et plusieurs cellules fusionnent dans une seule. Une conséquence est la diminution de la densité cellulaire finale de la mousse avec des répercussions sur sa qualité.

Le contrôle de la stabilité et des dimensions des cellules à la sortie de la filière est très peu étudié dans la littérature. Une première hypothèse est que les dimensions des cellules de la mousse peuvent être contrôlées en diminuant substantiellement la pression dans la première région de la filière (Baldwin, 1996). Le résultat a été l'obtention d'une mousse avec une expansion volumique petite et la présence dans ce volume de cellules coalescées.

Une deuxième hypothèse a été de contrôler les cellules par une diminution de la température dans la filière en ayant comme conséquence l'augmentation de la viscosité du polymère (Behraves et autres, 1996). De nouveau, la coalescence des cellules a été observée dans le volume de la mousse.

En tenant compte de ces deux hypothèses, Park et autres, (1998), ont élaboré une stratégie pour prévenir la coalescence et les ruptures des cellules à la sortie de la filière dans le processus de moussage du HIPS avec CO_2 . Dans leur étude ils utilisent une filière dans laquelle une diminution abrupte de la pression est conjuguée avec un système de refroidissement spécialement conçu seulement pour la filière. La chute de la pression est la même pour toutes les expériences et ce fait imprime le même taux de nucléation.

Malgré cela les expansions des mousses ont été différentes, entre 1.5 et 23. Ces dissimilitudes proviennent d'un contrôle différent de la température du mélange dans l'extrudeuse et de la température de la filière. La Figure 2.17 présente le phénomène de la perte d'agent de moussage et de coalescence (a), et le contrôle d'expansion de la mousse en évitant la rupture et la coalescence.

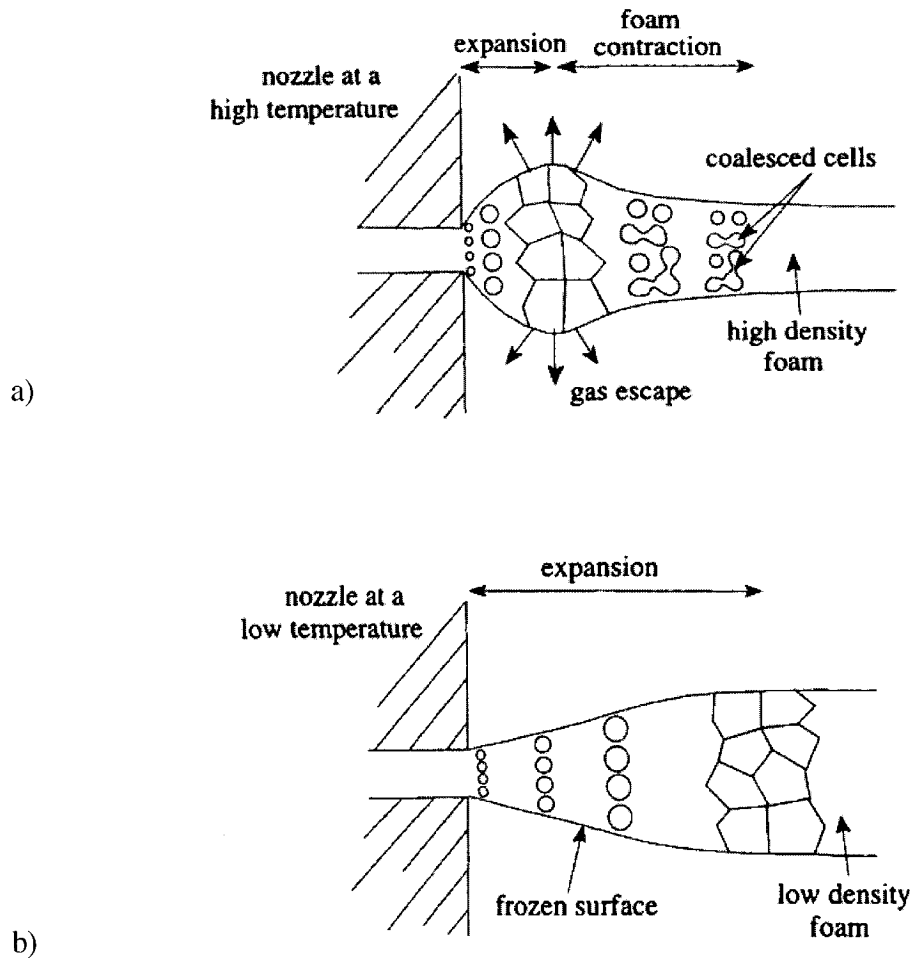


Figure 2.17 Schémas pour la modélisation de la mousse extrudée; (a) phénomène de rupture et coalescence des cellules pour une grande température dans la filière et (b) contrôle de l'expansion de la mousse par une température petite de la filière. (Park et autres, 1998)

2.3 L'amidon

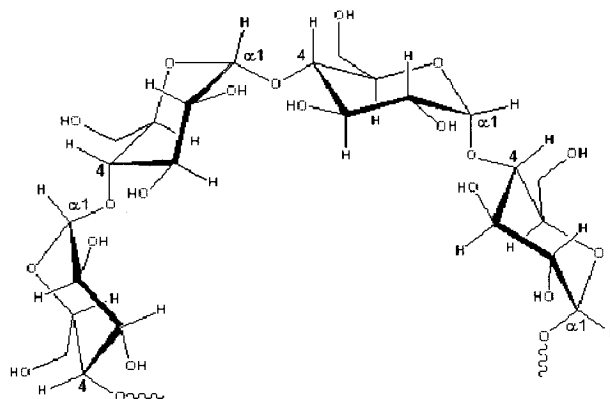
L'amidon est le principal hydrate de carbone avec le rôle de ressource matérielle qui se trouve dans les plantes. Il fait partie des chloroplastes dans les feuilles ou des amyloplastides dans les racines. L'amidon peut être extrait de différentes céréales comme le maïs, le riz, le blé ou le tapioca, la pomme de terre, etc. L'amidon, dans des conditions ambiantes, est granulaire avec les dimensions des granules fonction de sa provenance et il est complètement insoluble dans l'eau. Certains types d'amidon sont utilisés seulement dans l'industrie alimentaire et ils sont transformés par hydrolyse en glucose, fructose ou maltose. D'autres types peuvent être utilisés dans les industries non alimentaires et textiles ou pour la production de plastique biodégradable.

2.3.1 Structure et propriétés

L'amidon comporte deux types de macromolécules, l'amylose et l'amylopectine. La plupart des amidons contiennent approximativement 30% d'amylose et 70% d'amylopectine. L'amylose est une molécule linéaire, avec un poids moléculaire dans la plage $5 \times 10^5 - 1 \times 10^6$ g/mol, et est constituée d'unités de glucose anhydre liées entre elles par des liaisons $\alpha(1,4)$. L'amylopectine a un poids moléculaire plus grand, de l'ordre de quelques millions et ses unités d'anhydroglucose sont liées en proportion de 98-96% par des liaisons $\alpha(1,4)$ alors que les autres sont des ramifications $\alpha(1,6)$. Les deux macromolécules sont essentiellement incompatibles. Les structures partielles pour l'amylose et l'amylopectine sont présentées dans la Figure 2.18. Les granules d'amidon ont des dimensions entre 0.5 μm et 175 μm . L'amidon montre une structure spéciale avec un grand degré d'orientation radiale (Avérous, 2004). Cette suprastructure est obtenue par des liaisons d'hydrogène intermoléculaires réalisées entre les groupes hydroxyles présents dans l'amylose et l'amylopectine, avec la participation des molécules d'eau. Après l'extraction industrielle, l'amidon peut englober des traces de

lipides, de gluten ou de phosphate qui peuvent interférer avec les propriétés de l'amidon en formant des complexes.

A) amylose : structure partielle



B) amylopectine : structure partielle

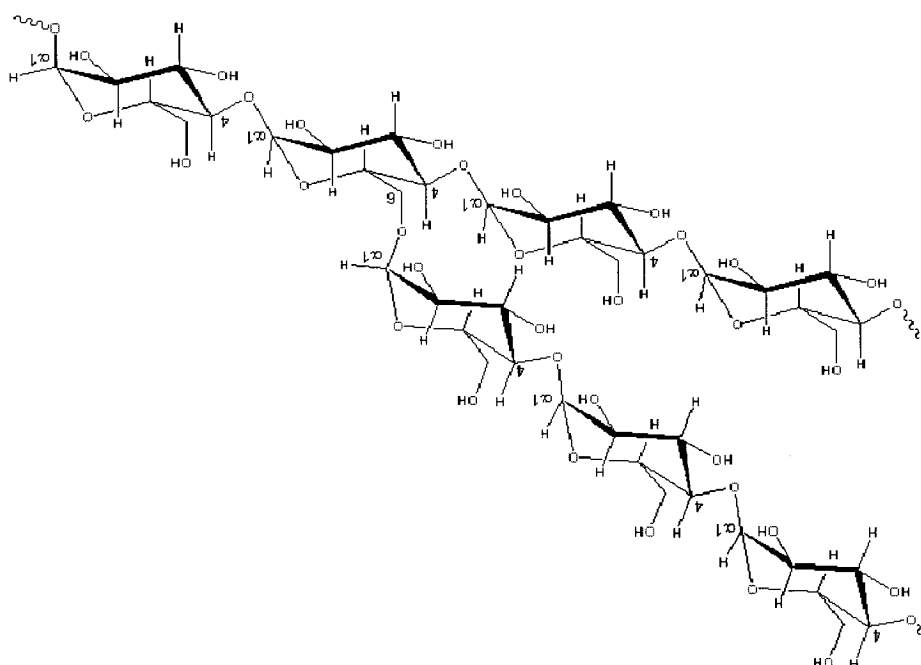


Figure 2.18 Structures chimiques : A) amylose et B) amylopectine

Les parties cristallines et amorphes d'amidon sont partagées entre l'amylose et l'amylopectine comme suit : l'amylose et les régions ramifiées d'amylopectine forment

la partie amorphe dans les granules et l'amylopectine est principalement cristalline. Dans le même temps peut avoir lieu une co-cristallisation entre l'amylose et les traces de lipides. Ce type de structure pour les granules d'amidon est à la base de plusieurs études, comme par exemple les travaux de Donald et autres (2001) ou Tester et autres (2001). Avérous, (2004), présente un schéma pour la répartition des régions cristallines qui occupent 20-45% et qui sont ordonnées dans des domaines lamellaires. Ce schéma est présenté dans la Figure 2.19.

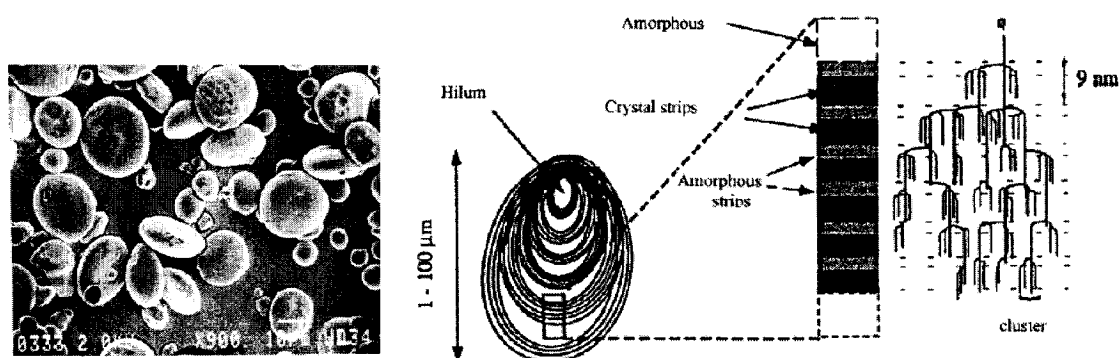


Figure 2.19 Image MEB pour les granules d'amidon de blé et schéma leur structure radiale qui montre les domaines cristallins et amorphes. (Avérous, 2004)

2.3.2 Amidon granulaire en mélange avec les polymères

L'amidon est biodégradable parce qu'il peut entrer rapidement dans le métabolisme de plusieurs organismes. Les premiers essais visant à introduire l'amidon comme charge dans le polyéthylène pour assurer sa biodégradabilité partielle datent de 1977 (Griffin, 1977). Malheureusement, les composites obtenus pour des pourcentages plus grands que 15% d'amidon sont cassants et la ductilité intrinsèque du polyéthylène est perdue. Seidenstüker et Fritz (1998) ont mélangé le poly (ester - uréthane) thermoplastique, (TPU), qui est susceptible d'être biodégradable par hydrolyse, avec les granules d'amidon pour augmenter le taux de biodégradation du premier. Il est possible de

mélanger plus de 70% d'amidon dans le TPU. Le matériau s'en trouve rigidifié mais l'élongation à la rupture du mélange diminue en fonction de la concentration en amidon. La Figure 2.20 montre cette modification des propriétés mécaniques en élongation en fonction du contenu en amidon granulaire.

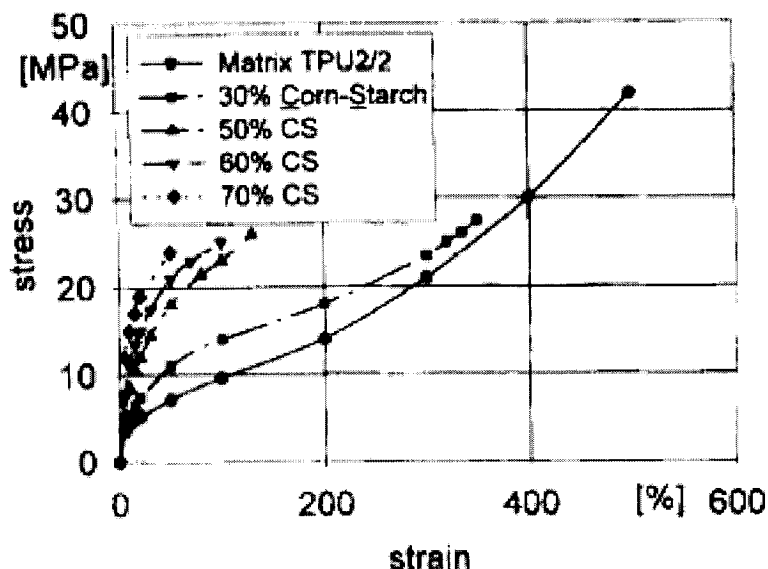


Figure 2.20 Modification des propriétés en élongation des TPU à l'addition de 30%, 50%, 60% et 70% d'amidon dans la matrice. (Seidenstücker et Fritz, 1998)

Le LLDPE en mélange avec l'amidon demande une modification de surface du LLDPE ou de l'amidon parce que les deux polymères n'adhèrent pas bien à l'état solide. L'étude du mélange de MA-g-LLDPE, (le LLDPE greffée avec anhydride maléique) avec amidon non-modifié en proportion de 10-60%, a fait l'objet des travaux de Chandra et autres (1997). Les deux phases dans le mélange sont rendues plus compatibles et les propriétés mécaniques de mélange MA-g-LLDPE - amidon sont améliorées par rapport aux propriétés du mélange non-modifié. La présence d'amidon en concentrations plus grandes que 50% augmente la sensibilité à l'humidité ambiante et affecte négativement les propriétés du mélange. Une autre étude concerne le mélange PBSA et amidon granulaire, le dernier variant de 0 à 30% (Ratto et autres, 1999). Les films obtenus par soufflage de gaines montrent que l'addition d'amidon granulaire

altère les propriétés mécaniques, mais qu'ils demeurent utilisables pour quelques applications qui ne sont pas très exigeantes. La Figure 2.21 montre une micrographie de ce film qui contient 10% d'amidon granulaire.

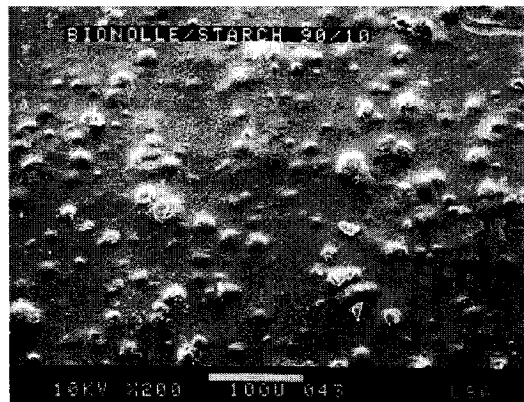


Figure 2.21 Image MEB de la morphologie de film PBSA /amidon composite, 90/10, qui montre la présence des granules d'amidon dans la matrice (Ratto et autres, 1999)

La présence des granules d'amidon dans un polymère non biodégradable ne va pas apporter la biodégradabilité totale à ce mélange mais est un moyen permettant de diminuer le coût (Jasso et autres, 1998). Le HIPS avec un ajout de plus de 32% amidon a été soumis à un test de biodégradabilité et après 12 semaines le mélange a démontré des changements structuraux. Dans les travaux de De Graaf et autres (2001), un procédé d'extrusion bivis est utilisé pour mélanger le PS et l'amidon. Ils ont utilisé le greffage du PS sur l'amidon pour obtenir le copolymère PS-g-amidon. Les deux types de mélanges faits, PS-g-amidon / amidon et PS / PS-g-amidon / amidon sont compatibilisés et montrent des propriétés très proches des propriétés du PS pur. En dépit de ces bonnes propriétés, la méthode reste complexe et difficile à accomplir.

La même méthode de compatibilisation de mélange amidon - polymère, en modifiant un de ses composantes, cette fois le PCL, est utilisée par C.H. Kim et autres (2001) et M. Avella et autres (2000). Les deux travaux montrent une amélioration des propriétés

mécaniques par la compatibilisation du mélange par rapport au PCL / amidon non compatibilisé. En ce qui concerne le PLA, qui est aussi un polymère biodégradable mais plus coûteux, l'introduction d'amidon granulaire a été essayée pour diminuer le coût. Le PLA est déjà un polymère cassant, et l'introduction d'amidon granulaire comme tel a augmenté ce défaut (Martin et Avérous, 2001).

Une importante conclusion est que la présence d'amidon granulaire dans un polymère, synthétique ou naturel, mène à une augmentation de sa rigidité mais à une forte réduction de sa ductilité et de son élongation à la rupture par rapport au polymère tout seul. L'obtention d'un copolymère pour compatibiliser le mélange, bien que possible, est complexe et coûteuse. La faible valeur ajoutée obtenue par l'incorporation d'amidon granulaire limite sévèrement l'utilisation commerciale de l'amidon granulaire dans les composites polymères.

2.3.3 Gélatinisation et plastification d'amidon

Afin de pallier à la fragilité de l'amidon granulaire, la ductilité de l'amidon peut être améliorée en le déstructurant en présence de plastifiants et en utilisant des conditions spécifiques de conversion pour former l'amidon thermoplastique. Ce dernier présente la capacité de s'écouler lorsque chauffé et donc d'être mis en forme par les mêmes techniques que les polymères synthétiques.

Lors de leur déstructuration, les granules d'amidon absorbent l'eau et sont détruits sous l'influence du cisaillement et de la température élevée, conditions qu'on retrouve dans l'extrudeuse. Leur destruction consiste dans la transformation des domaines cristallins en domaines plutôt amorphes, en détruisant les liaisons d'hydrogène existantes entre les macromolécules d'amylose et d'amylopectine. La gélatinisation d'amidon est définie par cette destruction d'organisation granulaire dans la présence d'eau. L'eau diminue la température de fusion et la température de transition vitreuse de l'amidon. Quand l'eau

est en concentration d'environ 20%, la température de fusion diminue de 255°C à 220°C, très proches de la température initiale de dégradation (Averous 2004, Rouilly et autres 2002, Lourdin et autres, 1999). La structure cristalline sera détruite comme nous le verrons sous l'action de la chaleur, du cisaillement et d'un plastifiant. Afin d'être efficace, le plastifiant doit avoir une masse moléculaire faible mais sa température d'ébullition doit idéalement être supérieure à la température de mise en forme. Les polyols (glycérol, sorbitol, etc.) et les composés azotés (urée, dérivé d'ammonium, les amines), peuvent être utilisés comme plastifiants.

L'amidon qui a subi toutes ces transformations porte le nom d'amidon thermoplastique (TPS). La plastification de l'amidon est un phénomène très étudié. L'amidon thermoplastique ainsi obtenu a des propriétés à l'état fondu très proches des propriétés du polyéthylène et du polypropylène (Lourdin et autres, 1999) et il peut être utilisé comme matrice ou co-constituant dans un mélange de polymères. Les désavantages du TPS consistent dans une sensibilité élevée à l'humidité ambiante et dans la fragilité qui dépend du contenu en plastifiants.

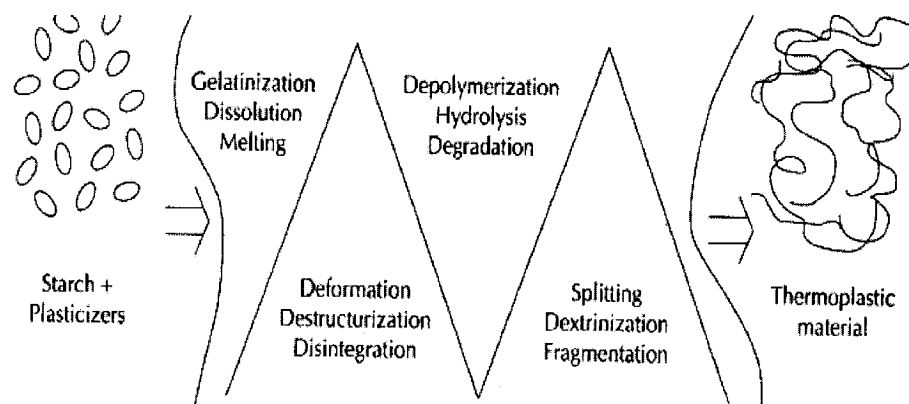


Figure 2.22 Présentation schématique de gélatinisation et plastification d'amidon dans l'extrudeuse (Poutanen et Forssell, 1996)

Les caractéristiques du TPS sont fonctions du rapport amylose / amylopectine initial de l'amidon, des conditions d'extrusion (humidité, température, pression, cisaillement), de

la nature des agents de plastification utilisés et de leur concentration. L'agent de plastification diminue la température de transition vitreuse, la température de mise en forme et augmente la tenue mécanique à la déformation.

La propriété de l'eau à gélatiniser l'amidon a été étudiée par Donovan (1979). Il suggère le passage de l'amidon par deux phases de transition ordre - désordre, en présence d'eau et de chaleur. Une première phase est caractérisée par un désordre seulement au niveau des cristallites et elle est identifiée par une transition endothermique à 66°C. En augmentant la quantité d'eau et la température, chaque chaîne macromoléculaire entre dans une phase de désordre et sera expulsée des régions ordonnées à cause du gonflage de granules dans la présence d'eau. Ce processus présente la même transition endothermique à 66°C et est nommé gélatinisation.

Jenkins et autres (1998), montrent en utilisant plusieurs techniques que, pendant le processus endothermique de gélatinisation, les cristallites se déstabilisent et le taux de cristallisation décroît vers zéro. La capacité d'absorption d'eau est augmentée quand le processus de gélatinisation commence, et des quantités de plus en plus grandes d'eau sont nécessaires pour accomplir la gélatinisation (Watanabe et autres, 2001). Ce phénomène s'explique par la capacité des macromolécules linéaires d'amylose libérées par la gélatinisation à se lier aux molécules d'eau. Quand l'amidon ne se trouve pas dans un excès d'eau, la morphologie d'amidon gélatinisé peut être non uniforme et elle présente des régions riches en eau qui alternent avec des régions pauvres en eau.

Van der Burgt et autres, (1996), étudient l'influence de l'eau et du glycérol sur les propriétés du TPS. Ils prouvent que l'eau a un rôle essentiel dans la gélatinisation, parce que sous l'influence du cisaillement, l'eau aide à la destruction des granules d'amidon en les gonflant. Le glycérol sert de protéger les macromolécules contre la dégradation et diminue la viscosité en imprimant une grande mobilité aux molécules d'amylose.

L'amidon peut être plastifié seulement en présence de l'eau, sans autre plastifiant (Binduz et autres, 2002b, Willett et Doane, 2002). La diminution de T_g est déterminée par l'augmentation de la quantité d'eau, sans être influencée par la provenance botanique de l'amidon ou par la valeur d'énergie mécanique exercée pendant la transformation dans l'extrudeuse.

La plastification d'amidon en présence seulement du glycérol cette fois, et en l'absence de l'eau, est rapporté par Yu et autres (1998). Les molécules de glycérol pénètrent les granules d'amidon sous l'influence de la température, pression et cisaillement dans l'extrudeuse monovis et vont détruire les liaisons d'hydrogène qui existent entre les macromolécules. Les forces d'attraction diminuent et les chaînes macromoléculaires se déplacent plus facilement. Les propriétés mécaniques du matériau final sont augmentées si le contenu en glycérol augmente jusqu'à 43%. En dépassant cette concentration, l'élongation à la rupture diminue à cause de l'excès du glycérol. Selon Yu et autres, l'influence du glycérol sur la température de transition vitreuse est donnée par l'équation $T_g = 105.18 - 95.06 B$, où B représente la concentration du glycérol dans le mélange.

La réduction de T_g du matériau en fonction de la concentration en glycérol, est étudiée par Kirby et autres (1993), Lourdin et autres (1997), Yu et autres (1999), Arvanitoyannis et Biliaderis (1999), Liu et autres (2001), De Graaf et autres (2003). La Figure 2.23 présente la diminution de T_g pour les matériaux à base d'amidon en présence de différents plastifiants et d'eau, selon Lourdin et autres, 1997.

En plus d'être un très bon plastifiant pour l'amidon, le glycérol permet de créer des morphologies différentes, parce qu'il agit comme un émulsifiant (Yilmaz et autres, 1999). Il sert à la diminution d'énergie interfaciale entre l'amidon (solution aqueuse) et

l'huile, et l'augmentation de la concentration en glycérol dans ce mélange mène à la diminution de la taille des particules d'huile (phase dispersée).

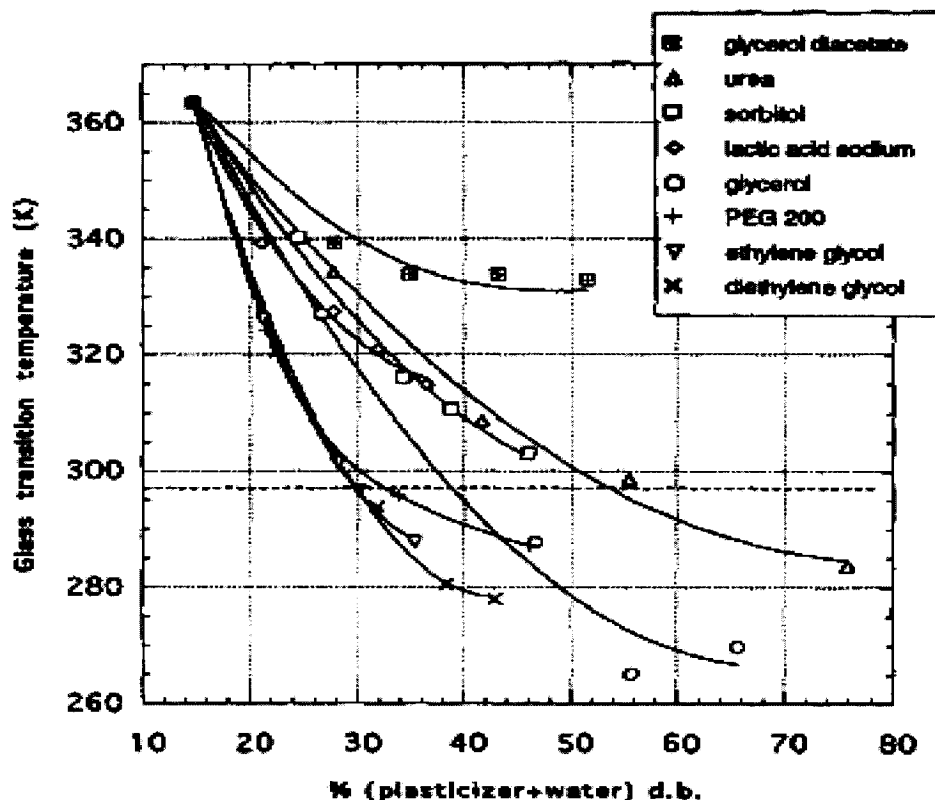


Figure 2.23 Variation de température de transition vitreuse pour films à base d'amidon, en fonction du type et de la concentration de plastifiants (Lourdin et autres, 1997)

Forsell et autres, (1996), étudient l'influence de la variation de la concentration d'eau et du glycérol sur les propriétés du TPS. L'eau est variée entre 12% et 30%, et le glycérol est varié entre 14% et 57%. Ils observent qu'une plastification optimale d'amidon est obtenue pour une concentration de 29% glycérol, parce qu'en augmentant le glycérol au dessus de 29%, le degré de dépolymérisation d'amidon reste le même mais les propriétés mécaniques diminuent, et le TPS devient très sensible à l'humidité ambiante. Cette sensibilité est donnée par le caractère fortement hygroscopique du glycérol qui se trouve en excès dans le mélange. La température de transition vitreuse pour le mélange plastifie amidon - glycérol, (évaluée en utilisant une analyse DSC et pour le deuxième

cycle de chauffage), est trouvée dans l'intervalle -50°C et -100°C et elle est surtout influencée par la concentration en eau que par celle du glycérol. Une autre analyse DSC faite par le même auteur (Forssell, 1997) dans une autre étude, montre l'existence de deux températures de transition vitreuse pour l'amidon, dues à une séparation des phases en présence d'eau (1-28%) et glycérol (14-39%). Le contenu en eau est obtenu cette fois par l'équilibration du matériau aux conditions d'humidité ambiante. Le $T_g = -69^{\circ}\text{C}$ est due à une phase glycérol - eau et l'autre, à 21°C , est due à la phase amidon - eau. Ces valeurs sont obtenues pour 20% de glycérol et 9.7% d'eau dans le mélange, mais en variant ces concentrations les valeurs de T_g vont être déplacées sensiblement. Il existe un seuil pour la concentration des plastifiants, au-dessus duquel la séparation des phases peut avoir lieu en délimitant une phase riche en glycérol de la phase riche en amidon. La recristallisation de l'amylopectine est prise en considération et elle peut se produire en commençant à des concentration minimale spécifiques d'eau.

Des analyses calorimétriques pour différents types de TPS, avec différents contenus en glycérol, (29%, 36% et 40%), ont montré que le T_g pour ces matériaux se trouvent entre -45°C et -56°C (Rodriguez-Gonzales et autres, 2004). Dans ces travaux, le TPS est obtenu par un processus d'extrusion dans une seule étape et l'eau est éliminée continuellement du système après la gélatinisation et la plastification de l'amidon.

L'importance de l'énergie mécanique exercée sur les granules d'amidon en présence d'eau et de température élevée dans l'extrudeuse est soulignée dans les travaux de Funke et autres (1997), Domingo et autres (1999), Barron et autres (2002), Baud et autres (2001). Le traitement thermomécanique d'amidon produit une dépolymérisation significative, surtout sur les domaines d'amylopectine en contraste avec les domaines d'amylose qui restent stables. Ce traitement thermomécanique et ses effets dans la désintégration des granules sont étudiés par Vergnes et autres (1993), Della Vallé et Boché (1995), Della Vallé et Colonna (1996), Della Vallé et Buleon (1998), et Martin

et Avérous (2003). Plus l'énergie mécanique est grande, plus d'amylose se forme dans le matériau. Le TPS avec un contenu élevé en amylose a une viscosité diminuée à l'état fondu, et le matériau final a une grande flexibilité. Souza et Andrade (2002) montre que l'extrudeuse baxis est plus appropriée pour réaliser la gélatinisation et la plastification de l'amidon par comparaison à une extrudeuse monovis, pour le simple fait que le malaxage dans la première est plus agressif et réalise une destruction supérieure de l'amylopectine. Le matériau obtenu par l'extrusion monovis montre des hétérogénéités qui sont attribuées aux domaines non fondus ou partiellement fragmentés. Les extrudats obtenus par extrusion baxis sont transparents et homogènes. Selon Souza et Andrade (2002) les extrudats sont cassants pour un contenu d'eau de 8% et plus flexibles pour 18%.

Les propriétés mécaniques du TPS dépendent de sa structure, qui à son tour dépend du type d'amidon, du contenu d'eau et plastifiants, des conditions d'extrusion, et des changements de cristallinité induits par l'humidité ambiante. Le rapport amylose / amylopectine est réduit pendant l'extrusion ce qui résulte en l'augmentation de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture (Lourdin et autres 1999, Domingo et autres 1999, Funke et autres 1998). Ces augmentations des deux propriétés s'expliquent par les enchevêtrements supérieurs des macromolécules linéaires d'amylose majoritairement formées lors de l'extrusion. En contraste, l'amylopectine, avec sa structure très ramifiée, peut générer la formation des nœuds et regroupements étroits des chaînes. La présence du plastifiant (glycérol) facilite la mobilité des macromolécules d'amylose et mène à une meilleure tenue mécanique à la déformation.

La sensibilité à l'humidité ambiante du mélange amidon - eau - glycérol, (implicitement du TPS), est due au caractère hygroscopique de l'amidon et de surcroît du glycérol qui est encore plus hygroscopique que l'amidon (Nahed, 2003). Cette absorption de l'humidité ambiante a des répercussions dans le comportement du TPS pendant le vieillissement. Van Soest et Knooren, 1997 et Van Soest, Hulleman et

autres, 1998, montrent qu'une augmentation de la cristallinité dans les films de TPS a lieu pendant le vieillissement. Ce changement est fonction de la quantité initiale du glycérol et de la quantité d'eau absorbée. La modification de la cristallinité se reflète dans les propriétés mécaniques du TPS. Ainsi par exemple le TPS amorphe peut être mou et élastique à la sortie de la filière mais pourra devenir plus dur et cassant et présenter des craquelures à la surface au bout d'une semaine de vieillissement. Cette transformation est expliquée aussi par la réapparition des liaisons entre les macromolécules d'amylose et amylopectine et la relaxation des chaînes. Une étude similaire est faite par Kuutti et autres (1998) qui démontrent que pendant le vieillissement, des poches de glycérol peuvent aussi se former, glycérol qui est alors expulsé des liaisons auxquelles il participait. La présence de cristallinité dans le TPS influence la perméabilité aux gaz (oxygène, bioxyde de carbone, azote par exemple). La cristallinité peut être induite dans les films de TPS par exposition à l'humidité à température ambiante (Forssell et autres, 2002), ou par étirage des films (Arvanitoyannis et autres, 1994). La perméabilité diminue si la cristallinité augmente et le contenu en plastifiant diminue.

La viscoélasticité du TPS plastifié par le glycérol a été étudiée par Rodriguez-Gonzales et autres, (2004). Ils observent que le module d'élasticité, G' , diminue si la concentration de glycérol augmente. Quand le contenu en glycérol diminue de 40% à 33% le module G' augmente linéairement, mais quand le contenu en glycérol est diminué de 33% à 29%, le G' montre une augmentation plus ample. Ce comportement est expliqué par la théorie de percolation, et le seuil de plastification pour le glycérol est établi à 30%. Pour cette concentration de glycérol 30% et en la diminuant, dans le TPS a lieu une inversion des phases, un passage d'un matériau élastique à un matériau plutôt fragile. Si la fragilité du TPS peut être contrôlée en utilisant la quantité de plastifiant nécessaire pour le rendre plus élastique, la sensibilité à l'eau peut être contrôlée en mélangeant le TPS avec un polymère hydrophobique ou en modifiant l'amidon par acétylation (Copinet et autres 1998, Fringant et autres 1998, Miladinov et

autres 1999). L'amidon modifié est rendu insoluble dans l'eau, mais il garde sa biodégradabilité.

2.3.4 Propriétés rhéologiques de l'amidon thermoplastique

Les propriétés rhéologiques du TPS peuvent être étudiées directement dans l'extrudeuse en utilisant des capillaires circulaires ou rectangulaires attachées au flux d'écoulement ou avec la rhéométrie oscillatoire, en dehors de la ligne d'extrusion. La première variante est la plus attrayante parce qu'elle prévient l'évaporation du plastifiant et l'absorption d'humidité ambiante pendant que les mesures de viscosité se déroulent. Cependant, en utilisant des mesures de rhéométrie en ligne pour le TPS, quelques auteurs (Willett et autres, 1995, Aichholzer et Fritz, 1998, Bindzus et autres, 2002), ont observé la formation des bulles à la sortie de la filière quand l'eau est utilisée comme plastifiant. La formation des bulles peut apparaître à une température d'environ 130°C pour un faible contenu en eau, mais peut diminuer jusqu'à 100°C pour un contenu d'eau de 30%. La viscosité du TPS peut varier entre 10^2 et 10^5 Pa.s, en fonction de la température et du contenu en glycérol, pour un taux de cisaillement de 10^{-1} à $10^3 s^{-1}$. Les courbes des viscosités montrent un comportement gouverné par la loi de puissance.

Un modèle rhéologique qui montre le comportement du TPS a été développé dans les travaux de Vergnes et autres (1993), Della Vallé et autres (1995, 1996) et par Martin et autres (2003), en tenant compte de l'effet de la température, du glycérol, de l'eau et de l'énergie thermomécanique exercée dans l'extrudeuse sur les particules d'amidon. L'effet de ces paramètres intervient dans le modèle de loi de puissance $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$ au niveau de l'indice de consistance K qui est décrit par l'expression suivante :

$$K = K_0 \exp \left[\frac{E}{R T_a} - \alpha MC - \alpha' GC - \beta SME \right] \quad \text{Éq. 2.36}$$

Où K_0 est une consistance de référence, E/RT est la dépendance classique d'Arrhenius, α, α', β sont des paramètres de lissage et MC , GC et SME sont respectivement la concentration en l'eau, la concentration en glycérol et l'énergie mécanique spécifique.

Si le modèle antérieur tient compte de l'énergie thermomécanique, le modèle d'Aichholzer et Fritz (1998), considérera l'effet du glycérol et de la température dans la diminution d'énergie d'activation du TPS. L'équation qui exprime le facteur de superposition pour l'obtention de la courbe maîtresse est :

$$a_{TPS}(T, G) = \exp \left(\frac{1}{R} \left((g_1 + g_2 G) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + (t_1 + t_2 T) \left(\frac{1}{G_0} - \frac{1}{G} \right) \right) \right) \quad \text{Éq. 2.37}$$

Où T et G sont la température et la concentration en glycérol, $g_{1,2}, t_{1,2}$ sont les paramètres du modèle. L'indice 0 dénote une valeur de référence.

Du TPS obtenu par extrusion et plastifié à l'eau et au stéarate de magnésium, a été utilisé dans un processus d'injection après une semaine d'équilibration aux conditions ambiantes (Onteniente et autres, 2000). Dans ce cas, les paramètres d'injection dépendaient seulement de l'humidité relative des granules de TPS. La viscosité a montré une dépendance exponentielle par rapport au contenu en eau :

$$\eta = K_0 \dot{\gamma}^{n-1} \exp(-\alpha W_c) \quad \text{Éq. 2.38}$$

La même équation a été utilisée par Willett et autre (1995) pour décrire la viscosité du TPS, mesurée en ligne à diverses températures, en fonction du contenu en eau et en glycérol. La température montre un effet plus accentué que le contenu d'eau sur l'indice de la loi de puissance, n . Le TPS a une viscosité comparable avec celle d'un LDPE ayant un indice d'écoulement de 1.8 g/10 min (Figure 2.24).

Le comportement rhéologique du mélange amidon / eau, dans le processus de moulage par injection a été étudié par Stepto (1997, 2000). Le matériau est obtenu pour une utilisation ultérieure dans la conception des capsules pour libération des médicaments. En plus de sa biodégradabilité, le matériau est suffisamment résistant et son comportement pendant l'injection est très proche de celui du polyéthylène en montrant presque les mêmes valeurs pour la viscosité.

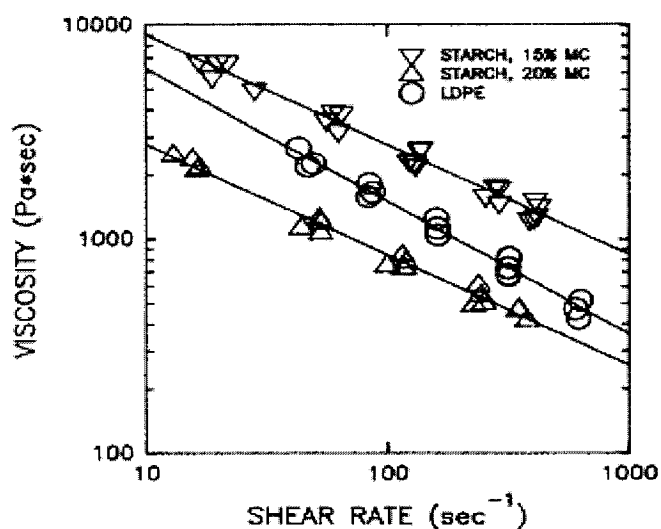


Figure 2.24 Comparaison entre la viscosité du LDPE et la viscosité d'amidon plastifié, pour 160°C. (Willett et autres, 1995).

Liu et autres (2001), en utilisant des mesures de viscosité en ligne, ont trouvé le comportement de l'amidon avec 16.7% et 33.3% de glycérol encore très proche de celui du LLDPE pour une température de 170°C. Le comportement suit la loi de puissance et la viscosité de l'amidon plastifiée avec le glycérol dépend du taux de cisaillement, de la température et du contenu en glycérol.

Dans une étude récente, (Rodriguez-Gonzales et autres, 2004), la viscosité du TPS et la viscosité du PE, ont été mesurées en utilisant la rhéométrie rotationnelle (η') et les résultats sont comparés avec les viscosités mesurées en ligne (η_a) (Figure 2.25). La

viscosité du PE mesurée en ligne est plus grande que la viscosité du TPS (avec 40% glycérol), mais en mode oscillatoire ce comportement est inversé. Le TPS ne suit pas la loi Cox-Merz comme le PE. Il semble que pour le TPS les viscosités mesurées avec la capillaire en-ligne sont en dehors de son domaine viscoélastique. En passant par le capillaire le TPS est hautement déformé.

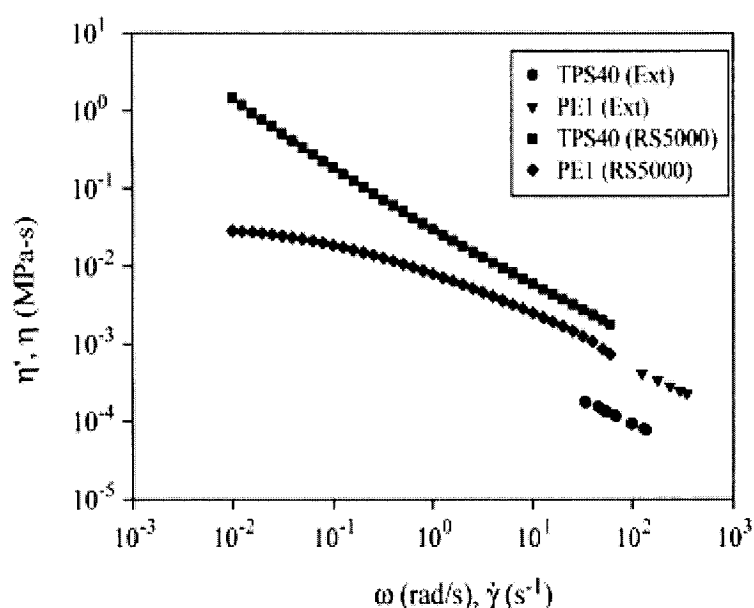


Figure 2.25 Comparaison de la viscosité dynamique, η' , mesurée en mode oscillatoire (Rhéomètre RS5000) avec la viscosité en cisaillement, η_a , mesurée en ligne, pour le PE et TPS40 (Rodriguez-Gonzales et autres, 2004)

2.3.5 Amidon thermoplastique en mélange avec les polymères

Une des principales faiblesses de l'amidon thermoplastique est son hygroscopie et son manque de stabilité dans le temps. À faible plastification, le TPS peut aussi être fragile. Pour réduire ces désavantages, le TPS peut être mélangé avec des polymères hydrophobes et élastiques, biodégradable ou non. (Wang et autres, 2003, et Avérous, 2004)

La matrice de TPS peut être utilisée seule ou renforcée en utilisant divers types de fibres naturelles, en gardant la totale biodégradabilité. Les fibres naturelles remplacent ainsi des fibres minérales telles les fibres de verre. Elles sont relativement compatibles avec la matrice d'amidon plastifié et le mélange composite peut s'obtenir par extrusion (Wollerdorfer et Bader, 1998, et Avérous et Boquillon, 2004). Pour une concentration de fibres de 20-30% dans le TPS, la résistance est augmentée quatre fois par rapport au TPS sans fibre. Pour le mélange TPS avec alginate de sodium (un polysaccharide extrait d'algues marines), les tests démontrent une augmentation de l'élasticité par rapport au TPS seul, due à la compatibilité des deux phases. (Souza et Andrade, 2001).

Une solution pour augmenter la compatibilité dans les mélanges qui contiennent du TPS, est d'utiliser un compatibilisant avec des groupes capables de se lier par liaisons d'hydrogène avec l'amidon. Plusieurs co-polymères fonctionnalisés ont été proposés tels le copolymère éthylène - acide acrylique (Bikiaris et autres, 1997a), le copolymère méthyle methacrylate - butadiène - styrène (Bikiaris et autres, 1997b) ou le éthylène - g - anhydride maléique (Bikiaris et autres, 1998). Ces copolymères ont été utilisés dans les mélanges du TPS avec LDPE ce qui résulte en l'amélioration des propriétés mécaniques et de la biodégradabilité, dans certains cas. Une autre solution est de rendre les polymères compatibles en augmentant l'adhésion entre les phases via une modification d'amidon. Cette dernière solution est utilisée par Aburto et autres (1997) en changeant les groupes hydroxyles de l'amidon par estérification. Le TPS obtenu en partant d'un amidon modifié de cette façon est plus hydrophobe et le mélange avec LDPE montre une stabilité thermique plus grande, une élongation à la rupture plus grande et une sensibilité à l'humidité réduite par rapport au mélange TPS non modifié / LDPE.

Dans le mélange non compatibilisé, TPS / EVOH, le TPS est la phase dispersée même quand il est plus de 70% dans le mélange (Simmons et Thomas, 1998). Les domaines de TPS sont dans la plage de 0.1µm à 3 µm ce qui démontre que les particules

d'amidon sont détruites pendant l'extrusion. Une autre observation importante est que l'augmentation des ratios amylose / amylopectine dans l'amidon de départ facilite la miscibilité entre le TPS et EVOH. L'explication consiste dans la linéarité de l'amylose qui expose plus des groupes hydroxyle qui vont se lier aux groupes hydroxyle de l'EVOH. Le mélange PVA avec TPS entraîne aussi la diminution de la sensibilité à l'humidité et l'augmentation des propriétés mécaniques (Zhiqiang et autres, 1999) et l'augmentation de la biodégradabilité du mélange (Tudorachi et autres, 2000). L'importance de la présence d'eau pendant l'extrusion du mélange TPS / PHEE et la répartition d'eau entre les deux polymères, sont soulignées dans le travail de Walia et autres (2000). Ces facteurs influencent beaucoup le rapport de viscosités entre les phases et alors, la morphologie du mélange peut varier en partant des particules dispersées, structures lamellaires jusqu'aux structures co-continues. Une morphologie avec gouttes dispersées est observée pour le mélange TPS / PHEE, quand l'eau est en petites concentrations (Walia et autres, 2002). L'augmentation du contenu d'eau, pour de grandes concentrations du TPS, mène à une phase dispersée (TPS) déformable et, en conséquence, aux morphologies fibrillaires ou lamellaires. La présence des domaines allongés du TPS dans le PHEE augmente l'élasticité du mélange. Pour améliorer les propriétés en gardant sa biodégradabilité, le TPS peut être mélangé avec des polyesters biodégradables. Il existe dans la littérature plusieurs études pour le mélange TPS / polyesters. Le TPS a été mélangé avec le polyesteramide PEA (Avérous et autres, 2000a), avec le polycaprolactone PCL (Avérous et autres, 2000b et Matzinos et autres, 2002), avec le poly(acide polylactique) PLA (Martin et Avérous, 2001, Mano et autres, 2003), le PBSA et PBAT (Avérous et Fringant, 2001, et Schwach et Avérous, 2004). L'association de ces polymères biodégradables parvient à diminuer les faiblesses du TPS. Suite à ces mélanges, les propriétés mécaniques sont améliorées, la sensibilité à l'humidité est diminuée et la stabilité dimensionnelle du TPS est aussi augmentée. Le TPS forme des paires immiscibles avec les polyesters mentionnés ci-haut, et les morphologies obtenues respectent cette immiscibilité en présentant des sphères, des ellipsoïdes, fibres et structures continues. Le PLA et PCL sont immiscibles avec le TPS

et leurs mélanges montrent des morphologies avec particules dispersées qui diminuent les propriétés mécaniques finales par rapport aux autres mélanges. Les mélanges TPS / PBSA, TPS / PBAT et TPS / PEA montrent des régions de continuité pour des concentrations en polyester qui commencent avec 40%. Les morphologies de ces mélanges du TPS avec les polyesters sont présentées dans la Figure 2.26, pour 40% polyester et 60% TPS, dans un ordre ascendant d'adhésion entre les phases.

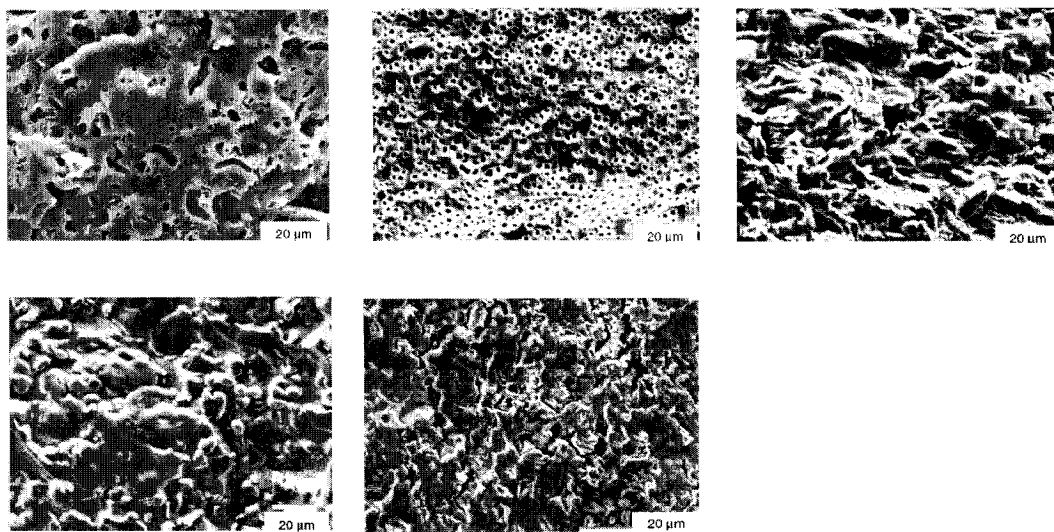


Figure 2.26 Morphologies MEB pour les mélanges 40% polyester et 60% TPS ; les polyesters sont dans l'ordre suivante : PLA, PCL, PBSA, PBAT et PEA.

Le polymère synthétique non biodégradable et hydrophobe, le plus étudié dans le mélange avec le TPS, est le polyéthylène (St-Pierre et autres, 1997, Rodriguez-Gonzales et autres, 2003a, Rodriguez-Gonzales et autres, 2003b). Un processus innovateur d'extrusion, dans une seule étape, est utilisé dans nos laboratoires pour gélatiniser et plastifier l'amidon et pour mélanger l'amidon thermoplastique avec le polyéthylène.

Le TPS obtenu s'avère un matériau très versatile. Le contrôle de la concentration de glycérol dans le TPS et du TPS dans le mélange avec le polyéthylène, détermine

l'obtention des structures morphologiques similaires avec les mélanges classiques des polymères immiscibles : phase dispersée sphérique, fibres, et structures co-continues. Le contenu en glycérol permet aussi de contrôler les propriétés de l'amidon, qui peut se comporter comme une charge dans le PE ou, en augmentant la concentration en glycérol, peut devenir une phase déformable dans le PE. Les propriétés mécaniques du PE restent presque inchangées pour un contenu en TPS inférieur à 45%, pour un TPS qui a dans sa composition 36% glycérol. Ces résultats exceptionnels sont obtenus même si le PE et le TPS ont une tension interfaciale relativement élevée et qu'aucun compatibilisant n'a été utilisé. Les particules de TPS dans le mélange obtenu par l'extrusion dans une seule étape peuvent être déformées pendant l'écoulement. Les particules de TPS vont se déformer pour former des particules allongées qui pourront coalescer. Cette coalescence augmente avec la concentration du TPS. Il faut noter que les particules de TPS peuvent perdre ce pouvoir de se déformer et de coalescer lors des extrusions subséquentes si la perte d'une partie de plastifiant est significative.

Des matériaux à base d'amidon thermoplastique sont devenus récemment disponibles sur le marché, à une échelle industrielle. Le plus important producteur des tels matériaux est Novamont (Italie) qui commercialise plusieurs matériaux faits de mélange TPS avec d'autres polymères, sous le nom générique de Mater-Bi (Bastioli, 1998a et 1998b et Bastioli, 2003). Ces produits sont obtenus en mélangeant le TPS avec du PVA, des polyesters aliphatiques (PLA, PCL), des copolyesters, avec dérivés de cellulose ou même encore avec des polymères synthétiques comme le PS et le PMMA. Les propriétés du films 40% TPS et 60% EVOH, obtenu par soufflages, sont très proches des propriétés du film de LDPE (Bastioli et autres, 1994). Par exemple des elongations à la rupture de l'ordre de 400% ont été obtenues pour le TPS / EVOH ce qui est comparable à l'élongation du LDPE.

En ce qui concerne le mélange de TPS avec le polyester aliphatique (Tosin et autres, 1996), les feuilles obtenues de TPS / PCL montrent le même degré de biodégradabilité

que les feuilles normales de papier cellulosique, pour une exposition aux conditions ambiantes de 20 à 45 jours. Le mélange TPS / PCL peut être recyclé au moins cinq fois sans grandes modifications des propriétés en écoulement (La Mantia, 2002). Le matériau obtenu du mélange de TPS et dérivé de cellulose ont aussi un très haut niveau de biodégradabilité (Degli-Innocenti, 1998). Les produits Mater-Bi ont une plage large d'utilisations, comme films et feuilles pour emballages, sacs, produits obtenus par thermoformage, extrusion, par moulage et par injections. Le Tableau 2.3 montre les principaux types de matériaux qui font partie de la classe Mater-Bi et leur degré de biodégradabilité (Bastioli, 1998 et Bastioli 2001).

Tableau 2.3 Différents types de produits Mater-Bi, leurs utilisations et temps de biodégradation (Bastioli, 1998).

Nom	Technologie d'obtention	Domaine d'utilisation	Biodegradabilité
Classe Z TPS+PCL	Soufflage de gaines Extrusion Moulage par injection Calandrage	Sacs, papier laminé, films, couches produits thermoformés ou injectés	20-45 jours
Classe Y TPS+ Dérivée de Cellulose	Moulage par injection	Boîtes, casseroles, golf tees, coupes, stylos....	4 mois
Classe V TPS >85%	Moussage (PS) Moulage par injection	Loose fillers Mousses pour emballage Différents objets solubles	< 20 – 45 jours
Classe A TPS avec EVOH copolymères	Moulage par injection	Objets obtenus par moulage	2 ans - dans milieu aqueux

2.3.6 Incorporation d'amidon dans les mousses

Les matériaux à base d'amidon thermoplastique et leurs mousses montrent une biodégradabilité similaire avec la cellulose et des propriétés mécaniques qui peuvent atteindre celles du PE et PS.

La plus importante utilisation des mousses qui ont dans leurs compositions de l'amidon est comme emballage pour la protection et amortissement contre les chocs. Ces types des matériaux, connus sous le nom de «loose fillers», peuvent contenir de l'amidon thermoplastique en concentration massique excédant 85%, et maintiennent les caractéristiques de biodégradabilité, compostabilité et solubilité du TPS seulement dans les cas d'additifs aussi biodégradables. Les mousses à base d'amidon thermoplastique peuvent atteindre une densité minimale de 50 kg/m³, par rapport aux mousses classiques de PS qui ont une densité de 40 kg/m³.

Les mousses utilisées dans l'application de «loose filler» ont une densité faible. Une fois leur cycle de vie terminé, la disposition d'un grand volume de ce matériau non biodégradable est problématique. Les mousses de TPS, grâce à leur solubilité et leur effondrement dans la présence de l'eau, sont plus intéressantes que les mousses de PS pour cette application (Tatarka et Cunningham, 1996).

Une deuxième application est pour le remplacement du PS expansé dans le domaine d'applications alimentaires, comme verres, assiettes etc. L'application est plus exigeante à cause des interactions avec les aliments plus ou moins liquides. Le caractère hydrophile diminue la rigidité des mousses à base de TPS en contact avec l'eau ou dans une atmosphère d'une grande humidité. Il existe des solutions pour amoindrir ce problème, par exemple l'utilisation d'amidon modifié plus hydrophobe ou encore la lamination des feuilles de mousse avec un film d'un autre polymère

hydrophobe mais biodégradable (Shogren, 1996, Miladinov et Hanna, 1999 et 2001, Fringant et autres, 1998, Shogren et autres, 2002).

En présence d'eau (de 12% à 20%), les mousses d'amidon avec différents contenus en amylose et amylopectine, montre des expansions radiales et longitudinales qui varient en fonction de la température, de la quantité d'amylose et de la concentration d'eau (Launay et Lisch, 1983, Alvarez - Martinez et autres, 1988). L'expansion radiale (qui doit inclure le « extrudate swell » et l'expansion due à la formation de cellules), supposée être en directe liaison avec l'élasticité du matériau, varie de 1.3 à 5 et l'expansion longitudinale, supposée être variable en fonction de la viscosité du matériau, varie de 5.6 à 14.4 cm /g. Les propriétés mécaniques de la mousse d'amidon ont été étudiées en fonction des conditions d'extrusion et de la concentration d'eau (Hutchinson et autres, 1987). Les mousses obtenues ont des cellules fermées et leurs densités diminuent de 300 kg/m³ à 50 kg/m³ quand la vitesse de rotation des vis augmente de 20 rpm à 40 rpm. La diminution des densités génère une diminution des modules en flexion et en compression. Warburton et autres (1992) ont préparé une mousse à base d'amidon et d'eau comme plastifiant et agent de moussage. Ils ont proposé une corrélation entre la densité de la mousse, les dimensions des parois des cellules et les propriétés mécaniques. Des cellules sphériques sont observées dans la mousse de basse densité qui a une T_g élevée à cause du faible contenu en eau. Par contre, les cellules polyédriques sont caractéristiques pour les mousses d'amidon de grande densité ayant un contenu élevé en eau et donc une T_g inférieure.

Des mousses d'amidon obtenues par extrusion en présence d'eau et de glycérol en concentration de 15.2-15.4%, à 130-150°C et 160-240 rpm, ont montré la nécessité d'un grand pourcentage d'amylose dans l'amidon comme condition afin d'obtenir une bonne expansion (Lourdin et autres, 1995). L'amylose est facile à plastifier et elle est responsable de la diminution de la viscosité et de l'augmentation de l'élasticité du TPS

fondus. Dans cette étude, les densités se trouvent dans l'intervalle de 80 kg/m^3 à 500 kg/m^3 et le comportement en flexion est très proche de celui des mousses obtenues en partant des polymères synthétiques. La même corrélation entre les densités des mousses d'amidon et le contenu en amylose a été établie par Glenn et Irving (1995). Dans leurs résultats, les densités varient de 100 kg/m^3 à 240 kg/m^3 et le module d'élasticité et la résistance en compression augmente avec la densité. Les dimensions des cellules sont plus petites que $2 \mu\text{m}$ et ces mousses font donc partie de la classe de mousses microcellulaires.

Bhatnagar et Hanna (1995), ont étudié les propriétés d'amidon extrudé à 140°C , en mélange avec PMMA et PS et « cross linked » agents. L'étude a été faite en comparaison avec les mousses de PS ou PMMA purs, en présence d'agents de moussage à base de bicarbonate de sodium et d'urée. Il semble que la mousse contient de l'amidon - PS greffés. Leurs résultats démontrent que les mousses obtenues sont appropriées pour une utilisation dans le domaine de l'isolation et qu'elles ont des propriétés comparables avec les mousses de PS ou PMMA. L'expansion radiale varie de 8.8 à 40 et les densités de 29.5 kg/m^3 à 132 kg/m^3 . La même idée de greffage est utilisée par Shi et autres (1998).

En restant dans le domaine de la mousse PS - amidon, Pallay et autres (2000), proposent une méthode de mousser le PS avec l'eau. La solubilité de l'eau dans le PS est très réduite et l'introduction d'amidon permet d'augmenter la solubilité de l'eau dans ce mélange immiscible. L'amidon est introduit dans le styrène avant sa polymérisation, et est lié au polystyrène via des fonctions anhydride maléique. L'eau va être absorbée par l'amidon qui se trouve dans des inclusions dans le PS. Les cellules de la mousse obtenue par ce procédé ont des dimensions de 0.3-0.6 mm. En plus, les mousses à base d'amidon ont des propriétés électrostatiques dissipatives. Comparativement au PS expansé, qui est très facilement chargeable du point de vue électrostatique, les mousses de TPS ont des qualités antistatiques (Tatarka, 1996). La

Figure 2.27 présente le «loose filler» fait de PS pur expansé et le «loose filler» fait d'amidon de blé moussé en présence d'eau.

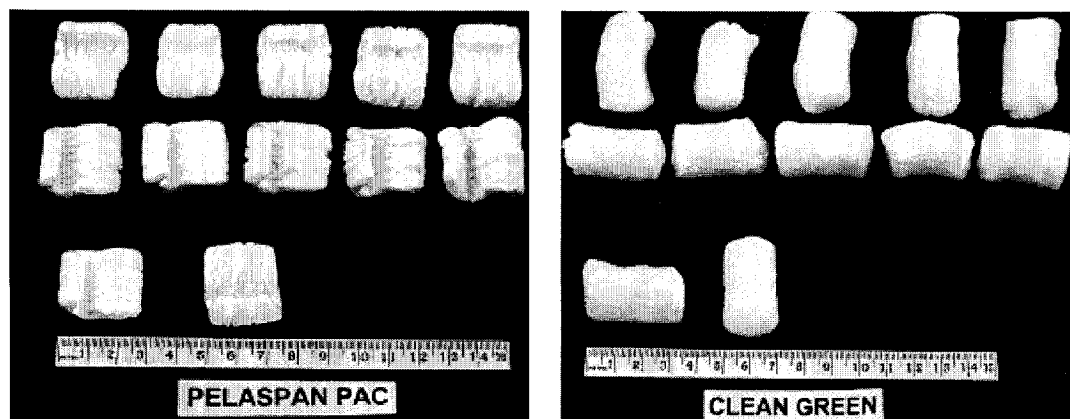


Figure 2.27 Images comparatives : PELASPAN PAC, «loose filler» fait 100% de PS et CLEAN GREEN, «loose filler» fait d'amidon de blé gélatinisé et moussé avec l'eau et glycérol (Tatarka et, 1996)

Quand le domaine d'application demande le manque de solubilité d'amidon thermoplastique dans l'eau, il existe deux solutions pour rendre insoluble dans l'eau les mousses de TPS. Une première est par l'acétylation de l'amidon qui rend la mousse insoluble, mais tout de même biodégradable (Shogren, 1996, Miladinov et Hanna, 1999 et 2001, Shogren et autres, 2002). Une deuxième solution est de créer des liaisons chimiques entre les deux phases du mélange qui seront moussées (Shogren et autres, 1998). Le mélange amidon - PVA avec des sels de calcium et zirconium comme agents chimiques, est moussé en présence d'eau. La mousse obtenue avec le PVA en matrice a une résistance très élevée à l'eau due à la présence des agents mentionnés. On rapporte aussi de bonnes propriétés mécaniques et des densités obtenues de 137 kg/m^3 à 210 kg/m^3 . Comme dans le domaine des matériaux non moussés, il existe des produits moussés biodégradables lancés sur le marché à l'échelle industrielle. L'Eco-foam, qui peut exceller dans la protection contre les chocs, est une mousse obtenue d'un mélange

75% amidon, 12% protéines, 8% huile et 5% fibres (Lye et autres, 1998). Le temps de biodégradation d'Eco-foam est de 28 jours. Mater-Bi est un autre produit disponible sur le marché sous forme de mousse d'amidon ou mousse de mélange TPS / polymère (Bastioli, 1998).

L'addition de Mater-Bi classe Z (voir Tableau 2.3) aux amidons augmente les propriétés physiques et mécaniques de la mousse selon Fang et autres, (2001a). Les densités obtenues par ceux-ci sont d'environ 53 kg/m³, comparativement à 8.9 kg/m³ pour le PS expansé. Les mêmes auteurs (Fang et Hanna, 2001b), ont étudié l'effet d'addition de copolyesters à l'amidon pour l'obtention des mousses extrudées. Quand la concentration du polyester varie de 10% à 40% dans le mélange avec l'amidon, et l'eau varie de 19% à 25%, l'expansion radiale de la mousse varie de 10 à 15 et la densité de la mousse de 60 kg/m³ à 75 kg/m³. L'addition du polyester améliore les propriétés mécaniques.

À part des procédés classiques de moussage par extrusion ou moulage par injection, le moussage par cuisson et par compression/explosion ont été utilisés par Glenn et autres (2001a, 2001b, 2001c) pour obtenir la mousse à base d'amidon. Pour le premier procédé, par cuisson, les composants utilisés sont l'amidon, le carbonate de calcium et des fibres cellulosiques. Les mousses faites seulement d'amidon ont des contraintes à la rupture en flexion et en élongation très faibles. En augmentant le plastifiant, l'eau, ces propriétés mécaniques augmentent. Le carbonate de calcium n'a pas montré d'effet de renforcement sur la mousse mais les propriétés mécaniques ont montré des améliorations importantes quand des fibres sont ajoutées dans la matrice en proportion de 15-20%. Pour ce dernier type de mousse, les propriétés sont comparables avec les propriétés de PS expansé. Parce que le matériau obtenu est cassant et sensible à l'humidité, il peut être couvert avec des feuilles de PVA, de PVC, de papier etc.

Le renforcement de la matrice de TPS avec des fibres cellulosiques, pour l'obtention de mousse, a été démontré aussi par Avérous et autres (2001). Pour le deuxième procédé, par compression / explosion, le mélange amidon avec 14% et 17% eau mène à l'obtention d'une mousse similaire à celle du PS. Les cellules ont des dimensions d'environ 1mm et elles sont fermées.

Les mélanges d'amidon avec des résines thermoplastiques comme PVA, PLA, acétate de cellulose (CA), PHEE, PHBV, PBSA, PCL, PBTA et PEA ont été extrudées pour obtenir des mousses (Willett et Shogren, 2002). Le contenu de polymère a été varié de 5% à 20% et la concentration d'eau de 13.2% à 15.1%. La phase dispersée a des dimensions de 0.1 μ m à 10 μ m dans la matrice d'amidon et les cellules des mousses varient de 0.3mm à 1mm. En gardant comme étalon la mousse d'amidon pur, avec une densité de 61.4 kg/m³, toutes les mousses obtenues de ces mélanges ont des densités comprises dans l'intervalle 25.5-61 kg/m³, sauf la mousse qui contient du PBAT qui a eu la densité de 69.4 kg/m³. Les expansions radiales obtenues sont en dessus de l'expansion pour la mousse de contrôle. La sensibilité à l'humidité a été diminuée de 50% et l'élasticité de la matrice a été augmentée avec l'addition de seulement 10% de résine au TPS.

Dans la production des mousses d'amidon, non seulement la composition du mélange à mousser peut être variée, mais aussi la concentration en agent de moussage. En général, l'eau est le principale type d'agent de moussage, mais elle peut être remplacée par l'éthanol (Guan et autres, 2004). L'effet de l'éthanol est positif dans le moussage d'amidon modifié avec des fibres cellulosiques. Avec l'augmentation de la concentration d'éthanol, l'expansion, les propriétés mécaniques et l'uniformité des cellules augmentent.

L'utilisation consacrée pour les mousses de PS est dans le domaine d'emballage et de la protection pendant le transport, plus concrètement comme «loose filler». Le principal

désavantage du TPS d'être très sensible à l'humidité ambiante, deviendra un principal avantage pour les mousses de TPS. De cette façon, les mousses à base de TPS, une fois jetées dans la nature, vont s'effondrer grâce à l'absorption d'eau et à la dégradation d'amidon. Conformément à la littérature, une mousse réalisée seulement d'amidon, avec ou sans eau, plastifiants etc., n'est pas capable d'une grande expansion à cause de la faible élasticité de la matrice. Il faut remplir l'exigence d'une grande élasticité de matériau durant le processus de moussage, élasticité qui se reflètera dans la résistance de la matrice lors du moussage et permettra une expansion radiale élevée et de faible densité de mousse. Une solution à l'obtention de propriété rhéologique favorable est le mélange du TPS avec un autre polymère.

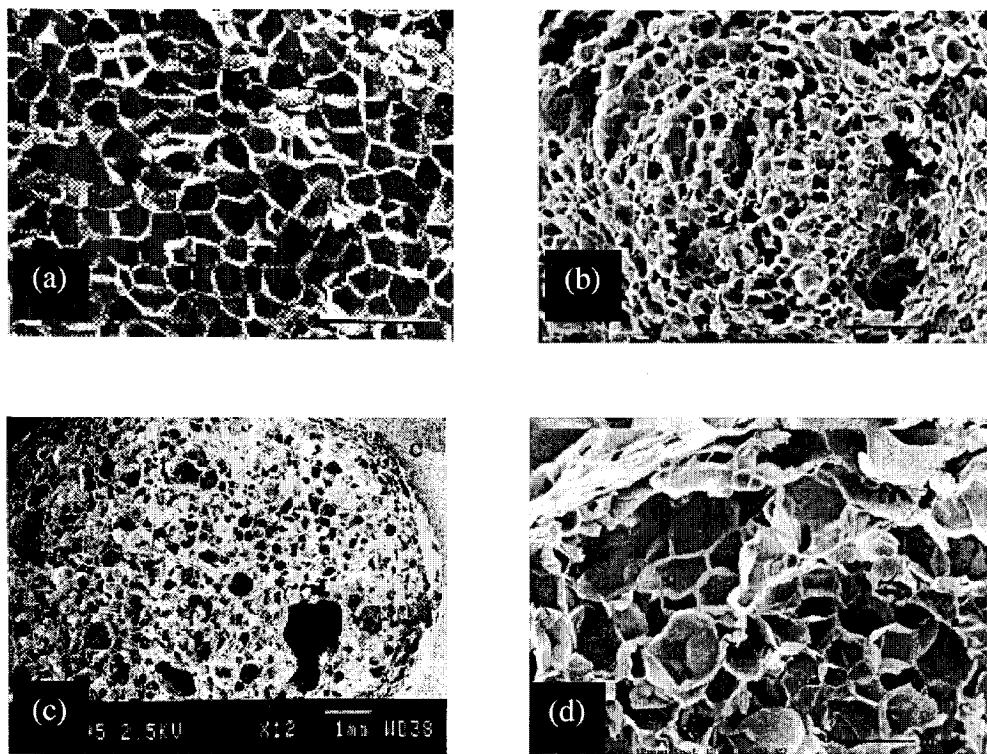


Figure 2.28 Types des morphologies des mousses obtenues par extrusion. Comparaison entre la mousse de PS (a)-(Glenn et autres, 1995), 10% PBAT / 90% amidon (b)-(Willett, 2002), 30% PS / 70% amidon (c)-(Bhatnagar et Hanna, 1995) et 100% amidon de blé (d)- (Willett, 2002).

La Figure 2.28 présente de façon comparative des morphologies des mousses : de PS pur, de mélange 10% PBAT avec 90% amidon, de mélange 30% PS avec 70% amidon, et la mousse 100% amidon de blé. Les expansions radiales pour les mousses obtenues en partant des mélanges ont des valeurs intermédiaires entre celle du PS expansé et celle de l'amidon expansé.

2.3.7 Conclusion. Avantages des mousses à base d'amidon thermoplastique

L'amidon sous forme des granules ou sous forme d'amidon gélatinisé et plastifié, peut être mélangé avec les polymères synthétiques ou naturels, biodégradable ou pas. L'obtention de TPS et de ses mélanges peut être réalisée par les procédés déjà existants de transformation et de mise en forme : extrusion, moulage par injection, compression - explosion, extrusion soufflage de gaines etc. Le plus important procédé de transformation est celui d'extrusion bivis qui peut être réalisé dans une seule étape et qui peut ou non inclure l'élimination d'eau en cours d'extrusion.

Le TPS, employé comme matériau, a pour grands avantages d'être biodégradable, d'avoir le même comportement en écoulement que le polyéthylène ou le polystyrène, de provenir de ressources naturelles renouvelables et d'avoir un coût bas. Néanmoins, il a des désavantages comme la sensibilité à l'humidité ambiante et la fragilité quand il contient de faibles quantités de plastifiant. Ces désavantages peuvent être surmontés par l'ajout d'une seconde phase polymère qui peut être compatibilisé en utilisant des copolymères - compatibilisants ou par la modification d'une des composantes de mélange, soit le polymère ou soit l'amidon. La méthode de compatibilisation reste complexe et coûteuse, et il existe des mélanges TPS / polymère sans compatibilisation qui donnent des matériaux avec des propriétés intéressantes (par exemple TPS avec PE).

La sensibilité à l'humidité ambiante et l'élasticité du TPS peuvent être optimisés en ajoutant un polymère hydrophobe. Dans ce cas, si l'hydrophobicité et l'élasticité augmentent, la biodégradabilité diminuera et le mélange ne deviendra que partiellement biodégradable. Le contrôle des propriétés du TPS, (rapport amylose / amylopectine, contenu en glycérol, température, cisaillement etc.) et de sa concentration dans le mélange avec un autre polymère, va permettre de contrôler la morphologie du mélange. La morphologie passe par toutes les formes caractéristiques des mélanges immiscibles, implicitement les morphologies continues et co-continues qui sont une condition sine qua non pour garder une biodégradabilité partielle. En général, pour garder la biodégradabilité partielle d'un mélange de TPS avec des polymères de commodité, la littérature démontre que le TPS doit être dans une concentration minimale de 30-40%. Toutes ces considérations présentées ci-haut pour les mélanges non moussés sont théoriquement et pratiquement aussi valables pour les mousses.

La littérature étudiée et présentée dans cette première partie suggère l'existence de plusieurs voies afin de réaliser la plastification d'amidon, de réaliser le mélange TPS / PS, de mousser ce mélange et de le caractériser. Les principales indications retenues pour réaliser l'étude de la mousse TPS / PS sont :

1. Utilisation d'extrusion bivis dans une seule étape pour plastifier l'amidon, pour le mélanger avec le PS et le mousser avec l'agent de gonflage choisi, soit le HFC134a. Le processus doit permettre le contrôle de glycérol, des paramètres d'extrusion, de concentration de TPS dans le PS, de la concentration du gaz, pour obtenir les mélanges prêts à mousser.
2. Possibilités d'analyser les propriétés rhéologiques (rhéométrie en ligne), les morphologies, les propriétés physiques, premièrement pour les mélanges non moussés suivis par les mousses.
3. Existence de plusieurs outils pour caractériser les mousses TPS / PS et de choisir la formulation qui respecte les caractéristiques recherchées.

CHAPITRE 3

MATÉRIAUX ET MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

3.1 Matériaux

Le polystyrène utilisé dans cette étude a été obtenu d'AtoFina sous le nom de PS 523. L'indice d'écoulement est de 11 g / 10 min, le poids moléculaire moyen en nombre est $M_n = 79000$ et en poids, $M_w = 208000$.

L'amidon a été obtenu de ADM / Ogilvie. Il est un amidon "Supergell 1203 - C" extrait du blé, dont le rapport amylose / amylopectine est de 25% / 75%. Les mesures de TGA faites en laboratoire démontrent que le contenu d'eau dans l'amidon est de 7.1%. Les granules d'amidon ont des dimensions dans la plage 5 – 40 μm .

Le glycérol de pureté 99.5% vol. avec une densité de 1.261 g / cm^3 provient de Laboratoire Mat Inc, et il est utilisé comme agent de plastification pour l'amidon. L'eau utilisée pour gélatiser l'amidon est de l'eau distillée.

L'agent de moussage, le 1,1,1,2 tétrafluoroéthane HFC134a a aussi été obtenu d'AtoFina et la poudre de talc (Mistron Vapor R Dense qui provient de Luzenac America, avec une dimension moyenne des particules de 2.2 μm) est utilisée comme agent de nucléation, dans un pourcentage de 0.5% dans tous les mélanges.

Pour obtenir les cinq types de TPS analysés, cinq suspensions sont préparées avec des compositions différentes en eau, amidon et glycérol. Le Tableau 3.1 présente les compositions de ces suspensions et les noms des TPS obtenus après l'extrusion. Les suspensions ont été préparées par lots de 5 kg. Toutes les suspensions contiennent la même concentration d'eau, pendant que la concentration en glycérol augmente et celle en amidon diminue. Chacune des suspensions est préparée immédiatement avant

chaque extrusion. Dans un récipient sont mélangés premièrement le glycérol et l'eau, on ajoute l'amidon et les trois composants sont mélangés pendant 30 secondes à 1 minute avec un agitateur. La suspension obtenue doit être suffisamment fluide pour pouvoir couler. Elle ne doit pas englober des agglomérations d'amidon, et doit donc être homogène.

Tableau 3.1 Les compositions de cinq suspensions initiales d'amidon et leurs désignations finales après extrusion.

EAU (%)	GLYCÉROL (%)	AMIDON (%)	NOM
25	21.75	53.25	TPS30.5
25	24.67	50.33	TPS34.5
25	28.12	46.88	TPS39
25	30.00	45.00	TPS42
25	34.00	41.00	TPS47

Toutes les suspensions sont alimentées dans l'extrudeuse à l'aide d'une pompe péristaltique immédiatement après leur préparation afin d'éviter qu'elles sédimentent avant l'alimentation.

3.2 Description du processus d'extrusion

Le processus employé pour préparer les TPS, les mélanges de TPS avec le PS et les mousses, est un processus en une seule étape. La variante sans moussage a été utilisée pour la première fois dans les travaux de Rodriquez - Gonzalez et autres (2003a, 2003b, 2004) pour produire le mélange TPS / PE. La variante qui inclut le moussage est

conçue et utilisée pour la première fois pour cette étude. La figure 3.1 présente le schéma général du procédé alors que la figure 3.2 présente la configuration des vis.

La suspension (glycérol, eau et amidon) est alimentée via une pompe péristaltique à l'extrudeuse bavis Leistritz 34 mm. Le taux d'alimentation de la suspension est mesuré en temps réel de façon permanente via une balance Ishida qui a été interfacé à un ordinateur. Les variations inhérentes du débit pour la suspension d'amidon sont suivies et la vitesse de rotation de la pompe est corrigée en cours d'expérience afin de préserver un débit constant.

La zone d'alimentation de la suspension n'est pas chauffée. Les températures dans les trois zones suivantes, qui correspondent à la gélatinisation et à la plastification d'amidon sont : 70°C, 90°C et 110°C. La troisième zone comporte aussi un port de dévolatilisation sous vide qui sert à enlever l'eau qui se trouve dans l'amidon thermoplastique. En sortant de cette zone le TPS, théoriquement, n'a plus d'eau dans sa composition. Le TPS perd toute l'eau, plus précisément le 25% qui fait partie de la suspension initiale et le 7.1% qui se trouve dans l'amidon. Dans ce moment, l'amidon thermoplastique (TPS) contient seulement de l'amidon et du glycérol. Le pourcentage massique de glycérol est mentionné dans le nom de TPS : TPS30.5, TPS34.5, TPS39, TPS42 et TPS47.

Le polystyrène fondu est ajouté via une extrudeuse Killion monovis dans la zone quatre de l'extrudeuse bavis où a effectivement lieu le malaxage avec le TPS. Le débit d'alimentation du PS est aussi contrôlé de façon permanente en utilisant un alimentateur gravimétrique Ktron Smart. Pour cette étude la configuration des vis a été délibérément conçue pour maintenir une pression élevée en amont de la zone d'injection de l'agent de moussage qui est introduit à la zone 7 de l'extrudeuse afin d'éviter la fuite de l'agent de moussage vers la trémie.

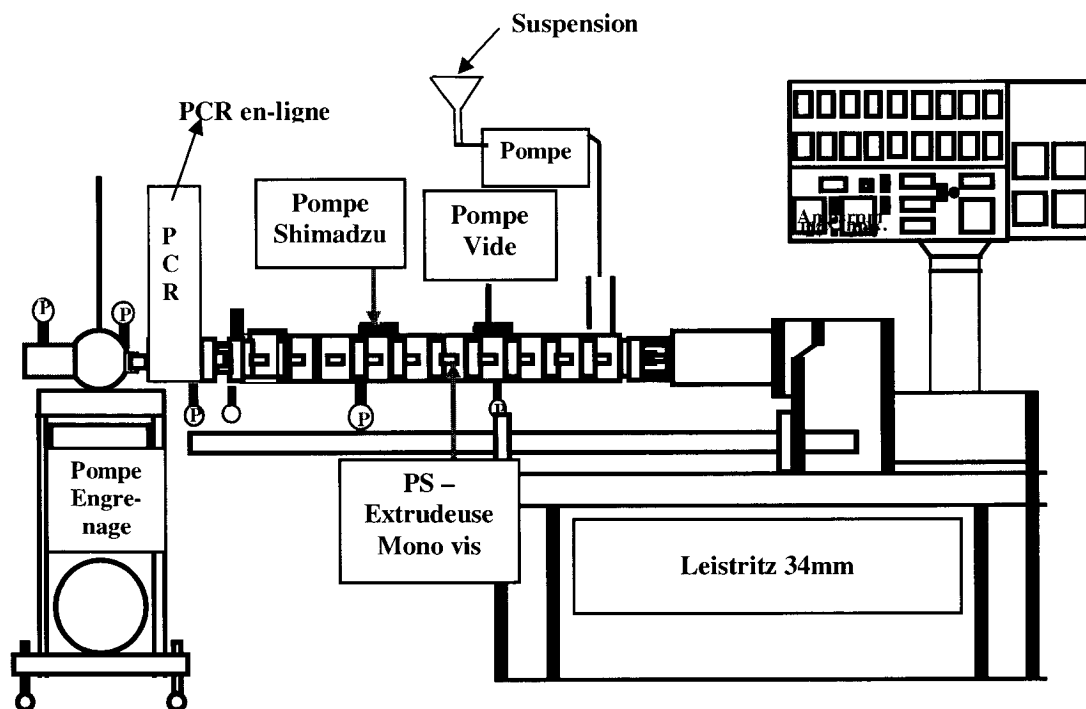


Figure 3.1 Schéma d'extrusion bivis et ses périphériques

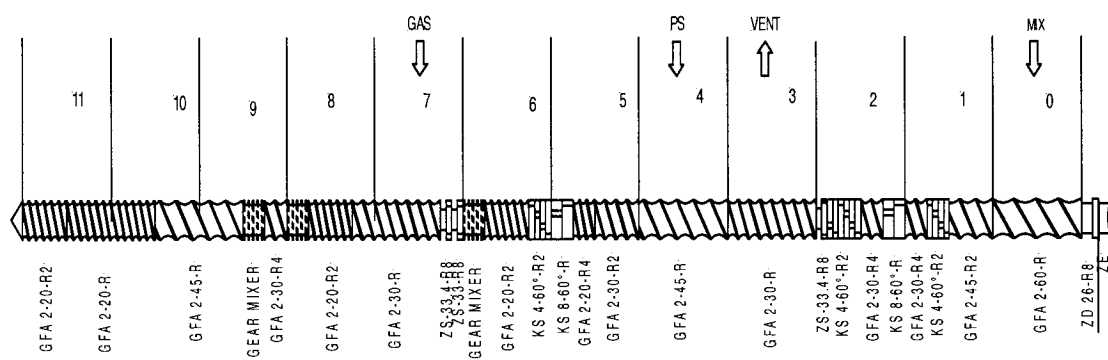


Figure 3.2 Représentation schématique pour la configuration des vis utilisées dans le processus de moussage par extrusion du mélange TPS / PS.

Le scellage est conçu en plaçant des disques de cisaillement avant le point d'injection du gaz. Cet élément de vis génère une restriction dans l'écoulement du mélange, augmente localement la pression et en conséquence crée un joint de polymère fondu en prévenant la perte du gaz vers l'amont. Comme pour l'alimentation en suspension d'amidon et en PS, l'alimentation avec l'agent de moussage HFC134a est aussi contrôlée, cette fois via une pompe Shimadzu.

À la fin de la ligne d'extrusion, après le rhéomètre en ligne, est placée une pompe à engrenage Maag Pump System. Celle-ci maintient un niveau élevé de pression en bout de vis de l'extrudeuse, et permet de prévenir qu'une nucléation prématurée des cellules ait lieu dans le mélange avant la sortie de la filière.

Pour tous les mélanges non moussés TPS / PS, la concentration en différents TPS a été variée de 7% à 100%. La température d'extrusion est maintenue à 180°C. Pour les mélanges moussés, la température est adaptée en fonction de la concentration d'agent de moussage. Dans le processus de moussage, la solubilisation de l'agent moussant mène à une diminution accentuée de la viscosité du polymère. Il faut donc diminuer la température finale du matériau afin d'en augmenter la viscosité et l'élasticité, et par le fait même, permettre aux parois de polymère de soutenir la déformation lors de la croissance des cellules gazeuses.

Dans cette étude, la concentration de l'agent moussant a été variée entre 0.5% et 7% dans tous les mélanges. Parallèlement à cette augmentation de concentration, la température d'extrusion a été diminuée proportionnellement de 180°C à 117°C. Tous les mélanges moussés et non moussés sont extrudés à travers une filière de section circulaire de 2 mm de diamètre. Dans tous les cas la vitesse de rotation de vis est de 150 rpm. Le Tableau 3.2 présente toutes les compositions des mélanges non moussés réalisées pour chaque type de TPS.

Tableau 3.2 Compositions de mélanges TPS / PS non moussés et moussée

Type de TPS	%TPS dans TPS/PS							
TPS30.5	7	15	30	40	50	70	85	100
TPS34.5	7	15	30	40	50	70	85	100
TPS39	7	15	30	40	50	70	85	100
TPS42	7	15	30	40	50	70	85	100
TPS47	7	15	30	40	50	70	85	100

Dans le même tableau sont surlignés en gris les mélanges qui ont été moussés, chacun d'entre eux avec 0.5%, 2%, 4.5% et 7% HFC134a. Les mélanges TPS42 / PS ont montré les mêmes viscosités que les mélanges TPS39 / PS et en conséquence n'ont pas été moussés.

3.3 Méthodologie de caractérisation de mélanges TPS / PS moussés et non moussés

3.3.1 Rhéologie en ligne du mélange TPS / PS

Les viscosités de matériaux purs et des mélanges avec ou sans agent moussant sont mesurées à la fin de la ligne d'extrusion avec un rhéomètre en-ligne, Process Control Rheometer PCR-620, fabriqué par Rheometric Scientific.

La Figure 3.3 décrit schématiquement le PCR. L'instrument est installé de façon à ce qu'un échantillon de polymère fondu soit constamment extrait du procédé et dirigé vers une filière rectangulaire. Deux pompes en engrenage, en amont et en aval de la filière rectangulaire, permettent de varier le débit dans la filière ainsi que le niveau de pression à la sortie de la filière. La différence de pression mesurée dans la filière

rectangulaire entre les traducteurs de pression P_1 et P_2 , générée à un débit volumique connu de polymère fondu, permet de calculer la contrainte en cisaillement en utilisant l'équation suivante.

$$\tau = \frac{H}{2(1 + H/W)} \times \frac{P_1 - P_2}{L} \quad \text{Éq. 3.1}$$

Où H est la hauteur du canal rectangulaire, W est la largeur du canal rectangulaire et L est la distance entre P_1 et P_2 .

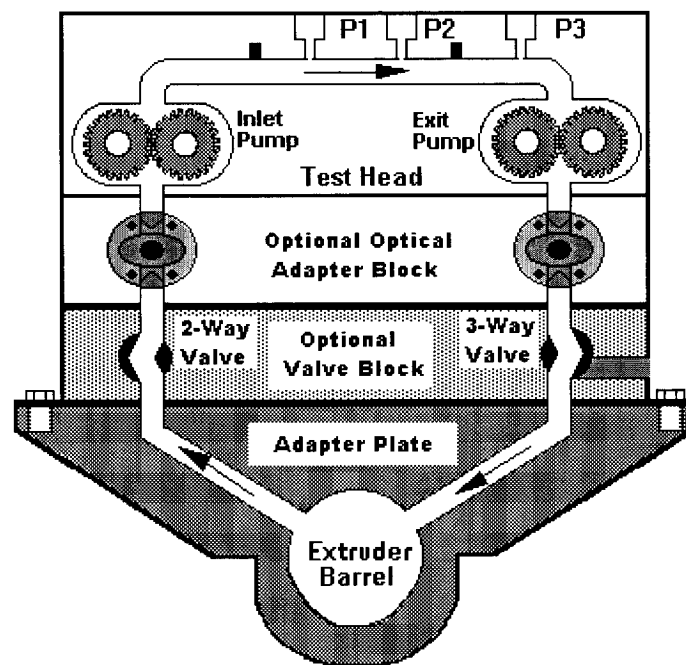


Figure 3.3 Rhéomètre PCR-620, design et principe de fonctionnement

En partant du débit volumique qui est connu, le taux apparent de cisaillement peut être calculé :

$$\gamma_a = \frac{6V}{WH^2} \quad (1/\text{sec}) \quad \text{Éq. 3.2}$$

Où V est le débit volumique (mm^3/sec)

La viscosité apparente est déterminée par le rapport entre la contrainte en cisaillement et le taux apparent de cisaillement :

$$\eta_a = \frac{\tau}{\gamma_a} \quad \text{Éq. 3.3}$$

L'indice de la loi de puissance peut être calculé entre deux points expérimentaux avec l'équation suivante :

$$n = \frac{\log \tau_2 - \log \tau_1}{\log \gamma_2 - \log \gamma_1} \quad \text{Éq. 3.4}$$

Le taux de cisaillement réel à la paroi est obtenu en appliquant la correction Rabinowitsch. La viscosité réelle est ainsi obtenue :

$$\gamma_{réelle} = \frac{2n+1}{3n} \gamma_a \quad \text{et} \quad \eta_{réelle} = \frac{\tau}{\gamma_{réelle}} \quad \text{Éq. 3.5 et 3.6}$$

L'instrument fonctionne en mode contrainte de cisaillement constante ou en mode taux de cisaillement constant. Un balayage de la contrainte ou de taux de cisaillement peut être imposé et par la suite la courbe de viscosité est obtenue. Dans le cas de mesure de la viscosité pour les solutions TPS / PS – HFC134a, la pression hydrostatique dans le canal rectangulaire P_3 et le débit de cette solution à la sortie de capillaire sont contrôlés

et on leur impose des valeurs strictes. Afin d'éviter la formation prématurée de la mousse dans la filière rectangulaire la pression P_3 est fixée à 5.0 MPa.

Un balayage du taux de cisaillement de 0.5 s^{-1} à 20 s^{-1} est imposé pour mesurer les viscosités des matériaux purs et des mélanges à 180°C . Les contraintes en cisaillement mesurées ont été dans l'intervalle de 1.5 kPa à 70 kPa.

Pour les matériaux purs moussés et les mélanges moussés, les mesures des viscosités sont faites en imposant un balayage de la contrainte en cisaillement de 15 à 45 kPa. Les taux de cisaillement sont dans la plage 0.1 s^{-1} à 170 s^{-1} . La température imposée est diminuée de 180°C à 117°C au fur et à mesure que la concentration de l'agent de moussage augmente de 0.5% à 7% et quand la concentration de glycérol dans le TPS et de TPS dans les mélanges augmentent. Dans toutes les situations la température de mesure dans le rhéomètre en ligne est la même que la température finale du mélange dans l'extrudeuse.

3.3.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique en balayage de la température est réalisée avec un instrument DSC Q1000. Des échantillons de 10 mg de TPS et de ses mélanges sont scellés séparément dans des casseroles d'aluminium et sont soumis à un processus de chauffage – refroidissement ou chauffage – refroidissement – chauffage. L'intervalle de température considéré pour cette analyse est entre -100°C et 200°C et l'augmentation de la température se fait avec un taux de $10^\circ\text{C} / \text{minute}$.

Les signaux obtenus dans le premier cycle de chauffage sont interprétés pour évaluer le rapport cristallin – amorphe et les signaux obtenus dans le deuxième cycle de chauffe sont utilisés pour évaluer la valeur de la température de transition vitreuse pour les

TPS. Quatre analyses DSC ont été faites. Pour la deuxième analyse, les échantillons ont été équilibrés à la température et humidité ambiante. Pour les deux dernières analyses, les échantillons ont préalablement été séchés dans un four à vide, à 100°C pendant trois jours.

3.3.3 Analyse thermique en dynamique

Les propriétés mécaniques des matériaux sont évaluées en dynamique avec un spectromètre mécanique commercial, DMTA-MK V, qui provient de Rheometric Scientific.

L'analyse mécanique en dynamique est une technique dans laquelle la réponse élastique et visqueuse d'un matériau sont enregistrés et suivis en fonction de la température, temps ou la fréquence. Pour cette étude le balayage de la température a été considéré. L'intervalle des températures analysées est de -100°C à 100°C, avec un taux de chauffage de 1.5°C / minute et pour une fréquence de 0.1Hz. L'azote a été utilisé comme liquide de refroidissement. Les variations du component élastique E' , du component visqueux E'' et $\tan_{\delta}$ sont mesurés en variant la température.

3.3.4 Analyse morphologique avec microscope électronique en balayage

Les analyses morphologiques pour les mélanges moussés et non moussés sont réalisées avec le Microscope Électronique en Balayage (MEB), Jeol JSM 6100 en utilisant un voltage d'accélération de 10 à 15 kV. Le voltage a été varié entre ces limites en fonction du contenu de TPS qui se trouve dans le mélange, parce que le TPS peut cuire pour des voltages très élevés.

Les échantillons des mélanges non moussés, avant l'observation au microscope, sont fracturés dans l'azote liquide et après, le TPS est extrait par dégradation hydrolytique. Cette dégradation est faite dans une solution de HCl 6 N, à une température de 60°C pendant 96 heures et une agitation continue. Les échantillons sont énergiquement lavés avec l'eau distillée et séchés dans un four à vide pour 72 heures.

Les échantillons des mélanges moussés avec plus de 50% PS dans leur composition sont simplement fracturés dans des conditions ambiantes avant l'observation au MEB et les échantillons avec plus de 50% TPS qui sont plus mous et flexibles sont fracturés dans l'azote liquide. Toutes les surfaces sont couvertes à l'aide d'un appareil Hummer V, avec un mélange d'or et palladium pour une meilleure observation.

3.3.5 Étude de continuité

La co-continuité du système TPS / PS représente la valeur de la concentration pour laquelle les deux phase sont continues. L'acide chlorhydrique d'une concentration de 6 N, est un solvant sélectif pour le TPS.

Des échantillons non moussés pour toutes les formulations sont premièrement séchés dans un four à vide, à 100°C pendant 72 heures. Les échantillons séchés sont pesés (M_i) et après sont soumis à l'extraction du TPS dans HCl 6N, à 60°C pour 96 heures (sauf les échantillons avec 85%TPS et 100%TPS). Les échantillons sans la phase TPS sont très bien lavés avec de l'eau distillée, séchés de nouveau dans un four à vide à 100°C pendant 72 heures et, en final sont pesés une deuxième fois (M_f). Le pourcentage de continuité ($\%C_{TPS}$) est calculé en utilisant l'équation suivante où ω est le pourcentage de TPS dans le mélange :

$$\%C_{TPS} = \frac{M_i - M_f}{M_i \times \omega} \times 100 \quad \text{Éq. 3.7}$$

Un deuxième test de continuité est fait pour avoir une confirmation de ces résultats. Dans ce deuxième test l'eau chaude à 60°C est utilisée comme solvant spécifique pour le TPS.

3.3.6 Évaluation de la solubilité de l'agent de moussage HFC134a dans les TPS et leurs mélanges

La solubilité d'agent de moussage HFC134a dans les mélanges est mesurée en ligne, dans des conditions dynamiques, en insérant un transducteur de pression immédiatement après le point d'injection du gaz. Dans ce point de la deuxième partie de l'extrudeuse a lieu effectivement la formation de la solution entre le TPS / PS fondu et le gaz. La pression est mesurée en fonction de la concentration du HFC134a et elle est la différence entre celle mesurée avec et sans gaz, dans une zone de faible pression immédiatement après le point d'injection.

3.3.7 Mesures de densités des mousses

Les densités des mousses de TPS / PS sont déterminées par la méthode d'immersion dans l'eau. Pour chaque type de mousse ont été mesurées au moins trois densités pour trois échantillons de la même formulation, et par la suite la moyenne de ces densités est considérée comme valeur finale. Chaque densité est corrigée avec un facteur de 0.9975 qui correspond à la différence pour le volume spécifique de l'eau entre la température standard et la température pour laquelle le test est réalisé.

3.3.8 Mesures de rapports des expansions radiales de mousses

Dans le processus de moussage par extrusion, la mousse formée à la sortie de la filière éprouve deux types d'expansion, une expansion radiale et l'autre longitudinale. L'expansion radiale, perpendiculaire à la direction d'écoulement, est directement liée à

l'élasticité du mélange et l'expansion longitudinale, dans la direction de l'écoulement, reflète la viscosité du matériau (Alvarez – Martinez et autres, 1988 et Willett et autres 2002).

L'expansion radiale est calculée suivant le rapport entre le rayon de la section transversale de la mousse et le rayon de la filière de section circulaire (2 mm pour tous les tests). Pour chaque échantillon ont été considérées au moins trois mesures.

3.3.9 Mesure de pourcentage de cellules ouvertes

Le pourcentage des cellules ouvertes pour les mousses de mélanges TPS / PS est déterminé avec le pycnomètre AccuPyc 1330 qui provient de Micromeritics Instrument Corporation. La méthode consiste dans la mesure de la différence du volume d'azote utilisé pour remplir le volume connu de la chambre dans laquelle le test est effectué et le volume d'azote nécessaire pour remplir la chambre qui contient maintenant l'échantillon de mousse. La méthode utilisée corrige pour les cellules détruites pendant la préparation des échantillons en utilisant deux différentes mesures. Pour la deuxième mesure, l'échantillon est coupé en deux pour doubler la surface, et la différence par rapport à la première mesure est appliquée comme correction. Cette méthode est conforme à la norme ASTM D-2856.

3.3.10 Évaluation de la sensibilité à l'humidité ambiante pour les mélanges moussés et non moussés

La sensibilité à l'humidité ambiante pour les mélanges non moussés et moussés de TPS / PS a été calculée en partant des différences gravimétriques enregistrées en fonction du temps. Avant les tests de reprise de poids tous les échantillons pour les mélanges moussés et non moussés ont été séchés dans un four à vide, à la température de 23°C et pendant 5 jours. Le temps total pour cette analyse de sensibilité à l'humidité ambiante

a été de 60 jours. Les échantillons, après le séchage initial, ont été exposés à la température et humidité ambiante dans le laboratoire, dans le but de vouloir tester ces matériaux dans des conditions identiques à une éventuelle utilisation.

Pour chacune des formulations au moins trois échantillons ont été considérés et la valeur finale d'évolution du poids a été considérée la moyenne des trois valeurs mesurées à chaque moment. Les premières prises de poids sont enregistrées à un intervalle d'une heure pendant les premières six heures, à un intervalle d'un jour pendant les prochaines quatre jours suivants et après à un intervalle d'une semaine par la suite.

CHAPITRE 4

ÉTUDE DU MÉLANGE NON MOUSSÉ

AMIDON THERMOPLASTIQUE / POLYSTYRÈNE

Ce chapitre examinera divers aspects concernant le mélange PS / TPS. D'abord, comme la facilité à mettre en forme les polymères dépend en grande partie de leur propriété d'écoulement, nous examinerons la rhéologie de TPS et mélange TPS / PS à l'état fondu.

Dans un deuxième temps, nous examinerons les transitions thermiques du TPS afin de mieux comprendre leur comportement et d'identifier les principales transitions thermiques. Finalement, ce chapitre examinera la morphologie des mélanges TPS / PS.

4.1 Rhéologie du TPS et des mélanges TPS / PS

4.1.1 Influence du taux de cisaillement et de la concentration de glycérol

Dans cette première partie, nous allons examiner la viscosité des divers TPS et des mélanges TPS / PS tels que mesurés en ligne à l'aide du montage PCR décrit plus tôt.

La Figure 4.1 présente une comparaison entre les viscosités du PS et les TPS purs pour une température de 180°C, en fonction du taux de cisaillement. Tous les matériaux, parmi lesquels le plus visqueux est le PS, ont des comportements rhéofluidifiants gouvernés par une loi de puissance.

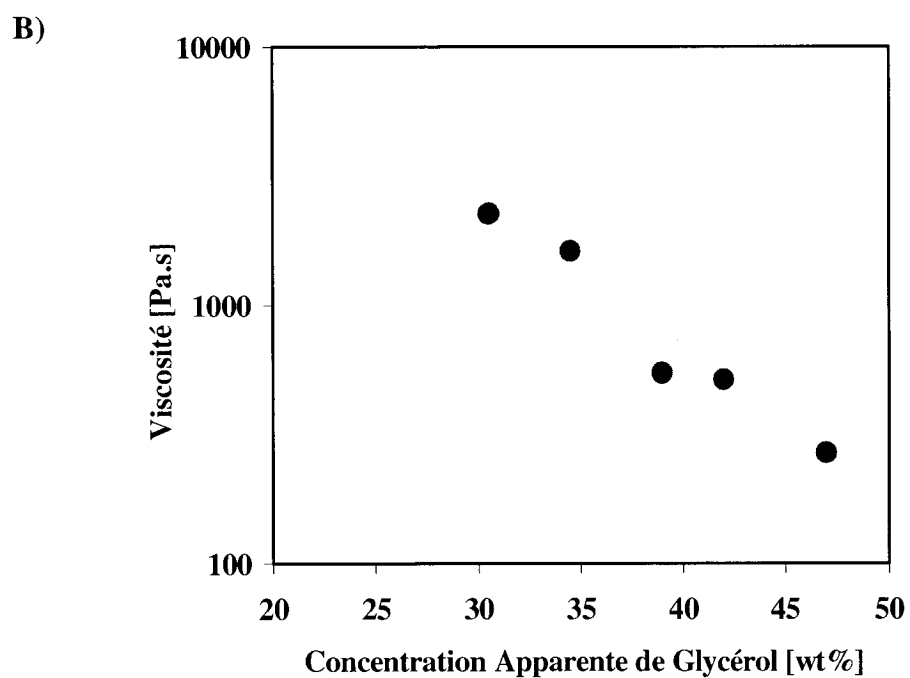
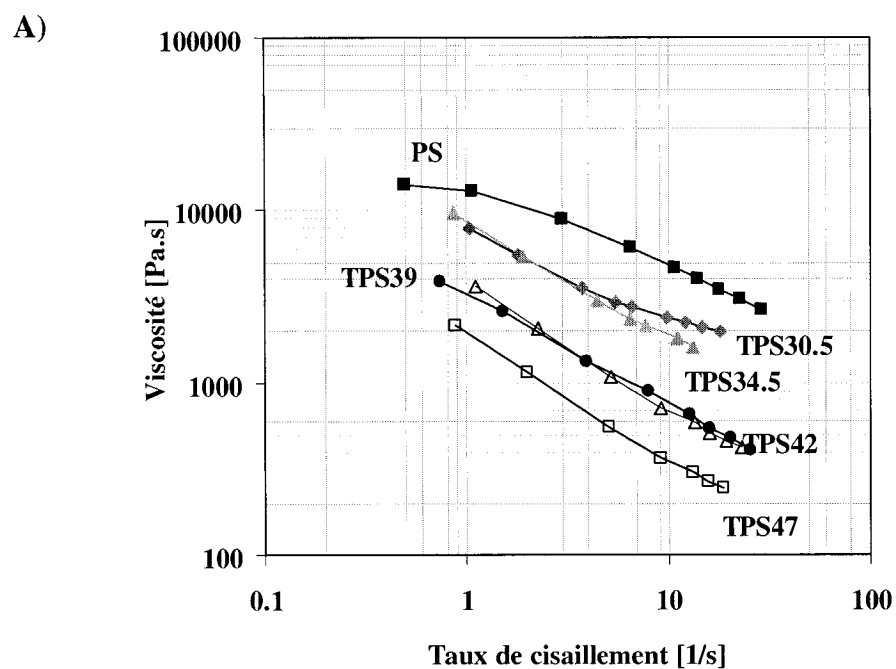


Figure 4.1 Viscosités des matériaux purs à 180 °C mesurée en ligne en fonction A) du taux de cisaillement et B) en fonction de la concentration en glycérol pour un taux de cisaillement de 10s^{-1} .

Les viscosités des différents TPS diminuent quand la concentration en glycérol augmente à l'exception des TPS39 et TPS42 dont la viscosité est à peu près identique. Pour un taux de cisaillement de 10 s^{-1} , les rapports de viscosité PS / TPS sont de 1.75, 2.25, 6.5 et 14.5 pour les TPS contenant respectivement 30.5, 34.5, 39 ou 42, et 47% de glycérol. La réduction de la viscosité en présence d'un plastifiant s'explique typiquement par le rôle du plastifiant qui diminue la température de transition vitreuse. En utilisant des données résultantes de ces courbes de viscosités illustrées à la Figure 4.1 et en respectant la loi de puissance ($\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$), la consistance (m) et l'indice de la loi de puissance (n) ont été calculés pour une température de 180°C et sont présentés au Tableau 4.1.

Tableau 4.1 Paramètres de la loi de puissance pour les matériaux purs.

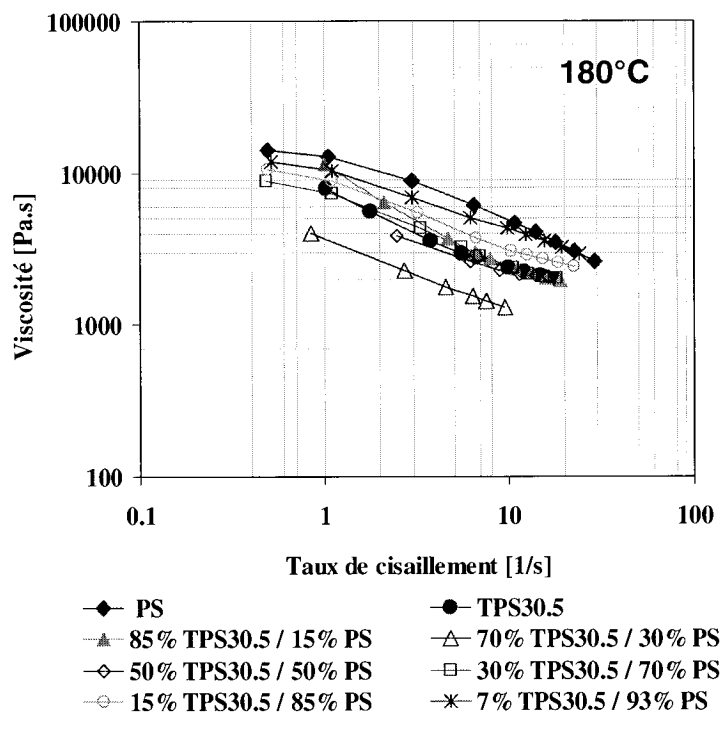
	PS	TPS30.5	TPS34.5	TPS39	TPS42	TPS47
Consistance m, en kPa.sⁿ	11.7	7.71	7.30	3.22	3.84	1.92
Indice de loi de puissance n	0.43	0.58	0.41	0.38	0.26	0.26

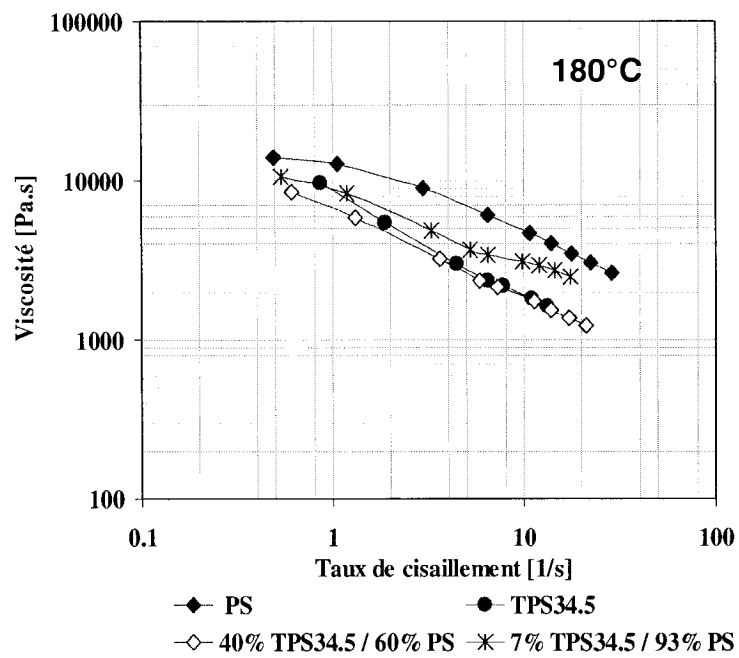
La consistance des matériaux diminue avec l'augmentation du contenu en glycérol conformément à l'effet de plastification induit par le glycérol. Le même comportement est souligné dans les travaux de Vergnes et autres (1993), Willett et autres (1995), Della Vallé et autres (1996), Rodriguez-Gonzales et autres (2003), Liu et autres (2001), Martin et autres (2003). Il est à noter que l'indice de la loi de puissance diminue légèrement à mesure que la concentration en glycérol augmente. Ce comportement pourrait provenir de la lubrification à la paroi induite par le glycérol en excès qui n'a pas été entièrement absorbé par les macromolécules d'amidon. Les cinq types de TPS extrudés sont des matériaux transparents et flexibles. Au fur et à mesure que la

concentration en glycérol augmente, la surface des matériaux devient plus collante ce qui est potentiellement un indicateur de la présence de glycérol aux parois.

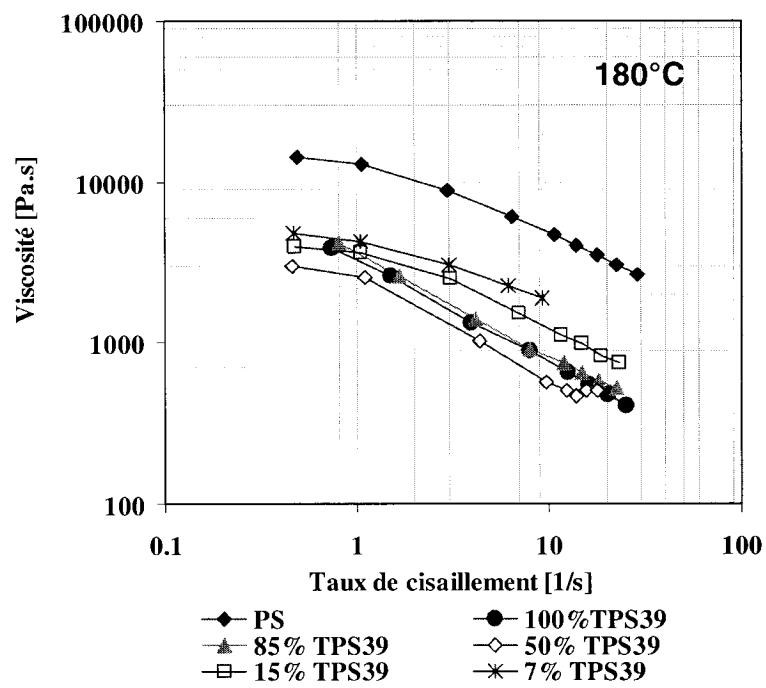
4.1.2 Influence de la concentration du TPS

La Figure 4.2 A à E montre les viscosités des mélanges TPS30.5 / PS (A), TPS34.5 / PS (B), TPS39 / PS (C), TPS42 / PS (D) et TPS47 / PS (E). Pour le premier graphique (A), la concentration du TPS30.5 dans le PS va de 7% à 85%. À 7% TPS, la viscosité du mélange reste très proche de celle du PS pur. Au-dessus de 7% de TPS30.5, les mélanges ont des viscosités semblables à celle du TPS30.5 pur. Une exception est la viscosité du mélange 70% TPS30.5 / 30% PS qui est sensiblement plus faible que celle du TPS30.5 pur. Les mélanges TPS34.5, 39, 42 ou 47 / PS passent par le même type de comportement.





B)



C)

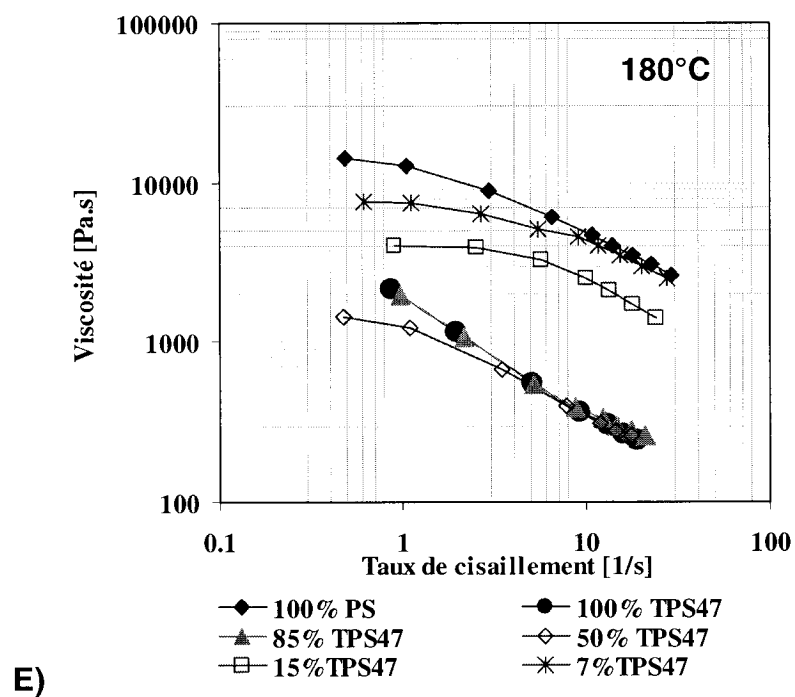
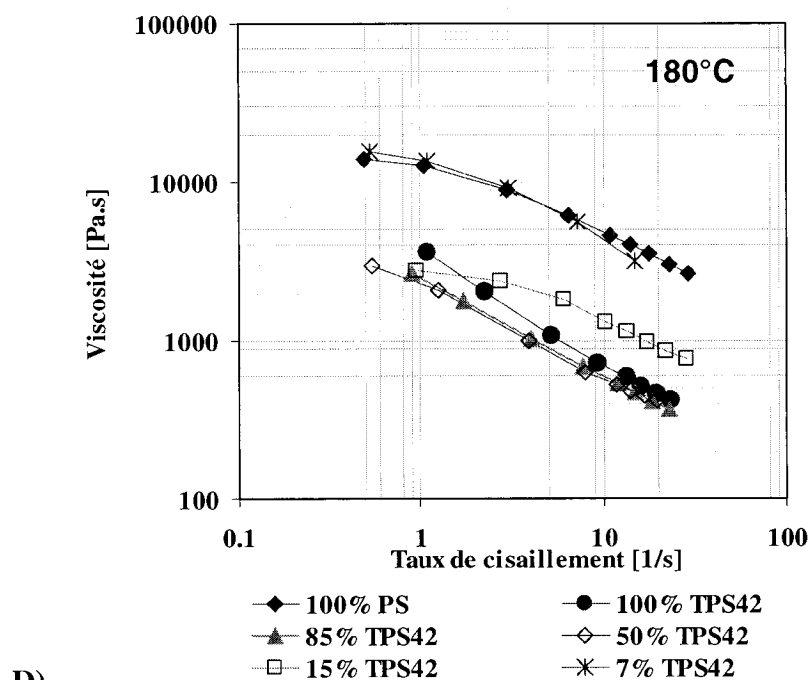


Figure 4.2 Viscosités en fonction du taux de cisaillement des mélanges TPS / PS pour les TPS contenant A) 30.5%, B) 34.5% C) 39%, D) 42% et E) 47% de glycérol

La Figure 4.3 résume les comportements des mélanges TPS30.5 / PS, TPS42 / PS et TPS47 / PS en fonction de la concentration de TPS. Les mélanges TPS34.5 / PS et TPS39 / PS ne sont pas inclus puisqu'ils sont très semblables aux TPS30.5 et 42 respectivement.

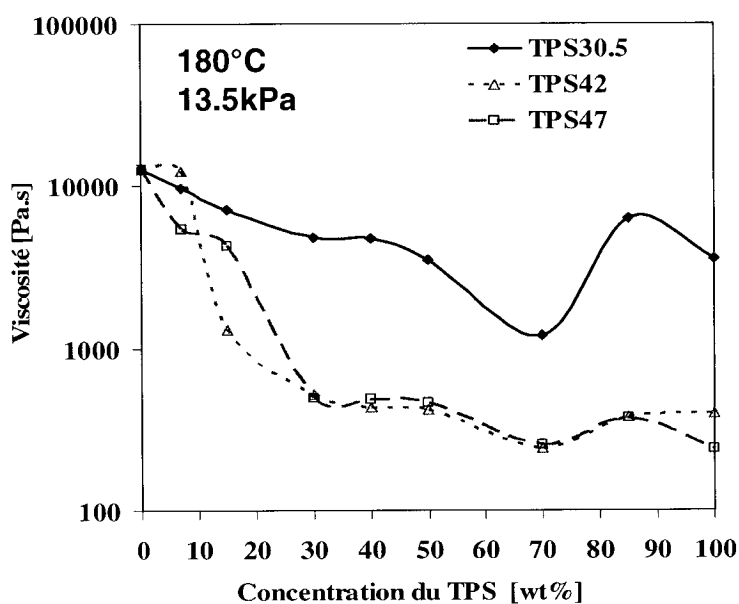


Figure 4.3 Viscosités des mélanges TPS / PS en fonction de la concentration de TPS, pour une température de 180°C et une contrainte de cisaillement de 13.5kPa.

L'augmentation de la concentration en TPS de 0% à 20-30% mène à une première chute de viscosité. Cette réduction est plus importante et abrupte pour les mélanges avec TPS42 et TPS47 que pour TPS30.5. On peut expliquer ceci par le fait que l'inversion des phases s'amorce plus tôt dans les cas des TPS42 et 47 qui sont beaucoup plus fluides que le PS. Ces deux TPS vont couvrir plus rapidement la phase plus visqueuse, soit le PS. Pour le mélange TPS30.5 / PS, les viscosités des deux composantes sont plus proches et le mélange suit pratiquement une loi de mélange linéaire à l'exception du point à 70% de TPS. Il faut noter que bien que le rôle du glycérol soit de plastifier le TPS, il a aussi la possibilité de diminuer la viscosité du PS.

À la Figure 4.4 sont présentées des mesures de viscosité en ligne à 180 °C pour le PS pur puis pour des mélanges PS / glycérol contenant 3.5% et 7% de glycérol. Une réduction substantielle de la viscosité est observée. Pour un taux de cisaillement de 10 s^{-1} par exemple, la viscosité diminue de 4.65 kPa.s (PS pur), à 3.44 Pa.s et 1.01 kPa.s respectivement. Comme le glycérol n'est pas miscible avec le PS, il faut présumer que la réduction de viscosité est un effet de lubrification de paroi. Il est donc possible que même dans les mélanges à matrice de PS, une fraction du glycérol qui ne serait pas bien incorporé à l'amidon puisse abaisser significativement la viscosité mesurée pour le mélange.

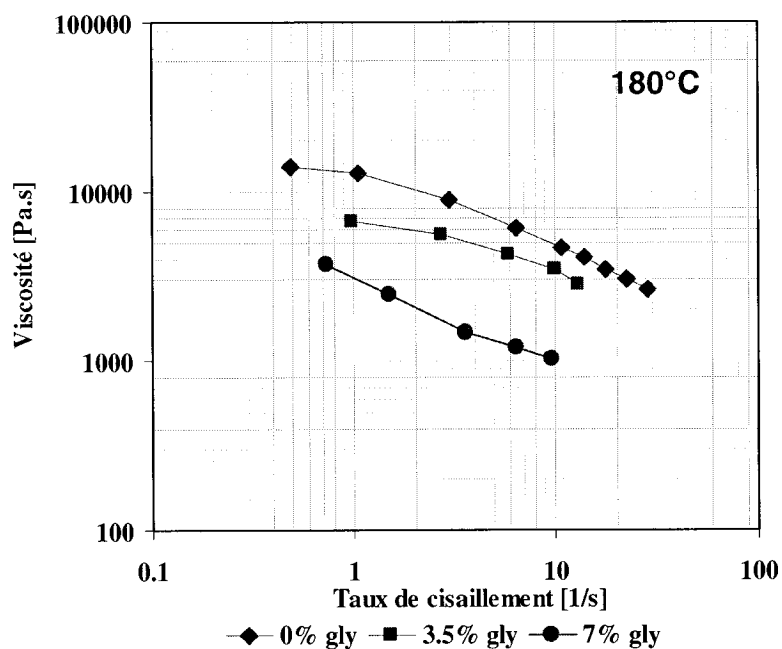


Figure 4.4 Viscosité du PS avec 0%, 3.5% et 7% glycérol, mesurées en ligne à 180°C.

La viscosité pour le mélange TPS30.5 / PS présente un minimum à 70%TPS. Ce minimum est dû probablement à l'inversion des phases pour le mélange TPS30.5 / PS. Le TPS30.5 a une viscosité très proche de celle du PS et l'inversion des phases va avoir lieu pour des concentrations plus grandes que les concentrations nécessaires pour TPS39, TPS42 ou TPS47.

4.1.3 Influence de la température

De façon générale, une augmentation de la température résulte en une diminution de la viscosité due à l'augmentation de la mobilité des chaînes des polymères. Des mesures de viscosité en ligne pour les TPS purs ont été faites pour deux températures différentes, 150°C et 180°C.

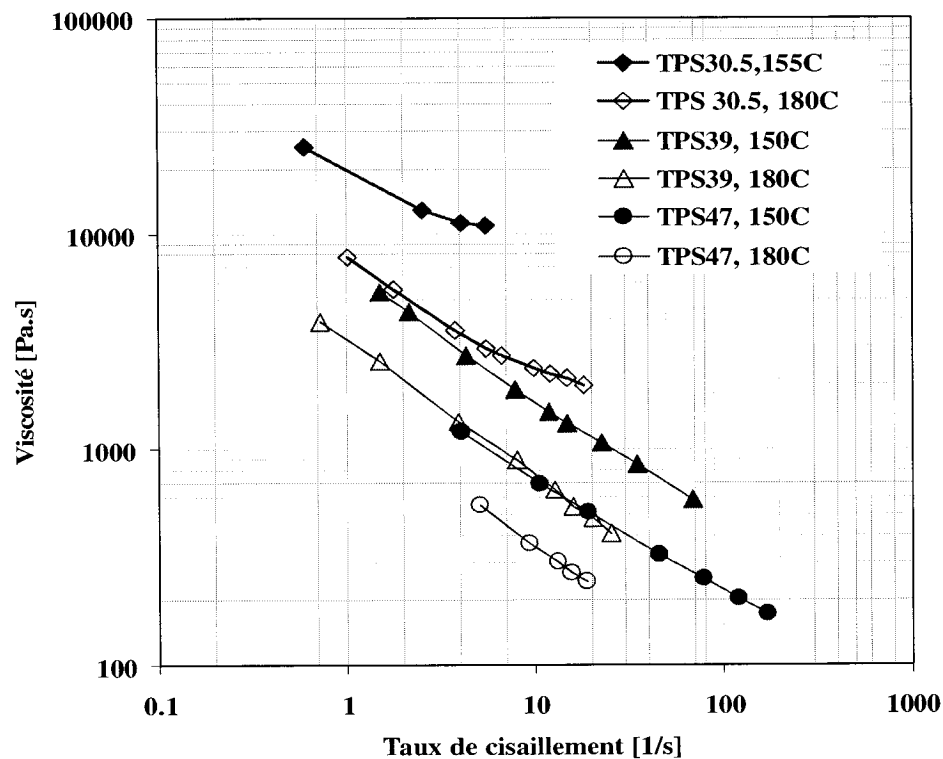


Figure 4.5 Courbes de viscosité pour TPS30.5, TPS39 et TPS47 pour deux températures différentes.

Une exception est le TPS30.5 pour lequel la température minimale a été 155°C. La Figure 4.5 compare les courbes de viscosités établies pour les deux températures mentionnées, pour TPS30.5, TPS39 et TPS47. Les données de la Figure 4.5 ont été utilisées pour calculer le facteur de superposition a_T pour les courbes de viscosité. Ce facteur donne le rapport entre la viscosité à une température donnée et une température

de référence. Le facteur de superposition a ensuite été utilisé afin de calculer l'énergie d'activation des matériaux en utilisant l'équation d'Arrhénius. L'énergie d'activation a été calculée à partir des facteurs de superposition à contrainte de cisaillement constante.

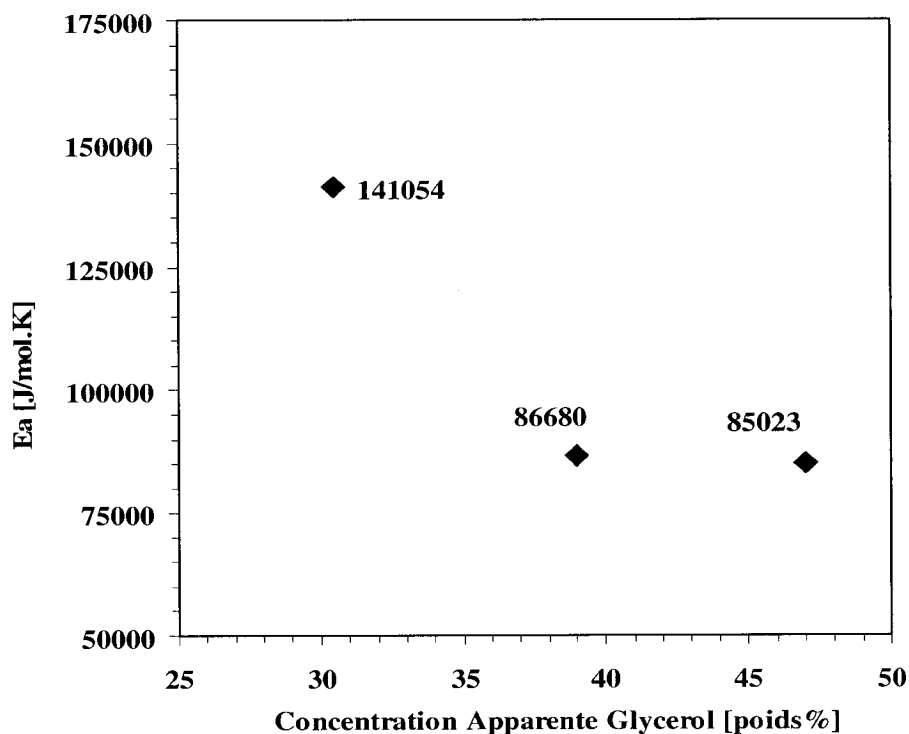


Figure 4.6 Énergie d'activation pour les TPS purs en fonction de la concentration de glycérol.

Dans Figure 4.6 on retrouve l'énergie d'activation présentée en fonction de la concentration en glycérol. L'énergie d'activation du TPS30.5 est la plus élevée avec une valeur 141 kJ/mol K. Par définition, une valeur élevée d'énergie d'activation indique une forte sensibilité aux changements de température. Les énergies d'activations des TPS sont relativement dans la même plage de valeurs que les énergies d'activations pour les polymères amorphes, (par exemple le PS qui a une $E_a=100$ kJ/mol.K). L'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de la concentration de glycérol de 30 à 39%. Le même comportement est signalé dans le travail d'Aichholzer et autres (1998). Pour les concentrations supérieures à 39%, l'énergie d'activation est

relativement stable aux alentours de 80kJ/mol K. La réduction des effets de température à haute concentration de glycérol est possiblement reliée au glycérol en excès qui peut lubrifier la paroi et ainsi modifier le type d'écoulement.

4.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC).

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) a été utilisée dans cette étude pour déterminer les principales températures de transition vitreuse pour les TPS purs et pour analyser le comportement des mélanges TPS / PS. La température de transition vitreuse T_g est un indicateur important dans la caractérisation des matériaux amorphes tel le TPS et le PS. Elle est associée à un changement de la mobilité moléculaire dans la partie amorphe d'un polymère qui mène à un changement de sa capacité calorifique. La capacité calorifique d'un matériau augmente parallèlement avec la mobilité des chaînes. La T_g est un intervalle de température dans lequel la partie amorphe passe d'un état solide et fragile à un état liquide caoutchoutique. Outre la T_g , l'analyse DSC peut servir à l'identification des autres transitions thermiques qui caractérisent les polymères semi-cristallins, comme la température de fusion des cristallites (T_m) et la température de cristallisation (T_c).

4.2.1 Analyse DSC pour matériaux purs

Les matériaux utilisés dans cette étude, le PS et les TPS, sont des matériaux amorphes. Le processus de gélatinisation et de plastification d'amidon, par définition, est un processus qui aide à la libération des macromolécules linéaire d'amylose et à la déstructuration de la partie cristalline de l'amidon. Bien que le TPS ait une structure amorphe, il existe la possibilité qu'il contienne des petits domaines cristallins d'environ 15 – 30 Å. De tels domaines ont été identifiés par des tests de diffraction des rayons X par Rodriguez - Gonzales et autres (2004). D'autres auteurs ont détecté la présence de

domaines cristallins dans le TPS, mais dans ce cas, ceux-ci ont été associés à la présence de lipides qui ont l'habilité de former des complexes avec l'amylose (Della Vallé et autres, 1998). Quatre analyses DSC sont examinées pour chaque TPS. Les analyses sont A) en chauffe sur les suspensions initiales, B) en chauffe sur les matériaux extrudés et conditionnés en humidité ambiante, C) en première chauffe sur les matériaux extrudés et séchés et finalement, D) en seconde chauffe sur les matériaux extrudés et séchés.

A) Suspension initiale.

Une première analyse est dédiée aux suspensions initiales amidon/glycérol/eau, en balayant la température de -70°C à 100°C en utilisant un seul cycle de chauffage (Figure 4.7). Tous les thermogrammes montrent une première transition endothermique dans l'intervalle de températures de -30°C à -15°C. Cette transition est due probablement à la relaxation des macromolécules d'amylose en présence du glycérol. Moins il y a de glycérol dans la composition de la suspension, plus grande est la transition.

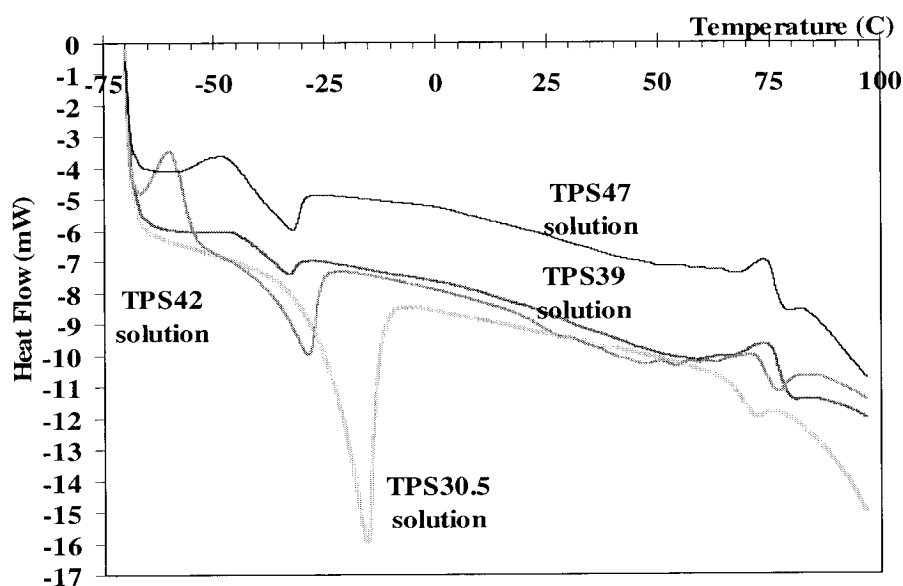


Figure 4.7 Courbes DSC obtenues pour les suspensions initiales d'amidon.

La suspension de TPS30.5 présente la transition la plus grande parce qu'il lui faut une grande quantité d'énergie pour passer par cette transition à cause du contenu insuffisant de glycérol pouvant faciliter la mobilité des chaînes. Une deuxième transition endothermique, plus petite que la première, se trouve dans l'intervalle de températures de 70°C à 80°C. Cette transition est une conséquence de la présence de l'eau qui peut diminuer la température de transition vitreuse de l'amylopectine.

B) TPS extrudés et conditionnés à humidité ambiante.

Une analyse DSC a été effectuée en première chauffe sur les TPS extrudés sans sécher les échantillons avant le test. La Figure 4.8 montre les courbes obtenues pour ce premier cycle de chauffage. Les courbes DSC obtenues pour les TPS extrudés sont complètement différentes de celles obtenues pour les suspensions initiales d'amidon ce qui illustre la transformation due à la gélatinisation et à la plastification. Il est évident que le processus d'extrusion détruit la cristallinité et dépolymérise l'amylopectine par action mécanique en formant l'amylose. Il est difficile de déterminer le degré de cette destruction macromoléculaire. Aussi, il est possible que des régions cristallines restent dans le TPS après l'extrusion. Une approximation de la présence des domaines amorphes et / ou cristallines peut se faire à partir de l'interprétation des pics observables dans la Figure 4.8.

Les transitions endothermiques de la Figure 4.8 peuvent être une indication des quantités existantes d'amylose et restantes d'amylopectine, les deux en présence de l'eau absorbée qui se trouvent présentement dans les matériaux obtenus par extrusion. Le glycérol, matériau fort hygroscopique, absorbe l'eau du milieu ambiant. À environ 100°C, la transition est donnée pour tous les TPS par l'amylose en présence de l'eau. Pour le TPS30.5, l'extrudat ayant la plus faible quantité de glycérol, la protection des macromolécules dans le procédé d'extrusion est moins importante. L'amylopectine peut donc être détruite en formant un grand nombre de macromolécules d'amylose.

Ainsi la courbe du TPS30.5 ne montre aucune transition à une température plus grande 130°C, température qui pourrait être reliée à la présence d'amylopectine. En suivant ce raisonnement, on peut conclure que le TPS30.5 ne contient plus de macromolécules branchées et qu'il est complètement amorphe.

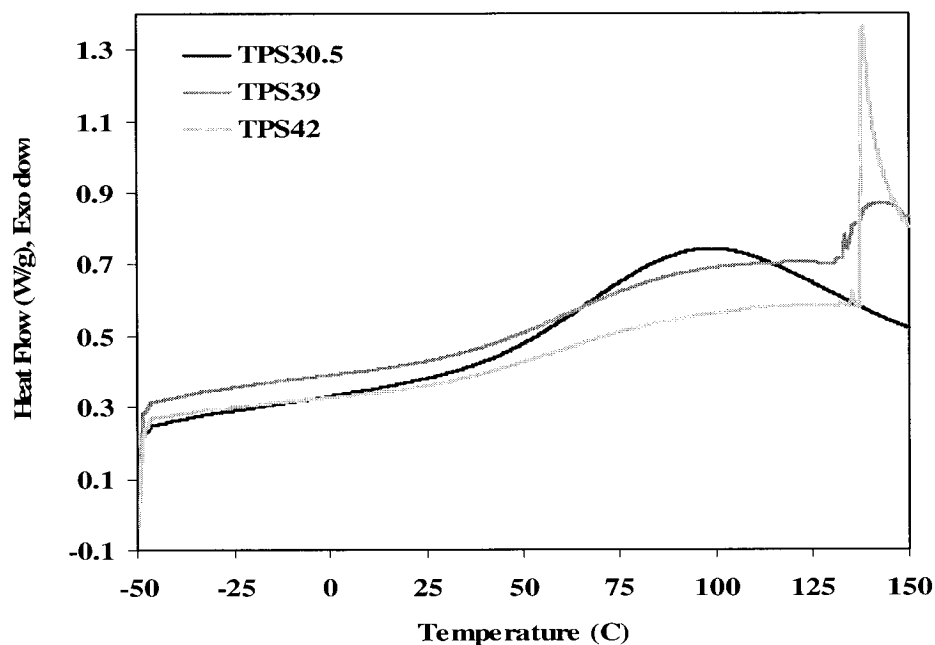


Figure 4.8 Courbes DSC en première chauffe pour les TPS30.5, TPS39 et TPS42 extrudés

Pour les extrudats TPS39 et TPS42, le glycérol a offert une meilleure protection aux macromolécules et en conséquence, la DSC montre la présence d'une deuxième transition à environ 140°C qui est associée à la présence d'amylopectine. L'intensité du pic est plus grande pour le TPS42 que pour TPS39. Un phénomène similaire est observé par De Graaf et autres (2003). Ils montrent (en analyse DMTA) qu'en diminuant la quantité de glycérol, la largeur du pic à 100°C augmente parce que le rapport amylose / amylopectine augmente et que l'augmentation de la concentration de glycérol fait que ce pic est plus étroit.

C) TPS extrudés et séchés.

Une analyse DSC similaire au cas **B**, est faite en utilisant cette fois des échantillons séchés dans un four à vide pendant trois jours, à 100°C. L'intention est d'éliminer par évaporation toute l'eau qui aurait pu être absorbée pendant l'entreposage à humidité ambiante des échantillons. La température de séchage est suffisamment faible pour ne pas perdre le glycérol. Comme préventions supplémentaires, les casseroles utilisées dans le DSC ont été scellées.

Le test DSC comporte seulement un chauffage de 20°C à 200°C et les courbes sont présentées dans la Figure 4.9.

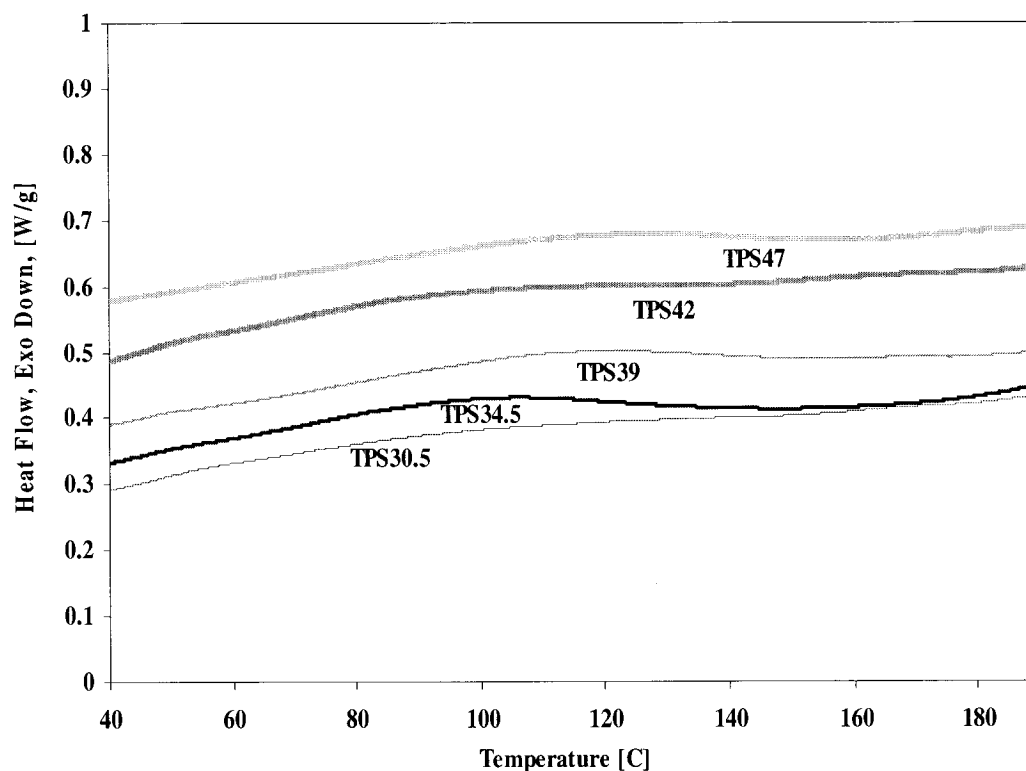


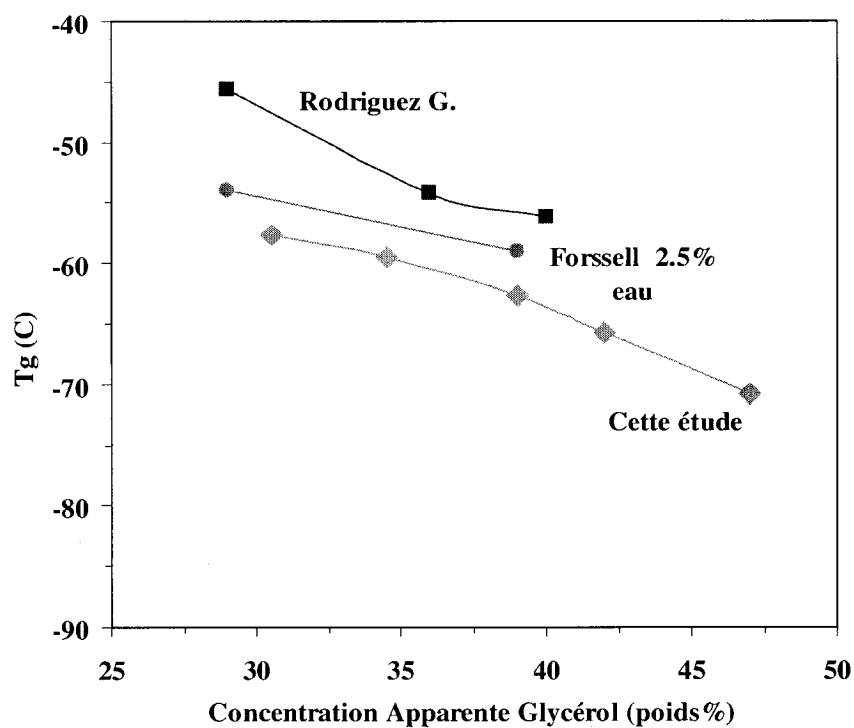
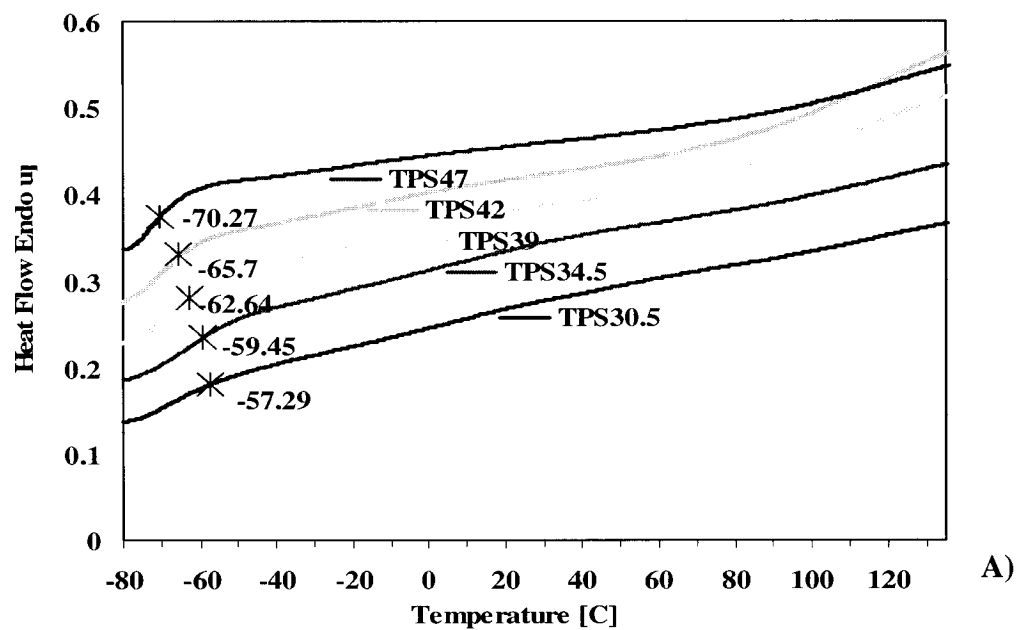
Figure 4.9 Courbes DSC en première chauffe pour les TPS, obtenues avec le séchage des échantillons avant tests.

Ces courbes sont complètement différentes de celles de la Figure 4.8 et ne montre qu'un très faible endotherme dont le pic croît entre environ 100 et 120°C à mesure que la concentration en glycérol augmente. À toutes fins pratiques, on peut dire que pour l'intervalle de 20°C à 200°C, il n'y a aucune transition thermique d'importance pour le TPS. Il est même possible que le faible endotherme, observées entre 100°C - 120°C, soit dû aux petites quantités d'eau absorbées entre le moment où les échantillons sont sortis du four à vide et le moment du commencement des tests de DSC. L'absence de la transition pour 140°C qu'on observe dans la Figure 4.9 démontre très clairement que l'humidité ambiante absorbée par le TPS contribue à une recristallisation des macromolécules d'amidon comme présenté dans la Figure 4.8.

D) TPS extrudé – deuxième chauffe.

Une nouvelle analyse DSC pour les TPS extrudés a été faite avec une méthode chauffage – refroidissement – chauffage où les limites des températures sont 140°C / -90°/ 140°C. Le premier cycle de chauffage sert pour éliminer l'histoire thermique des matériaux et aussi permet de s'assurer de l'évaporation complète de l'eau qui peut subsister dans les échantillons. Les courbes obtenues lors de la seconde chauffe sont présentées dans la Figure 4.10.

La seule transition observée dans la Figure 4.10 représente l'intervalle de la transition vitreuse pour les TPS30.5, 34.5, 39, 42 et 47. Les T_g des TPS étudiés se trouvent largement en dessous de la température ambiante et elles diminuent avec la teneur en glycérol de -57.3°C pour TPS30.5 à -70.3°C pour TPS47. Des valeurs de T_g sont rapportées dans la même région par Rodriguez-Gonzales et autre (2003) et Forssell et autres (1996).



B)

Figure 4.10 Courbes DSC en seconde chauffe sur les TPS extrudés (A) et comparaison de valeurs de T_g de cet étude et valeurs de la littérature.

4.2.2 Analyse DSC pour les mélanges TPS / PS

Les Figures 4.11 et 4.12 montrent les courbes de DSC obtenues en première chauffe sur des mélanges TPS / PS conditionnés à l'humidité ambiante (idem à condition B précédente).

La Figure 4.11 présente les courbes DSC dans le cas des mélanges du TPS39 / PS pour diverses concentrations de TPS. La Figure 4.12 présente une comparaison pour les mélanges avec 40% TPS fait à partir des divers TPS.

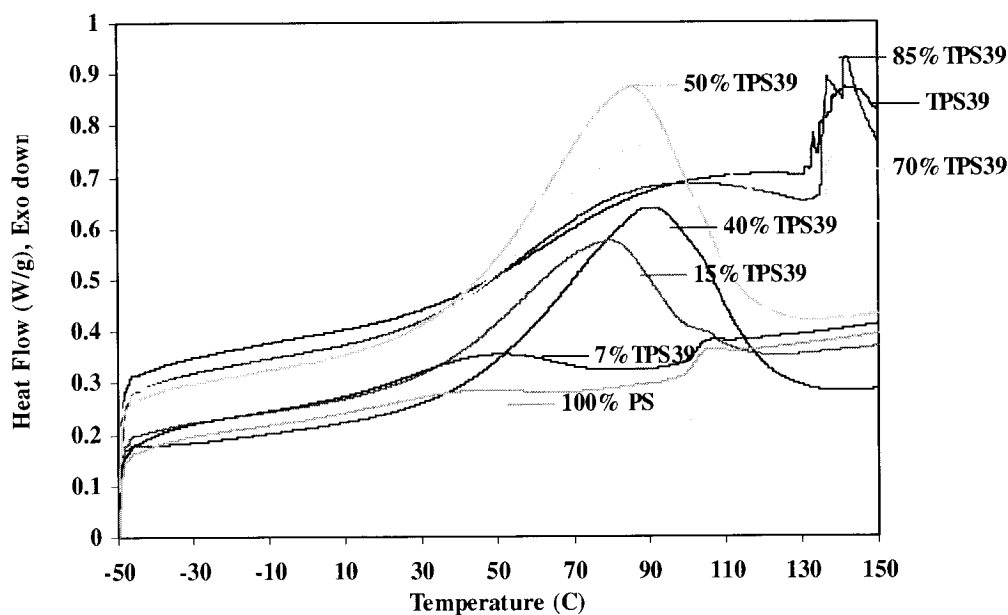


Figure 4.11 Comparaison de courbes obtenues dans analyse DSC (premier cycle de chauffage), pour les mélanges TPS39 / PS

Avec l'augmentation de la concentration du TPS39 dans le PS, le premier pic endothermique augmente en intensité et, simultanément il se déplace vers des températures plus élevées. Le deuxième pic, qu'on a associé précédemment à la

présence d'amylopectine recristallisé en présence d'humidité, apparaît seulement pour le mélange contenant 70% et plus de TPS. À priori, il est surprenant que le second pic, si intense dans le matériau pur, disparaisse complètement pour le mélange contenant 50%TPS. En fait ceci est possiblement une conséquence de la protection contre la reprise d'humidité qu'offre la phase de polystyrène dans le mélange. Ainsi, pour les mélanges contenant 50% et plus de PS (ou 50% et moins de TPS), le TPS est maintenu suffisamment sec pour éviter la recristallisation de l'amylopectine ce qui résulte en une absence de pic relié à cette macromolécule tel qu'observé pour le TPS séché.

Une deuxième explication possible qui s'ajoute à la première, est que dans le mélange PS / TPS, pendant le mixage, le PS qui est plus visqueux apporte une action supplémentaire de destruction de l'amylopectine. De cette façon, pour le mélange, le contenu d'amylose est augmenté par rapport au contenu d'amylose dans le TPS pur et le résultat est la disparition du pic d'amylopectine pour certaines compositions de mélange.

Une seconde observation concerne la transition vitreuse du PS. Jusqu'au 40% TPS dans les mélanges, celle-ci apparaît clairement aux alentours de 100°C puis pour les concentrations plus élevées, elle se perd dans le signal plus grand de l'amylose. L'absence d'influence de la concentration sur la Tg du polystyrène confirme l'immiscibilité du mélange TPS / PS ou encore du glycérol libre et du PS.

La Figure 4.12 présente des courbes obtenues dans le premier cycle de chauffage (méthode B) pour les mélanges 40%TPS30.5, 40%TPS39, 40%TPS42 et 40%TPS47. Les températures de fusion des régions cristallines formées par la recristallisation de l'amylose en présence de l'eau varient peu, de 88.12°C pour 40%TPS30.5 à 94.5°C pour 40%TPS47.

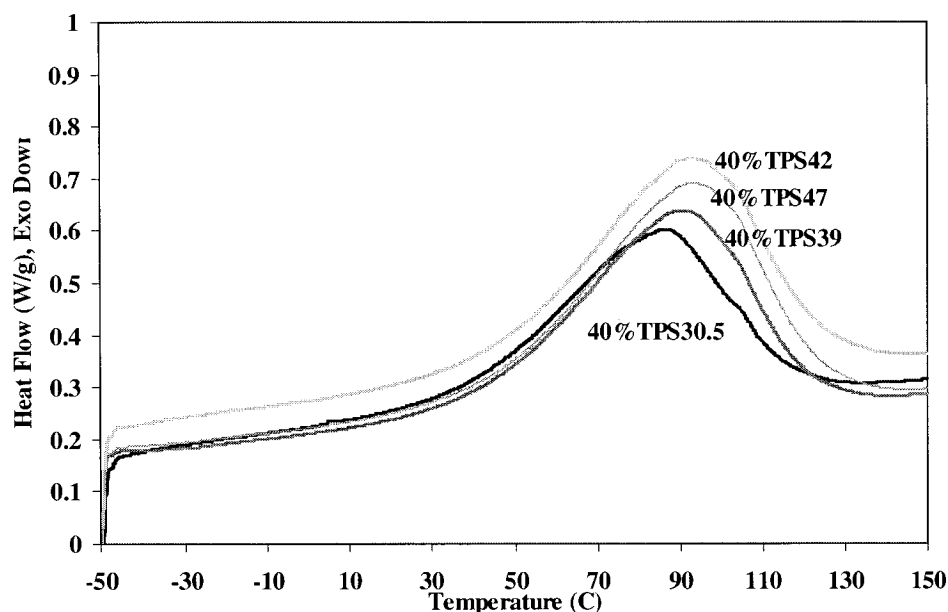


Figure 4.12 DSC en première chauffe pour mélanges 40%TPS / 60%PS conditionné à humidité ambiante

4.3 Analyse DMTA. Comparaison des matériaux purs et des mélanges

Les résultats de DMTA sont utilisés pour confirmer les valeurs de la température de transition vitreuse trouvées par l'analyse calorimétrique. Dans la Figure 4.13 sont présentées les variations de E' (A) et $\tan_{\delta}$ (B) pour les matériaux purs et les mélanges TPS39 / PS, en fonction de la température pour l'intervalle - 100°C à 125°C. Pour le domaine des températures qui correspond à la transition vitreuse, la composante élastique, E' , diminue parce que le matériau passe de l'état vitreux à caoutchoutique et la composante visqueuse, E'' , augmente parce que la mobilité des chaînes augmente avec la température. Ensuite, $\tan_{\delta}$ diminue parce que sa valeur est donnée par le rapport E'' / E' . La méthode la plus utilisée pour déterminer le T_g est en considérant la température correspondant au pic de la courbe de $\tan_{\delta}$.

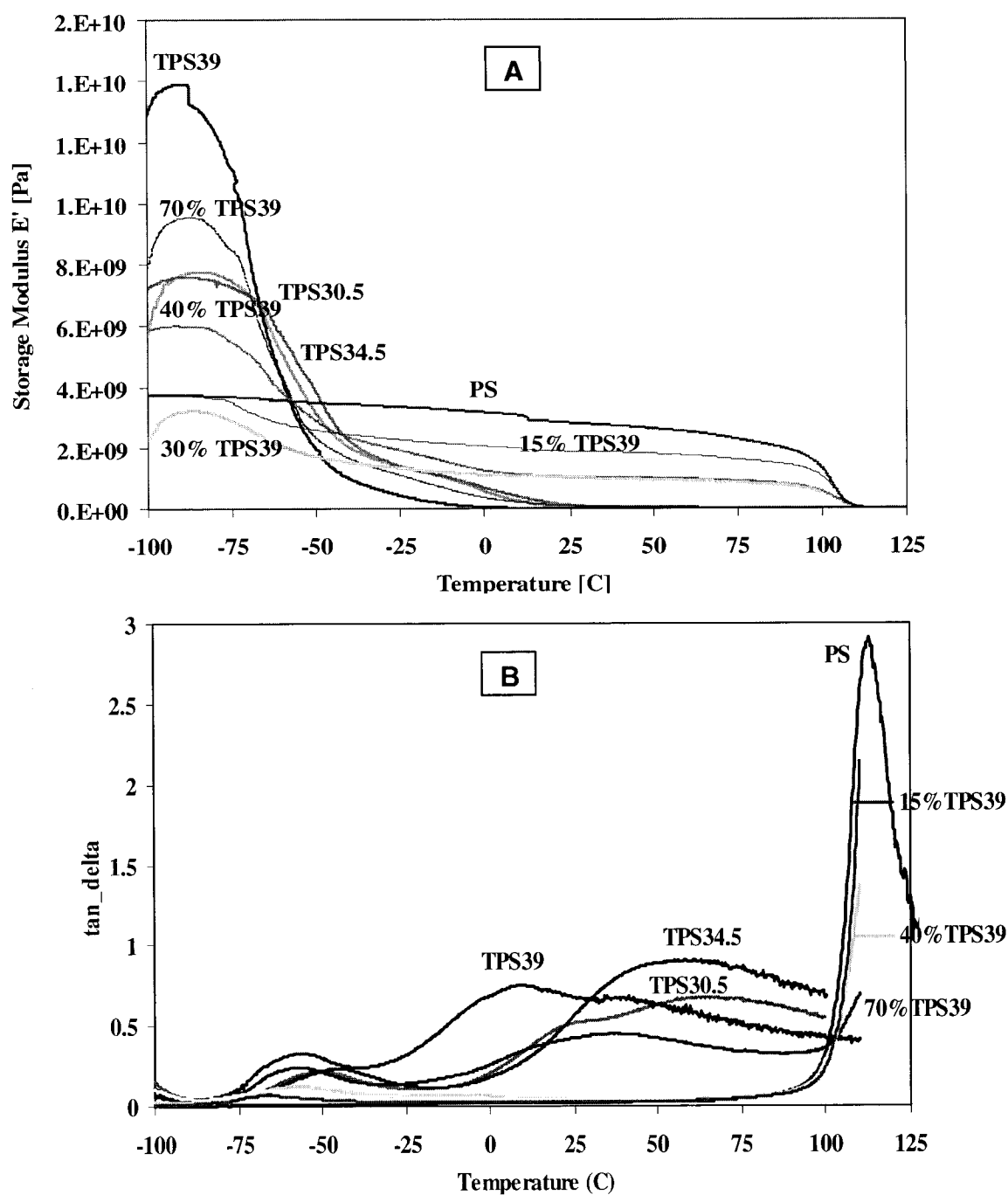


Figure 4.13 Variation de E' (A) et de $\tan \delta$ (B) en fonction de la température pour PS, TPS purs et les mélanges TPS39 / PS.

Les résultats de DSC (Figure 4.10) sont en concordance avec les variations de E' et $\tan_{\delta}$ (Figure 4.13 A et B). Pour TPS30.5 le T_g est -52°C par comparaison avec la valeur de -57.3°C trouvée en DSC, et pour TPS39 le T_g est -57.4°C face à -62.6°C en DSC. De petites différences sont trouvées aussi pour les autres TPS. Plus la concentration du glycérol augmente dans les TPS, plus l'amplitude du signal de $\tan_{\delta}$ est grande, alors le glycérol impose la valeur de la température de transition vitreuse de TPS. Comme dans les résultats obtenus lors du premier cycle de l'analyse DSC, les courbes obtenues en DMTA dans la plage de température de 0°C à 125°C montrent des pics à cause de la formation des régions cristallines entre les macromolécules d'amylose et d'eau absorbée.

Souza et Andrade (2002) montrent aussi, dans leur étude de DMTA pour un amidon thermoplastique avec 15% glycérol et 18% eau, l'existence des deux transitions endothermique entre -100°C et 150°C . Le premier pic à -55°C est attribué à l'existence d'une phase pauvre en amidon et riche en glycérol et le deuxième, à 40°C est attribué à l'existence d'une phase riche en amidon et en eau. Avérous et autres (2000) attribuent le pic observé dans l'intervalle de température de -50°C à -60°C , à la température de transition vitreuse du glycérol. Ils trouvent que l'amplitude de cette transition augmente de façon continue si la concentration en glycérol augmente aussi.

Pour les mélanges TPS39 / PS, les courbes montrent une augmentation dans l'intensité si le contenu en TPS augmente. Pour les formulations 15%, 40%, 70% et 100% TPS39 les valeurs du maximum de $\tan_{\delta}$ sont observés dans une plage relativement faible allant de -68°C à -57.4°C . C'est un déplacement relativement faible de T_g qui montre encore une fois le peu d'interaction entre les phases PS et TPS. Le T_g du PS apparaît de plus en plus visible en augmentant sa concentration dans les mélanges.

4.4 Étude morphologique des mélanges non moussés

L'obtention de morphologies fines et homogènes est une condition importante dans l'obtention de mélanges de polymères performants. Cette section sera donc consacrée à l'étude de la morphologie des mélanges TPS / PS.

Premièrement, la Figure 4.14 montre une comparaison entre les granules naturels d'amidon non transformés (micrographie optique, Fig. 4.14a) et l'amidon thermoplastique obtenu suite à sa transformation dans la présence de l'eau, glycérol et énergie thermomécanique dans l'extrudeuse (micrographie MEB pour une fracture du TPS sous azote, Fig. 4.14b). Les deux images ont le même grossissement. Les particules d'amidon naturel apparaissent sous la forme des nodules sphériques avec un diamètre entre 5 et 40 μm . Ces nodules ont complètement disparus dans le TPS.

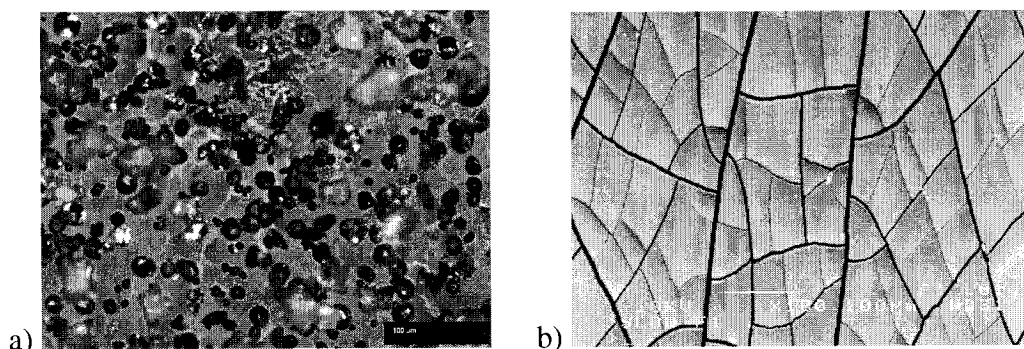


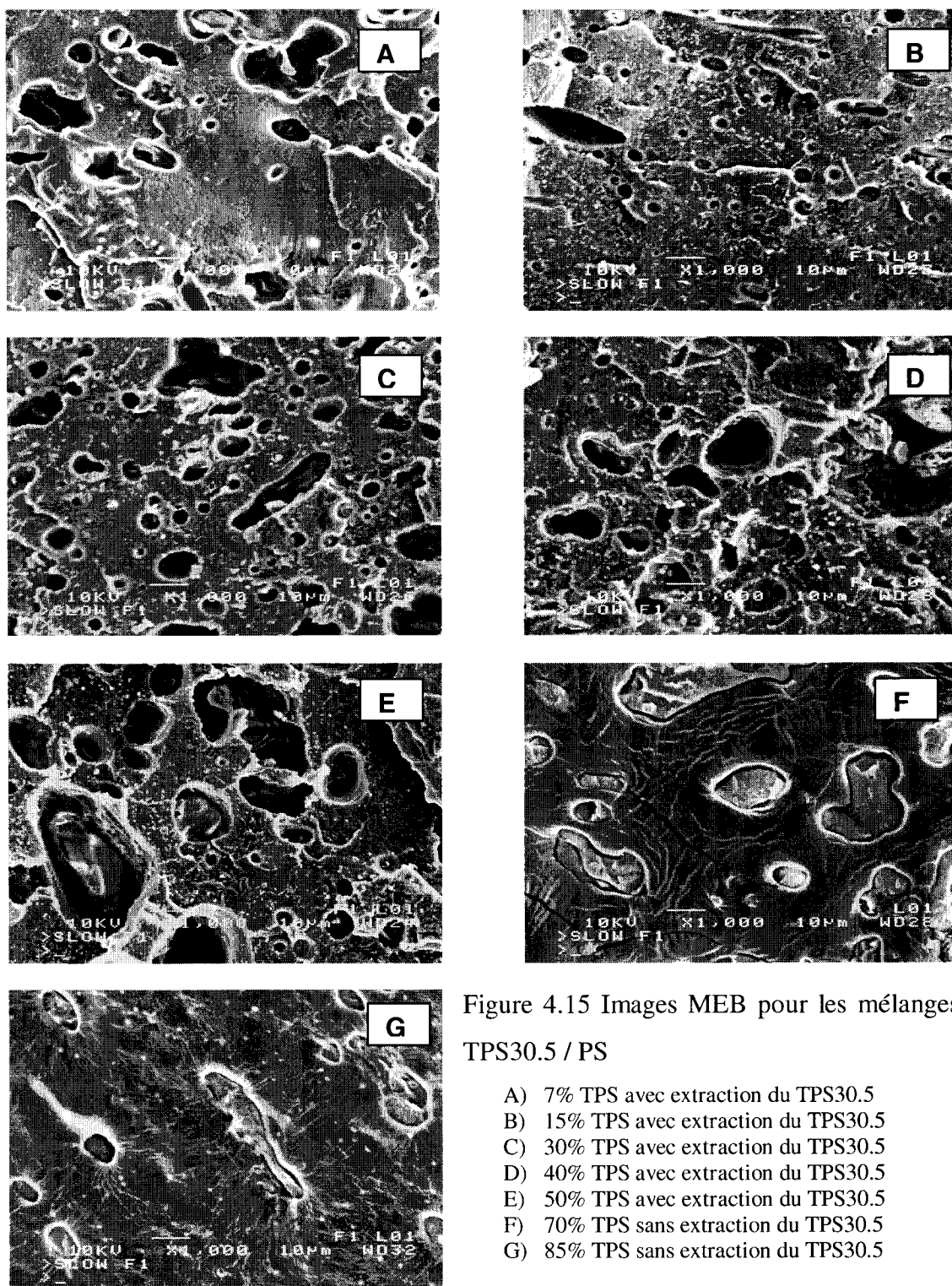
Figure 4.14 Comparaison entre a) une image au microscope optique pour les granules d'amidon et b) une image au MEB pour une surface fracturée du TPS

Une conclusion importante est que les conditions d'extrusion utilisées sont adéquates pour produire une matrice d'amidon thermoplastique homogène et sans trace de la structure granulaire de l'amidon naturel. Les craquelures sur la surface fracturée sont causées par un phénomène de relaxation spécifique pour les TPS. Ce phénomène est présent pour des températures au-dessous de la température de transition vitreuse du

TPS et fait qu'il devient cassant (Shogren, 1992). Le mélange TPS / PS est un mélange immiscible et les morphologies obtenues passent par des morphologies de gouttes, de fibres, de lamelles, et de structures continues selon la composition du mélange. Les morphologies dépendent de la concentration de glycérol dans le TPS, de la concentration de TPS dans le mélange, de la configuration des vis, des paramètres d'extrusion (vitesse de rotation des vis, température etc.) et du rapport de viscosité entre le TPS et le PS.

4.4.1 Influence du glycérol

Les Figures 4.15 à 4.19 présentent les morphologies pour tous les mélanges TPS / PS obtenus. Toutes ces micrographies MEB sont réalisées sur des surfaces de fractures des échantillons dans la direction perpendiculaire à la direction d'écoulement du matériau dans l'extrudeuse. La phase TPS est extraite du mélange par dégradation hydrolytique pour les images A à E. Pour les images F et G, aucune extraction n'a pas été faite. Nous discuterons d'abord les images A des Figures 4.15 à 4.19, soit les mélanges contenant 7% de TPS, afin d'observer l'influence de la concentration du glycérol sur les morphologies. Les dimensions de la phase dispersée diminuent avec l'augmentation de la concentration en glycérol. Pour 7% TPS30.5, les dimensions des particules de TPS sont entre 3 μm à 30 μm . À l'autre extrémité de la formulation, soit le TPS47, les diamètres de la phase dispersée varient de 1 μm à 10 μm . Ceci s'explique aisément avec la diminution de viscosité observée en fonction de la concentration en glycérol. Les TPS plus fluides vont être plus facilement déformés par la matrice de PS et seront par conséquent mieux dispersés. Pour les mélanges avec 70%TPS (images F), les dimensions de la phase dispersée qui est cette fois le PS, augmente avec le contenu en glycérol. Ceci est encore conséquent avec des effets de rapport de viscosité puisque la réduction progressive de la viscosité du TPS (en fonction de la teneur en glycérol) diminue sa capacité à déformer et à disperser la phase mineure de PS.



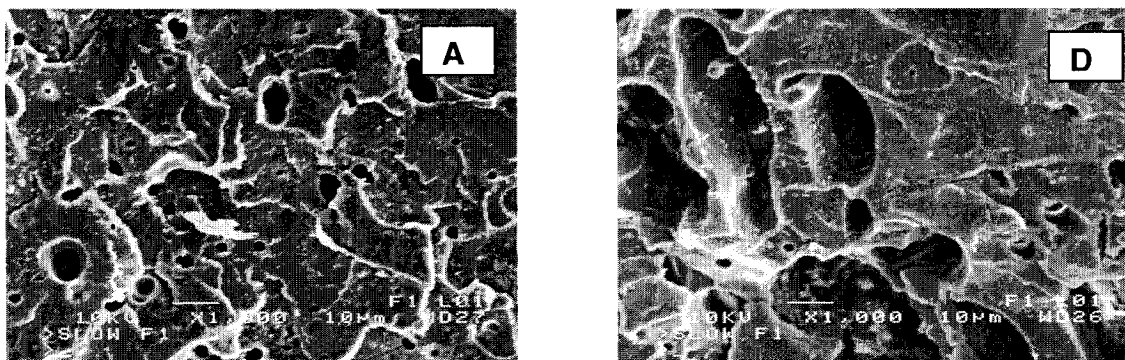
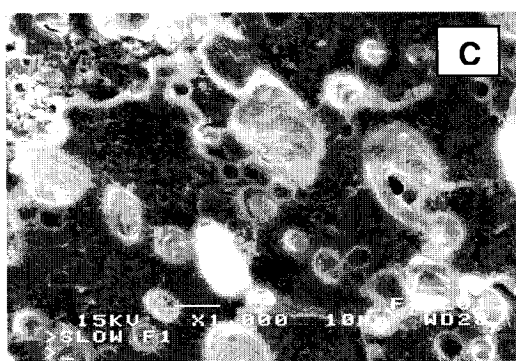
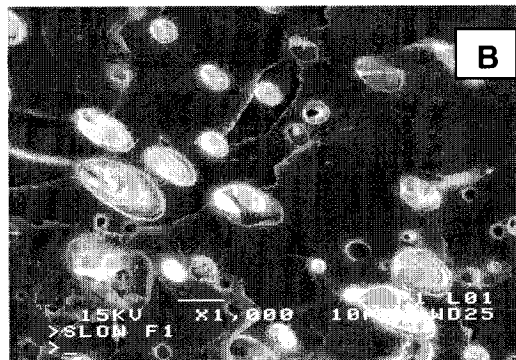
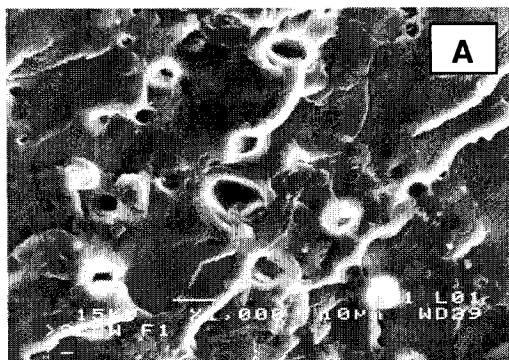


Figure 4.16 Images MEB pour les mélanges TPS34.5 / PS : A) 7% TPS et B) 40% avec l'extraction du TPS.

4.4.2 Influence de la concentration du TPS

La concentration du TPS dans les mélanges est le paramètre le plus important qui influence la morphologie. Il faut mentionner que tous les mélanges ont été réalisés dans les mêmes conditions, soit une température de 180°C, une vitesse des rotations des vis de 150 rpm et un débit à la sortie de la filière de 5 – 6 kg / h.

En analysant les images A à G dans la Figure 4.15, qui représentent les mélanges dans toute la gamme de concentration de TPS30.5, on observe que l'augmentation du contenu en TPS entraîne l'augmentation des dimensions de TPS30.5 dispersé. Les images B et C montrent simultanément des particules sphériques et allongées, particules qui deviennent plus grandes en dimensions si la concentration du TPS augmente (images D et E). Cette augmentation en dimension est un effet de la coalescence particules – particules (sphériques ou fibres). Pour les concentrations de 70% et 85% (images F et G, Figure 4.15), le TPS30.5 devient la matrice et les domaines de PS diminuent si la concentration de PS diminue. Tous les types de TPS montrent les mêmes évolutions des morphologies, avec l'exception du mélange 70-85%TPS47 / PS. Pour ces dernières formulations, présentées à la Figure 4.19 F-G, sont présentes des structures gouttes composites.



D

Pas de photo

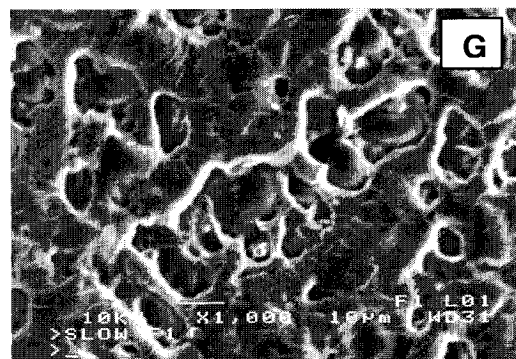
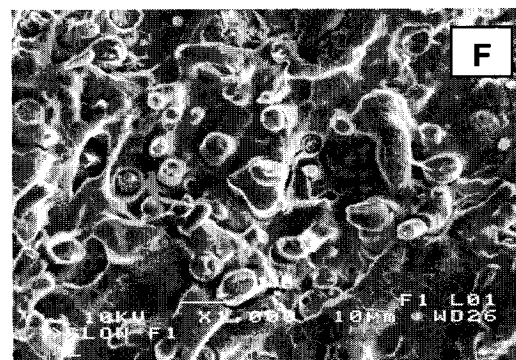
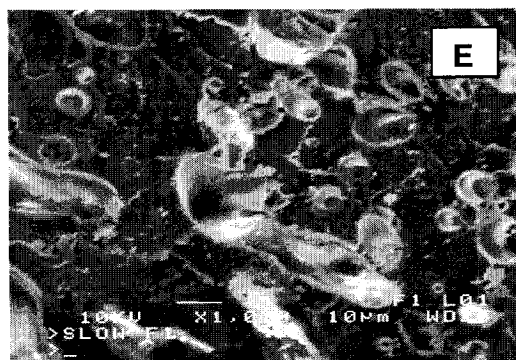
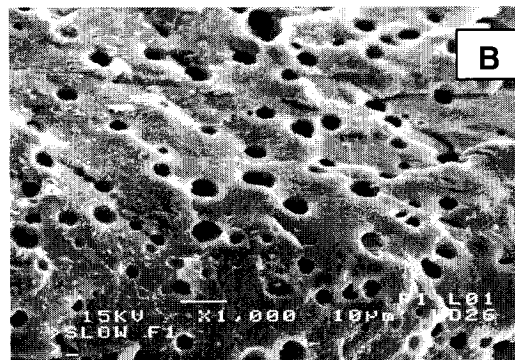
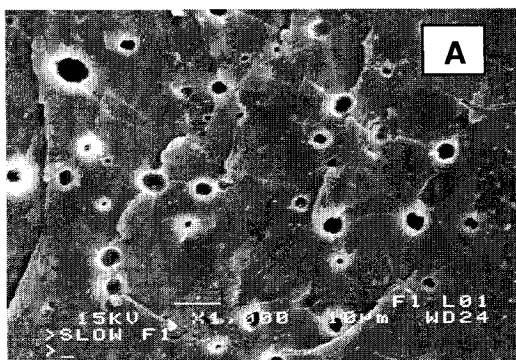


Figure 4.17 Images MEB pour les mélanges TPS39 / PS :

- A) 7% TPS avec extraction du TPS39
- B) 15% TPS avec extraction du TPS39
- C) 30% TPS avec extraction du TPS39
- D) 40% TPS sans photo
- E) 50% TPS avec extraction du TPS39
- F) 70% TPS sans extraction du TPS39
- G) 85% TPS sans extraction du TPS39



C

Pas de photo

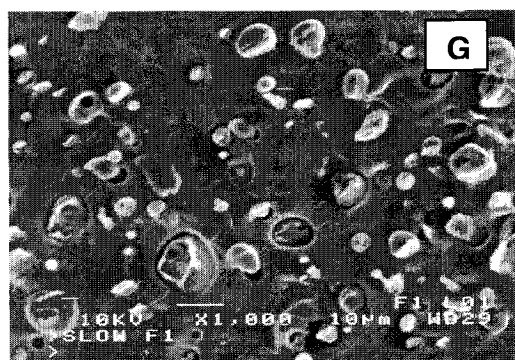
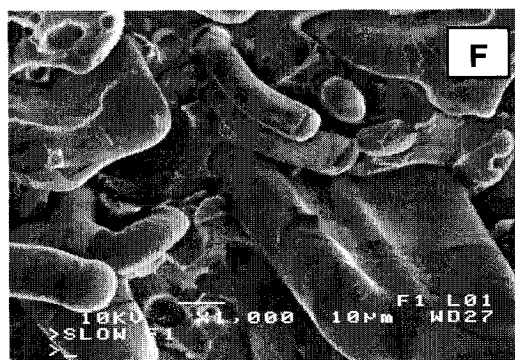
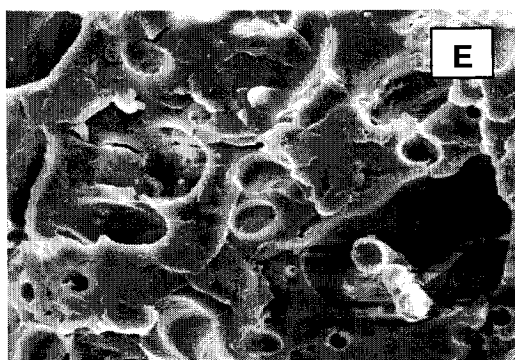
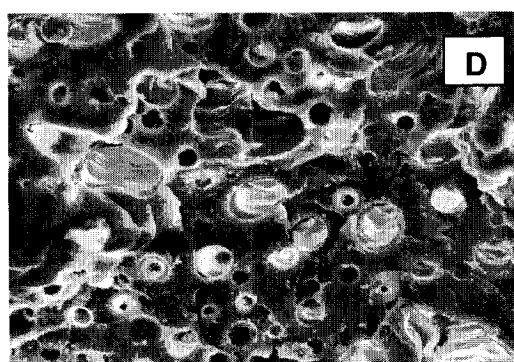


Figure 4.18 Images MEB pour les mélanges TPS42 / PS

- A) 7% TPS avec extraction du TPS42
- B) 15% TPS avec extraction du TPS42
- C) 30% TPS sans photo
- D) 40% TPS avec extraction du TPS42
- E) 50% TPS avec extraction du TPS42
- F) 70% TPS sans extraction du TPS42
- G) 85% TPS sans extraction du TPS42

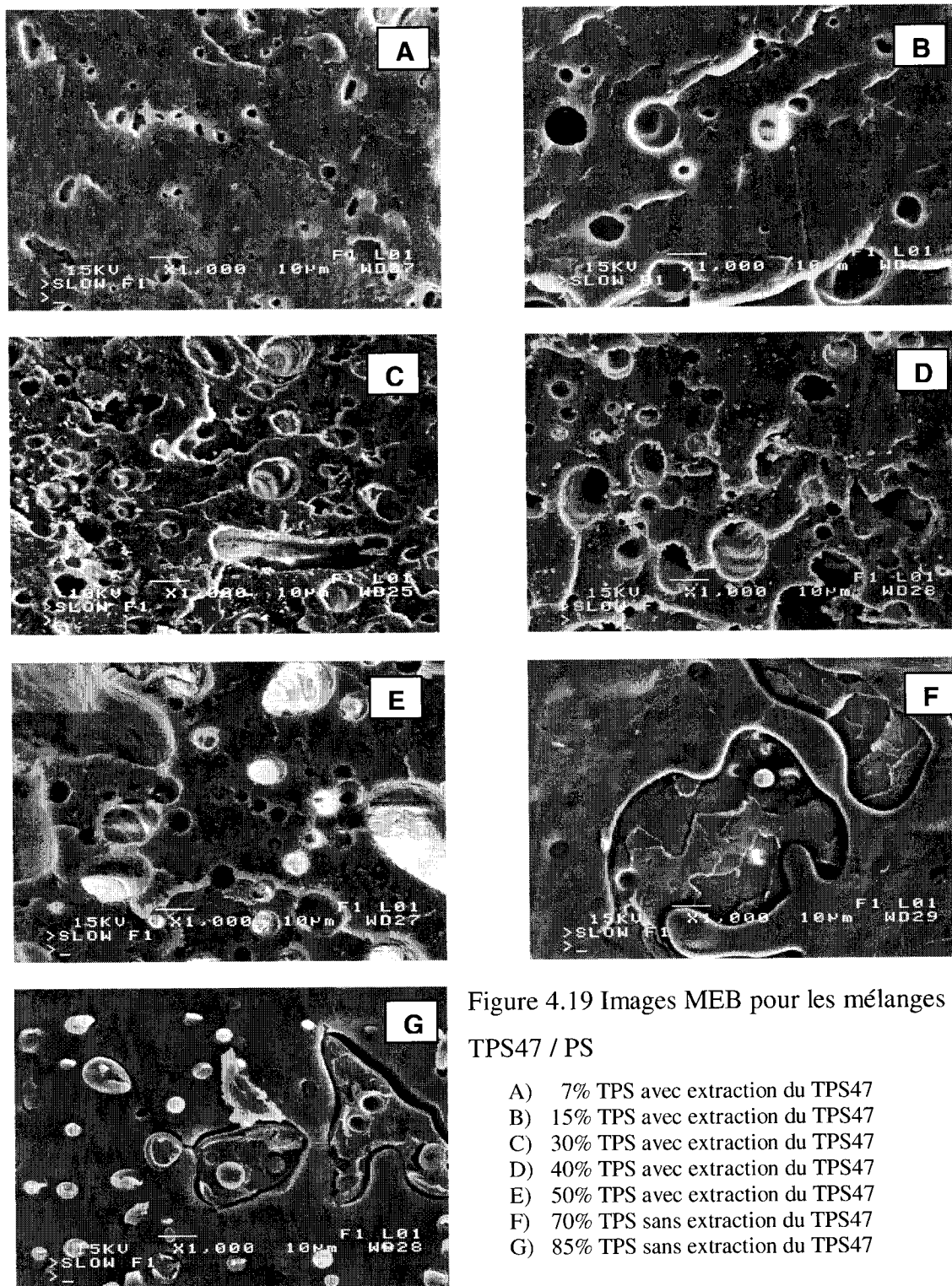


Figure 4.19 Images MEB pour les mélanges TPS47 / PS

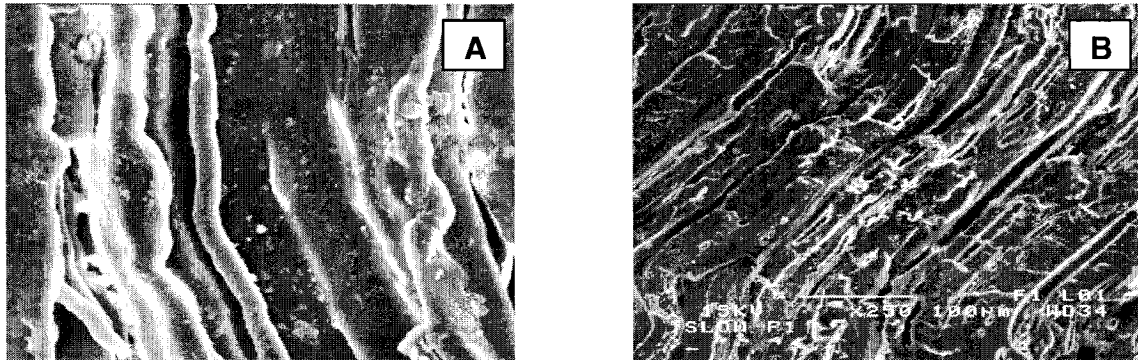


Figure 4.20 Structure fibrillaire du PS et du TPS. Images MEB pour échantillons fracturés parallèlement à la direction d'écoulement :

A) 70% TPS42 x1000 sans extraction du TPS42

B) 40% TPS47 x250 avec extraction du TPS47

La Figure 4.20 présente des morphologies sur des fractures parallèles à la direction d'écoulement. Dans la direction axiale, la morphologie des mélanges TPS / PS est une combinaison de particules sphériques et de longues fibres. Ces dernières deviendront dominantes comme structure pour des concentrations au dessus de 70% pour le TPS30.5 et TPS34.5, et au dessus de 30-40% pour les TPS39, TPS42 et TPS47.

Plus les particules deviennent grandes en augmentant la concentration d'une phase, plus elles vont coalescer et vont être allongées dans la direction d'écoulement. Pour les grandes concentrations de TPS, il est difficile de déterminer quelle est la phase TPS et laquelle est le PS (micrographie A, Figure 4.20). Les deux phases sont entièrement continues dans la direction axiale. Cette continuité axiale est imposée par l'écoulement élongationnel à l'entrée de la filière.

Dans la littérature, il existe plusieurs études pour la morphologie des mélanges de TPS et d'un autre polymère. La morphologie du mélange TPS / poly (ester - uréthanes) est étudiée par Seidenstücker et autres (1999), pour différents rapports de viscosités entre

les phases. Pour une composition de 50% - 50%, les particules de TPS sont dans la plage de 1 μm à 20 μm . Martin et Avérous (2001), pour un mélange de 75% TPS et 25% PLA, observent les particules de PLA dispersé en ayant des dimensions entre 10 μm et 60 μm en fonction de la viscosité du TPS (qui contient de 14 à 54% glycérol).

Les mélanges de TPS avec PCL, PLA, PBAT, PBAS et PEA montrent des morphologies avec particules sphériques dispersées et même des structures continues en fonction de la tension interfaciale et du rapport de concentrations entre les deux polymères (Schwach et Avérous, 2004). Pour 25% de TPS dans le mélange, les particules dispersées ont des dimensions entre 1 μm - 15 μm .

La morphologie du mélange TPS / PE sous forme de structures de gouttes, de fibres, continues et co-continues ont aussi été observées (St-Pierre et autres, 1997, Rodriguez-Gonzales et autres, 2003 a et 2003 b). La tension interfaciale calculée dans ces études entre le TPS et le PE est approximativement équivalente à la tension interfaciale entre le TPS et le PS. Les morphologies observées dans la présente étude sont très similaires avec celles mentionnées ci haut.

4.5 Continuité du TPS dans le mélange

La co-continuité du système TPS / PS intervient dans une plage de concentration pour laquelle les deux phases sont continues.

Des mesures de la fraction continue en TPS ont été réalisées en utilisant une méthode gravimétrique décrite plus tôt. Ces mesures impliquent la dissolution sélective du TPS avec de l'acide chlorhydrique et ont été confirmé par des dissolutions à l'eau chaude. Les résultats du test de continuité sont regroupés pour tous les types de mélange dans la Figure 4.21.

Pour les mélanges avec les TPS contenant de 39 à 47% de glycérol, les courbes d'extraction du TPS sont relativement similaires et on note l'obtention d'une phase continue (100% extractible) à partir d'une concentration en TPS de 30%-40%. Ceci est conforme avec les observations microscopiques sur les mélanges avec les TPS39, TPS42 et TPS47, qui ont montré des morphologies fibrillaires dans la direction d'écoulement.

Le mélange TPS30.5 / PS dévoile une courbe de continuité atypique avec deux pics et le TPS30.5 devient complètement continu pour une concentration de 70%. On observe deux maxima à 15 et 40% TPS et deux minima à 30 et 50 %TPS. Les résultats pour cette courbe ont été confirmés par une seconde série de mesure de continuité faite en utilisant l'eau chaude comme solvant sélectif. Il semble donc que les anomalies au niveau des fractions de continuité rapportées ici ne soient pas le fruit d'une erreur dans la méthode gravimétrique. De plus, les fractions de continuités sont supportées par les observations morphologiques qui montrent déjà à 15% TPS30.5 une grande quantité de fibres qui peuvent assurer une continuité partielle (c.f. image B de la Figure 4.15).

De même, pour le mélange à 40%TPS30.5, on note en regardant l'image D de la Figure 4.15 que des gros domaines de TPS30.5 semblent être interconnectés partiellement dans les trois dimensions.

Une raison possible pour les fluctuations importantes dans la continuité du mélange réside possiblement dans la sensibilité plus grande du TPS30.5 par rapport à tous les paramètres de composition et d'opération. En effet, le TPS30.5, comme il est le moins plastifié, est celui dont la rhéologie est la plus sensible à des fluctuations de concentration en glycérol, en eau résiduelle ou encore à la dégradation lors de l'extrusion.

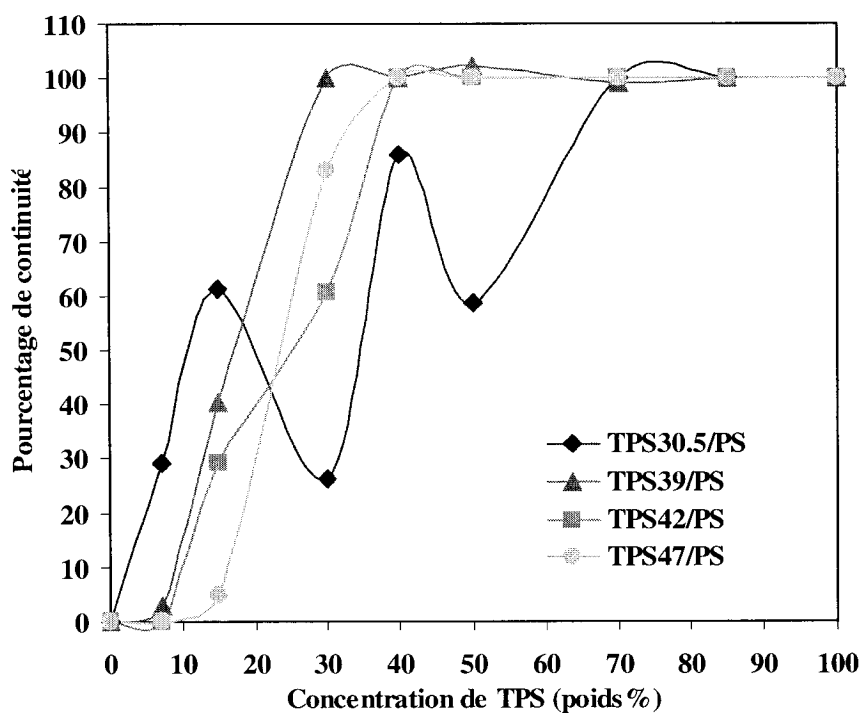


Figure 4.21 Fraction de continuité pour la phase TPS dans les mélanges TPS / PS, déterminée par extraction sélective du TPS.

Ces fluctuations dans le cas du présent mélange PS / TPS30.5 peuvent modifier le rapport de viscosités de part et d'autre de l'unité et ainsi déplacer le point d'inversion de phase. C'est donc dire que la reproductibilité du procédé à faible teneur en glycérol mériterait possiblement une étude plus approfondie.

CHAPITRE 5

ÉTUDE DU MÉLANGE AMIDON THERMOPLASTIQUE / POLYSTYRÈNE MOUSSÉ AVEC HFC134a

Ce chapitre explorera la moussabilité des mélanges PS / TPS avec l'agent moussant HFC134a. Nous examinerons d'abord la solubilité de l'agent moussant puis la rhéologie des solutions polymères - agent moussant dans les mélanges TPS / PS. La solubilité et la rhéologie sont des paramètres importants pour le moussage puisqu'ils dictent en bonne partie la réduction de densité potentielle et la capacité du fluide à soutenir la croissance des cellules. Nous examinerons ensuite la morphologie des mousses ainsi que leurs propriétés de base telle leur densité, leurs expansions, les fractions de cellules ouvertes et la sensibilité à l'humidité ambiante.

5.1 Solubilité du HFC134a dans les TPS pures et dans les mélanges TPS / PS

La Figure 5.1 présente la relation entre la pression et la concentration d'agent gonflant ainsi que des données classiques de solubilité existantes dans la littérature. Les données de la littérature dans la Figure 5.1, sont déterminées par gravimétrie dans des autoclaves pour des conditions statiques, par opposition aux conditions dynamiques utilisées dans ce travail. La comparaison est faite dans cette figure avec les données de solubilité pour le PS, obtenues par Sato et autres (2000). Les valeurs pour le PS sont obtenues pour une température constante et les valeurs pour les TPS, dans le cadre de ces travaux, sont faites en diminuant la température au fur et à mesure que la concentration de HFC134a est augmentée. La diminution de la température entraîne l'augmentation de la solubilité du HFC134a dans le polymère. C'est pourquoi les données de Sato sont représentées par des droites et les données de cette étude sont représentées par des points qui suivent des courbes au fur à mesure que la température est diminuée pendant l'extrusion.

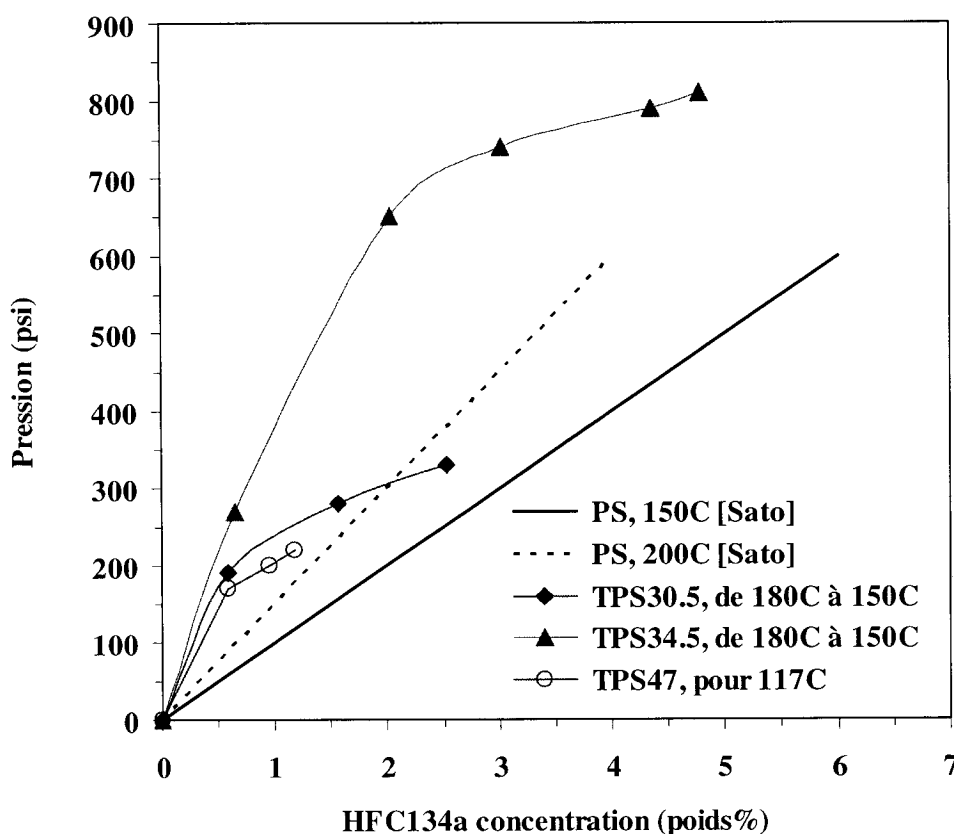


Figure 5.1 Solubilité d'agent gonflant HFC134a mesurée en ligne, pour les matériaux purs

La Figure 5.1 montre que la solubilité du HFC134a dans le PS est plus élevée que dans les TPS. En ce qui concerne seulement les TPS, une augmentation de la concentration en glycérol mène à la diminution de la solubilité du gaz. Une explication possible est que le glycérol couvre de plus en plus les chaînes d'amylose en empêchant l'agent de moussage de se dissoudre et de diffuser dans le polymère. La Figure 5.2, pour laquelle les données sont obtenues aussi en conditions dynamiques, montre pour les mélanges TPS30.5 / PS que l'augmentation de la concentration du TPS diminue la solubilité du HFC134a. Des résultats similaires sont obtenus pour tous les mélanges du PS avec le TPS34.5, le TPS39 et le TPS47.

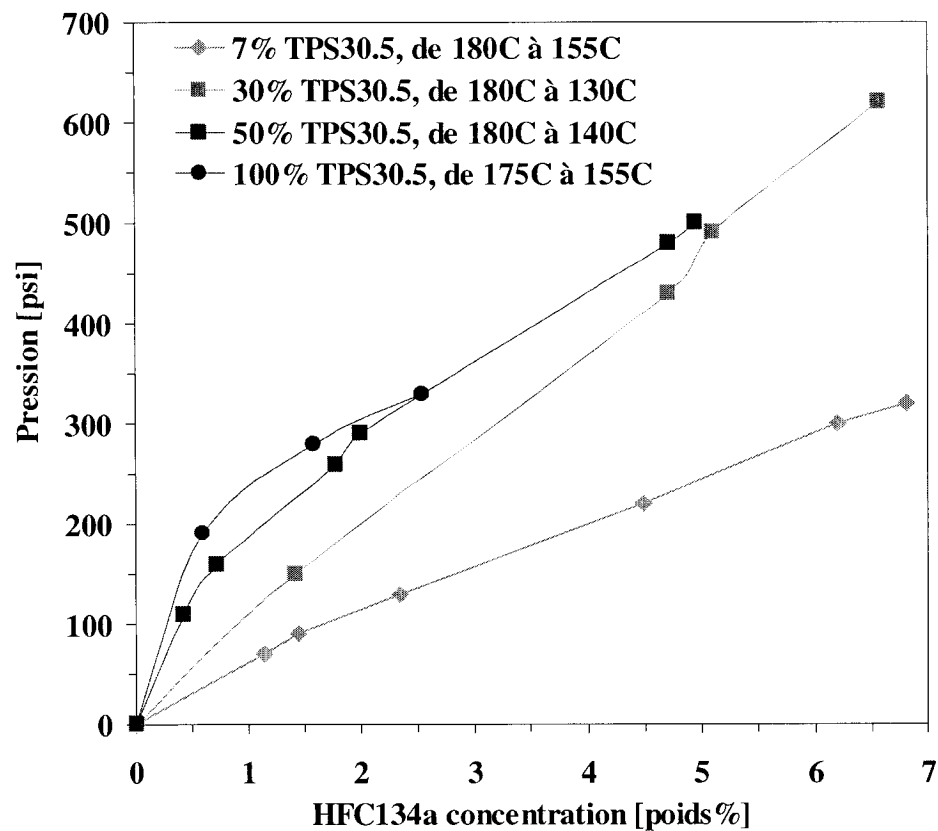


Figure 5.2 Solubilité d'agent gonflant HFC134a dans les mélanges TPS30.5 / PS

5.2 Rhéologie en ligne pour la solution TPS / PS – HFC134a

La viscosité des solutions TPS / PS – HFC134a a été mesurée en ligne de la même manière que les mélanges non moussés, en utilisant le rhéomètre PCR620 de Rheometric Scientific. Les mélanges montrent des variations de viscosité en fonction du taux de cisaillement, de la concentration du glycérol dans la formulation du TPS, de la concentration du TPS dans le mélange avec le PS, de la température et en fonction de la concentration d'agent de moussage HFC134a.

5.2.1 Influence du glycérol

L'augmentation de la concentration du glycérol dans les TPS moussés avec HFC134a, comme pour les formulations similaires non moussés, entraîne une diminution de la viscosité. La Figure 5.3 présente les viscosités de PS, TPS30.5, TPS34.5, TPS39 et TPS47 moussés avec 0.5% HFC134a, en fonction du taux de cisaillement. Premièrement dans graphique A, pour les températures réelles utilisées dans l'extrudeuse (c'est-à-dire 177°C pour TPS30.5, 170°C pour TPS34.5, 140°C pour TPS39 et respectivement 117°C pour TPS47) et deuxièmement, en graphique B les viscosités sont corrigées pour une température de 150°C. Une concentration en agent moussant de 0.5% a été choisie pour cette représentation graphique, afin de pouvoir comparer dans les mêmes conditions tous les matériaux. Le TPS39 et TPS47 ne peuvent pas recevoir dans le procédé de moussage plus de 0.5% HFC134a. Tous les matériaux contiennent 0.5% talc comme agent de nucléation.

Le PS dans lequel est dissous avec 0.5% HFC134a reste le plus visqueux des matériaux. Les courbes montrent un caractère rhéofluidifiant. Les viscosités pour les températures mentionnées sont recalculées en utilisant une correction Arrhenius pour une température de 150°C. Les énergies d'activations utilisées sont celles calculées pour les matériaux purs et présentées dans le Chapitre 4. Alors, en regardant le graphique B de la Figure 5.3 pour un taux de cisaillement de 10 s^{-1} , à 150°C et 0.5% gaz, les ratios de viscosité PS / TPS sont de 1.2, 3.2, 33.4, et 5250 pour les TPS contenant respectivement 30.5, 34.5, 39 et 47% de glycérol. Sans agent moussant, les ratios rapportés plus tôt mais pour une température de 180°C étaient de 1.75, 2.25, 6.5 et 14.5. Même pour une température (150°C) plus faible pour les mesures de viscosité des solutions de polymères avec 0.5% HFC134a, la présence de l'agent moussant HFC134a augmente l'écart entre le PS et les TPS. Ces différences de viscosité ne sont donc pas seulement influencées par la croissance du contenu en glycérol, mais aussi par la présence de l'agent moussant.

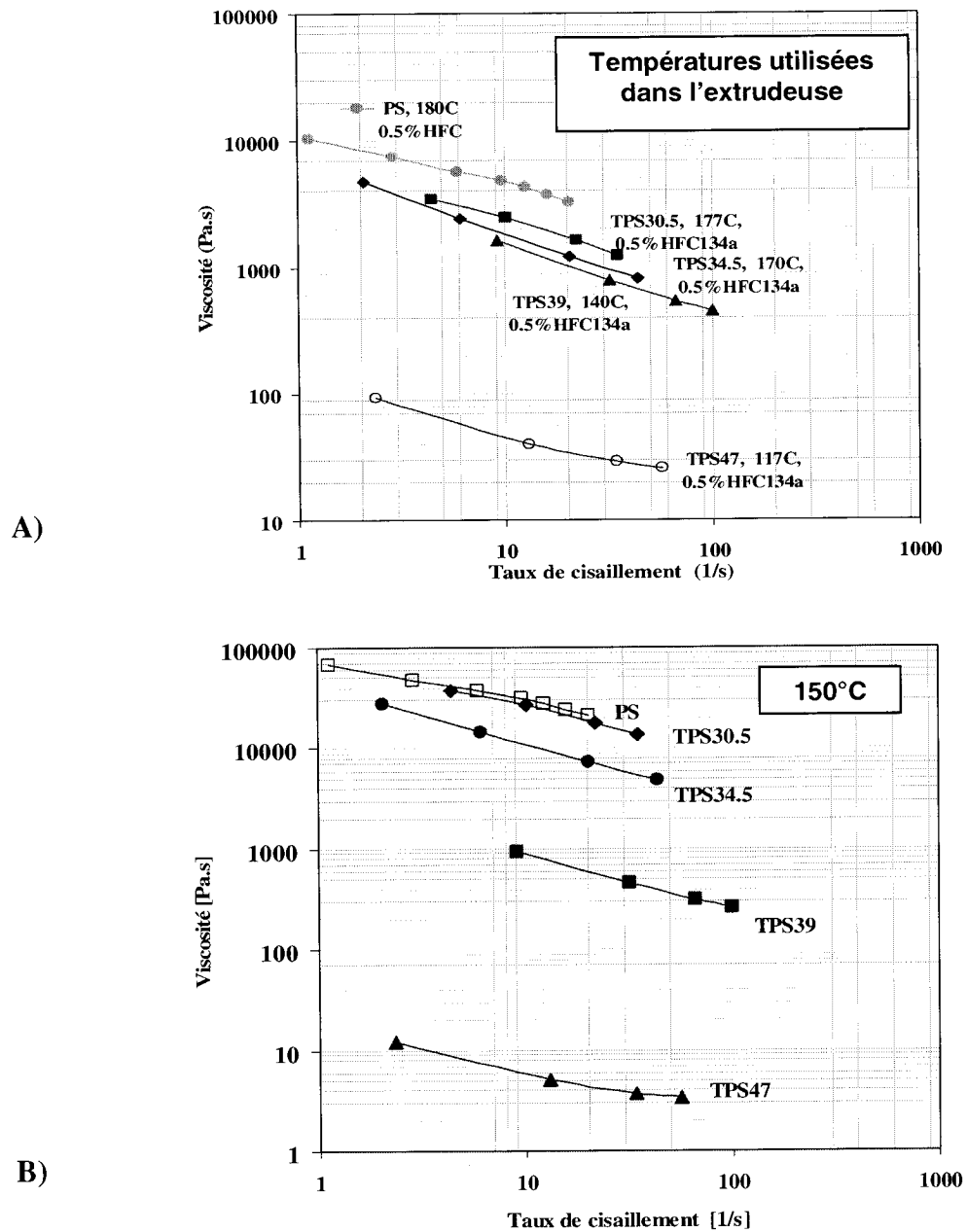


Figure 5.3 Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour PS, TPS30.5, TPS34.5, TPS39 et TPS47 avec 0.5% HFC134a (A - mesures en ligne à différentes températures et B – viscosités corrigées pour 150°C)

L'effet de plastification pour les matériaux est intensifié par le double plastification, induite par le HFC134a et par le glycérol. Dans le cas du TPS47, il semble y avoir une séparation de phases induite par l'excès de plastifiant (HFC134a et glycérol) qui entraîne une lubrification importante et une réduction apparente de la viscosité.

Dans la Figure 5.4 sont représentées de façon comparative les courbes de viscosité pour les mélanges 50%TPS30.5, 50%TPS39 et 50%TPS47 à 142°C, avec 4.5% HFC134a.

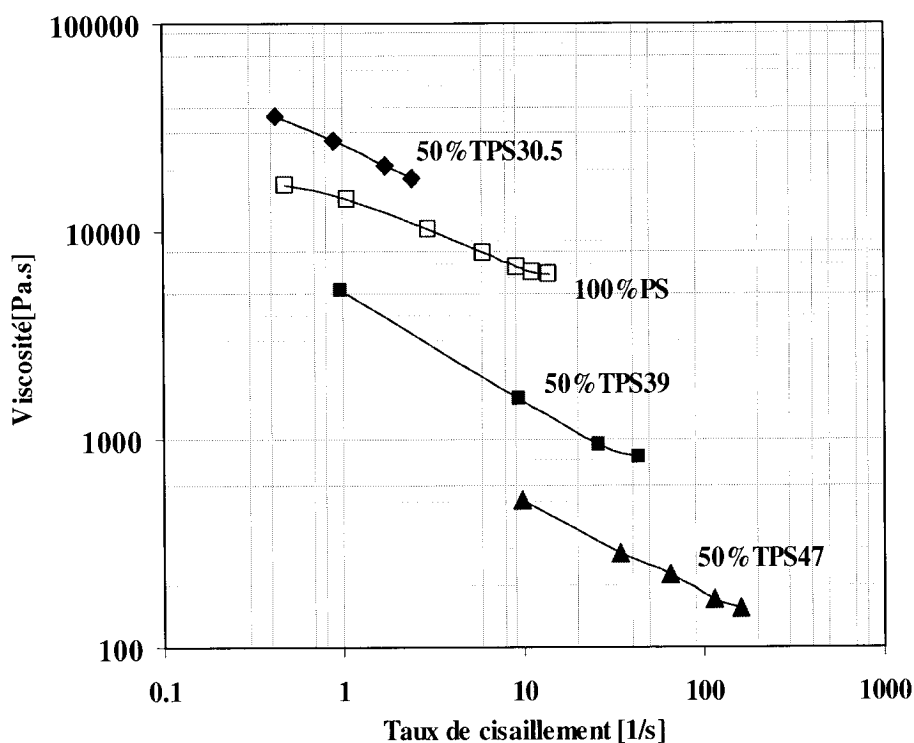


Figure 5.4 Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour PS, 50%TPS30.5, 50%TPS39 et 50%TPS47 dans lesquels sont dissous 4.5% HFC134a (mesures en ligne à 142°C)

Même si les mélanges ont une fraction de 50%PS, la croissance du contenu de glycérol de 30.5% à 47% dans la phase TPS entraîne une diminution marquée de la viscosité de

ces solutions 50%TPS / 50%PS – 4.5%HFC134a. Dans la même figure, on observe que la viscosité du PS avec 4.5% HFC134a est plus petite que la viscosité du mélange 50%TPS30.5 / 50%PS avec un contenu identique d'agent moussant. L'explication est que par sa Tg plus élevée, autour de 100°C, la plastification du PS par le HFC134a a un effet plus marqué que la plastification du TPS. De plus, comme l'agent moussant est moins soluble dans le TPS, la fraction de TPS30.5 ne peut pas recevoir une concentration aussi importante d'agent moussant à la température étudiée. Ainsi le TPS garde une viscosité plus élevée même à forte concentration de HFC134a.

Alors, en comparant le mélange avec 50%TPS30.5 et le PS, la plastification est la plus élevée pour le 100%PS avec 4.5%gaz. La limite de solubilité du HFC134a dans le PS est d'approximativement de 7% aux pressions utilisées. Dans les conditions actuelles, le matériau est donc homogène et sans aucune seconde phase qui pourrait charger la matrice de PS.

En ce qui concerne les mélanges 50%TPS39 et 50%TPS47 avec 4.5%HFC134a, leur viscosité est toujours plus petite que celle du PS avec la même concentration d'agent de moussage mais les différences sont amoindries par rapport aux matériaux purs. Pour ces mélanges, la capacité des domaines de TPS à solubiliser le HFC134a est plus petite que dans le cas du TPS30.5 à cause du contenu plus élevé de glycérol. Alors, pour les mélanges 50%TPS39 et 50%TPS47 avec 4.5%HFC134a, l'effet de plastification du glycérol de la phase de 50% de TPS est plus grand que l'effet de plastification donné par l'agent moussant à la partie de 50% de PS.

5.2.2 Influence de la concentration du TPS

La Figure 5.5 montre les viscosités pour les mélanges TPS30.5 / PS, TPS34.5 / PS et TPS39 / PS en fonction de la concentration de TPS, pour 0.5% HFC134a, à 180°C et une contrainte de cisaillement de 35 kPa. Tel qu'observé pour les mélanges sans agent

moissant, la viscosité des solutions diminue si la concentration de la phase TPS augmente. La diminution de viscosité pour les mélanges TPS30.5 / PS est plus lente que pour les TPS34.5 et TPS39.

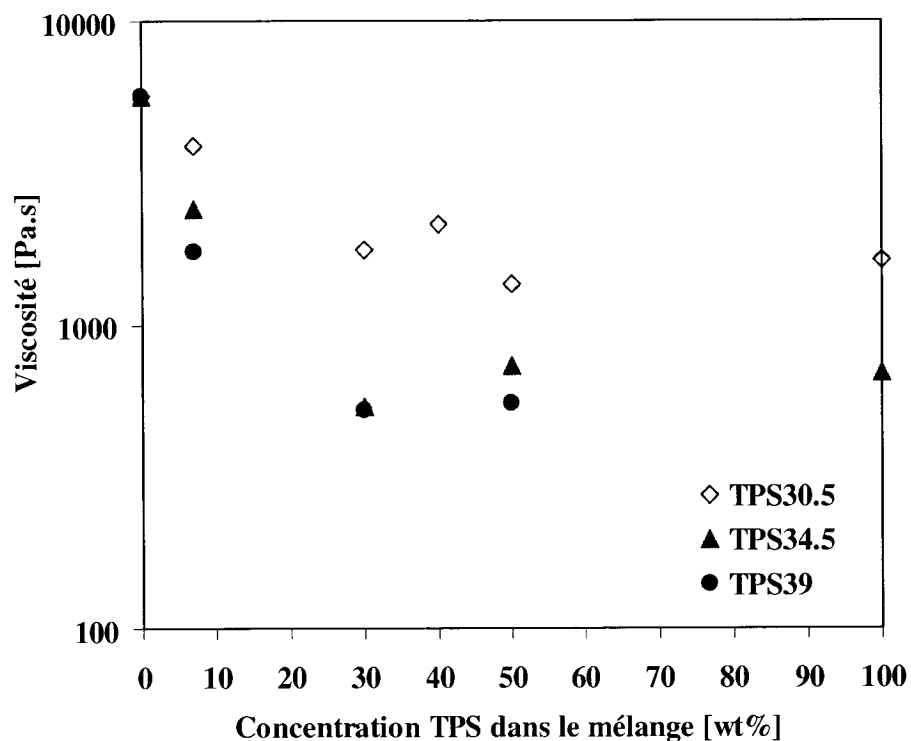
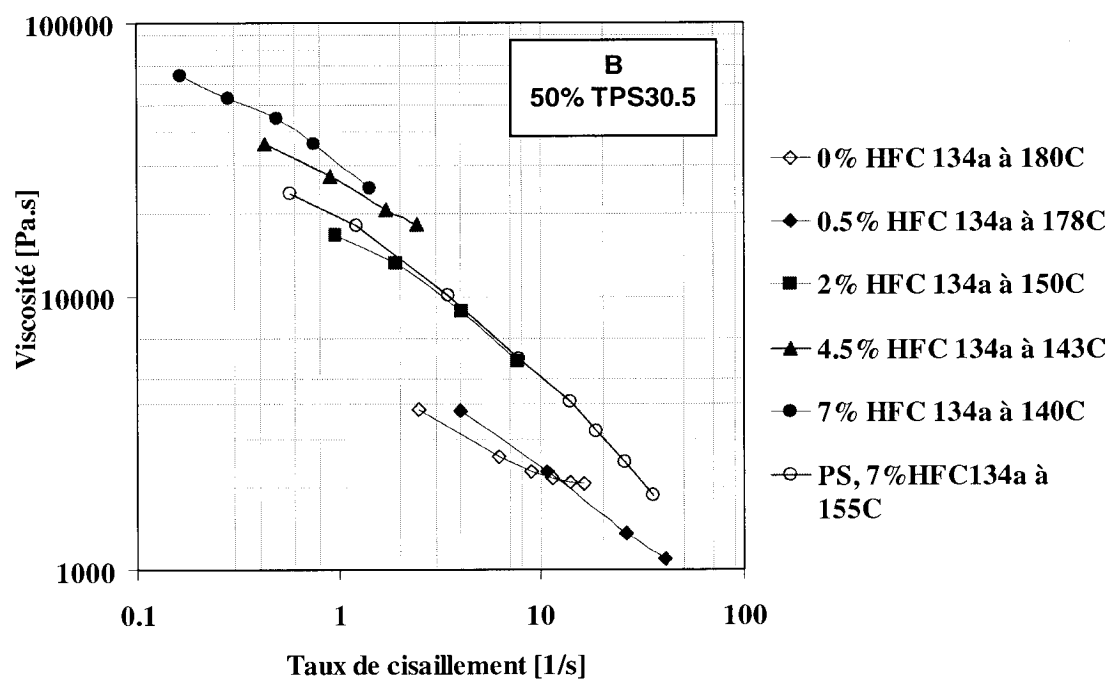
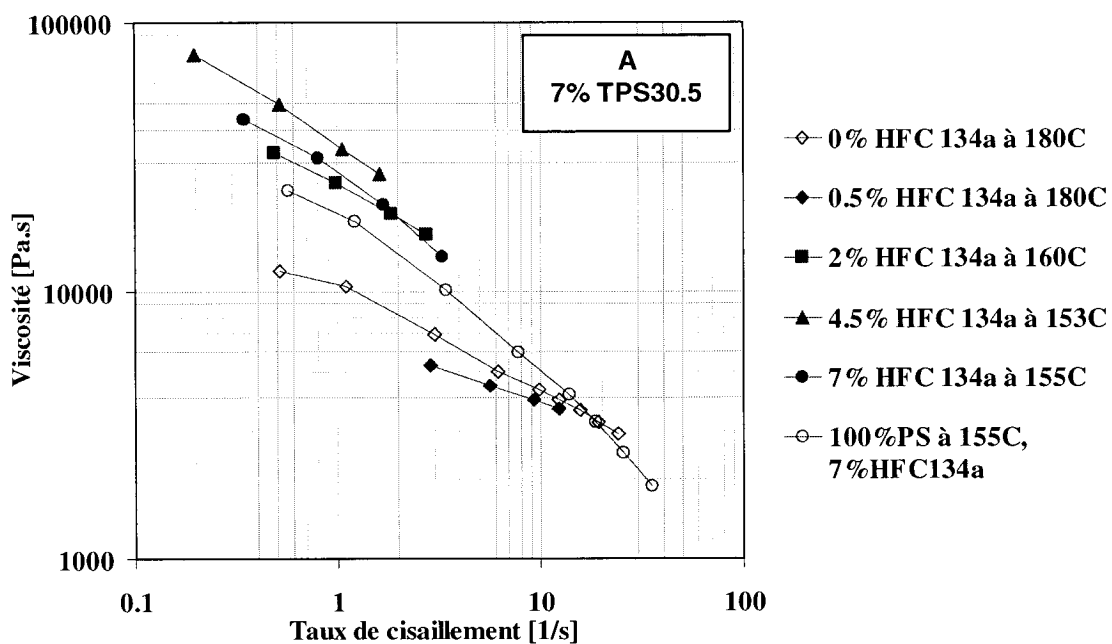


Figure 5.5 Viscosité en fonction de la concentration du TPS dans les mélanges avec 0.5% HFC134a (mesures en ligne à 180°C et contrainte de cisaillement de 35 kPa)

5.2.3 Influence de la température

Simultanément, dans le processus de moussage, l'injection du HFC134a dans le mélange de polymères fondus, entraîne une diminution de la viscosité (plastification du mélange), via la dissolution d'agent moussant.



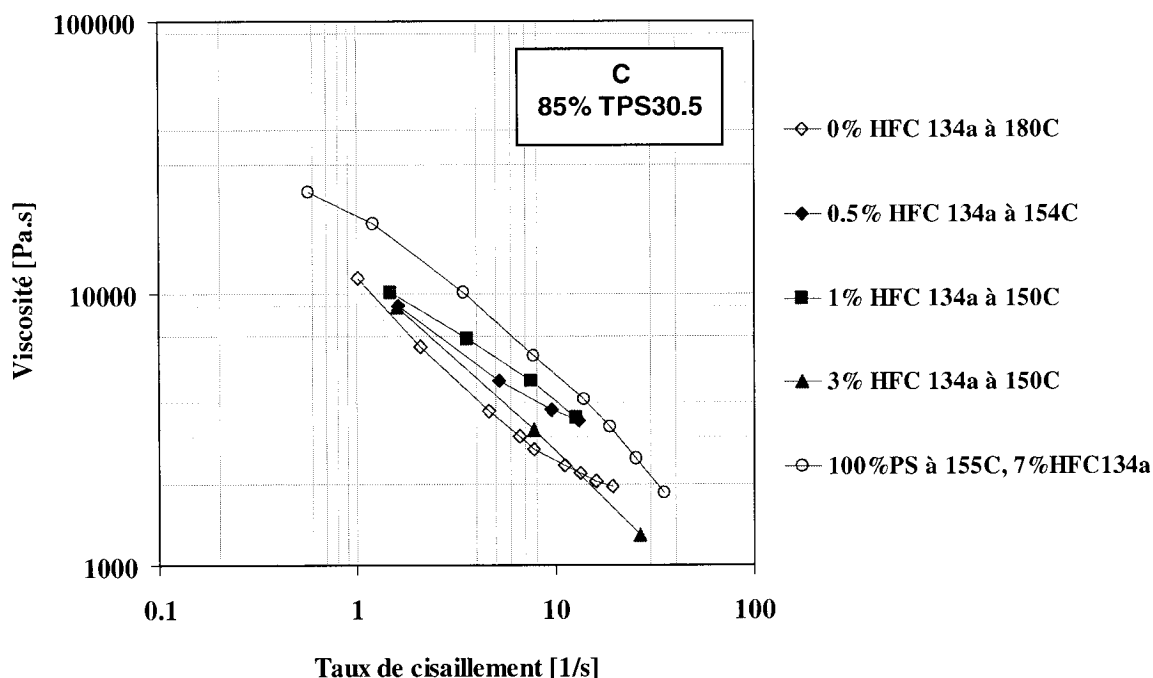


Figure 5.6 Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les mélanges avec A) 7%TPS30.5, B) 50%TPS30.5, C) 85%TPS30.5 avec 0.5% – 7% HFC134a pour différentes températures.

Les données des Figures 5.6 A, B, et C sont des exemples de l'évolution de la viscosité pendant une expérience de moussage. On débute avec le polymère pur à haute température puis on augmente progressivement la concentration en agent moussant tout en diminuant la température de façon à maintenir une viscosité de solution égale et même supérieure au polymère pur à sa température initiale d'opération.

Les données recueillies dans ces expériences ont été utilisées pour déterminer l'effet de l'agent moussant sur la rhéologie tel que présenté dans les figures A, B, et C. L'ajout d'agent moussant, qui demande une réduction contrôlée de température, permet de maintenir niveau de viscosité des mélanges comparable à PS.

5.2.4 Influence de la concentration du HFC134a

Tel que discuté précédemment, la dissolution de l'agent moussant dans le polymère mène à la diminution de la viscosité. Les Figures 5.7 et 5.8 montre la viscosité respectivement du TPS et du PS en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations de HFC134a (de 0.5% à 4.5%). Les viscosités sont mesurées en ligne pour différentes températures et sont ensuite corrigées pour les différences de température en utilisant l'énergie d'activation d'écoulement mesurée pour les matériaux sans agent moussant. Les données sont recalculées pour une température de 150°C.

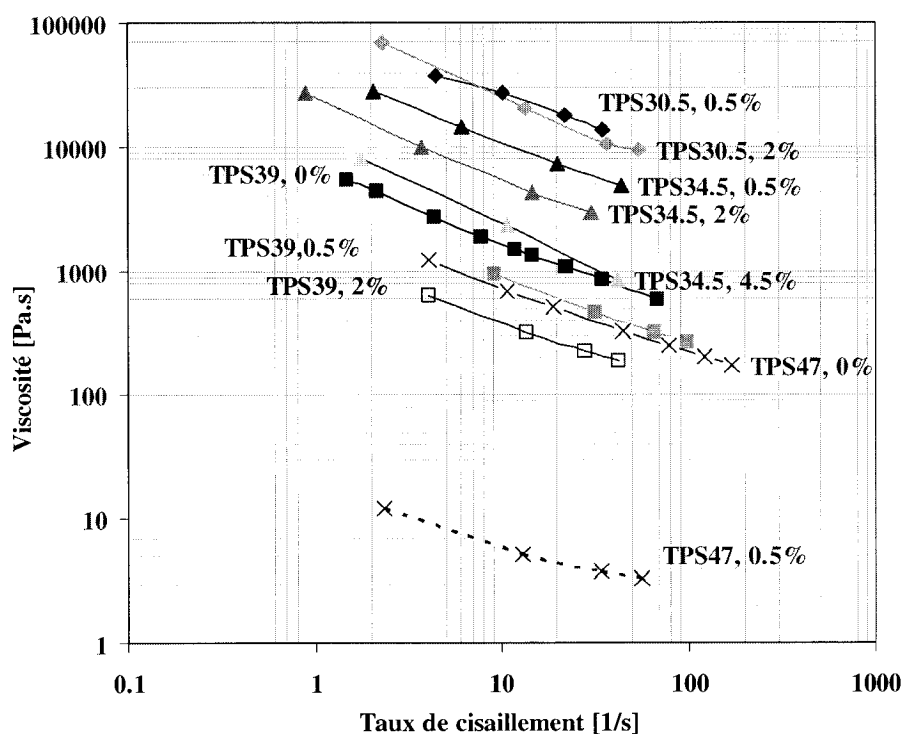


Figure 5.7 Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour TPS30.5, TPS34.5, TPS39 et TPS47 avec 0.5% - 4.5% HFC134a (mesures en ligne à différentes températures et corrigées à 150°C)

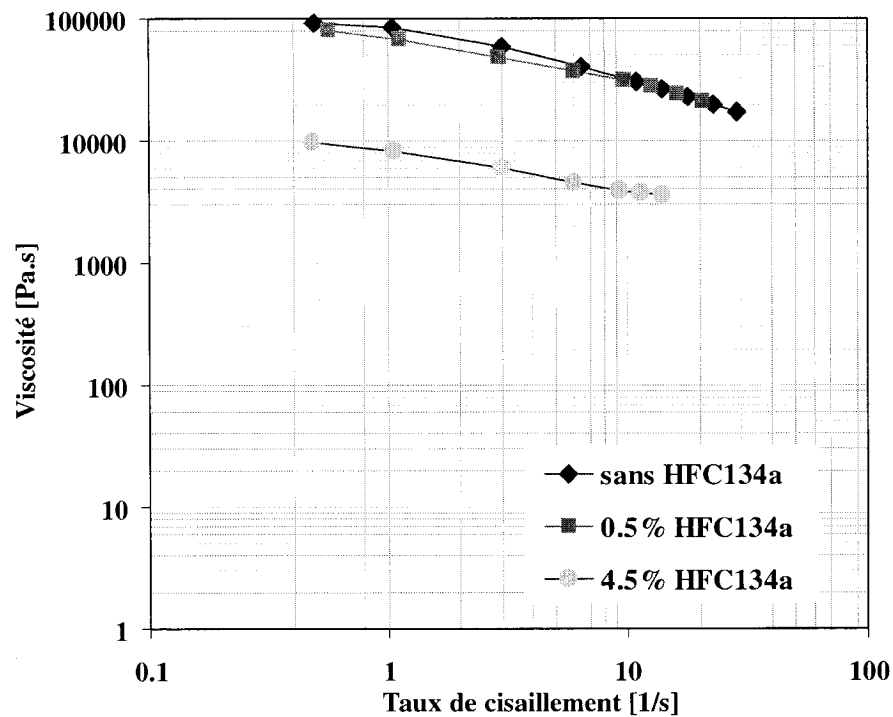


Figure 5.8 Courbes de viscosités pour le PS, à 150°C et pour 0%, 0.5%, et 4.5% HFC134a

Pour le TPS30.5, un ajout de 0.5% HFC134a, diminue la viscosité par rapport au TPS30.5 non moussé de 11 kPa.s à 10.4 kPa.s. Pour une concentration de gaz de 2% la viscosité reste à-peu-près inchangée. Quelque part entre 0.5% et 2% l'agent de moussage se trouve à la limite de solubilité pour le TPS30.5, parce que l'augmentation du gaz ne provoque plus une diminution évidente de la viscosité.

Le TPS34.5 et TPS39 montrent des chutes de viscosités également petites pour une augmentation de la concentration du HFC134a de 0.5% à 2% et à 4.5%. Pour ces types de TPS la limite de solubilité du HFC134a a aussi des valeurs très réduites, d'environ 0.5% - 1% HFC134a. Une addition d'agent de moussage dans les TPS détermine des diminutions des viscosités, même si elles ne sont pas significatives à cause de la faible

solubilité du HFC134a dans ce type de matériaux. Le TPS47 devient très fluide à l'addition de 0.5% HFC134a, il ne peut cependant pas être moussé et sa diminution de viscosité est apparente et elle est donnée par l'excès du glycérol. Pour augmenter la viscosité du TPS47 il fallait diminuer la température à des valeurs plus faibles que 100°C, mais cette température est significativement en dessous de la fenêtre d'opération pour le PS et des mousses constituées du mélange avec un contenu élevé en TPS47 n'aurait pas pu être obtenues.

La Figure 5.8 représente la viscosité du PS en fonction du taux de cisaillement, pour des augmentations de la concentration du HFC134a de 0%, à 0.5% et finalement à 4.5%. Ces viscosités sont calculées aussi pour une température de 150°C, comme celles de la Figure 5.7. Par comparaison avec les TPS, le PS montre une diminution importante de la viscosité de 31.4 kPa.s pour 0.5% HFC134a à 3.9 kPa.s pour 4.5% HFC134a (valeurs pour un taux de cisaillement de $10s^{-1}$). La limite de solubilité du HFC134a dans le PS a des valeurs relativement plus grandes, de 7%- 7.5% ce qui détermine cette diminution significative de viscosités. C'est ne pas le cas pour les TPS purs.

La Figure 5.9 présente l'effet de la concentration de l'agent de moussage pour la viscosité des mélanges 85%TPS30.5, 34.5 et 39 / 15%PS, à 150°C et une contrainte de cisaillement de 35 kPa.

La viscosité diminue rapidement (noter l'échelle logarithmique) à l'addition des petites concentrations de HFC134a et, en l'augmentant, les courbes de viscosité montrent des plateaux. La réduction de la viscosité est déterminée par l'effet de plastification d'agent de moussage. Comme pour le glycérol, le HFC134a réduit la température de transition vitreuse des matériaux, en réduisant implicitement la viscosité.

Il existe un point où la limite de solubilité est atteinte, pour des valeurs spécifiques de pression pour chaque type de mélange. Au-delà de ce point, une addition continue de gaz n'entraîne plus des diminutions aussi marquées des viscosités. Alors, les points où commencent de se former les plateaux, représentent les limites de solubilités de HFC134a dans ces mélanges PS / TPS. Pour les TPS ces limites sont en dessous d'une concentration de 2%. La courbe de viscosité du PS ne montre pas de plateau.

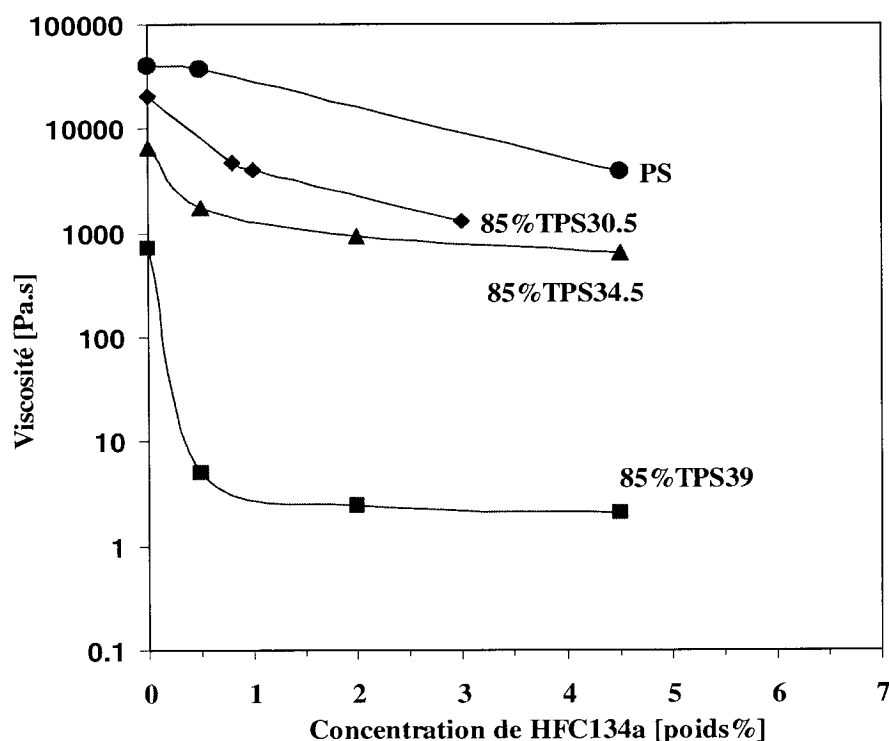


Figure 5.9 Variation de la viscosité en fonction de la concentration du HFC134a pour les mélanges 85%TPS / 15%PS et pour PS, à 150°C et 35 kPa.

5.3 Morphologie des mousses

La morphologie dans les mélanges moussés est complexe puisqu'elle implique d'une part les tailles et la forme des phases polymères et d'autre part les dimensions et la forme des cellules formées lors du moussage. Ces deux types de morphologie

répondent à des influences différentes. La morphologie de mélanges polymères est en bonne partie dictée par le rapport de viscosité et la tension interfaciale des polymères. La morphologie de cellules de mousses dépend de la solubilité et de la diffusivité de l'agent moussant et de la rhéologie de la matrice polymère.

Les caractéristiques importantes pour une mousse polymère sont les dimensions des cellules, l'uniformité de ces dimensions, la densité des cellules, l'épaisseur des parois et la connectivité entre les cellules (i.e. cellules ouvertes ou fermées). La densité de cellules et leurs dimensions dépendent de la quantité d'agent de moussage dissout et de la présence d'agents de nucléations. Si cette quantité augmente, la densité de cellules augmente et les dimensions diminuent. La pression exercée par l'agent moussant dans les cellules peut influencer les dimensions et la forme de la phase dispersée dans les parois par rapport aux mélanges non moussés (Lee et autres, 1998).

5.3.1 Caractéristiques des mousses en fonction du contenu en glycérol

La morphologie de mousses TPS / PS est fortement influencée par la concentration de glycérol dans le TPS, de la concentration de TPS dans le mélange, et par la concentration d'agent moussant. Comme nous l'avons vu précédemment, la solubilité du HFC134a dans les deux phases du mélange est très différente. À une pression de 5MPa, le PS peut dissoudre 7 – 7.5% de HFC134a, alors que le TPS ne peut dissoudre que jusqu'à 1-2 % de cet agent de moussage. Ceci entraîne une grande différence dans la moussabilité des deux phases.

Le glycérol a deux effets notables en ce qui a trait au moussage. D'abord, il réduit la viscosité du TPS et ensuite il réduit la solubilité du HFC134a dans les TPS.

La Figure 5.10 montre, dans les images A, B et C, l'effet de la concentration du glycérol pour les mélanges 85%TPS moussés avec 0.5%HFC134a et ayant

respectivement 39, 34.5 et 30.5% de glycérol. La concentration de 0.5% HFC134a a été choisie pour obtenir des bonnes morphologies de mousses compte tenu que le TPS ne solubilise que de faibles concentrations d'agent moussant. Les images montrent des structures des mousses dans lesquelles le TPS est la matrice et le PS la phase dispersée, et de A à C les morphologies sont présentées dans l'ordre de la diminution de la concentration de glycérol. C'est-à-dire que de l'image A à C la viscosité de la matrice augmente.

Pour la mousse avec 85% TPS39, les dimensions des cellules varient de 50 μm à 100 μm et sont plus petites par comparaison avec les cellules mélanges avec 34 et 30.5% de glycérol. Les dimensions réduites des cellules de la mousse avec 85% TPS39 sont dues à la viscosité très faible de la matrice qui ne supporte que de petites pressions d'agent de moussage, alors forme seulement des petites cellules. Les grandes cellules, du a la pression grande de HFC134a vont coalescer et s'effondrer.

Lors de la croissance de cellules, les parois de TPS39 ne supportent pas la déformation due à la pression du gaz ce qui résulte en l'ouverture des parois et l'effondrement de la mousse. Avec la diminution de la concentration en glycérol, de 39% à 34.5% puis à 30.5%, les dimensions de cellules augmentent à 100 μm - 200 μm (image B) puis à 500 μm (image C) alors que la matrice devient plus visqueuse et que la capacité du TPS à dissoudre le HFC134a augmente.

Dans le même ordre, de A à C, les parois des cellules deviennent de moins en moins épaisses. Les images A', B', et C', de la Figure 5.10, montrent les détails de surface de cellules. Fait intéressant, on peut observer que le PS forme des fibres continues dont le diamètre diminue au fur et à mesure que la viscosité du TPS augmente. Pour une matrice de TPS30.5, les fibres ont un diamètre de 5-7 μm alors que pour TPS39, elles ont 12-15 μm .

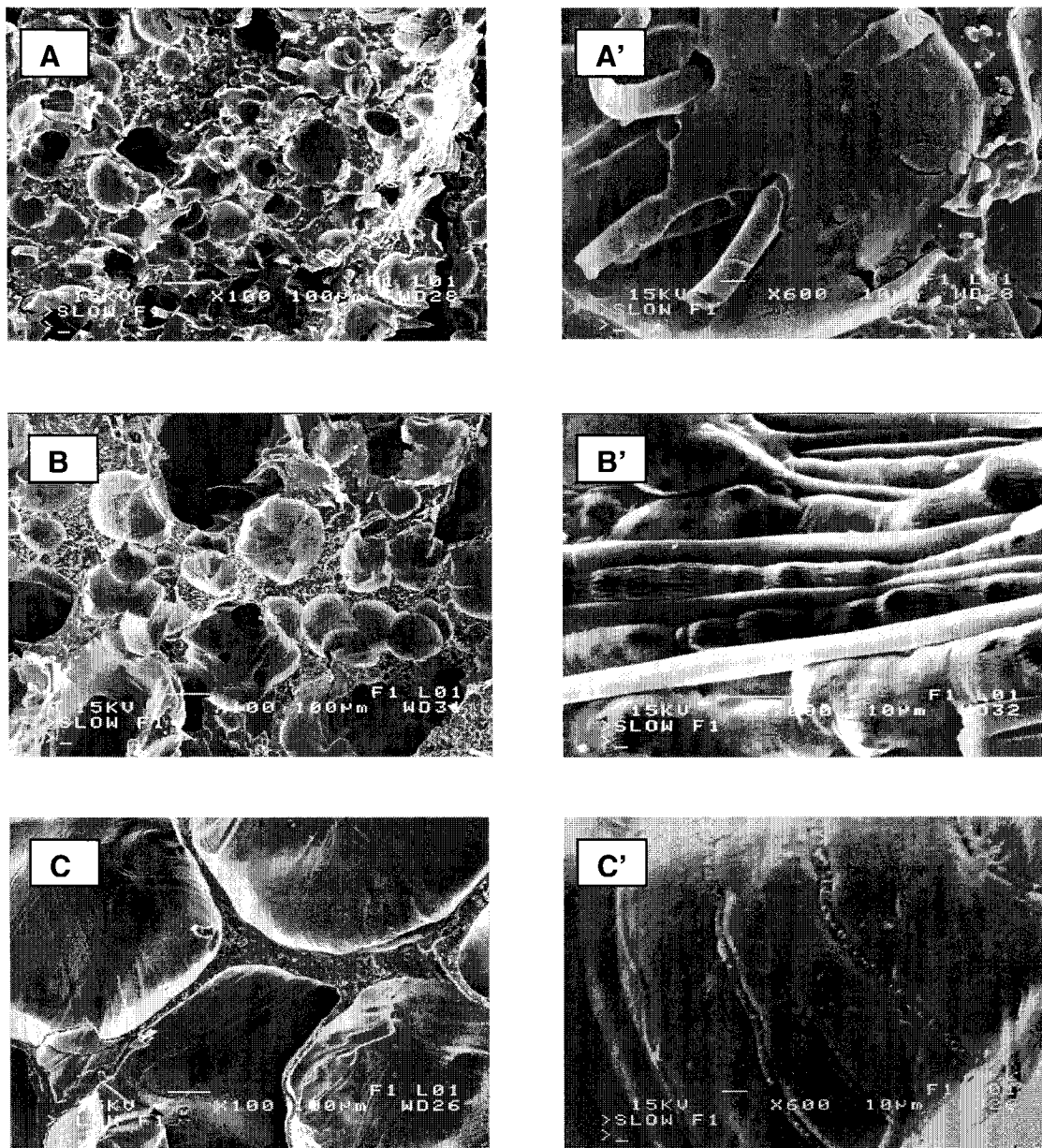


Figure 5.10. Morphologies des mousses avec 85%TPS, en fonction de la concentration de glycérol dans le TPS pour A-A') 85%TPS39, 0.5%HFC134a (x100, x600), B-B') 85%TPS34.5, 0.5%HFC134a (x100, x2000) et C-C') 85%TPS30.5, 0.5%HFC134a (x100, x600)

Ceci est conséquent puisque plus la matrice de TPS est visqueuse, plus elle a la capacité de déformer le PS ce qui réduit le diamètre de la fibre de PS. Comme nous le verrons plus loin, les mousses faites avec le mélange 85%TPS30.5 sont celles ayant les plus faibles densités parmi celles générées dans ce projet. D'autre part, cette morphologie de fine fibre n'a pas été observée aux autres concentrations de TPS. Il apparaît donc que cette morphologie de fibres de PS, pour la mousse avec le TPS30.5 joue le rôle particulier de renforcer la matrice et ainsi donner plus de résistance aux parois et une plus grande stabilité à la mousse.

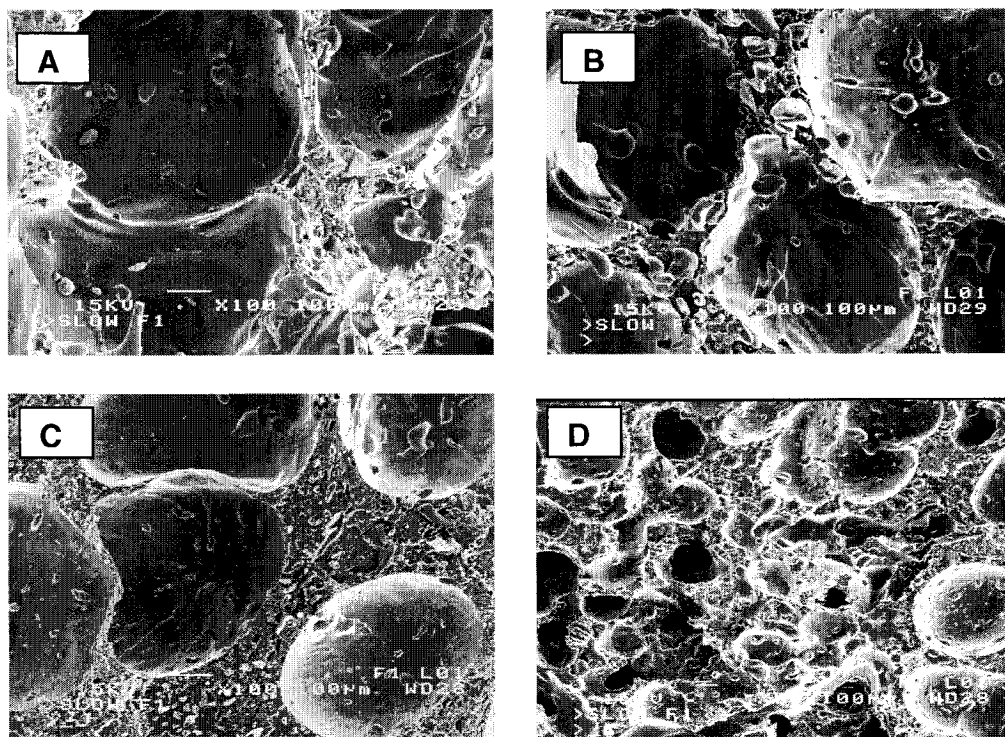


Figure 5.11 Morphologies des mousses avec 0.5% HFC134a pour A) 30%TPS30.5, B) 30%TPS34.5, C) 30%TPS39 D) et 30%TPS47

La Figure 5.11 présente des morphologies de mousse avec seulement 30%TPS dans le mélange, donc une matrice de PS. Les images A, B, C, D sont dans un ordre croissant de la concentration du glycérol et pour une concentration de HFC134a de 0.5%. Une

fois de plus, l'augmentation du contenu en glycérol même avec la formulation faible en TPS, (seulement 30%TPS), mène à la diminution des dimensions des cellules et une augmentation de l'épaisseur des parois, conséquence de la modification de la rhéologie.

5.3.2 Caractéristiques des mousses en fonction de la concentration du TPS

Des images de mousses, obtenues en microscopie électronique à balayage sont présentées dans les Figures 5.12, 5.13, 5.14 et 5.15 pour les mélanges de PS avec les TPS contenant 30.5, 34.5, 39 et 47% de glycérol. Les figures mentionnées présentent les changements des morphologies en fonction de la concentration de TPS pour la même concentration d'agent moussant, soit de 2%, dans tous les mélanges. Il faut mentionner que le PS moussé avec seulement 2%HFC134a, utilisé comme référence, ne donne pas des mousses de faible densité et mène à des cellules grandes et anisotropes. Les images pour une concentration du HFC134a de 2% sont utilisées pour une comparaison dans les mêmes conditions pour tous les pourcentages de TPS dans le PS.

Pour les mousses obtenues de mélange TPS30.5 / PS (Figure 5.12), l'augmentation de la concentration de TPS30.5 a pour conséquence la diminution des dimensions de cellules, la diminution de l'uniformité de ces dimensions et une augmentation de l'épaisseur des parois. Simultanément, la densité des cellules augmente, parce que la formation de petites cellules est favorisée par la diminution de la viscosité de la matrice en fonction du contenu en TPS. Ces phénomènes sont observés pour tous les types de TPS. La viscosité de plus en plus faible à l'addition du TPS30.5 entraîne l'effondrement des cellules et les ruptures des parois. Par comparaison au PS qui forme des mousses avec des cellules fermées, le TPS forme des cellules ouvertes. Si pour 7%TPS30.5 la mousse présente des cellules avec des dimensions dans la plage 100 – 200 μm , similaire à la mousse de PS, la mousse obtenues avec seulement du TPS30.5 montrera quelques cellules grandes de 100 – 300 μm et plusieurs petites cellules avec

des dimensions 10 – 20 μm . Les grandes cellules peuvent être obtenues par la coalescence des petites cellules ou encore par la présence des gouttelettes d'agent moussant non-dissous dans la matrice.

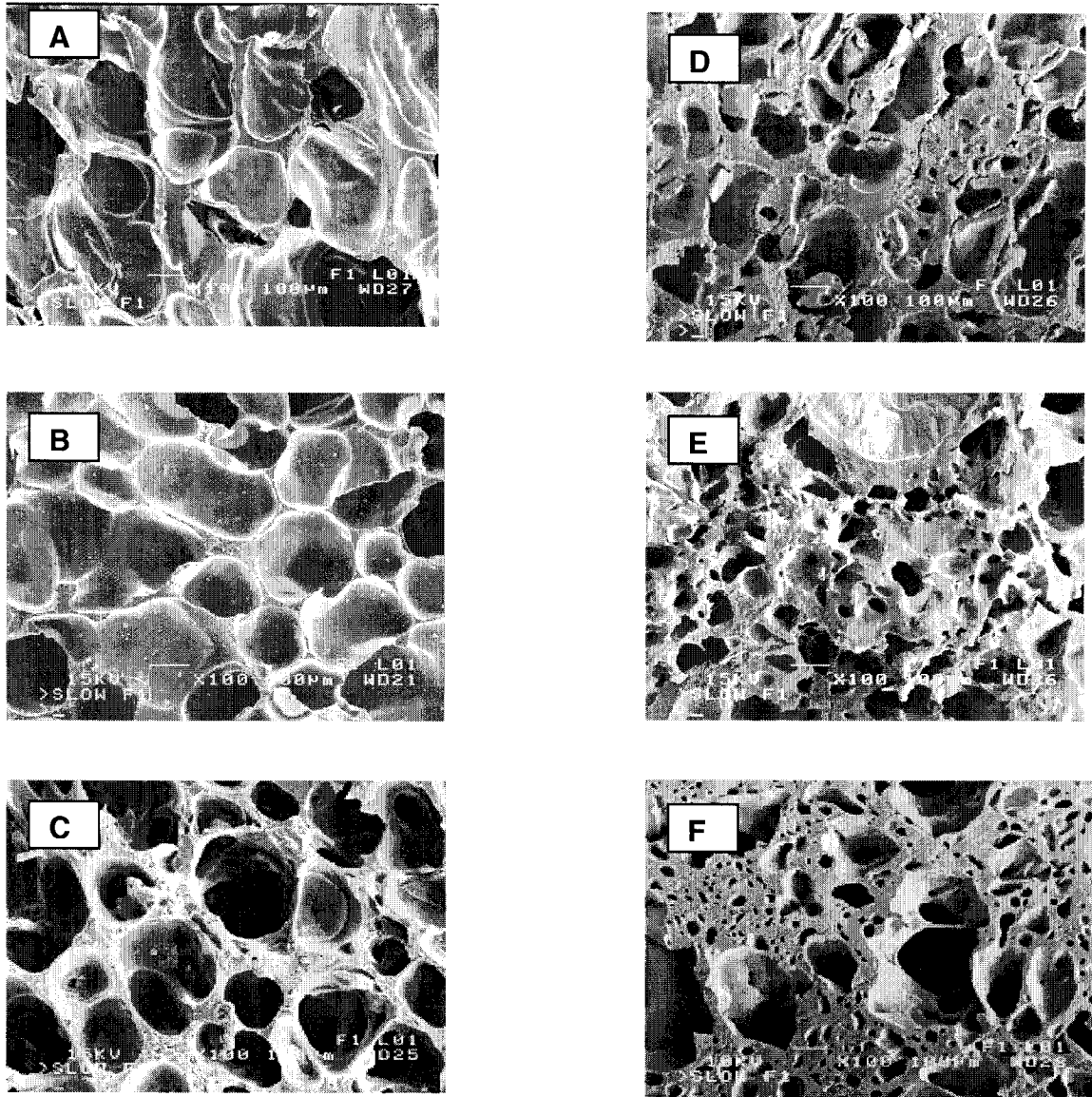


Figure 5.12 Morphologies de mousses TPS30.5 / PS en fonction de la concentration du TPS30.5 dans les mélanges moussés avec 2%HFC134a pour A) 100%PS, B) 7%TPS30.5, C) 30%TPS30.5, D) 50%TPS30.5, E) 85%TPS30.5, F) 100%TPS30.5

La Figure 5.13 présente la morphologie de mousses contenant le TPS34.5. L'augmentation du contenu en glycérol provoque un effondrement des cellules plus précoce, à 30%TPS34.5 par comparaison à 50% dans le cas de TPS30.5.

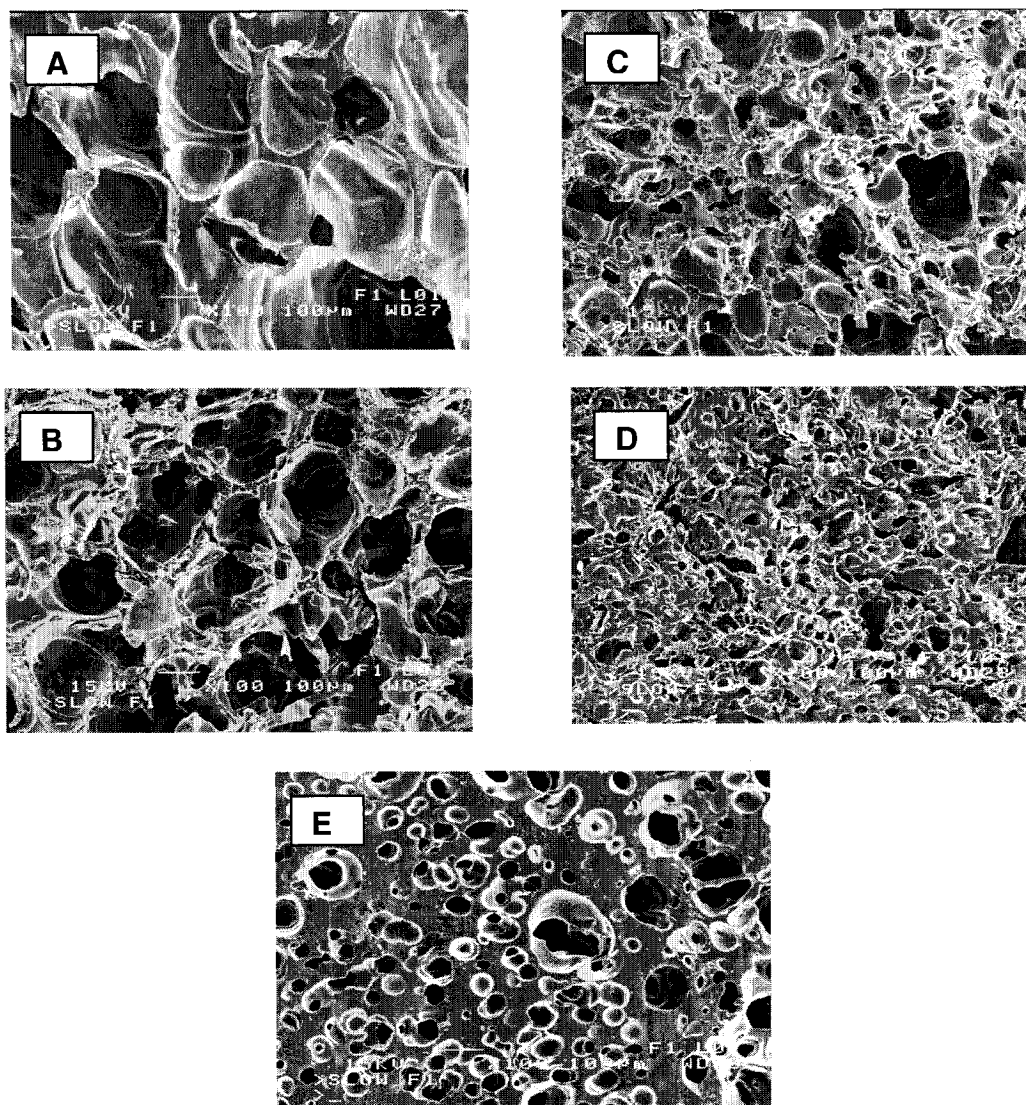


Figure 5.13 Morphologies des mousses TPS34.5 / PS en fonction de la concentration du TPS34.5 dans les mélanges moussés avec 2%HFC134a pour A) 100%PS, B) 30%TPS34.5, C) 50%TPS34.5, D) 85%TPS34.5, E) 100%TPS34.5

La mousse de TPS34.5 montre des cellules dans une plage plus restreinte de dimensions que le TPS30.5, de 50 - 100 μm . Des comportements similaires sont observés dans les Figures 5.14 et 5.15, pour mousses de TPS39 / PS et TPS47 / PS ou un effondrement important est observé une fois de plus à 30%TPS.

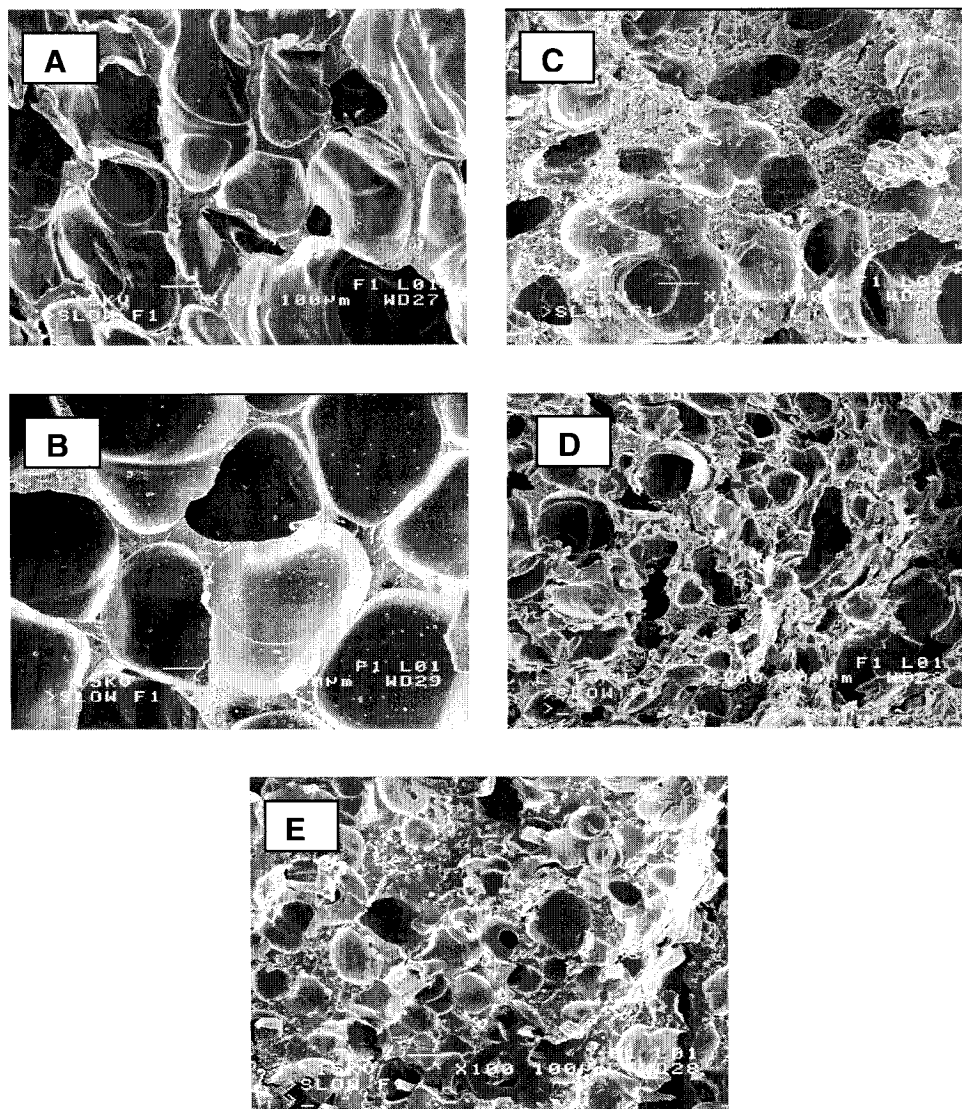


Figure 5.14 Morphologies de mousses TPS39 / PS en fonction de la concentration du TPS39 dans les mélanges moussés avec 2% HFC134a pour A) 100%PS, B) 7%TPS39, C) 30%TPS39, D) 50%TPS39, E) 85%TPS39

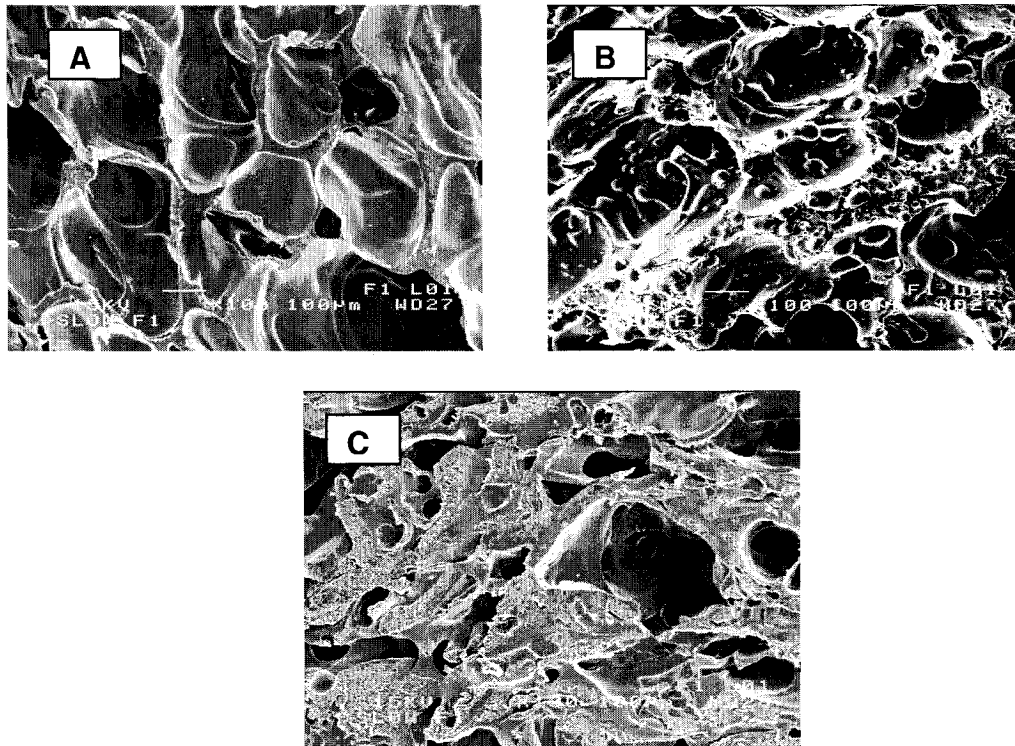


Figure 5.15 Morphologies des mousses TPS47 / PS en fonction de la concentration du TPS47 dans les mélanges moussés avec 2%HFC134a pour A) 100%PS, B) 30%TPS47 et C) 50%TPS47 / 50%PS

La mousse de 100%TPS39 présente des cellules de 50 – 100 μm et la mousse de 100%TPS47 montre très peu des cellules. La plage de dimensions de cellules rétrécit dans le même temps que la diminution de la viscosité reliée à la teneur en glycérol.

5.3.3 Caractéristiques des mousses en fonction de concentration du HFC134a

Une fois que l'agent moussant est introduit dans les mélanges de polymères fondus à pression élevée, il se solubilise pour former une solution homogène. Quand la pression diminue à la sortie de la filière, des cellules d'agent moussant seront nucléées puis croîtront. Plus la concentration d'agent moussant augmente, plus la densité des cellules augmente et leurs dimensions diminuent. La solubilité différente d'agent moussant

dans les deux phases conduit à un moussage différent. Pour les mélanges TPS / PS, les deux polymères ont dans leurs compositions la même concentration d'agent de nucléation, 0.5% de poudre de talc.

La Figure 5.16 montre les morphologies de mousses pour le mélange avec 30%TPS30.5 pour la concentration en agent moussant de 0% à 7%. L'image A présente ce mélange non moussé et avec l'extraction de la phase TPS pour mettre en évidence sa répartition. Des grandes cellules de 400 – 500 μm sont formées dans le PS pour seulement 0.5% HFC134a dans le mélange. Considérant les données de solubilité rapportées plus tôt, il est clair que le HFC134a a une plus grande affinité pour le PS que pour le TPS. La température élevée (180°C) d'obtention de cette mousse avec 0.5%HFC134a, diminue encore plus la solubilité du gaz dans le TPS. On retrouve donc des domaines de TPS30.5 non moussés dans la matrice de PS.

À l'augmentation de la concentration du HFC134a de 0.5% à 2% puis à 4.5%, les dimensions de cellules diminuent jusqu'à une valeur de 100 - 150 μm puis de 30 – 50 μm . Une observation importante à partir de cette concentration d'agent moussant est que la morphologie de mousses montre une structure bimodale, des grosses cellules entourées avec des petites cellules. Pour 7%HFC134a, les petites cellules varient de 5 μm à 20 μm . Ces deux populations de cellules s'expliquent par l'écart dans les solubilités du HFC134a dans la phase PS et la phase TPS. Pour des concentrations grandes de HFC134a, le PS est responsable des petites cellules et le TPS, par son effondrement, est responsable de la présence des grands espaces. Dans ces espaces se trouvent des domaines effondrés de TPS et, probablement, des poches de HFC134a non-dissous. Il est probable que pour le mélange avec 30%TPS30.5, la phase TPS ne mousse pas. Les domaines de TPS, avec des dimensions de 5 – 20 μm dans le mélange non moussé, image A, vont augmenter à l'addition du HFC134a. Elles ont des dimensions d'environ 50 μm pour une concentration de 0.5% HFC134a et arrivent à des dimensions de 100 μm pour 7% HFC134a. L'addition d'agent gonflant qui mousse

le polystyrène détermine une contrainte et un étirement dans les parois où se trouvent les domaines de TPS30.5 et ces domaines coalescent. Pour des concentrations élevées de HFC134a ces domaines de TPS sont expulsés des parois.

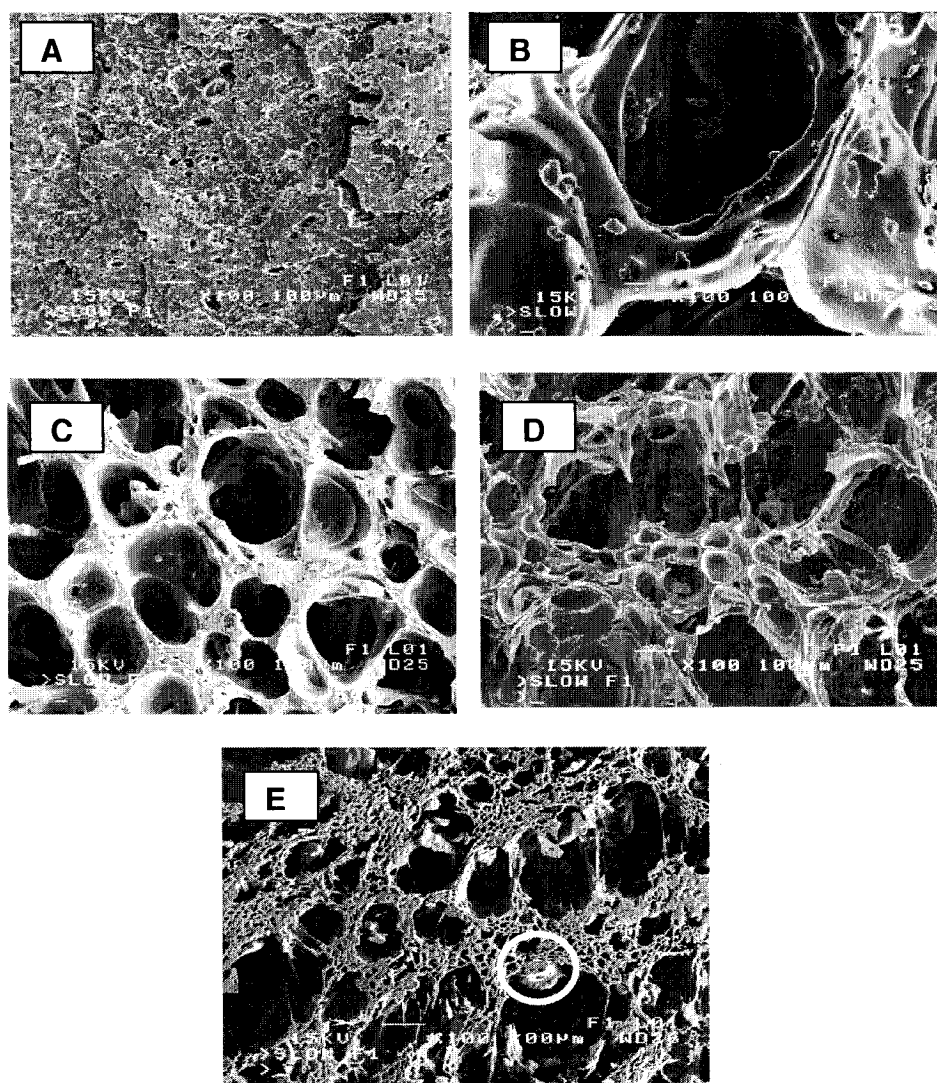


Figure 5.16 Morphologies de mousses pour le mélange 30%TPS30.5 / 70%PS en fonction de la concentration de HFC134a pour A) 0%HFC134a, avec extraction du TPS30.5, B) 0.5% HFC134a, C) 2% HFC134a, D) 4.5% HFC134a et E) 7% HFC134a.

La Figure 5.17 présente des micrographies MEB pour les mousses obtenues de mélange 50%TPS34.5 / 50%PS avec 0.5, 2 et 4.5% de HFC134a.

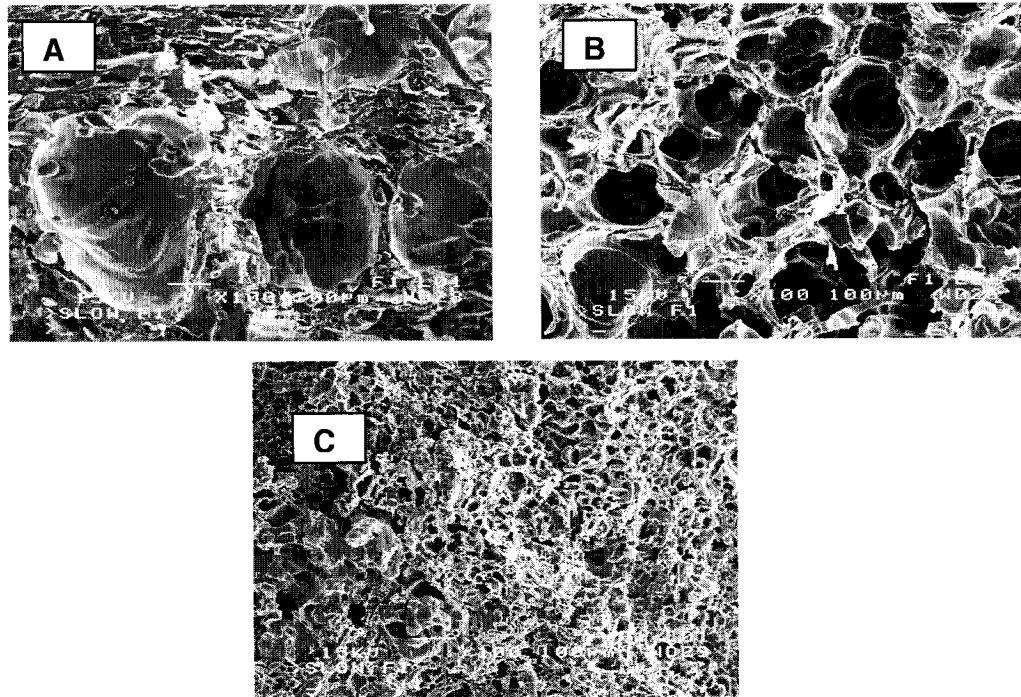


Figure 5.17 Morphologies des mousses pour le mélange 50%TPS34.5 / 50%PS en fonction de la concentration de HFC134a pour A) 0.5% HFC134a, B) 2% HFC134a, C) 4.5% HFC134a

L'augmentation de concentration d'agent de moussage mène à une diminution des dimensions des cellules de 300 – 400 μm pour 0.5% HFC134a (image A), à 100 μm pour 2% HFC134a (image B) et respectivement 10 - 40 μm pour 4.5% HFC134a (image C). Dans ce cas, pour une mousse avec 50%TPS, on ne peut plus distinguer quelle est la phase PS et laquelle est la phase TPS34.5. La structure bimodale n'est plus observée pour ce type de mousse avec 50%TPS, à cause de la viscosité faible du mélange à la température d'extrusion et à cause de la co-continuité des phases. Cependant, l'addition du HFC134a mène à une diminution continue de dimensions des cellules. Ces petites cellules sont dues d'une part à la présence du 50%PS, mais aussi à

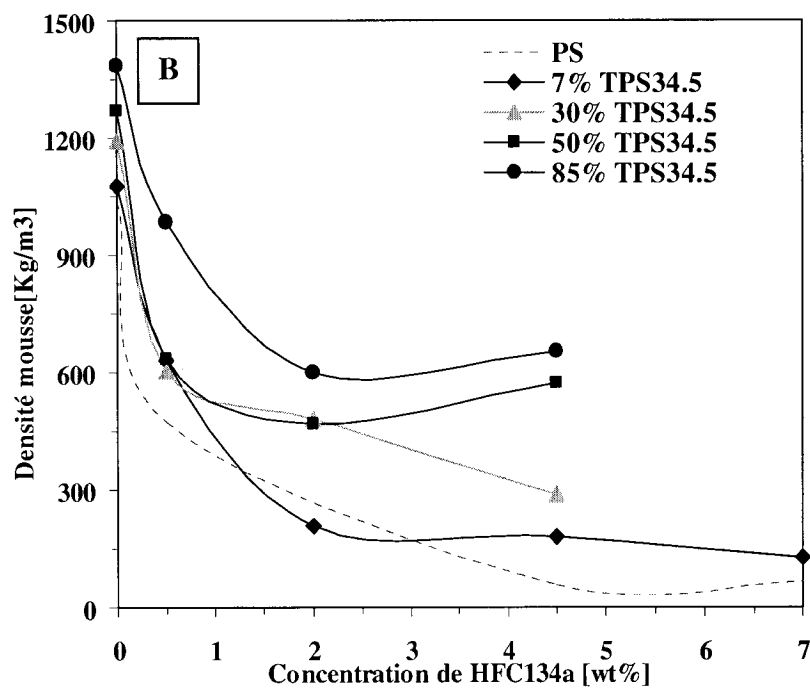
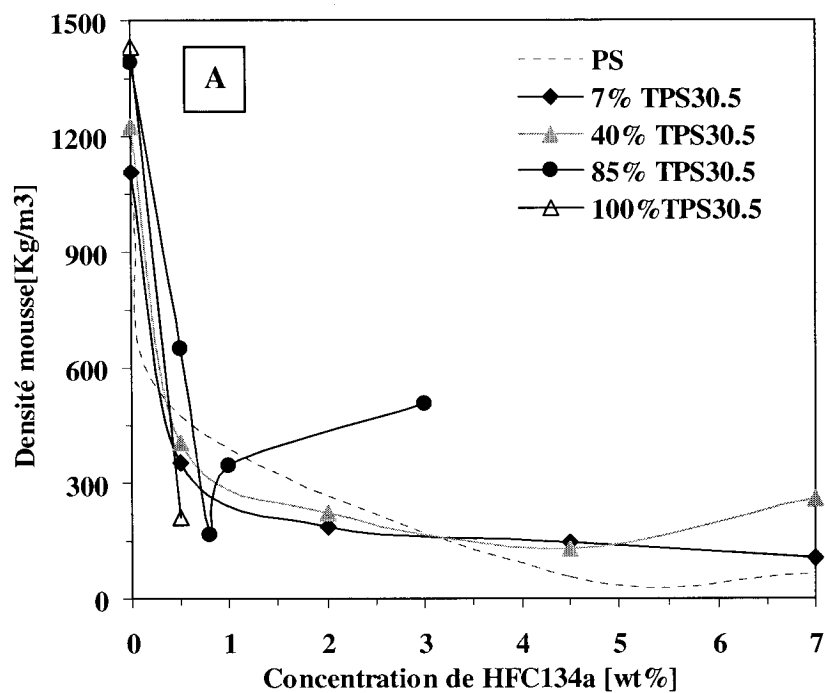
la phase de 50%TPS. Pour la phase TPS34.5 qui est très peu visqueuse, elle ne peut pas être moussée avec 2% à 4.5% HFC134a et seulement des petites cellules vont se former.

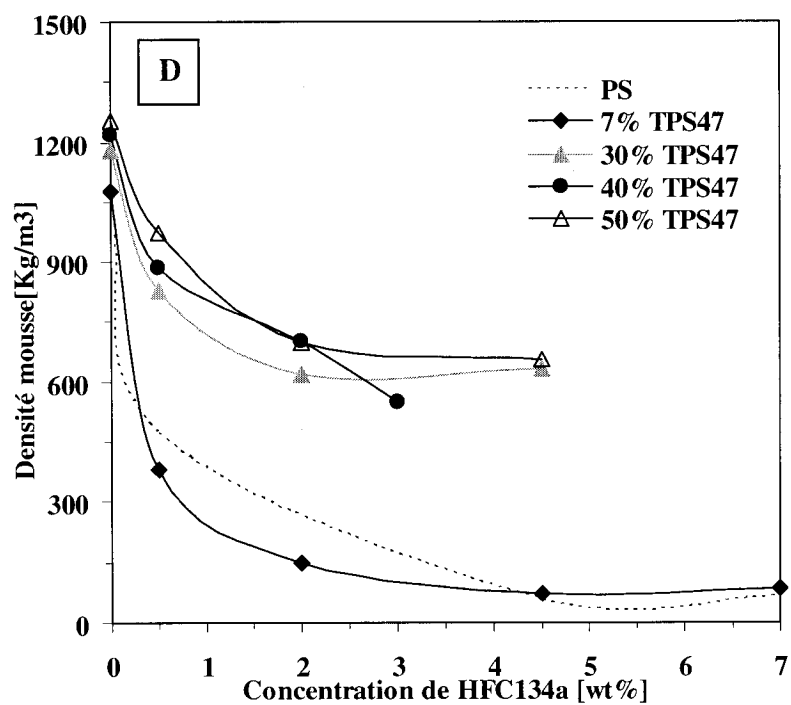
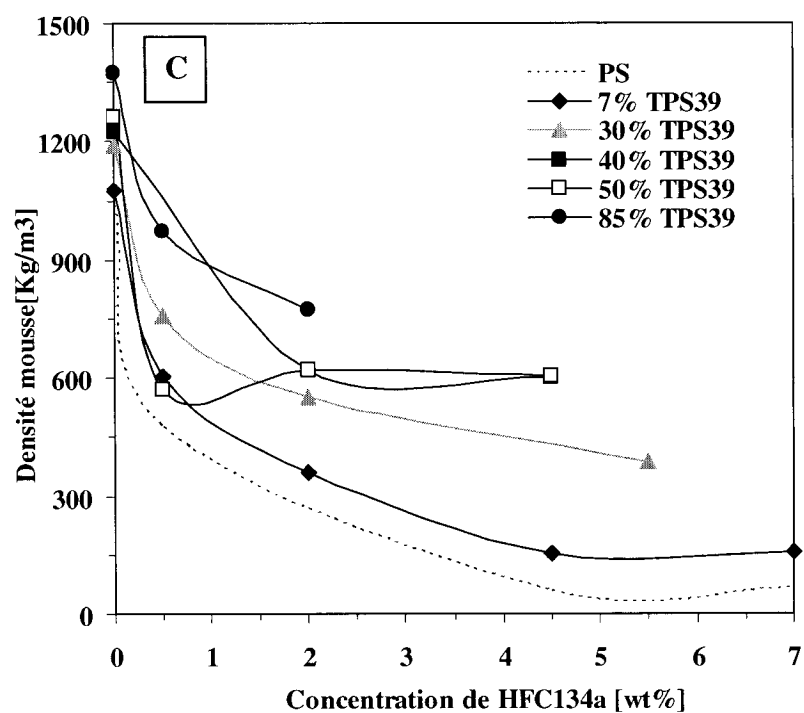
5.4 Densité de la mousse TPS / PS

Les mousses polymériques peuvent être classifiées en fonction de la densité, en mousses de basse densité (jusqu'à 100 kg / m^3), mousse de densité moyenne (de 100 à 500 kg / m^3) et mousses de haute densité (au dessus de 500 kg / m^3).

Les densités de mousses TPS / PS sont représentées en fonction de la concentration d'agent de moussage, HFC134a, dans la Figure 5.18. Chaque graphique, de A à E, contient en guise de référence la courbe de densité du PS utilisé et moussé pour ces travaux. La courbe pour le PS montre une diminution continue des densités et un minimum de 60 kg / m^3 est atteint pour environ 7% gaz. Pour les mousses obtenues du mélange TPS / PS, il n'est pas possible d'obtenir une densité aussi petite que pour le PS. Le graphique A, pour les mousses TPS30.5 / PS, montre la variation de la densité dans le cas des mélanges avec 7%, 40%, 85% et 100% TPS30.5. Ces mousses montrent des densités dans la plage 150 kg / m^3 à 500 kg / m^3 . À faible concentration de HFC134a, jusqu'à 2%, la densité chute rapidement pour ensuite atteindre un plateau au-delà de 2% HFC134a. La plus faible densité est obtenue pour le mélange avec 85%TPS30.5 moussé avec seulement 0.8% HFC134a et sa valeur est de 167 kg / m^3 ce qui est plus petit que pour le PS moussé dans les mêmes conditions. L'atteinte d'un plateau de densité pour des fractions de HFC134a plus grand que 2% est un signe que la mousse s'effondre avant son refroidissement et sa stabilisation. La mousse avec 85%TPS30.5 (graphique E), qui montre une faible densité à 0.8% d'agent de moussage, montre une forte augmentation de la densité quand le HFC134a est augmentée. Cette concentration est probablement proche de la limite de solubilité du HFC134a pour ce mélange. Après cette concentration d'agent moussant la mousse de cette formulation

s'effondre et sa densité augmente fur à mesure que la concentration de HFC134a augmente.





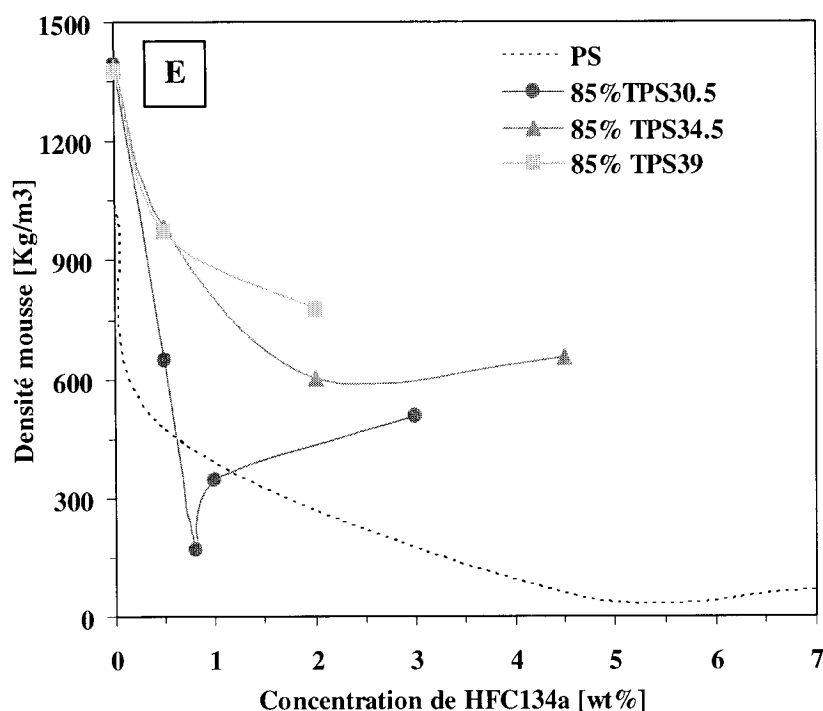


Figure 5.18 Densités des mousses en fonction de la concentration du HFC134a pour les mélanges A) TPS30.5 / PS B), TPS34.5 / PS C), TPS39 / PS D), TPS47 / PS, et E) comparaison pour les mélanges avec 85%TPS

Pour le cas des mélanges qui contiennent le TPS34.5 et le TPS39 (Figure B et C), seules les mousses obtenues avec 7% TPS34.5 et 7% TPS39 ont des densités semblantes avec le PS. En dépassant ce contenu en TPS, les mousses montrent des densités entre 300 kg / m³ et 600 kg / m³ pour le TPS34 et entre 400 et 800 kg / m³ pour le TPS39. En ce qui concerne les mousses avec le TPS47 (graphique D), les densités sont comprises dans une plage très étroite, de 600 kg / m³ à 800 kg / m³ pour toutes les formulations sauf pour le mélange ne contenant que 7% TPS47.

En résumé, l'augmentation de la concentration en glycérol dans le TPS n'est pas favorable à l'obtention de mousses de basses densités. La formulation avec 85%

TPS30.5 est la plus intéressante du point de vue de la densité, qui est la plus petite parmi tous les formulations du mélange TPS / PS. Cette densité a pu être atteinte dû à la structure morphologique fibrillaire pour le mélange 85%TPS30.5 présenté à la Figure 5.10 C avec des fibres de PS qui renforcent les parois de cellules.

La Figure 5.19 reflète la différence entre la morphologie de la mousse avec seulement 15 %PS et 0.8%HFC134a (densité de 167 kg / m³) et la mousse avec 100%PS et 7%HFC134a (densité de 60 kg / m³). Les deux images représentent les deux extrêmes de la formulation du mélange PS / TPS et aussi les deux extrêmes de la concentration d'agent de moussage.

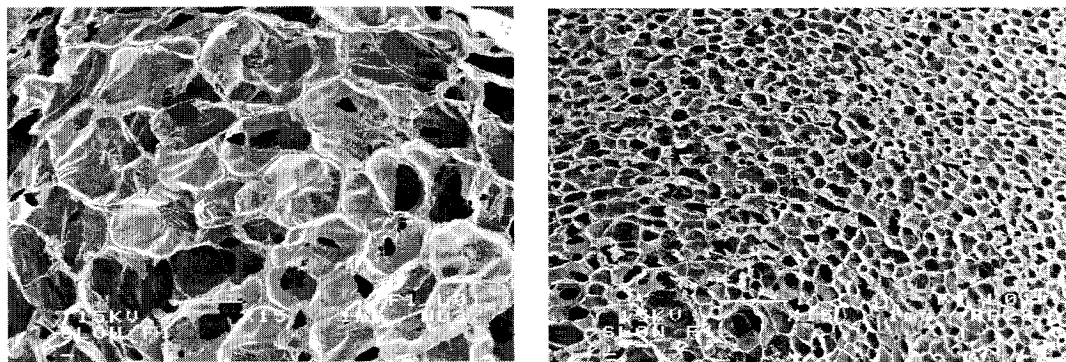


Figure 5.19 Comparaison des morphologies pour la mousse 85%TPS30.5 avec 0.8% HFC134a et la mousse de PS avec 7% HFC134a. (x15)

5.5 Expansion de la mousse

Dans le processus de moussage par extrusion, la mousse formée à la sortie de la filière éprouve deux types d'expansion, une expansion radiale (qui inclut le « extrudate swell » et l'expansion due à la croissance de cellules), et l'autre longitudinale. L'expansion radiale, perpendiculaire à la direction d'écoulement, est directement liée à l'élasticité du mélange et l'expansion longitudinale, dans la direction d'écoulement, reflète la viscosité du matériau (Alvarez – Martinez et autres, 1988 et Willett et autres

2002). L'expansion radiale est calculée par le rapport entre le rayon de la section transversale de la mousse et le rayon de la filière de section circulaire (2 mm pour tous les tests). L'expansion longitudinale pourrait être calculée par le rapport entre la longueur d'échantillon et son poids.

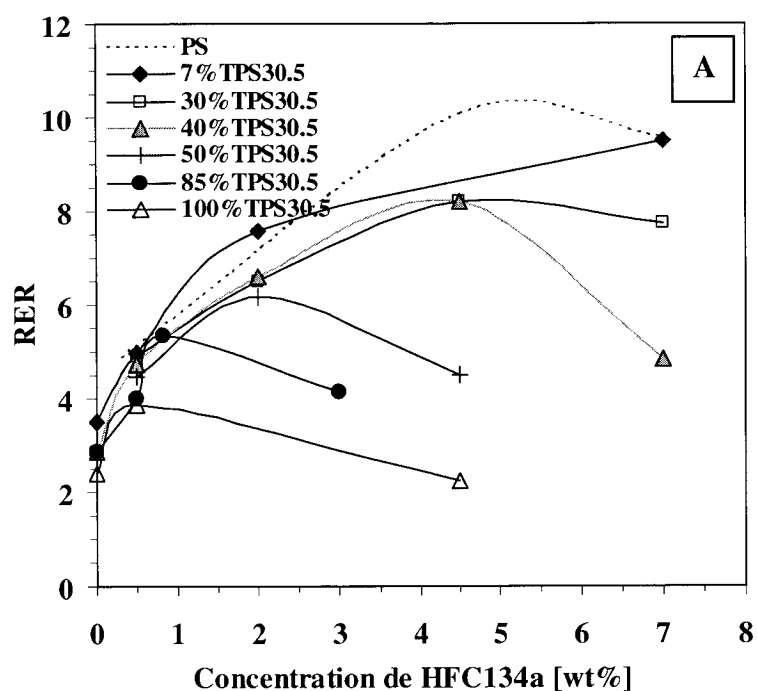
5.5.1 Expansion radiale

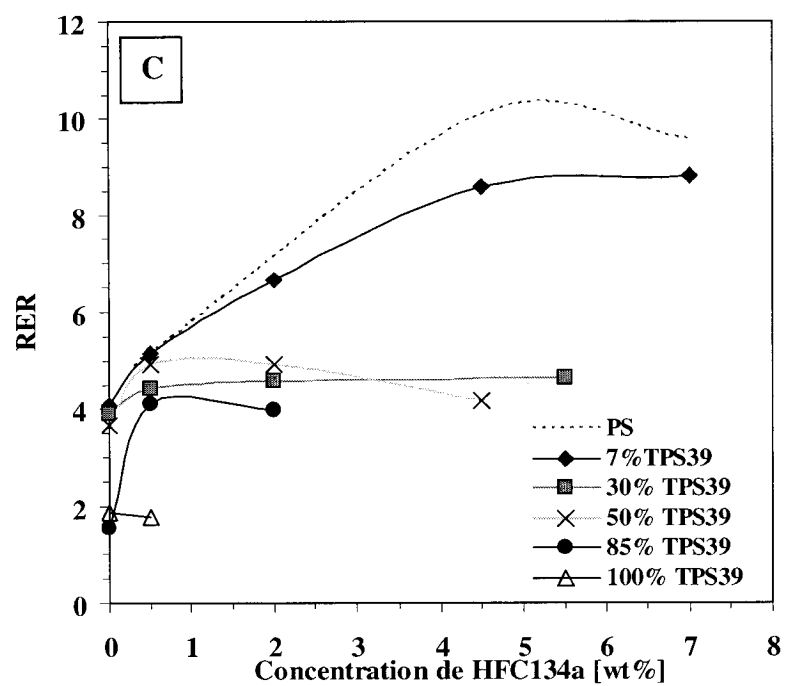
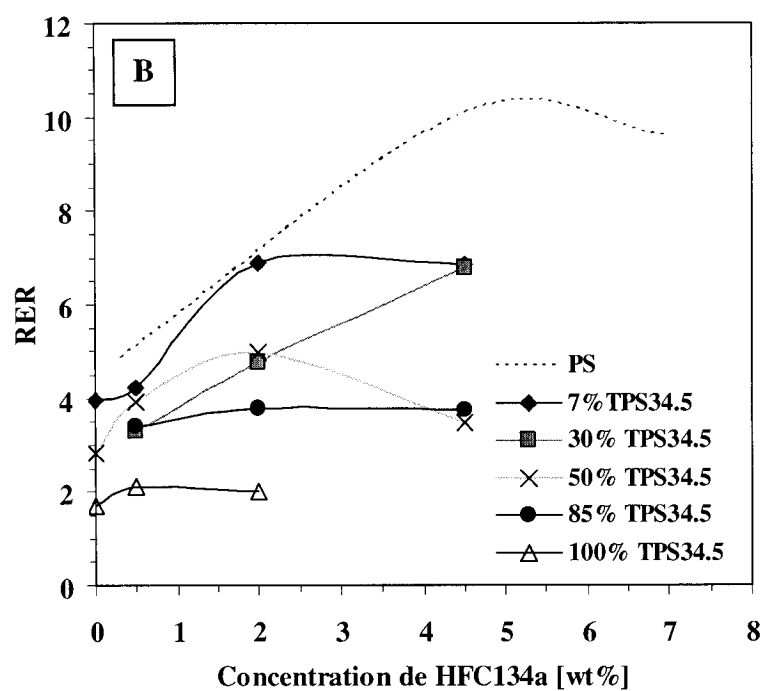
La Figure 5.20 présente les valeurs de rapports d'expansion radiale (RER) en fonction de la concentration d'agent de moussage HFC134a, pour les mélanges étudiés. Dans cette figure, les quatre graphiques, de A à D, correspondent aux quatre types des mélanges moussés étudiés, le TPS30.5 / PS, le TPS34.5 / PS, le TPS39 / PS et respectivement TPS47 / PS. Tous les graphiques contiennent la courbe d'expansion radiale du PS (résultats obtenus dans cette étude) et la courbe d'expansion radiale pour chaque TPS pur moussé. L'expansion radiale du PS est beaucoup plus élevée que celle des TPS.

Toutes les formulations de mélanges ont des courbes d'expansion situées entre celles du PS et du TPS à l'exception des mélanges contenant 7%TPS qui surpassent légèrement le PS en expansion radiale. C'est donc dire que l'ajout du TPS, sauf à très faible concentration, diminue la capacité d'expansion radiale ce qui est une indication que le mélange perd son élasticité si le contenu en PS diminue. Pour le TPS30.5, toutes les formulations (7%, 30%, 40%, 50%, 85% et 100% TPS30.5) présentent une augmentation initiale de RER en fonction de la concentration d'agent de moussage, atteignent une valeur maximale de RER suivie par une chute à concentration de HFC134a élevée. Le maximum d'expansion de chaque courbe correspond aux mousses ayant la plus faible densité à la Figure 5.18. L'expansion radiale est donc un indicateur rapide pour identifier les meilleures formulations. La concentration du HFC134a pour laquelle on observe le maximum d'expansion est probablement liée à la limite de solubilité spécifique à ces mélanges.

En effet, pour des conditions d'extrusion fixe, on peut présumer qu'à une concentration d'agent moussant donnée, la solution devient hétérogène avec des phases HFC134a non-dissous ce qui mène à une mousse inhomogène et à l'effondrement de celle-ci. L'ajout d'agent moussant, une fois cette limite dépassée, ne contribue qu'à accentuer l'effondrement de la mousse.

La valeur la plus grande de RER pour les mélanges avec 7%TPS30.5 et 30% TPS30.5 est de 8.2 pour 4.5% HFC134a dans le mélange. Pour 50%TPS30.5, le maximum de RER est de 6.18 et est atteint à une concentration de HFC134a plus faible ce qui est cohérent avec la réduction de solubilité associée à l'augmentation de la concentration de la phase TPS. Les trois autres graphiques, B, C et D montrent le même comportement pour les mélanges avec les TPS34.5, TPS39 et TPS47. Les courbes de mélanges se trouvent entre les courbes des matériaux purs et présentent un maximum d'expansion.





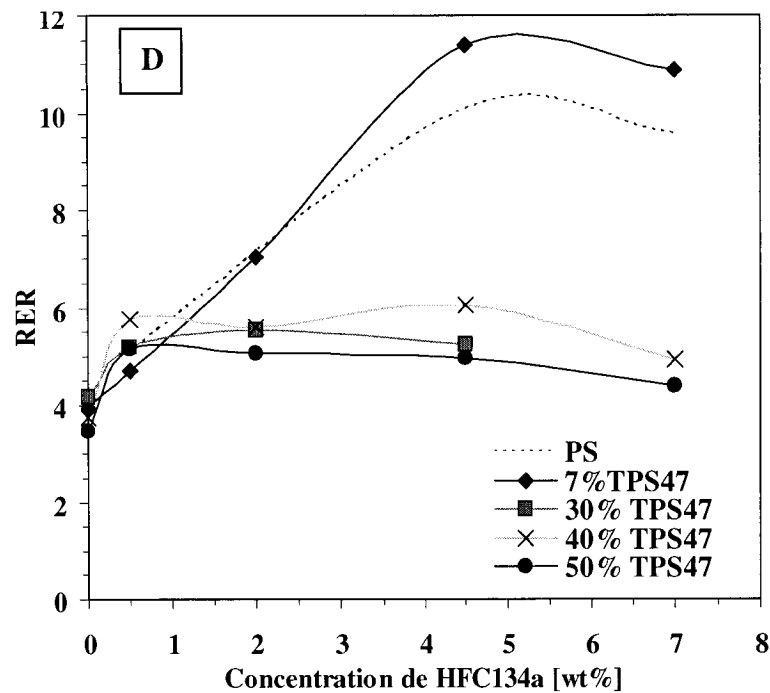


Figure 5.20 Rapport d'expansion radiale (RER) en fonction de la concentration du HFC134a pour les mélanges avec A) TPS30.5, B) TPS34.5, C) TPS39 et D) TPS47.

En regardant simultanément les quatre graphiques, on observe un rétrécissement de la plage des variations de RER, sauf pour les mélanges avec 7%TPS. Ce rétrécissement augmente si le contenu en glycérol augmente et les maximums des courbes se déplacent vers des concentrations plus faibles de HFC134a. Le PS, la phase la plus élastique du mélange impose la valeur de RER pour des concentrations de glycérol de 30.5% et 34.5%. Le PS va perdre son empreinte élastique dans le mélange quand le glycérol augment de 39% à 47%.

5.6 Pourcentage des cellules ouvertes

Les cellules fermées sont caractérisées par des parois complètes et bien définies. Le PS forme en général des mousses avec des cellules fermées. Les images MEB présentées

plus tôt indiquent que le TPS forme des mousses avec des cellules ouvertes. Les cellules ouvertes ont des parois incomplètes ou manquantes.

La Figure 5.21 montre la variation du pourcentage de cellules ouvertes en fonction de la concentration de TPS dans le mélange moussé avec 2% HFC134a, pour le TPS30.5 / PS. Les cellules ouvertes sont dans une proportion de 85% pour seulement 15% TPS30.5 dans le mélange. Un ajout de 15% TPS a une grande influence, parce que le nombre de cellules ouvertes, approximativement 25% pour le PS, devient très grand pour seulement 15% TPS. Quand le contenu de TPS varie de 30% à 85%, le pourcentage de cellule ouverte reste environ à 95% pour toutes les formulations.

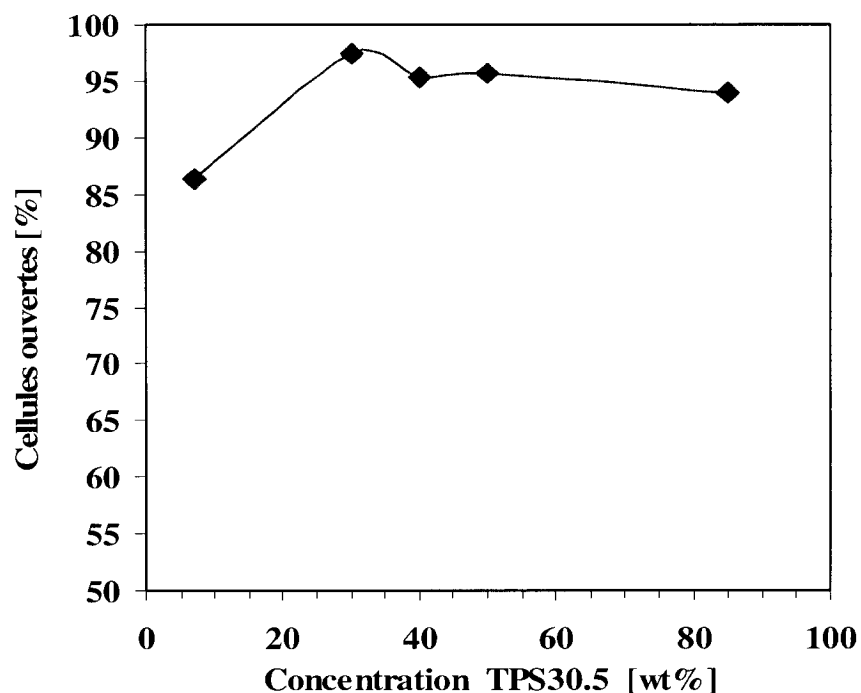


Figure 5.21 Variation de pourcentage de cellules ouvertes en fonction de la concentration de TPS30.5 dans le mélange moussé avec 2% HFC134a par rapport au nombre total de cellules

La Figure 5.22 montre la variation du pourcentage de cellules ouvertes en fonction de la concentration d'agent de moussage pour le mélange de plus basse densité obtenu, 85%TPS30.5 / 15% PS. Les mousses présente une proportion de 95% cellules ouvertes pour seulement 0.5% HFC134a. Pour 0.8% gaz le pourcentage des cellules ouvertes atteint 100%. C'est le cas de la mousse ayant une densité de 167 kg / m³ et qui montre, dans les micrographies MEB, le PS sous forme de longues fibres qui renforcent les parois de cellules. L'augmentation du HFC134a à 3% entraîne pour ce mélange l'effondrement des cellules.

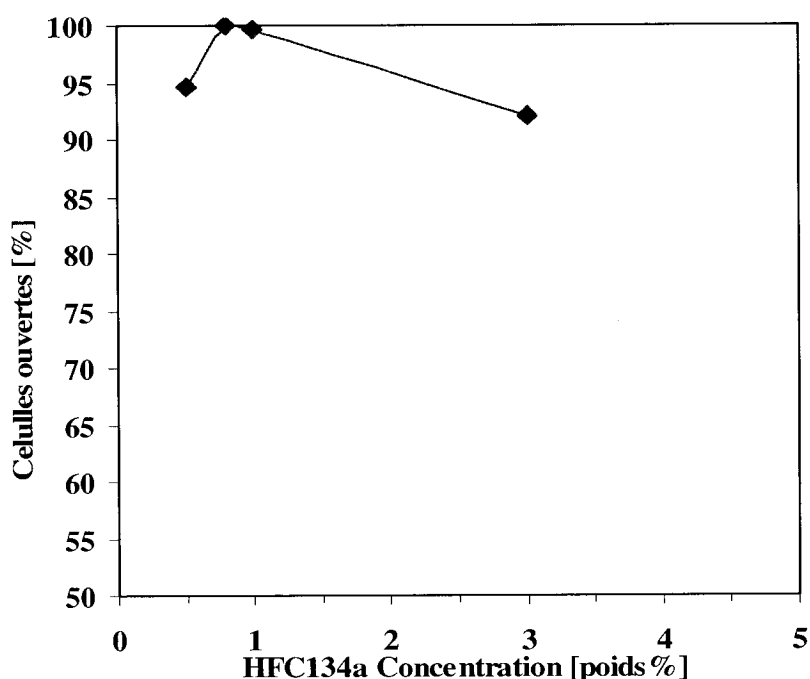


Figure 5.22 Variation de pourcentage de cellules ouvertes en fonction de la concentration de HFC134a dans le mélange avec 85%TPS30.5

La Figure 5.23 présente la variation du pourcentage de cellules ouvertes en fonction de la concentration du glycérol dans TPS. Les courbes sont représentées par rapport au nombre total de cellules, pour des mélanges différents et des contenus de HFC134a

différents. La courbe pour seulement 7%TPS dans le mélange et 4.5% HFC134a montre un pourcentage approximativement constant de cellules ouvertes, de 87 à 95% du volume total de cellules.

Les mélanges qui contiennent 30%TPS moussés avec 2%gaz, en augmentant la concentration du glycérol de 30.5% à 47% montrent une diminution continue du pourcentage des cellules ouvertes, de 90% à 70%. Cette diminution est le résultat de l'effondrement de la matrice, de plus en plus fluide avec l'augmentation du glycérol. Le même comportement est enregistré pour le même mélange mais moussé avec 4.5%HFC134a, quand le pourcentage de cellules ouvertes descend à 46% par rapport au nombre total de cellules pour 30%TPS47.

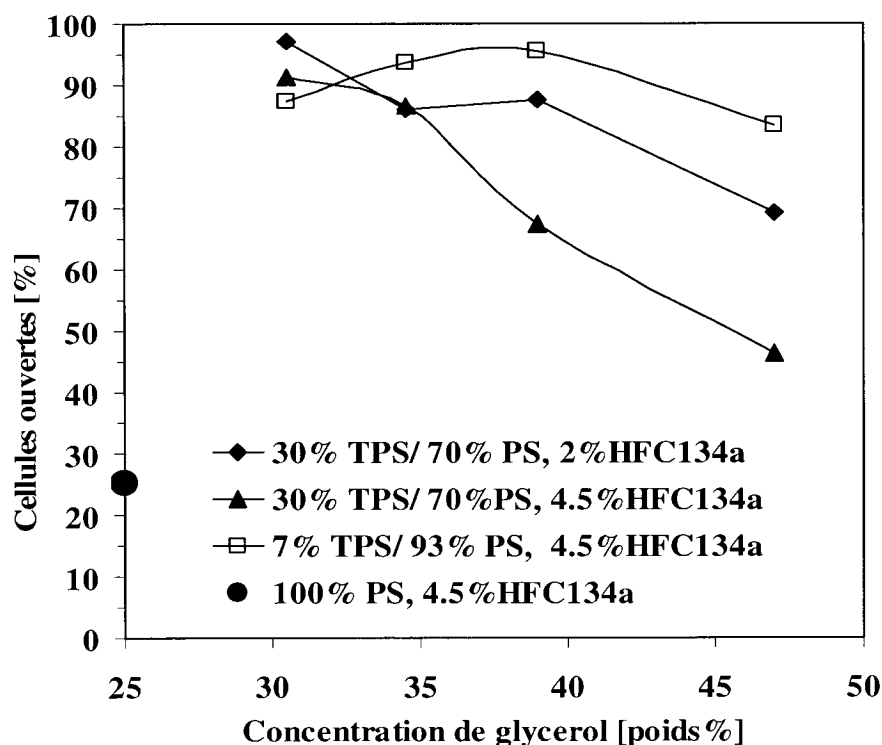


Figure 5.23 Pourcentage de cellules ouvertes en fonction de la concentration de glycérol dans différents mélanges moussés, par rapport au nombre total de cellules

5.7 Absorption de l'humidité ambiante

La Figure 5.24 présente l'évolution des poids des échantillons dans le temps pour 50%TPS30.5 / 50%PS non moussé et moussé et pour les matériaux purs, amidon granulaire et glycérol. Des représentations graphiques similaires ont été faites pour toutes les formulations. Le polystyrène n'est pas représenté dans les graphiques, même si des tests de prise de poids sont faits, parce que l'absorption d'humidité est presque inexistante, le PS étant fortement hydrophobe.

Le premier graphique de cette figure montre le changement de poids jusqu'à 50 heures. Dans ce cas l'absorption d'humidité pour les mélanges moussés est plus grande que pour les mélanges non moussés. L'explication provient de la surface de contact plus élevée de la mousse avec l'air qui augmente la vitesse de reprise d'humidité. En regardant différents types de TPS, on observe que la reprise en poids augmente quand le contenu en glycérol augmente. Ainsi, le mélange avec TPS47 a la plus grande prise de poids, indifféremment si le mélange est moussé ou pas. Cette prise de poids est déterminée par le glycérol qui est très hygroscopique. La différence d'hygroscopicité entre glycérol et amidon peut être observée dans les graphiques A et B de la Figure 5.24. Pour des temps inférieurs à 30 heures, l'amidon absorbe un peu plus d'humidité que le glycérol. Pour un temps long et après l'équilibration d'absorption, on note que le glycérol absorbe deux fois plus d'eau que l'amidon. Le même comportement pour le glycérol dans les matériaux à base d'amidon, est observé par Van Soest et autres (1997) et Nashed et autres (2003).

Dans le graphique B de la Figure 5.24, on observe que pour les mélanges moussés, après une grande absorption d'humidité pour les premières 250 heures, il y a une chute accentuée de poids qui indique une désorption de l'eau. Ce phénomène est moins marqué mais tout de même présent dans la courbe pour l'amidon et les mélanges non moussés.

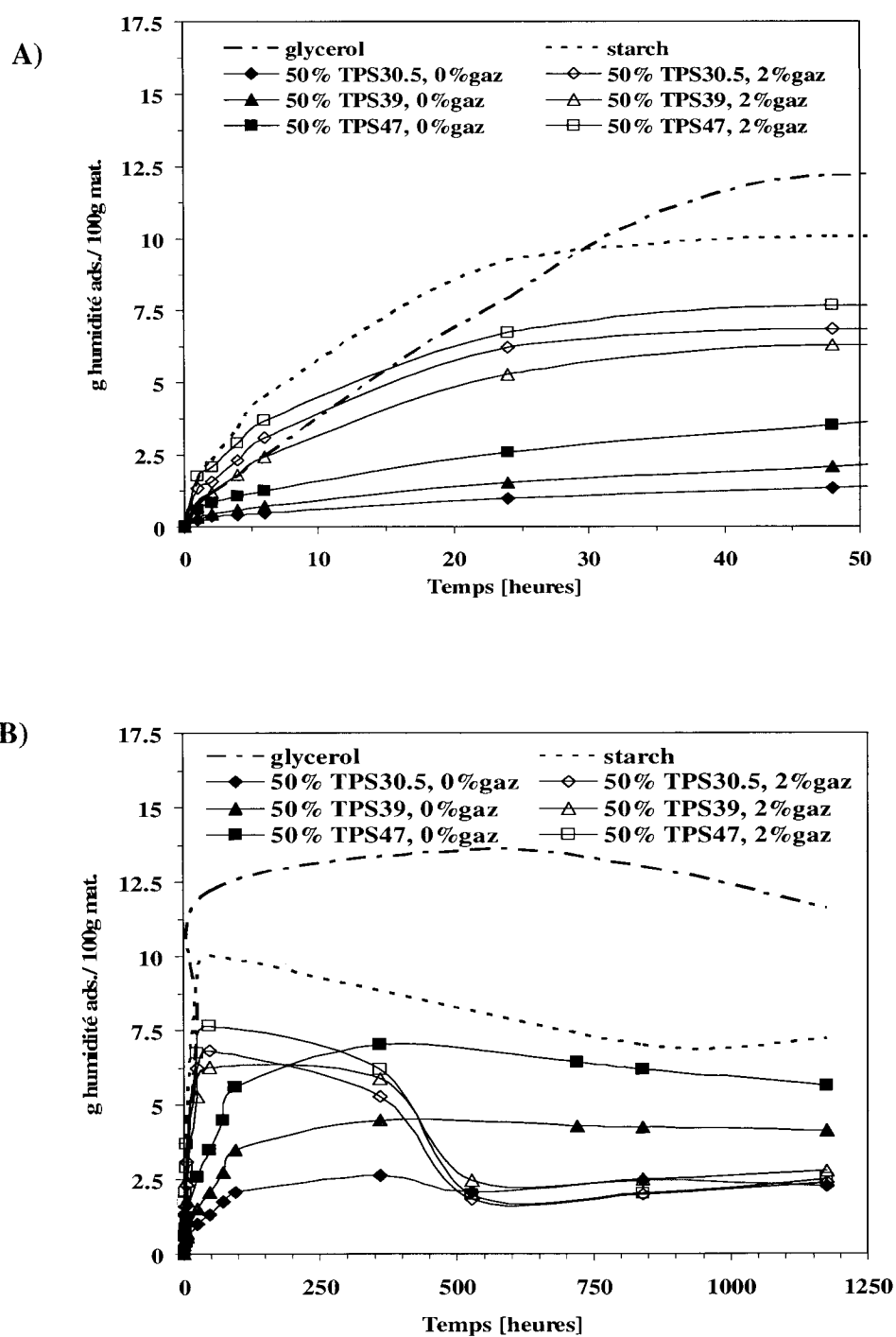


Figure 5.24 Changement de poids en fonction du temps pour amidon, glycérol, et 50%TPS30.5 / 50%PS non moussé et moussé, A) pour 50 heures et B) pour 7 semaines

Ce phénomène peut s'expliquer par le phénomène de recristallisation auquel s'ajoute probablement les petites variations de pourcentage d'humidité relative de l'air. L'humidité rapidement reprise par la mousse favorise la recristallisation d'amidon, processus pendant lequel les liaisons entre les macromolécules d'amylose se réforment en éliminant l'eau. Cette eau peut s'évaporer et le poids de mousses diminue. Ceci est observé aussi pour les granules d'amidon soumis au test de prise de poids. Pour les mélanges non moussés ce phénomène n'est pas aussi accentué parce que la surface de contact avec l'air est très petite, le matériau étant compact. La sensibilité à l'humidité ambiante pour les TPS peut être diminuée en mélangeant le matériau avec un autre polymère avec caractère hydrophobique. C'est le cas de cette étude où la composante PS sert à limiter l'absorption de l'humidité ambiante.

Tableau 5.1 Valeurs de l'augmentation de poids dans le temps pour les mélanges TPS / PS non moussés et moussés

	% HFC	7% TPS	30% TPS	40% TPS	50% TPS	85% TPS	100% TPS
TPS30.5	0	0.316	2.669	3.086	2.444	9.033	10.069
	0.5	0.343	1.371	1.438	1.575	4.128	2.394
	2	-0.505	1.015	1.096	2.001	2.993	3.595
	4.5	-0.294	-0.171	-0.376	1.788	2.410	-
TPS34.5	0	0.253	-	2.069	-	-	-
	0.5	0.336	2.289	-	2.526	4.191	3.774
	2	-0.301	1.758	-	1.840	3.772	2.677
	4.5	-0.437	0.738	-	2.133	3.297	-
TPS39	0	0.489	3.273	4.101	4.227	12.225	12.294
	0.5	0.294	1.472	2.252	2.945	4.729	3.881
	2	0.316	1.520	1.960	2.508	4.671	-
	4.5	-0.118	0.949	-	2.419	-	-
TPS42	0	0.502	2.712	4.602	6.403	12.418	11.845
TPS47	0	0.467	2.864	5.218	6.208	-	-
	0.5	0.183	1.115	1.454	2.625	-	-
	2	-0.015	2.038	2.604	2.012	-	-
	4.5	-0.196	1.167	0.679	1.277	-	-

L'influence de la concentration en PS, du moussage et de la concentration de l'agent gonflant sont présentés dans le Tableau 5.1. Toutes les données de ce tableau sont pour l'équilibre après sept semaines d'exposition aux conditions ambiantes. Les valeurs correspondantes pour PS, amidon et glycérol sont de 0.0083 g humidité / 100 g PS, 7.20 g humidité / 100 g amidon et respectivement 11.62 g humidité / 100 g glycérol.

5.7.1 Absorption de l'humidité ambiante pour mousses versus la solubilité du HFC134a

La sensibilité à l'humidité ambiante de TPS et de ses mélanges avec le PS est accentuée par la présence du glycérol qui est hygroscopique. Plus la quantité du glycérol dans le TPS ou la concentration de TPS dans les mélanges augmente, plus les matériaux absorbent l'humidité lorsque exposés aux conditions ambiantes. L'ajout du PS qui est hydrophobe, diminue cette sensibilité.

Une autre observation importante a été qu'en moussant le mélange TPS / PS, la sensibilité à l'humidité ambiante est réduite d'au moins une demie par rapport à la sensibilité à l'humidité ambiante du mélange non moussé. Pour chaque mélange et chaque type de TPS il existe une limite d'agent de moussage pour laquelle l'absorption d'humidité par la mousse a une valeur minimale.

En augmentant la concentration du HFC134a au-dessus de cette valeur, la mousse montre à nouveau une grande sensibilité à l'humidité dû à son effondrement. L'excès d'agent de moussage détermine l'effondrement de la matrice et crée une continuité sans la présence des cellules. Cette limite du contenu de HFC134a correspond à la concentration où on a observé dans les courbes d'expansion radiale que la mousse s'effondre, ou dans les courbes de densités que les densités augmentent.

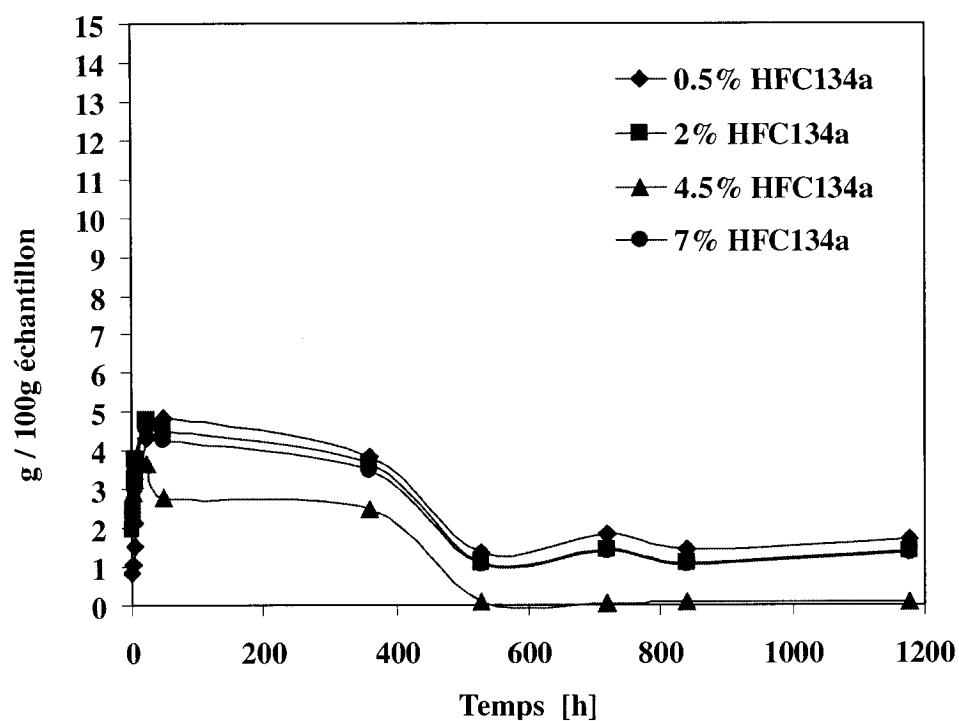


Figure 5.25 Prise de poids en fonction du temps pour la mousse 40%TPS30.5 / 60%PS

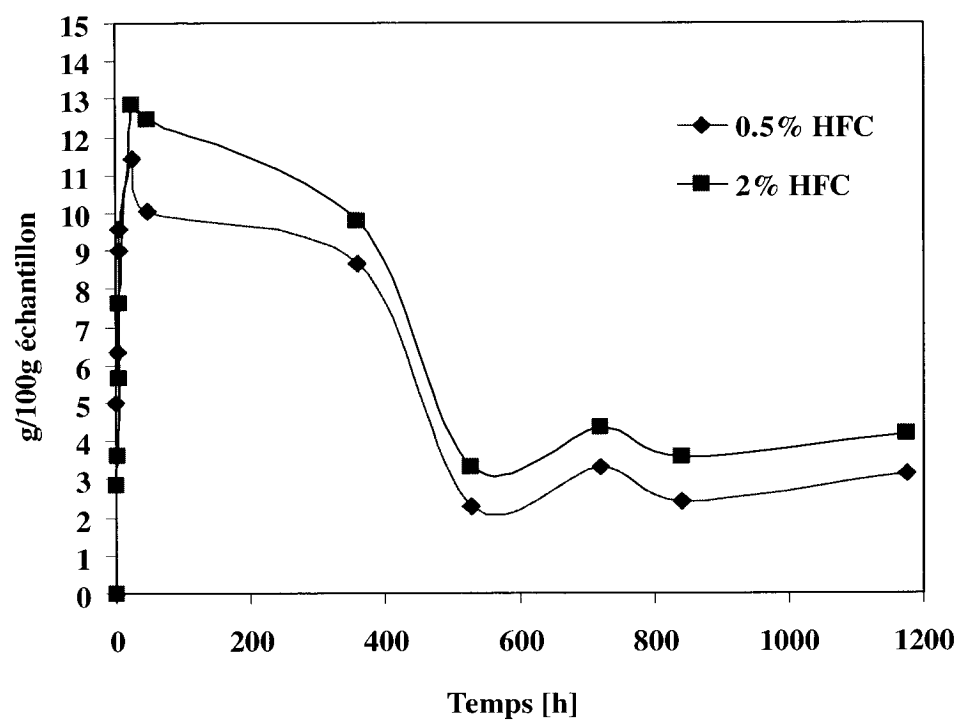


Figure 5.26 Prise de poids en fonction du temps pour la mousse 100%TPS30.5

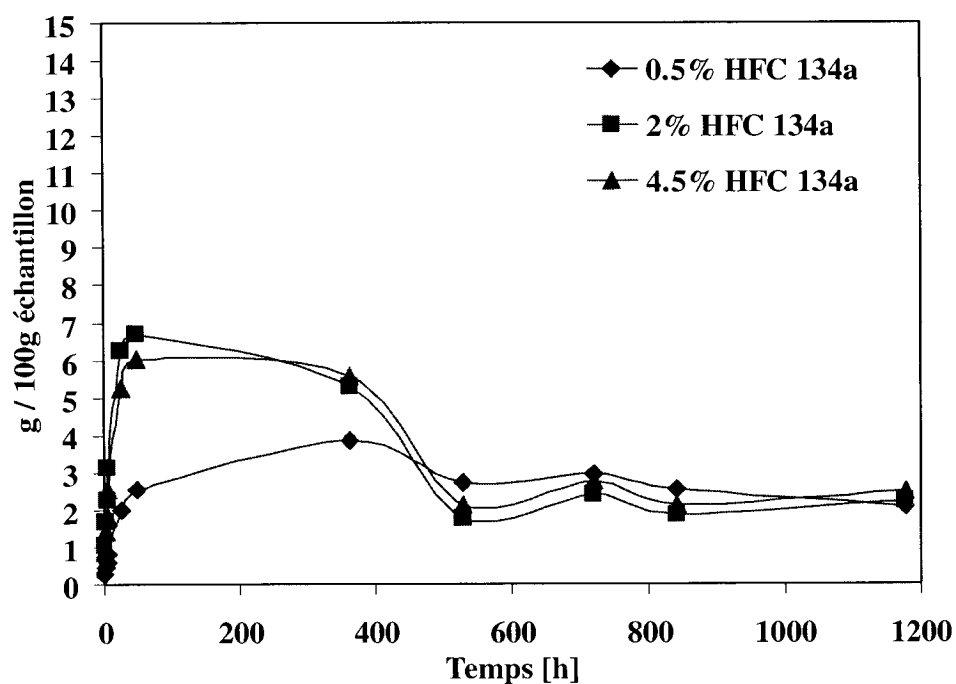


Figure 5.27 Prise de poids en fonction du temps pour la mousse 50%TPS34.5 / 50%PS

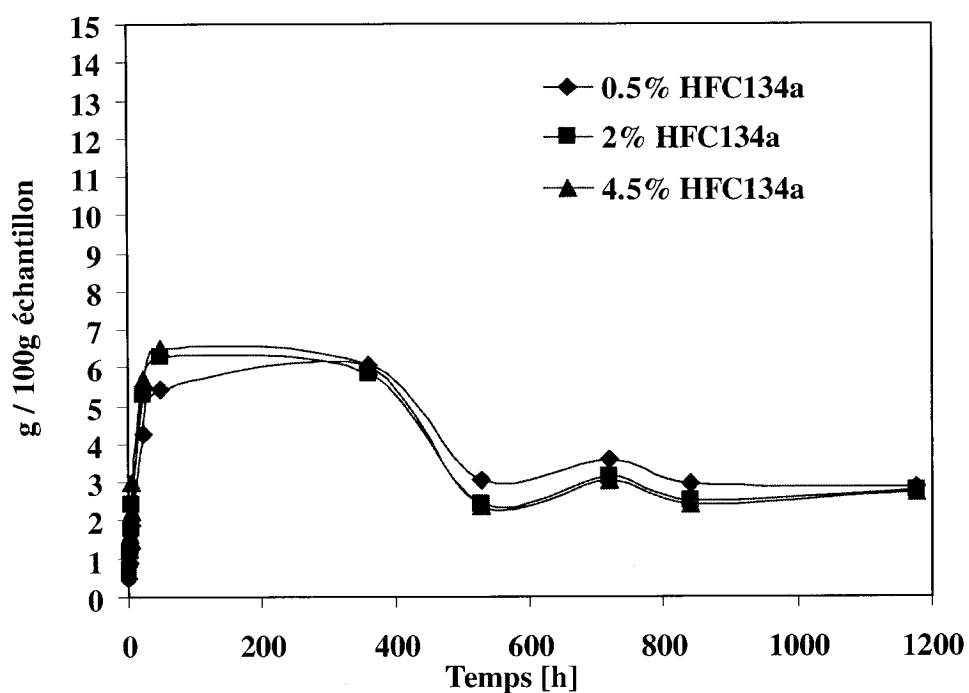


Figure 5.28 Prise de poids en fonction du temps pour la mousse 50%TPS39 / 50%PS

La Figure 5.25 montre la variation de prise de poids pour la mousse obtenue avec le mélange 40%TPS30.5 / 60%PS, en fonction du temps et en variant la concentration du gaz de 0.5% à 7%. La prise de poids diminue si le HFC134a augmente de 0.5% à 4.5% et augmente de nouveau quand l'agent moussant atteint la concentration de 7%. La limite approximative de la solubilité du HFC134a est de 4.5% pour ce mélange, fait confirmé aussi par le graphique de variation de la densité (Figure 5.18 A) et celui de RER (Figure 5.19 A). La mousse de 100%TPS30.5 présente une sensibilité minimale à l'humidité ambiante pour 0.5-1% HFC134a (Figure 5.26), la mousse 50%TPS34.5 / 50%PS pour environ 2% HFC134a (Figure 5.27) et la mousse 50%TPS39 / 50%PS pour 0.5% HFC134a (Figure 5.28). Ces valeurs de concentration de HFC134a représentent aussi les valeurs au dessus de lesquelles les mousses correspondantes s'effondrent.

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

6.1 Conclusion

Ce projet visait d'une part à établir la faisabilité de l'extrusion en une étape de mousses polymères à base de mélanges PS / TPS et d'autre part à déterminer la gamme de propriétés et de morphologie de ces mélanges et mousses. Il est maintenant clair que des mousses du mélange TPS / PS peuvent être produites par un processus d'extrusion bivis dans une seule étape. Ceci implique des adaptations du procédé afin d'incorporer et de contenir l'agent moussant. Au niveau des propriétés et du moussage, des morphologies de mélanges et de mousses variées ont été obtenues. La densité la plus basse, soit 167 kg/m^3 , a été obtenue pour un mélange contenant 85% de TPS. Une conclusion importante pour le système étudié est que la solubilité de l'agent gonflant HFC134a dans le TPS et la faible élasticité du TPS à l'état fondu limitent la réduction de densité et le maintien de la fermeture de cellules. Quelques pistes pour repousser ces limites sont proposées plus bas dans la section des recommandations.

Plusieurs conclusions plus spécifiques peuvent être tirées de ces travaux. Au niveau de la viscosité, les mesures en ligne pour les matériaux purs et les mélanges non moussés ont montré que la viscosité du TPS diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration de glycérol, dans la gamme de concentrations étudiées, soit de 30 à 47%. Cette réduction de la viscosité résulte de la diminution de la température de transition vitreuse associée à l'ajout du glycérol. Comme le PS utilisé était le matériau le plus visqueux, la viscosité du mélange diminue avec la concentration en TPS. L'énergie d'activation du TPS montre aussi une diminution si la concentration en glycérol augmente.

L'analyse de transitions thermiques par DSC et DMTA a montré que le procédé décrit dans ce mémoire permet de détruire complètement la structure de l'amidon granulaire. Le TPS a une transition vitreuse largement en dessous de la température ambiante et qui varie de -57°C à -70°C pour une variation de la concentration en glycérol de 30.5% à 47%.

Du côté de la morphologie du mélange TPS / PS, les travaux réalisés ici ont permis de montrer que, comme pour d'autres systèmes étudiés précédemment (comme le système TPS / PE), la variation du contenu de glycérol dans le TPS, qui implique la variation du rapport des viscosités entre les deux phases, permet de moduler la taille des phases. Les dimensions de particules de TPS dispersées dans le PS peuvent être variées de 2 μm à 50 μm pour toute la gamme de contenu en TPS. Dans la situation où le PS est dispersé, on peut obtenir des particules variant de 5 μm à 50 μm pour seulement 7-15%PS dans la matrice de TPS.

Une importante conclusion de ce travail est que l'agent de moussage HFC134a a une solubilité plus élevée dans le PS que dans le TPS. Ceci a des conséquences sur la plastification qui est rapidement limité par la limite de solubilité dans le TPS. Les viscosités des solutions TPS / PS – HFC134a ont, comme les mélanges non moussés, une grande sensibilité à la variation du taux de cisaillement, de la température, concentration du glycérol, du TPS et évidemment à la variation de la concentration d'agent de moussage. L'addition du HFC134a mène aussi à la diminution de la viscosité via le processus de plastification. Pour les TPS, le glycérol et le HFC134a jouent le rôle de plastifiants, en diminuant tous les deux la température de transition vitreuse de TPS.

Au niveau des morphologies des matériaux moussés, nous pouvons conclure que celles-ci dépendent de la concentration du glycérol, de TPS et de l'agent de moussage. Les dimensions des cellules, de 200 μm à 500 μm , diminuent et les épaisseurs des

parois augmentent quand la concentration de glycérol est augmentée dans les mélanges. En ce qui concerne la concentration de TPS dans la mousse, pour la formulation avec 7%TPS30.5, 7%TPS39 et 7%TPS 47, les dimensions des cellules sont relativement uniformes et s'inscrivent dans la plage 100-200 μm . Pour des concentrations élevées de TPS, les distributions des dimensions des cellules sont beaucoup plus élargies et on remarque la fracture de parois de cellules.

Une autre conclusion importante relativement à la morphologie des mousses est qu'à l'opposé du PS qui forme des mousses avec des cellules fermées, le TPS forme des mousses avec des cellules ouvertes. De plus, pour des concentrations de gaz de 4.5% à 7%, le mélange TPS30.5 avec le PS montre la formation d'une structure cellulaire bimodale. Les grandes cellules de cette structure ont des dimensions de 100 μm à 200 μm et les petites de 5 μm à 20 μm . Les deux types de populations de cellules peuvent être expliqués par la différence des solubilités du HFC134a dans le TPS et dans le PS respectivement alors que l'ouverture des cellules est associée à la rhéologie du TPS.

Une morphologie inattendue est obtenue pour la mousse 85%TPS30.5 / 15%PS. Les dimensions des cellules dans ce cas sont de 400 μm – 500 μm et la phase de PS forme des structures continues dans les parois des cellules sous forme des fibres ayant un diamètre de 5 – 7 μm . Une autre caractéristique du mélange 85%TPS30.5 / 15%PS avec 0.8% HFC134a est sa densité mesurée de 167 kg / m³, qui est la plus faible en comparaison avec toutes les autres formulations. Une interprétation possible est que les fibres de PS consolident et soutiennent les parois de cellules et préviennent la rupture des parois, ce qui permet de maintenir l'agent moussant dans les cellules. Les mousses obtenues pour les autres concentrations de TPS et d'agent moussant ne montrent pas ce type de morphologie.

Finalement, en ce qui a trait à la sensibilité à l'humidité ambiante, les tests de prise de poids dans le temps montrent une diminution de cette sensibilité si la phase PS est

ajoutée de plus en plus dans les mélanges. Les courbes d'absorption montrent aussi une réduction de 50% de la sensibilité à l'humidité ambiante quand le matériau est moussé.

6.2 Recommandations

Le développement de mousses de mélanges TPS / PS pour des applications d'emballage fait face à deux principaux défis. Le premier est la réduction de densités qui doivent être diminuée typiquement au-dessous de 100 kg/m^3 pour des applications commerciales. Le second est la diminution de la fraction de cellules ouverte. Ces deux lacunes peuvent être corrigées par l'augmentation de l'élasticité à l'état fondu du TPS. Comme nous l'avons vu, les meilleurs résultats ont été obtenus pour les TPS les plus visqueux, soit ceux avec une concentration en glycérol de 30.5% dans le TPS. Afin d'augmenter la moussabilité du TPS, une première recommandation consiste à explorer des contenus en glycérol plus faible de façon à accroître la viscosité du TPS. Une variante sur le même thème consisterait à remplacer une partie du glycérol par un autre plastifiant ayant une masse moléculaire plus élevée et qui pourrait conférer plus d'élasticité au TPS. On peut par exemple considérer le polyéthylène glycol (PEG).

Une deuxième recommandation est d'explorer plus en détail les deux formulations de mousses TPS30.5 / PS qui ont retenu l'attention, le 30%TPS et le 85%TPS. Dans le premier cas on remarque la structure bimodale de la mousse pour des concentrations d'agent de moussage de 4.5% à 7%, structure qui mériterait d'être étudiée pour de nouvelles applications nécessitant une porosité ouverte. Une éventuelle extraction du TPS30.5 mènera à l'obtention d'une mousse bimodale de PS avec de petites cellules de 5-7 μm et des grandes cellules de dimensions de 100-200 μm . Cette mousse pourrait être adaptée pour l'obtention de membranes pour des processus de séparation de particules, de catalyse etc. Dans le cas de la mousse obtenue à partir de 85%TPS30.5, l'intérêt provient de la densité faible et de la structure fibrillaire du PS dans les parois de cellules qui offre un mécanisme original de stabilisation des cellules.

La dernière recommandation est de poursuivre l'exploration sur l'utilisation de mélange HFC134a / éthanol comme agent de moussage pour TPS / PS. L'effet positif de la présence d'éthanol sur la moussabilité du TPS et le fait que l'éthanol induit un effet d'homogénéité dans la nucléation et la croissance des cellules pour la matrice de PS est très prometteur. Comme l'éthanol diminue la densité de nucléation imposé par le talc, une augmentation de la concentration de l'agent de nucléation est aussi recommandée.

RÉFÉRENCES

ABURTO, J., THIEBAUD, S., ALRIC, I., BORREDON, E., BIKIARIS, D., PRINOS, J., et PANAYIOTOU, C. (1997). «Proprieties of octanoated starch and its blends with polyethylene». *Carbohydrate Polymer*. 34. 101-112.

AICHHOLZER, W., et FRITZ, H.G. (1998). «Rheological Characterization of Thermoplastic Starch Materials». *Starch*. 50-2-3. 77-83.

ALVAREZ-MARTINEZ, L., KONDURY, K.P., et HARPER, J.M. (1988). «A General Model for Expansion of Extruded Products». *Journal of Food Science*. 53-2. 609-615.

ARVANITOYANNIS, I., KALICHEVSKI, M., BLANSHARD, J.M.V., et PSOMIADOU, E. (1994). «Study of diffusion and permeation of gases in undrawn and uniaxially drawn films made from the potato and rice starch conditioned at different relative humidities». *Carbohydrate Polymers*. 24-1. 1-15.

ARVANITOYANNIS, I., et BILIADERIS, C.G. (1999). «Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl-cellulose and soluble starch». *Carbohydrate Polymers*. 38. 47-58.

AVELLA, M., ERRICO, M.E., et LAURIENZO, P. (2000). «Preparation and characterization of compatibilized polycaprolactone starch composites». *Polymer*. 41. 3875-3881.

AVÉROUS, L., FAUCONNIER, N., MORO, L., et FRINGANT, C. (2000). «Blends of Thermoplastic Starch and Polyesteramide: Processing and Properties». *Journal of Applied Polymer Science*. 76. 1117-1128.

AVÉROUS, L., MORO, L., DOLE, P., et FRINGANT, C. (2000). «Properties of thermoplastic blends: starch- polycaprolactone». *Polymer*. 41. 4157-4167.

AVÉROUS, L., FRINGANT, C., et MORO, L. (2001). «Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging». *Starch*. 53. 368-371.

AVÉROUS, L., et BOQUILLON, N. (2004). «Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behavior». *Carbohydrates Polymers*. 56. 111-122.

AVÉROUS, L. (2004). «Biodegradable Multiphase System Based on Plasticized Starch: A Review». *Journal of Macromolecular Science*. C44-3. 231- 274.

BALDWIN, D.F., PARK, C.B. et SUH, N.P. (1996). «An extrusion system for the processing of microcellular polymer sheets : shaping and cell growth control». *Polymer Engineering and Science*. 36-10. 1425-1435.

BARRON, C., DELLA VALLE, G., COLONNA, P., et VERGNES, B. (2002). «Energy Balance of Low Hydrated Starches Transition under Shear». *Journal of Food Science*. 67-4. 1426-1437.

BASTIOLI, C., et all. (8 March 1994). «Biodegradable polymeric compositions based on starch and thermoplastic polymers». *US 5.292.782 Patent*.

BASTIOLI, C., BELLOTTI, V., et RALLIS, A. (1994). «Microstructure and melt flow behavior of a starch-based polymer». *Rheological Acta*. 33. 307-316.

BASTIOLI, C. (1998). «Biodegradable Materials: Present Situation and Future Perspective». *Macromolecular Symposia*. 135. 193-204.

BASTIOLI, C. (1998). «Biodegradable Materials: State of Art and Future Perspectives». *NATO ASI Series E. Applied Sciences*. 351, 103-121.

BASTIOLI, C. (2001). «Global Status of the Production of Biobased Packaging Materials». *Starch*. 53, 351-355.

BASTIOLI, C. (2003). Dans «Biopolymers». Wiley-VCH: Münster, Germany. 159-179.

BAUD, B., COLONNA, P., DELLA VALLE, G., et ROGER, P. (2000). «Macromolecular degradation of extruded starches measured by HPSEC-MALLS». «*Starch: Advances in Structure and Function*». *Starch 2000: Structure and Function (2000 Churchill College). Special Publication no. 271. Royal Society of Chemistry*

BEHRAVESH, A.H., PARK, C.B., PAN, M., et VENTER, R.D. (1996). *212th National ACS MEETING, Polymer Preprints*, 37, 767

BHATNAGAR, S., et HANNA, M.A. (1995). «Physical, Mechanical, and Thermal Properties of Starch-based Plastic Foams». *Transactions of ASAE*. 38-2, 567-571.

BIKIARIS, D., PRINOS, J., et PANAYIOTOU, C. (1997). «Effect of EAA and starch on the thermooxidative degradation of LDPE». *Polymer Degradation and Stability*. 56, 1-9.

BIKIARIS, D., PRINOS, J., et PANAYIOTOU, C., et PANAYIOTOU, C. (1997). «Effect of methyl methacrylate-butadiene-styrene copolymer on the thermooxidation and biodegradation of LDPE / plasticized starch blends». *Polymer Degradation and Stability*. 58, 215-228.

BIKIARIS, D., PRINOS, J., VOUREUTZIS, N., PAVLIDOU, E., FRANGIS, N., et PANAYIOTOU, C. (1998). «LDPE / plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer». *Polymer Degradation and Stability*. 59. 287-291.

BINDZUS, W., FAYARD, G., VAN LENDERICH, B., et MEUSER, F. (2002). «Application of an In-line Viscosimeter to Determine the Shear Stress of Plasticized Wheat Starch». *Starch*. 54. 243-251.

BINDZUS, W., LIVINGS, S.J., GLORIA-HERNANDEZ, H., FAYARD, G., VAN LENDERICH, B., et MEUSER, F. (2002). «Glass Transition of Extruded Wheat. Corn and Rice Starch». *Starch*. 54. 393-400.

CHANDRA, R., et RUSTGI, R. (1997). «Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends». *Polymer Degradation and Stability*. 56. 185-202.

COLTON, J.S., et SUH, N.P. (1987). «Nucleation of Microcellular Foam: Theory and Practice». *Polymer Engineering and Science*. 27-7. 500-503.

COPINET, A., COMA, V., ONTENIENTE, et J. P., COUTURIER, Y. (1998). «Enzymatic Degradation of Native and Acetylated Starch-based Extruded Blends». *Packaging Technology and Science*. 11. 69-81.

DEGLI-INNOCENTI, F., TOSIN, M., et BASTIOLI, C. (1998). «Evaluation of the Biodegradation of Starch and Cellulose under Controlled Composting conditions». *Journal of Environmental Polymer Degradation*. 6-4. 197-202.

DE GRAAF, R.A., et JANSSEN, L.P.B.M. (2001). «Properties and Manufacturing of a New Starch Plastic». *Polymer Engineering and Science*. 41-3. 584-594.

DE GRAAF, R.A., KARMAN, A.P., et JANSSEN, L.P.B.M. (2003). «Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion process». *Starch*. 55. 80-86.

DELLA VALLE, G., BOCHÉ, Y., COLONNA, P., et VERGNES, B. (1995). «The extrusion behavior of potato starch». *Carbohydrate Polymer*. 28. 255-264.

DELLA VALLE, G., COLONNA, P., et PATRIA, A. (1996). «Influence of amylose content on the viscous behavior of low hydrated molten starches». *Journal of Rheology*. 40-3. 347- 362.

DELLA VALLE, G., et BULEON, A. (1998). «Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch». *Journal of Rheology*. 42-3. 507-525.

DOMINGO, B.J., et MORRIS, S.A. (1999). «Mechanical Performance Studies on Extruded Cornstarch-Based Plastic Manufactures». *Journal of Applied Polymer Science*. 71. 2147-2154.

DONALD, A.M., PERRY, P.A., et WAIGH, T.A. (2001). «The impact of internal granule structure on processing and properties». «*Starch: Advances in Structure and Function*». *Starch 2000: Structure and Function (2000 Churchill College). Special Publication no. 271. Royal Society of Chemistry*. 45-52.

DONOVAN, J.W. (1979). «Phase transition of the starch-water system». *Biopolymers*. 18. 263-275.

FANG, Q., et HANNA, M.A. (2001). «Characteristics of biodegradable Mater –Bi®-starch based foams as affected by ingredient formulation». *Industrial Crops and Products*. 13-3. 219-227.

FORSSELL, P., MIKKILA, J., et SUORTTI, T. (1996). «Plasticization of barley starch with glycerol and water». *Journal of Macromolecular Science. A-Pure Applied Chemistry*. A33-5. 703-715.

FORSSELL, P.M., MIKKILÄ J. M., MOATES, G.K., et PARKER, R. (1997). «Phase and glass transition behavior of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures. A model for thermoplastic starch». *Carbohydrate Polymers*. 34. 275-282.

FORSSELL, P., LAHTINEN, R., LAHELIN, M., et MYLLARINEN, P. (2002). «Oxygen permeability of amylose and amylopectin films». *Carbohydrate Polymers*. 47. 125-129.

FRINGANT, C., RINAUDO, M., GONTARD, N., GUILBERT, S., et DARRADJI, H. (1998). «A biodegradable starch based coating to waterproof hydrophilic materials». *Starch*. 50-7. 292-296.

FUNKE, U., BERGTHALLER, W., et LINDHAUER, M.G. (1998). «Processing and characterization of biodegradable products based on starch». *Polymer Degradation and Stability*. 59. 293-296.

GENDRON, R., et CORREA, A. (1998). «The Use of In-Line Rheometry to Characterize Polymer Melts Containing Physical Blowing Agents». *Cellular Polymers*. 17-2. 93-113.

GENDRON, R., DAIGNEAULT, L.E., et CARON, L.M. (1999). «Rheological Behavior of Mixture of Polystyrene with HCFC 142b and HFC 134a». *Journal of Cellular Plastics*. 35-3. 221-246.

GENDRON, R., HUNEAULT, M., TATIBOUËT, J., et VACHON, C. (2002). «Foam Extrusion of Polystyrene Blown with HFC-134a». *Cellular Polymers*. 21-5. 315-342.

GENDRON, R., DAIGNEAULT, L.E., DUMOULIN, W., THOMAS, Y., SAHNOUNE, A., PICHÉ, L., et CARON, L.M. (2002). «On -Line Monitoring of Foam Extrusion». *CNRC-IMI (series)*.

GENDRON, R., DAIGNEAULT, L.E., TATIBOUËT, J., et DUMOULIN, W. (2002). «Residence Time Distribution in Extruders Determined by In-Line Ultrasonic Measurement». *CNRC-IMI (series)*.

GENDRON, R., DAIGNEAULT, L.E., DUMOULIN, W., et CARON, L.M. (2002). «Rheological Behavior of Polystyrene / Blowing Agents Mixtures». *CNRC-IMI (series)*.

GENDRON, R., VACHON, C., CHAMPAGNE, M.F., et DELAVIZ, Y. (2004). «Foam extrusion of PS blow with a mixture of HFC134a and isopropanol». *Cellular Polymers*. 23-1. 1-24.

GERHARDT, L.J., MANKE, C.W. et GULARI, E. (1997). «Rheology of polydimethylsiloxane swollen with supercritical carbon dioxide». *Journal of Polymer Science: PartB: Polymer Physics*. 39. 523-534.

GERHARDT, L.J., GARG, A., MANKE, C.W. et GULARI, E. (1998). «Concentration-dependent viscoelastic scaling models for polydimethylsiloxane melts with dissolved carbon dioxide». *Journal of Polymer Science: PartB: Polymer Physics*. 36. 1911-1918.

GLENN, G. M., et IRVING, D.W. (1995). «Starch-Based Microcellular Foams». *Carbohydrates*. 72-2. 155-161.

GLENN, G.M., ORTS, W.J., NOBES, G.A.R., et GRAY, G.M. (2001). «In situ laminating process for baked starch-based foams». *Industrial Crops and Products*. 14-2. 125-134.

GLENN, G.M., et ORTS, W.J. (2001). «Properties of starch based foam formed by compression / explosion processing». *Industrial Crops and Products*. 13. 135-143.

GLENN, G.M., ORTS, W.J., et NOBES, G.A.R. (2001). «Starch, fiber and CaCO₃ effects on the physical properties of foams made by baking process». *Industrial Crops and Products*. 14-2. 201-212.

GRIFFIN, G.J.L. (1977). «Synthetic resin sheet material ». *U.S.Patent* 4 021 388.

GUAN, J., FANG, Q., et HANNA, M. A. (2004). «Selected Functional Properties of Extruded Starch Acetate and Natural Fibers Foams». *Cereal Chemistry*. 81-2. 199-206.

GUO, M.C., et PENG, Y.C. (2003). «Study of shear nucleation theory in continuous microcellular foam extrusion». *Polymer Testing*. 22. 705-709.

HAN, C.D. (1981). «Multiphase Flow in Polymer Processing». New York: Academic Press. 178p.

HAN, C.D., et MA C.-Y. (1983). «Rheological Properties of Mixtures of Molten Polymer and Fluorocarbon Blowing Agent. I. Mixtures of LDPE and Fluorocarbon Blowing Agent». *Journal of Applied Polymer Science*. 28. 831-850.

HAN, C.D., et MA C.-Y. (1983). «Rheological Properties of Mixtures of Molten Polymer and Fluorocarbon Blowing Agent.II. Mixtures of PS and Fluorocarbon Blowing Agent». *Journal of Applied Polymer Science*. 28. 851-860.

HAN, X., KOELLING, K.W., et TOMASKO, D.L. (2002). «Continuous Microcellular Polystyrene Foams Extrusion with Supercritical CO₂». *Polymer Engineering and Science*. 42-11. 2094-2106.

HULLEMAN, S.H.D., JANSSEN, F.H.P., et FEIL, H. (1998). «The role of water during plasticization of native starches». *Polymer*. 39-10. 2043-2048.

HUTCHINSON, R.J., SIODLAK, G.D.E., et SMITH, A.C. (1987). «Influence of processing variables on the mechanical properties of extruded maize». *Journal of Materials Science*. 22. 3956-3962.

JASSO, C.F., GONZALES-ORTIZ, L.J., et CONTRERAS, J. (1998). «The Degradation of High Impact Polystyrene with and Without Starch in Concentrated Activated Sludge». *Polymer Engineering and Science*. 38-5. 863-869.

JENKINS, P. J., et DONALD, A. M. (1998). «Gelatinization of starch: a combined SAXS/ WAXS/ DSC and SANS study». *Carbohydrate Research*. 308. 133-147.

KIM, C.H., CHO, K.Y., et PARK, J.K. (2001). «Reactive blends of gelatinized starch and polycaprolactone-g-glycidyl methacrylate». *Journal of Applied Polymer Science*. 81. 1507-1516.

KIRBY, A.R., CLARCK, S.A., PARKER, R., et SMITH, A.C. (1993). «The deformation and failure behaviour of wheat starch plasticized with water and polyols». *Journal of materials Science*. 21-21. 5937-5942.

KUMAR, V., et WELLER, J. (1994). «A Model for the Unfoamed Skin on Microcellular Foams». *Polymer Engineering and Science*. 34-3. 169-173.

KUUTTI, L., PELTONEN, J., MYLLARINEN, P., TELEMAN, O., et FORSSELL, P. (1998). «AFM in studies of thermoplastic starches during aging». *Carbohydrate Polymers*. 37. 7-12.

KWAG, C., MANKE, C.W., et GULARI, E. (1999). «Rheology Of Molten PS with Dissolved Supercritical and Near-Critical Gases». *Journal of Polymer Science: Part B. Polymer Physics*. 37. 2771-2781.

LA MANTIA, F.P., SCAFFARO, R., et BASTIOLI, C. (2002). «Recycling of a Starch-Based Biodegradable Polymer». *Macromolecular Symposia*. 180. 133-140.

LAUNAY, B., et LISCH, J.M. (1983). «Twin-screw Extrusion Cooking of Starches: Flow Behavior of Starch Pastes. Expansion and Mechanical Properties of Extrudates». *Journal of Food Engineering*. 2. 259-280.

LEE, H.C., LEE, K-J., JEONG, H.G., et KIM, S.W. (2000). «Growth of Gas Bubble in the Foam Extrusion Process». *Advances in Polymer Technology*. 19-2. 97-112.

LEE, J. K., et HAN, C. D. (1999). «Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer». *Polymer*. 40-23. 6277-6296.

LEE, M., TZOGANAKIS, C., et PARK, C.B. (1998). «Extrusion of PE/PS Blends with Supercritical Carbon Dioxide». *Polymer Engineering and Science*. 38-7. 1112-1120

LEE, M., TZOGANAKIS, C., et PARK, C.B. (1999). «Measurement and Modeling of PS / Supercritical CO₂ Solution Viscosities». *Polymer Engineering and Science*. 39-1. 1112-1120

LEE, S.T. (2000). «Foam Extrusion. Principles and Practice». Lancaster: Technomic Publishing Company Inc. 344p.

LIU, Z.Q., YL X.-S., et FENG, Y. (2001). «Effects of glycerin and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch». *Journal of Materials Science*. 36. 1809-1815.

LOURDIN, D., DELLA VALLE, G., et COLONNA, P. (1995). «Influence of amylose content on starch films and foams». *Carbohydrate Polymer*. 27. 261-270.

LOURDIN, D., COIGNARD, L., BIZOT, H., et COLONNA, P. (1997). «Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials». *Polymer*. 38-21. 5401-5406.

LOURDIN, D., DELLA VALLE, G., COLONNA, P., et POUSSIN, D. (1999). «Mise en oeuvre et propriétés de l'amidon». *Caoutchoucs & Plastiques*. 780.

LYE, S.W., LEE, S.G., et CHEW, B.H. (1998). «Characterization of biodegradable materials for protective packaging». *Plastic, Rubber, and Composites Processing Applications*. 27-8. 376-383.

MANO, J.F., KONIAROVA, D., et REIS, R.L. (2003). «Thermal properties of thermoplastic starch / synthetic polymer blends with potential biomedical applicability». *Journal of Material Science: Materials in Medicine*. 14. 127-135.

MARTIN, O., et AVÉROUS, L. (2001). «Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems». *Polymer*. 42. 6209-6219.

MARTIN, O., AVÉROUS, L., et DELLA VALLE G. (2003). «In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behavior: impact of processing». *Carbohydrate Polymer*. 53. 169-182.

MATZINOS, P., TSERKI, V., KONTOYIANNIS, A., et PANAYIOTOU, C. (2002). «Processing and characterization of starch / polycaprolactone products». *Polymer Degradation and Stability*. 77. 17-24.

MILADINOV, V.D., et HANNA, M A. (1999). «Physical and Molecular Properties of Starch Acetates Extruded with Water and Ethanol». *Ind. Eng. Chem. Res.* 38. 3892-3897.

MILADINOV, V.D., et HANNA, M A. (2001). «Temperature and ethanol effects on the properties of extruded modified starch». *Ind. Eng. Chem. Res.* 13. 21-28.

MILLER et all. (26 February 2002). «Extruded Foam Product with 134A and Alcohol Blowing Agent». *US 6.350.789 Patent*.

NASHED, G., RUTGERS, R.P.G., et SOPADE, P.A. (2003). «The Plasticization Effect of Glycerol and Water on the Gelatinization of Wheat Starch». *Starch*. 55. 131-137.

ONTENIENTE, J-P., ABBES, B., et HAIDAR, L. (2000). «Fully biodegradable lubricated thermoplastic wheat starch: mechanical and rheological properties of an injection grade». *Starch*. 52-4. 112-117.

PALLAY, J., KELEMEN, P., BERGHMANS, H., et VAN DOMMELEN, D. (2000). «Expansion of Polystyrene using water as the blowing agent». *Macromolecular Material Engineering*. 275. 18-25.

PARK, C.B., BALDWIN, D.F., et SUH, N.P. (1995). «Effect of Pressure Drop Rate on Cell Nucleation. I. Continuous Processing of Microcellular Polymers». *Polymer Engineering and Science*. 35-5. 432-440.

PARK, C.B., BALDWIN, D.F., et SUH, N.P. (1996). «An Extrusion System for the Processing of Microcellular Polymer Sheets: Shaping and Cell Growth Control». *Polymer Engineering and Science*. 36-10. 1425-1435.

PARK, C.B., et SUH, N.P. (1996). «Filamentary Extrusion of Microcellular Polymers Using a Rapid Decompressive Element». *Polymer Engineering and Science*. 36-1. 34-47.

PARK, C.B., et SUH, N.P. (1996). «Rapid Polymer / Gas Solution Formation for Continuous Production of Microcellular Plastics». *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 118. 639-645.

PARK, C.B., et CHEUNG, L.K. (1997). «A Study of Cell Nucleation in the Extrusion of Polypropylene Foams». *Polymer Engineering and Science*. 37-1. 1-9.

PARK, C.B., BEHRAVESH, A.H., et VENTER, R.D. (1998). «Low Density Microcellular Foams Processing in Extrusion Using CO₂». *Polymer Engineering and Science*. 38-11. 1812-1823.

PARK, C.B., CHEUNG, L.K. et SONG, S-W. (1998). «The Effect of Talc On Cell Nucleation in Extrusion Foams Processing of PP with CO₂ and Isopentane». *Cellular Polymers*. 17-4. 221-251.

PÖTSCHKE, P. et PAUL, D. R. (2003). «Detection of co-continuous structures in SAN/PA6 blends by different methods». *Macromolecular Symposia*. 198. 69-81.

PÖTSCHKE, P. et PAUL, D. R. (2003). «Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends». *Journal of Macromolecular Science. Part C. Polymer Reviews*. C43-1. 87-141.

POUTANEN, K., et FORSSELL, P. (1996). «Modification of Starch Properties with Plasticizers». *Trends in Polymer Science*. 4-4. 128-132.

RAMESH, N.S., et MALWITZ, N. (1999). «A Non-Isothermal Model to Study The Influence of blowing Agent Concentration on Polymer Viscosity and Gas Diffusivity in Thermoplastic Foam Extrusion». *Journal of Cellular Plastics*. 35. 199-209.

RATTO, J.A., STENHOUSE, P.J., AUERBACH, M., MITCHELL, J., et FARRELL, R. (1999). «Processing, performance and biodegradability of thermoplastic aliphatic polyester / starch system». *Polymer*. 40. 6777-6788.

RODRIGUEZ-GONZALES, F.J., RAMSAY, B.A., et FAVIS, B.D. (2003). «High performance LDPE / thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene». *Polymer*. 44. 1517-1526.

RODRIGUEZ-GONZALES, F.J., VIRGILIO, N., RAMSAY, B.A., et FAVIS, B.D. (2003). «Influence of melt drawing on the morphology of one- and two-step processed LDPE Thermoplastic Starch blends». *Advances in Polymer Technology*. 22-4. 297-305.

RODRIGUEZ-GONZALES, F.J., RAMSAY, B.A., et FAVIS, B.D. (2004). «Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content». *Carbohydrate Polymers*. 58. 139-147.

ROUILLY, A., et RIGAL, L. (2002). «Agro-materials: a bibliographic review». *Journal of Macromolecular Science. Part C- Polymer Reviews*. C42-4. 441-479.

SANCHEZ, I.C., et LACOMBE, R.H. (1978). «Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions». *Macromolecules*. 11-6. 1145-1156.

SATO, Y., IKETANI, T., TAKISHIMA, S., et MASUOKA, H. (2000). «Solubility of Hydrofluorocarbon (HFC-134a, HFC-152A) and Hydrochloro-fluorocarbon (HCFC-142B) Blowing Agents in Polystyrene». *Polymer Engineering and Science*. 40-6. 1369-1375.

SCHWACH, E., et AVÉROUS, L. (2004). «Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties». *Polymer International*. 53. 2115-2124.

SEIDENSTÜCKER, T., et FRITZ, H-G. (1998). «Innovative biodegradable materials based upon starch and thermoplastic poly (ester - urethane), (TPU)». *Polymer Degradation and Stability*. 59. 279-285.

SEIDENSTÜCKER, T., et FRITZ, H-G. (1999). «Compounding Procedure. Processing Behavior and Property Profiles of Polymeric Blends Based on Thermoplastic Poly (ester- urethanes) and Destructurized Starch». *Starch*. 51: 2-3. 93-102.

SHI, B., CHA, J.Y., et SEIB, P.A. (1998). «Humidity and age – tolerant starch based sponge for loose-fill packaging». *Journal of Environmental Polymer Degradation*. 6-3. 133-141.

SHOGREN, R.L. (1992). «Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of cornstarch ». *Carbohydrate Polymers*. 19. 83-90.

SHOGREN, R.L. (1996). «Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetates». *Carbohydrate Polymers*. 29-1. 7-12.

SHOGREN, R.L., LAWTON, J.W., TIEFENBACHER, K.F. et CHEN, L. (1998). «Starch-poly (vinyl alcohol) foamed articles prepared by a baking process». *Journal of Applied Polymer Science*. 68. 2129-2140.

SHOGREN, R.L., LAWTON, J.W., et TIEFENBACHER, K.F. (2002). «Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties». *Industrial Crops and Products*. 16. 69-79.

SIMMONS, S., et THOMAS, E.L. (1998). «The use of transmission electron microscopy to study the blend morphology of starch / poly (ethylene-co-vinyl alcohol) thermoplastics». *Polymer*. 39-23. 5587-5599.

SIMSHA, R., et SOMCYNKY, T. (1969). «On the Statistical Thermodynamics of Spherical and Chain Molecule Fluids». *Macromolecules*. 2-4. 342-350.

SIMSHA, R., et XIE, H. (1998). «Applying lattice-theory to gas solubility in polymers». *Polymer Bulletin*. 40. 329-335.

SMITH, P.J., CROSS, B.J., CORR, S., GENDRON, R., et DAIGNEAULT, L.E. (1998). «Polystyrene / Acrylic Blends and their Applications in Foam Production. Part Two: R134a Blowing Agent». *ASME. Porous, Cellular and Microcellular Materials*. MD-82. 99-107.

SOUZA, R.C.R., et ANDRADE, C. T. (2001). «Processing and properties of thermoplastic starch and its blends with sodium alginate». *Journal of Applied Polymer Science*. 81. 412-420.

SOUZA, R.C.R., et ANDRADE, C. T. (2002). «Investigation de la gelatinization and extrusion process of corn starch». *Advances in Polymer Technology*. 21-1. 17-24.

STEPTO, R.F.T. (1997). «Thermoplastic Starch and Drug Delivery Capsules». *Polymer International*. 43. 155-158.

STEPTO, R.F.T. (2000). «Thermoplastic starch». *Macromolecular Symposia*. 152. 73-82.

ST-PIERRE, N., FAVIS, B.D., RAMSAY, B.A., RAMSAY, J.A., et VERHOOGT, H. (1997). «Processing and characterization of thermoplastic starch / PE blends». *Polymer*. 38-3. 647-655.

TATARKA, P.D. (1996). «Electrical resistance characteristics of starch foams». *Journal of Environmental Polymer Degradation*. 4-3. 149-156.

TATARKA, P.D. et CUNNINGHAM, R.L. (1996). «Properties of protective loose-fill foams». *Journal of Applied Polymer Science*. 67. 1157-1176.

TESTER, R.F., DEBON, S.J.J., SOMMERVILLE, M.D., YOUSUF, R., et YUSUPH, M. (2001). «Amylopectin crystallization in starch». «*Starch: Advances in Structure and Function*». *Starch 2000: Structure and Function (2000 Churchill College). Special Publication no. 271. Royal Society of Chemistry*. 97-102.

THRONE, J.L. (1996). *Thermoplastic Foams*. Sherwood Publishers. Hinckley-Ohio. 694p.

TOSIN, M., DEGLI-INNOCENTI, et F., BASTIOLI, C. (1996). «Effect of the Composting Substrate on Biodegradation of Solid Materials under Controlled Composting Conditions». *Journal of Environmental Polymer Degradation*. 4-1. 55-63.

TUDORACHE, N., CASCAVAL, C.N., RUSU, M., et PRUTEANU, M. (2000). «Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials». *Polymer Testing*. 19. 785-799.

VACHON, C., et GENDRON, R. (2003). «Foaming polystyrene with mixture of carbon dioxide and HFC134a». *Cellular Polymers*. 22-2. 75-87.

VAN DER BURGT, M.C., VAN DER WOUDE, M. E., et JANSSEN, L.P.B.M. (1996). «The Influence of Plasticizer on Extruded Thermoplastic Starch». *Journal of Vinyl & Additive Technology*. 2-2.

VAN SOEST, J.J.G., et KNOOREN, N. (1997). «Influence of Glycerol and Water Content on the Structure and Properties of Extruded Starch plastic Sheet during Aging». *Journal of Applied Polymer Science*. 64. 1411-1422.

VERGNES, D., DELLA VALLE, G., et TAYEH, J. (1993). «A specific slit die rheometer for extruded starches products. Design, validation, and application to maize starch». *Rheologica Acta*. 32-5. 465-476.

WALIA, P.S., LAWTON, J.W., SHOGREN, R.L., et FELKER, F.C. (2000). «Effect of moisture level on the morphology and melt flow behavior of thermoplastic starch / Poly(hydroxy ester ether) blends». *Polymer*. 41. 8083-8093.

WALIA, P.S., LAWTON, J.W., et SHOGREN, R.L. (2002). «Mechanical Properties of Thermoplastic Starch / Poly (hydroxy ester ether) Blends: Effect of Moisture During and After Processing». *Journal of Applied Polymer Science*. 84. 121-131.

WANG, L., SHOGREN, R.L., et CARRIERE, C. (2000). «Preparation and Properties of Thermoplastic Starch-Polyester Laminate Sheets by Coextrusion». *Polymer Engineering and Science*. 40-2. 499-506.

WARBURTON, S.C., DONALD, A.M., et SMITH, A.C. (1992). «Structure and mechanical properties of brittle starch foams». *Journal of Materials Science*. 27. 1469-1474.

WATANABE, H. (2001). «PFG-NMR applied to measure the difference in local moisture content between gelatinized and non-gelatinized region in a heated starch-water system». «*Starch: Advances in Structure and Function*». *Starch 2000: Structure and Function (2000 Churchill College). Special Publication no. 271. Royal Society of Chemistry*. 53-58.

WILLETT, J., JASBERG, B.K., et SWANSON, C.L. (1995). «Rheology of thermoplastic starch: Effect of temperature, moisture content, and additives on melt viscosity». *Polymer Engineering and Science*. 35-2. 202-210.

WILLETT, J.L., et DOANE, W.M. (2002). «Effect of Moisture Content on Tensile Properties of Starch / poly (hydroxyester ether) Composite Materials». *Polymer*. 43. 4413-4420.

WILLETT, J.L., et SHROGEN, R.L. (2002). «Processing and properties of extruded starch/polymer foams». *Polymer*. 43. 5935-5947.

WILLIAM, M.L., LANDEL, R.F., et FERRY, J.D. (1955). «The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids». *Journal of American Chemistry Society*. 77. 3701-3707.

WOLLERDORFER, M., et BADER, H. (1998). «Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers». *Industrial Crops and Products*. 8. 105-112.

WONG, B., ZHANG, Z., et HANDA, Y.P. (1998). «High-Precision Gravimetric Technique for Determining the Solubility and Diffusivity of Gases in Polymers». *Journal of Polymer Science. B : Polymer Physics*. 36. 2025-2032.

WU, S. (1978). «Interfacial Energy, Structure, and Adhesion between Polymers». «Polymers Blends». *Academic Press*. 243-291.

YILMAZ, G., JONGBOOM, R.O.J., VAN SOEST, J.J.G., et FEIL, H. (1999). «Effect of glycerol on the morphology of starch-sunflower oil composites». *Carbohydrate Polymers*. 38. 33-39.

YU, J., CHEN S., GAO, J., ZHENG, H., ZHANG, J., et LIN, T. (1998). «A Study on the Properties of Starch/Glycerin Blend». *Starch*. 50. 246-250.

YU, L., CHRISTOV, V., CHRISTIE, G. et all. (1999). «Effect of additives on gelatinization, rheological properties, and biodegradability of thermoplastic starch». *Macromolecular Symposia*. 144. 371-374.

ZHIQIANG, L., YI, F., et XIAO-SU, Y. (1999). «Thermoplastic Starch / PVAI Compounds: Preparation. Processing and Properties». *Journal of Applied Polymer Science*. 74. 2667-2673.

BIBLIOGRAPHIE

AVGEROPOULOS, G. N., WEISSERT, F. C., BIDDISON, P. H. et BÖHM, G. G. A. (1975). «Heterogeneous blends of polymers. Rheology and morphology». *Rubber Chemistry and Technology*, 49, 93-104.

BOURRY, D. et FAVIS, B. D. (1998). «Cocontinuity and phase inversion in HDPE/PS blends: influence of interfacial modification and elasticity». *Journal of Polymer Science. Polymer Physics*. 36. 1889-1899.

CHA, J.Y., CHUNG, D.S., SEIB, P.A., FLORES, R.A., et HANNA, M.A. (2001). «Physical properties of starch-based foams as affected by extrusion temperature and moisture content». *Industrial Crops and Products*. 14. 23-30.

CHOW, T.S. (1980). «Molecular Interpretation of the Glass Transition Temperature of Polymer-Diluent Systems». *Macromolecules*. 13. 362-364.

COLTON, J.S., et SUH, N.P. (1987). «The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part I: Theoretical Considerations». *Polymer Engineering and Science*. 27-7. 485-492.

COLTON, J.S., et SUH, N.P. (1987). «The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part II: Experimental Results and Discussion». *Polymer Engineering and Science*. 27-7. 493-499.

DAROUDIANI, S., PARK, C.B., et KORTSCHOT, M. (1998). «Processing and Characterization of Microcellular Foamed HDPE / Isotactic Polypropylene Blends». *Polymer Engineering and Science*. 38-7. 1205-1215.

DEKER et all. (August 1st 1995). «Compostable, Biodegradable Foam Core Board». *US 5.437.924 Patent*.

DINTZINS, F., et BAGLEY, E.B. (1995). "Effects of thermomechanical processing on viscosity behavior of corn starches". *Journal of Rheology*, 39-6, 1483-1495.

FANG, Q., et HANNA, M.A. (2001). «Preparation and characterization of biodegradable copolyester-starch based foams». *Bioresource Technology*, 78 . 115-122.

FAVIS, B. D. et CHALIFOUX, J. P. (1988). «The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/ polycarbonate blends during processing». *Polymer*, 29, 1761-1767.

FAVIS, B. D. et THERRIEN, D. (1991). «Factors influencing structure formation and phase size in an immiscible polymer blend of polycarbonate and polypropylene prepared by twin-screw extrusion». *Polymer*, 32, 1474-1481.

FAVIS, B. D. et WILLIS, J. M. (1990). «Phase size/composition dependence in immiscible blends: experimental and theoretical considerations». *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 28, 2259-2269.

FAVIS, B.D. (1990). «The effect of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend». *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 285-300.

FAVIS, B.D. (2000). «Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing». *Polymer blends*. Paul, D.R. et Bucknall, C.B., John Wiley & Sons, New York, 501-537.

FAVIS, B.D. et all. (2003). «Polymer Compositions Containing Thermoplastic Starch». *US 6.605.657 B1 Patent*.

GRACE, H.P. (1982). «Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems». *Chemical Engineering Communications*. 14, 225-277.

HANDA, Y. P., ZHANG, Z., NAWABY, V., et TAN, J. (2001). «Gas Solubility and Foamability of Various Forms of Syndiotactic Polystyrene». *Cellular Polymers*. 20-4. 241-253.

HOMANN, D. (1970). «Les mousse plastiques». Bruxelles : Vander. 95p.

KLOMFAR, J., HRUBÝ, J., et ŠIFNER, O. (1993). «Measurements of the p-v-T Behavior of Refrigerant R134a in the Liquid Phase». *International Journal of Thermophysics*. 14-4. 727-738.

LAZO, N.D.B., et SCOTT, C.E. (1999). «Morphology development during phase inversion of a PS/PE blend in isothermal steady shear flow». *Polymer*. 40-20. 5469-5478.

LAZO, N.D.B., et SCOTT, C.E. (2001). «Morphology development during phase inversion in isothermal model experiments: steady simple shear and quiescent flow fields». *Polymer*. 42-9. 4219-4231.

LEE, S.T. (2001). «Nucleation in Foam Extrusion». *Journal of Cellular Plastics*. 37. 221-230.

LI, J., MA, P. L. et FAVIS, B.D. (2002). «The Role of the Blend Interface Type on Morphology in Cocontinuous Polymer Blends». *Macromolecules*. 35-6. 2005-2016.

LI, P.X., CAMPANELLA, O.H., et HARDACRE, A.K. (2004). «Using an In-Line Slit-Die Viscometer to Study the Effects of Extrusion Parameters on Corn Melt Rheology». *Cereal Chemistry*. 81-1. 70-76.

LOERCKS, J. et all. (October 24. 2000). «Process for producing thermoplastic starch». *US 6.136.097 Patent*.

LOERCKS, J. et all. (May 22. 2001). «Biodegradable polymeric mixture based on thermoplastic starch». *US 6.235.815 B1*.

LOERCKS, J. et all. (May 22. 2001). «Compositions and methods for manufacturing thermoplastic starch blends». *US 6.253.816 B1*.

LOURDIN, D., BIZOT, H., et COLONNA, P. (1997). «Antiplasticization in Starch-Glycerol Films?». *Journal of Applied Polymer Science*. 63. 1047-1053.

LOURDIN, D., COLONNA, P., et RING, S.G. (2003). «Volumetric behavior of maltose-water, maltose-glycerol, starch-sorbytol-water systems mixtures in relation to structural relaxation». *Carbohydrate Research*. 338. 2883-2887.

LYNGAAE-JØRGENSEN, J. et UTRACKI, L. A. (1991). «Dual phase continuity in polymer blends». *Makromolecular Chemistry. Macromolecular Symposia*. 48/49, 189-209.

LYNGAAE-JØRGENSEN, J., RASMUSSEN, K. L., CHTCHERBAKOVA, E. A. et UTRACKI, L. A. (1999). «Flow induced deformation of dual-phase continuity in

polymer blends and alloys. Part I». *Polymer Engineering and Science*. 39-6. 1060-1071.

MARTIN, O., SCHWACH, E., AVÉROUS, L., et COUTURIER, Y. (2001). «Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch». *Starch*. 53. 372-380.

MEKHILEF, N., FAVIS, B. D. et CARREAU, P. J. (1997). «Morphological stability, interfacial tension, and dual-phase continuity in polystyrene-polyethylene blends». *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 35. 293-308.

METELKIN, V. I. et BLEKHT, V. P. (1984). «Formation of a co continuous phase in heterogeneous polymer mixtures». *Colloid Journal of the USSR*. 46. 425-429.

NAGATA, T., TANIGAKI, M., et OHSHIMA, M. (2002). «In-Line NIR Sensing of CO₂ Concentration in Polymeric Foaming Extrusion Process». *Journal of Cellular Plastics*. 38. 11-30.

PAUL, D.R. et NEWMAN, S. (1978). *Polymer Blends*. 1. United Kingdom: Academic Press. 501p.

PELEG, M. (1988). «An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves». *Journal of Food Science*. 53-4. 1216-1219.

SAHNOUNE, A., TATIBOUËT, J., GENDRON, R., HAMEL, A., et PICHE, L. (2001). «Application of Ultrasonic Sensors in the Study of Physical Foaming Agents for Foam Extrusion». *Journal of Cellular Plastics*. 37. 429-453.

SCOTT, C. E. et MACOSKO, C. W. (1995). «Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending». *Polymer*. 36-3. 451-672.

STEINMANN, S., GRONSKI, W., et FRIEDRICH, C. (2002). «Quantitative rheological evaluation of phase inversion in two-phase polymer blends with cocontinuous morphology». *Rheological Acta*. 41. 77-86.

SUNDARARAJ, U., MACOSKO, C.W., et SHIH, C-K. (1996). «Evidence for inversion of phase continuity during morphology development in polymer blending». *Polymer Engineering and Science*. 36-13. 1769-1783.

TATIBOUËT, J., et HUNEAULT, M. (2002). «In-Line Ultrasonic Monitoring of Filler Dispersion during Extrusion». *International Polymer Processing*. XVII. 49-52.

TAYLOR, G.I. (1932). «The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid». *Proc. Roy. Soc.* A138, 41-48.

TAYLOR, G.I. (1934). «The formation of emulsions in definable fields of flow». *Proc. Roy. Soc.* A146. 501-523.

TILLNER-ROTH, R. (1993). «An experimental study of the thermodynamic properties of the refrigerant mixture: R 134a + R 452a». *Journal of Chemical thermodynamics*. 25. 1419- 1441.

TILLNER-ROTH, R., et BAEHR, H.D. (1993). «Measurement of liquid, near-critical and supercritical (p.p.T) of R134a and R 152a». *Journal of Chemical thermodynamics*. 25. 277-292.

TOKITA, N. (1977). «Analysis of morphology formation in elastomer blends». *Rubber Chemistry and Technology*. 50, 292-300.

UTRACKI, L.A. (1989). «Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology». Hanser. München. 178.

UTRACKI, L.A. (1991). «On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends». *Journal of Rheology*. 35, 1615-1637.

UTRACKI, L.A. et AJJI, A. (1996). «Interphase and compatibilization of polymer Blends». *Polymer Engineering and Science*. 36, 1574.

VAN SOEST, J.J.G., HULLEMAN, S.H.D., DE WIT, D., et VLIEGENTHART, J.F.G. (1996). «Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity». *Carbohydrate Polymers*. 29, 225-232.

WALENTA, E., FINK, H.-P., WEIGEL, P., GANSTER, J., et SCHAAF, E. (2001). «Structure-Property Relationships of Extruded Starch.2a: Extrusion Products from Native Starch». *Macromolecular Materials Engineering*. 286, 462- 471.

WANG, B., SONG, J., et KANG, Y. (2002). «On Modeling of Biodegradable Foams for Packaging Applications». *Key Engineering Materials*. 227, 253-296.

WANG, X-L., YANG, K.-K., et WANG, Y.-Z. (2003). «Properties of starch blends with biodegradable polymers». *Journal of Macromolecular Science. Part C- Polymer Review*. C43-3, 385-409.

WILLEMSE, R. C. (1999). «Co-continuous morphologies in polymer blends: stability». *Polymer*. 40, 2175-2178.

WILLEMSE, R. C., SPEIJER, A., LANGERAAR, A. E., et POSTHUMA de BOER, A. (1999). «Tensile moduli of co-continuous polymer blends». *Polymer*. 40-24. 6645-6650.

WILLIS, J.M., CALDAS, V., et FAVIS, B.D. (1991). «Processing-morphology relationships of compatibilized polyolefin / polyamide blends». *Journal of Materials Science*. 26. 4742-4750.

WU, S. (1987). «Polymer Interface and Adhesion». 1st ed. New York: Marcel-Dekker Inc. 635p.

XING, P., BOUSMINA, M., et RODRIGUE, D. (2000). «Critical experimental comparison between five techniques for the determination of interfacial tension in polymer blends: Model system of polystyrene/polyamide-6». *Macromolecules*. 33. 8020-8034.

ZHANG, Q., XANTHOS, M., et DEY, S.K. (2001). «Effects of Process Conditions on the Dissolution of Carbon Dioxide in PS in Foaming Extruders». *International Polymer Processing*. XVI-3. 223-228.

ZHANG, Q., XANTHOS, M., et DEY, S. K. (2001). «Parameters Affecting the In-Line Measurements of Gas Solubility in Thermoplastic Melts during Foam Extrusion». *Journal of Cellular Plastics*. 37. 284-292.

ANNEXE

Moussage du mélange TPS / PS avec HFC134a et éthanol

On rapporte dans la littérature l'usage d'alcool (l'éthanol, l'isopropanol) comme co-agent de moussage pour HFC134a dans l'extrusion des mousses de PS (Gendron et autres, 2004, Miller et autres 2002). Parallèlement, l'éthanol est utilisé dans l'obtention des mousses à base d'amidon modifié en utilisant une extrusion monovis (Miladinov et autres, 1999). Les mousses obtenues montrent des propriétés adéquates pour une utilisation dans les domaines d'emballage et de la protection contre les chocs (« loose filler »). À titre exploratoire et préliminaire, nous avons donc évalué les mélanges d'alcool éthylique et de HFC134a afin d'en valider la faisabilité et de déterminer si cette voie mériterait plus d'attention dans une suite à ce projet.

L'éthanol en mélange avec le HFC134a représente un bon agent de moussage pour le PS. Quand l'amidon est la matrice polymérique, il donne des excellentes mousses avec des densités dans la plage $62 \text{ kg} / \text{m}^3$ - $98 \text{ kg} / \text{m}^3$, très proches de la densité du PS avec 7%HFC134a (Miladinov et autres, 1999). Pour ces raisons, dans le cadre de cette étude, des essais de moussage ont été faits pour le mélange TPS30.5 / PS en utilisant le HFC134a conjointement avec l'éthanol. Dans les mélanges réalisés, le TPS30.5 avait une concentration de 25%, 30%, 50% et 85%. La concentration d'HFC134a a été variée de 0.5% (pour 85%TPS30.5) à 4% (pour PS) et la concentration d'éthanol a été variée de 0.5% jusqu'à une concentration de 6%.

Seulement des mesures pour les rapports d'expansion radiale et des analyses morphologiques ont été accomplies pour tous les échantillons obtenus.

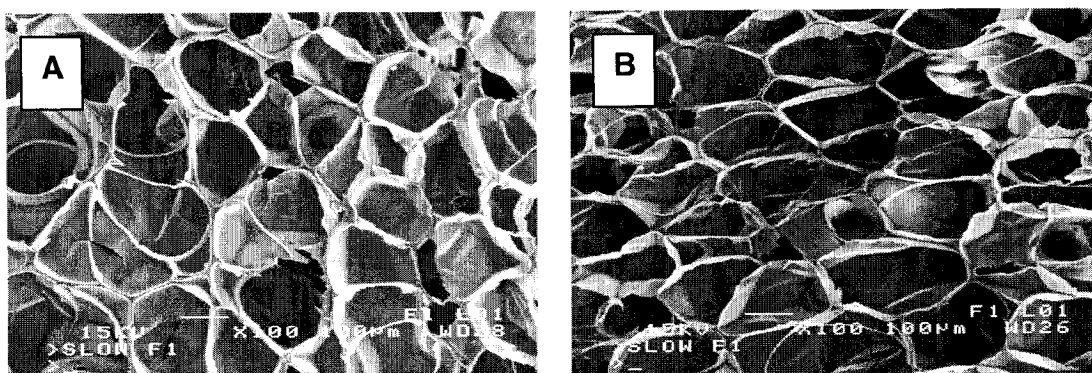


Figure A.1 Micrographies MEB pour mousses obtenues de PS moussé avec 7% HFC134a (A) et mélange de 4% HFC134a + 3.2% EtOH (B)

Premièrement, la Figure A.1 présente une comparaison des structures morphologiques pour le PS moussé avec 7% HFC134a (image A) et le PS moussé avec la même concentration d'agent de moussage, mais cette fois avec un mélange de 4% HFC134a et 3.2% éthanol (image B). Le rapport d'expansion radial, RER, n'est pratiquement pas modifié et atteint la valeur de 9.56-9.58 pour les deux cas. Une légère différence existe dans la structure de cellules. L'image B montre des cellules avec des dimensions et des formes un peu plus uniformes et, vraisemblablement, l'éthanol induit un effet d'homogénéité dans la nucléation et la croissance de cellules pour la matrice de PS.

La Figure A.2 présente des morphologies de PS et de mélange PS / TPS moussés; PS avec 4.5%HFC134a (image A), du mélange 30% TPS30.5 avec 4.5%HFC134a (image B), TPS30.5 / PS moussé avec 2%HFC134a et 2%EtOH dans l'ordre C, D et E, la concentration de TPS30.5 varie de 25 à 50%. L'image A est pour le PS avec 4% d'agent de moussage ce qui est insuffisant pour atteindre les tailles de cellules les plus faibles, mais cette image sera utilisée comme référence.

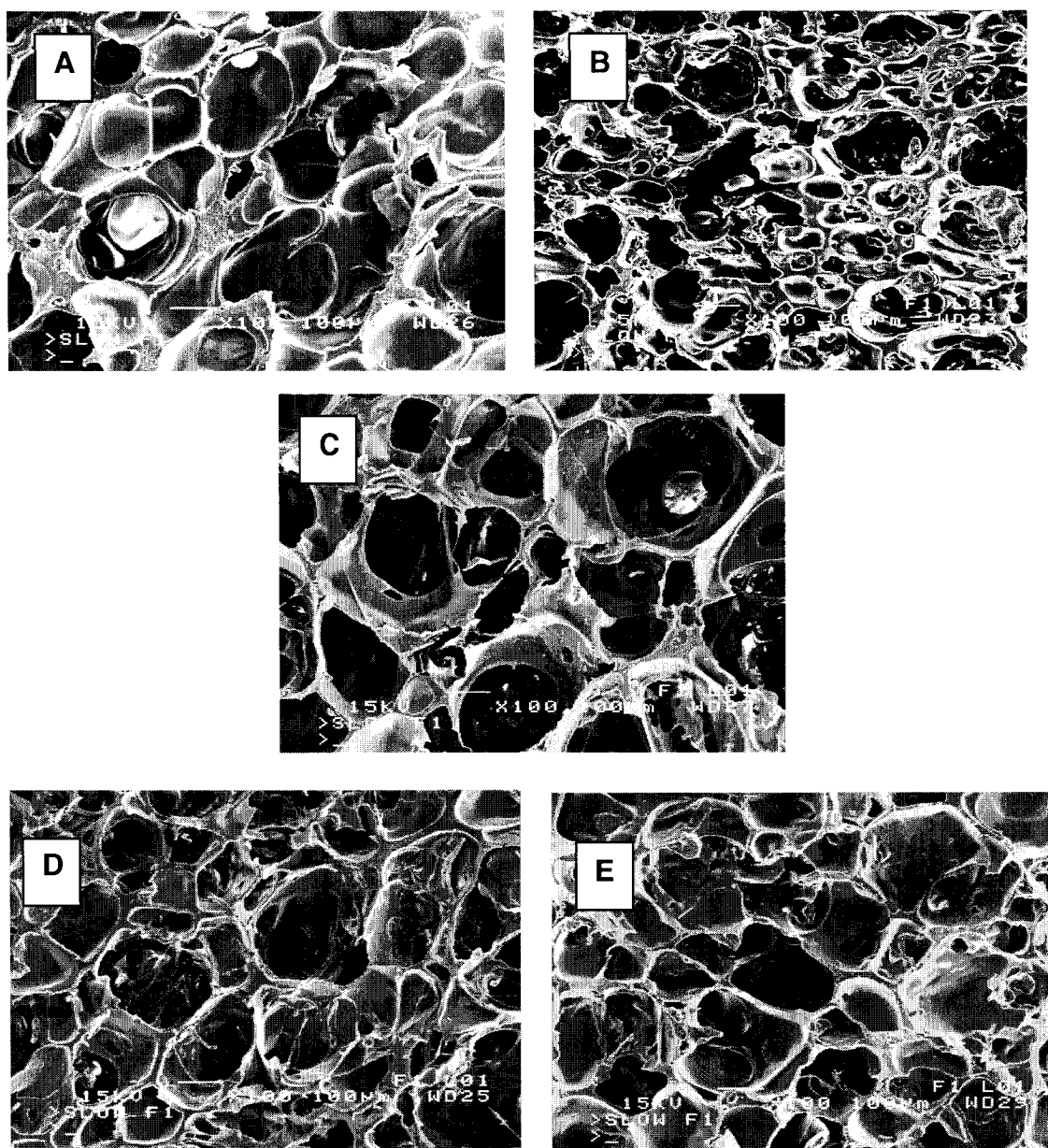


Figure A.2 L'influence de TPS30.5 et d'éthanol dans la morphologie des mousses, pour PS (A-moussé avec 4.5%HFC134a), 30%TPS30.5 / 70% PS (B-moussé seulement avec 4%HFC134a), et 25%TPS30.5 / 75%PS (C- moussé avec 2%HFC134a+2% EtOH), 30%TPS30.5 / 70%PS (D- moussé avec 2%HFC134a+2%EtOH -) et 50% TPS30.5 / 50%PS (E obtenues avec 2%HFC134a + 2%EtOH -) (x100)

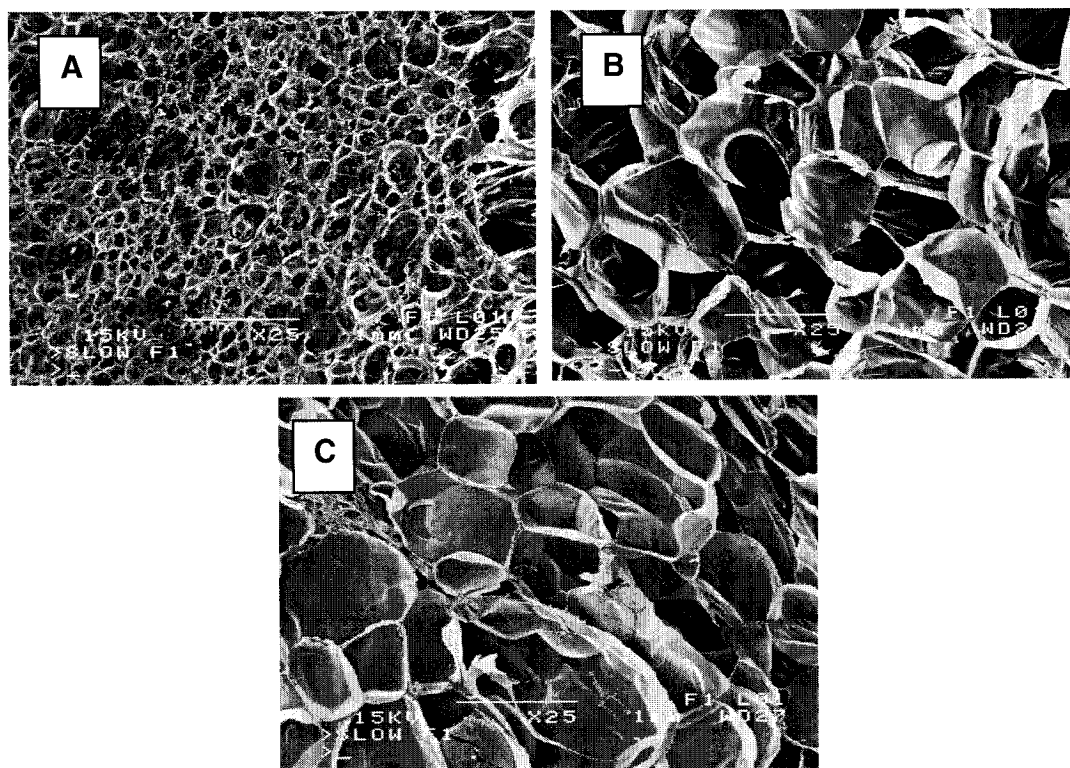


Figure A.3 Micrographies pour mousses obtenus de mélange 25% TPS30.5 / 75% PS, qui montrent l'influence de la concentration d'éthanol 2% (A), 4.5% (B) et 6% (C) pour une concentration constante 2% de HFC134a (x25)

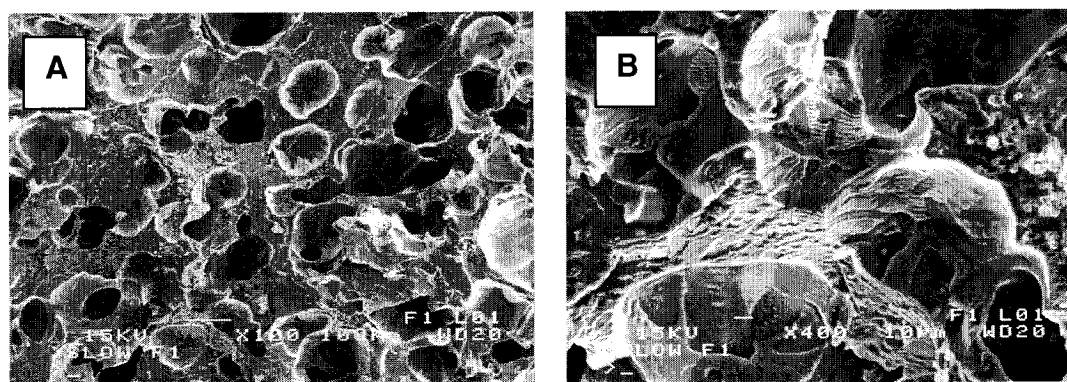


Figure A.4 Images MEB à deux grossissements différents pour la mousse obtenu du mélange 85% TPS30.5 / 15% PS moussé avec 0.5% HFC134a + 0.5% EtOH.

Sur l'image B de la Figure A.2, on présente la mousse obtenue du mélange 30%TPS30.5 avec 4.5% HFC134a seulement à titre de référence également. Si on compare l'image B (4%HFC134a) et l'image D obtenu pour le même mélange mais avec 2% HFC134a + 2% EtOH, on constate dans ce dernier cas la formation des cellules plus grandes. Les cellules restent ouvertes à cause de la présence du TPS. Les RER atteignent une valeur de 8.2 pour la mousse avec seulement HFC134a et 12.54 pour la mousse avec HFC134a / Éthanol. L'expansion radiale augmente donc de 50% quand l'éthanol est présent comme agent de moussage dans le mélange qui contient du TPS. L'éthanol améliore la capacité de moussage du TPS.

L'effet de l'augmentation de la concentration du TPS30.5, de 25% à 30% et puis à 50% moussés en utilisant le même mélange d'agents de moussage (2% HFC134a + 2% EtOH) peut être déterminé en comparant les images C, D et E de la Figure A.2. Il est clair que la taille des cellules diminue avec la concentration en TPS. Les RER sont de 11.82, 12.54 et 7.54 respectivement et sont plus grandes que les valeurs correspondantes aux mêmes mélanges moussés seulement avec HFC134a.

La structure de cellules ne dépend pas seulement de la concentration du TPS, mais aussi de la concentration d'éthanol. La Figure A.3 présente l'effet de la concentration d'éthanol qui est varié de 2% à 6% tout en maintenant la même concentration de 2%HFC134a. Ces essais ont été réalisés avec le mélange contenant 25%TPS30.5. En augmentant la concentration d'éthanol, les cellules de mousses deviennent plus grandes et bien sur il y a une diminution importante de la densité des cellules dans la mousse. Les RER correspondants aux images A, B, et C de la Figure A.3 sont 11.32, 11.39 et 12.36. Il est possible que l'éthanol diminue la densité de nucléation dans le processus de nucléation. Dans ce cas, une façon de contrecarrer cet effet serait d'augmenter la concentration d'agent de nucléation (talc) pour assurer une nucléation élevée.

La Figure A.4 montre la morphologie de la mousse avec 85%TPS30.5 et 0.5%HFC134a mélangé avec 0.5%EtOH. Dans l'image B la structure fibrillaire du PS dans les parois des cellules est confirmée, comme dans le cas de moussage avec seulement HFC134a.

En contrôlant tous les paramètres pour ces types des mousses, il est évident que le mélange d'agents de moussage de HFC134a et EtOH est très prometteur pour le mélange TPS / PS.