



HAL
open science

Rhéologie et morphologies de mélanges PBAT / farines plastifiées - Rheology of thermoplastic flours and morphologies of their blends with PBAT

Florian Démé, Edith Peuvrel-Disdier, Bruno Vergnes

► **To cite this version:**

Florian Démé, Edith Peuvrel-Disdier, Bruno Vergnes. Rhéologie et morphologies de mélanges PBAT / farines plastifiées - Rheology of thermoplastic flours and morphologies of their blends with PBAT. *Rhéologie*, 2011, 19, pp.31-39. hal-00671992

HAL Id: hal-00671992

<https://minesparis-psl.hal.science/hal-00671992>

Submitted on 26 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Rhéologie et morphologies de mélanges PBAT / farines plastifiées

F. Démé, E. Peuvrel-Disdier et B. Vergnes

*MINES-ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), UMR CNRS 7635,
BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex*

Reçu le 1^{er} juillet 2010 - Version finale acceptée le 25 mars 2011

Résumé : Deux farines de maïs ont été transformées en mélangeur interne avec l'ajout d'une quantité d'eau constante et deux taux de glycérol, dans des conditions identiques. L'étude du comportement rhéologique des farines transformées montre qu'elles présentent deux comportements rhéologiques très différents, avec dans un cas un comportement de fluide viscoélastique et dans l'autre un comportement de type gel. Après transformation, une partie de chaque farine a été mélangée avec du polybutylène-adipate-téréphtalate (PBAT), avec toujours les mêmes fractions volumiques et conditions de mélanges. Les mélanges obtenus présentent des morphologies variées, de nodulaires à co-continues, avec des tailles de domaines très différentes. L'analyse montre que la morphologie du mélange est gouvernée par le comportement rhéologique de la farine transformée (gel ou fluide) et le taux de plastifiant de celle-ci, sans oublier les conditions de mélange (constantes ici). L'apparition d'une structure co-continue ou non s'explique par la taille et la forme des particules amylicées et leur comportement rhéologique. Le fait d'avoir une phase dispersée de type gel semble empêcher la coalescence des gouttes. Cette absence de coalescence permet dans ce cas l'obtention de structures très fines. Le comportement rhéologique des mélanges est contrôlé par leur morphologie et le comportement rhéologique des deux phases.

Mots clés : Farine, PBAT, Glycérol, Mélange, Rhéologie, Morphologie.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

L'étude des mélanges polymère/amidon s'est fortement développée depuis quelques années, principalement pour des applications d'emballage. L'essentiel de ces travaux porte sur des matrices polymères telles que le polyéthylène (PE) [1], le polybutylène-adipate-téréphtalate (PBAT) [2], le poly(acide lactique) (PLA) [3], ou la polycaprolactone (PCL) [4]. Des systèmes ternaires ont aussi été étudiés [5]. Les applications dans des domaines tels que la sacherie nécessitent une dispersion de la phase amylicée dans la matrice polymère avec des tailles bien inférieures à la taille des grains d'amidon (5 à 20 μm) et ceci car les épaisseurs des films plastiques sont de l'ordre de la dizaine de micromètres. Si l'on veut obtenir ce niveau de dispersion, il est nécessaire de détruire la structure native de l'amidon, soit par fragmentation, soit par un mécanisme de fusion et de dispersion. La deuxième méthode est la plus utilisée. Pour cela, un traitement thermomécanique et une plastification de

la phase amylicée sont nécessaires avant de mélanger cette dernière à un autre polymère.

La morphologie d'un mélange de polymères dépend des caractéristiques rhéologiques (rapport des viscosités et rapport des élasticités) et des fractions volumiques des deux phases, ainsi que de la tension interfaciale du mélange via le nombre capillaire. Afin de diminuer la tension interfaciale, certains auteurs utilisent des compatibilisants [3-4].

Le comportement rhéologique des amidons transformés est plus complexe que celui d'un polymère linéaire industriel [6-8]. Celui-ci dépend de l'origine botanique de l'amidon, des modifications éventuelles de ce dernier, des taux et types de plastifiants utilisés, ainsi que du traitement thermomécanique subi par la phase amylicée. Les transformations thermiques et les changements de phase de l'amidon sont aussi plus complexes que ceux des polymères synthétiques. On distingue deux types de cristallinités natives de l'amidon et trois autres, formées par les complexes amylose/lipide ou

amylose/glycérol [9-10], apparaissent après la transformation. Pour ces raisons, il est préférable de pré-transformer l'amidon, puis de le mélanger au polymère sans phase de refroidissement intermédiaire.

Le travail présent a pour objectif de comparer le comportement de deux farines lors de leur mélange avec du PBAT. Les farines et les mélanges sont préparés au mélangeur interne. L'effet du taux de plastifiant est aussi étudié via la comparaison de deux formulations. Afin de mieux comprendre les morphologies et les comportements rhéologiques des mélanges, une attention toute particulière a été portée dans cet article à la caractérisation rhéologique des farines transformées.

2. Matériaux et méthodes

Deux farines de maïs (A et B) ont été fournies par la société ULICE (Riom, France). En plus de l'amidon, ces farines contiennent des protéines, des lipides et quelques minéraux en faible quantité (inférieure à 1%).

Le PBAT est un copolymère statistique semi-cristallin. Les motifs constitutifs sont le butylène adipate (BA) et le butylène téréphtalate (BT).

Le glycérol a été choisi comme plastifiant des farines, selon deux taux : 15% pour la formule 1 et 30% pour la formule 2. Ces pourcentages sont calculés par rapport à la masse totale eau+glycérol+farine. Afin de favoriser la transformation, de l'eau a aussi été ajoutée, de manière à avoir, pour toutes les formulations, une teneur en eau totale de 20% en masse (incluant l'eau initialement présente dans les farines).

La transformation des farines a été faite dans un mélangeur interne Rheocord Haake 600P. La farine, l'eau et le glycérol sont dans un premier temps mélangés manuellement 24 heures à l'avance, puis introduits dans la chambre du mélangeur. Les paramètres de mélange sont les suivants : la température est de 125°C, le taux de remplissage de 0,7, la vitesse de rotation de 175 tr/min et la durée de mélange de 8 minutes. Après ce traitement, une partie de la farine est récupérée pour être analysée, l'autre est ensuite mélangée avec le PBAT, en gardant toujours le même rapport massique polymère/farine plastifiée, le PBAT étant majoritaire. Les paramètres de mélange restent identiques. Le PBAT ayant une plage de fusion s'étendant de 110°C à 130°C, la phase amyliacée subit d'importantes contraintes de cisaillement au début du mélangeage et l'auto-échauffement est

important, la température pouvant monter jusqu'à 140°C. Cette évolution de température est similaire pour les deux farines, bien que légèrement plus élevée pour la farine B, et plus limitée pour la formule 2.

Pour alléger le texte par la suite, la farine A transformée avec la formule 2 sera simplement notée farine A2, et le mélange de cette farine transformée avec du PBAT sera appelé mélange A2. Des notations similaires seront utilisées pour les autres produits.

Des photos en microscopie électronique à balayage (MEB) des faciès de cryo-fracture après une trempée à l'azote liquide des farines transformées ont été prises. Ces clichés, effectués sous un vide faible (0,1 à 1 mPa), ont pour but de caractériser l'état de transformation de la phase amyliacée. Les cryo-fractures effectuées sur les mélanges farine transformée/PBAT ont été suivies d'une part d'une attaque à l'acide sulfurique 1N pendant 3h avec agitation magnétique, afin de dissoudre la phase amyliacée, et d'autre part d'une dissolution de la matrice grâce à un mélange 50/50 acétonitrile /chloroforme, la phase amyliacée étant récupérée par centrifugation. Après ces attaques, les échantillons ont été métallisés par dépôt plasma sous vide Au-Pd. Le MEB utilisé est de marque Philips et de référence XL30 ESEM.

Le comportement rhéologique dynamique du PBAT, des farines transformées et des mélanges a été mesuré sur un rhéomètre à déformation imposée ARES (TA Instruments). Ces mesures ont été effectuées sur des outils plan/plan de 25 mm de diamètre, avec un entrefer de 1,5 mm. Les pastilles ont été obtenues par compression dans une presse à plateaux pendant 10 min sous une pression de 20 MPa à 150°C, puis refroidies sous pression. Les échantillons sont enrobés d'un film d'huile silicone après mise en place entre les plateaux. Ce film avait pour objectif de limiter la diffusion de l'eau au cours de l'essai de rhéologie. La Figure 3 montre que ce dispositif, utilisé classiquement avec succès à l'ambiante, est inefficace à 150°C. De plus, pour éviter tout glissement, des plateaux striés ont été utilisés pour cette étude.

Des mesures en contrainte imposée ont également été effectuées sur un rhéomètre Stresstech (Reologica), en prenant les mêmes précautions.

3. Comportement des farines plastifiées

Les énergies de transformation des farines (énergie mécanique spécifique EMS) ont été mesurées à

partir de l'intégration du couple du malaxeur au cours du temps. Les énergies des différentes farines dans les mêmes conditions de mélange sont indiquées dans le Tableau 1.

	Formule 1	Formule 2
Farine A	111 kWh/t 134°C	38 kWh/t 131°C
Farine B	228 kWh/t 156°C	67 kWh/t 133°C

Tableau 1. Energie mécanique spécifique (EMS) de transformation et température en fin de mélange des farines selon leur nature et la formulation.

Elles sont différentes pour les deux farines mais dépendent surtout de la formulation utilisée. En effet, pour chaque type de farine, on retrouve presque un facteur 4 entre les deux formulations. Cette différence est due à une baisse de viscosité liée à un taux de plastifiant plus élevé dans la formule 2. Comme on peut le voir sur les Figures 1 et 2, la présence de grains (ou de fragments de grains) résiduels est assez faible pour les deux farines, même si la farine transformée B comporte un peu plus de particules résiduelles.

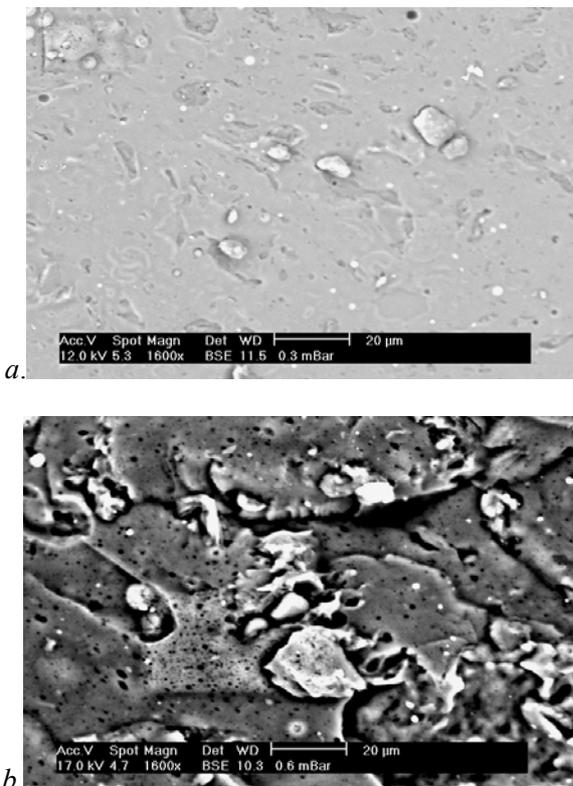


Figure 1. Clichés de cryofracture des farines transformées avec la formule 1 : a. farine A et b. farine B

Les farines transformées ont été caractérisées par rhéologie. Nous avons commencé par évaluer la stabilité thermique des farines (Fig. 3). Les farines B

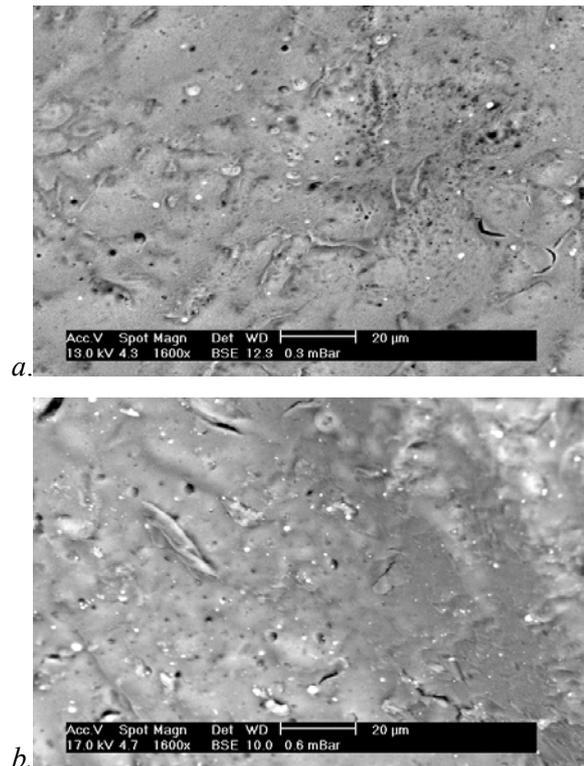


Figure 2. Clichés de cryofracture des farines transformées avec la formule 2 : a. farine A et b. farine B

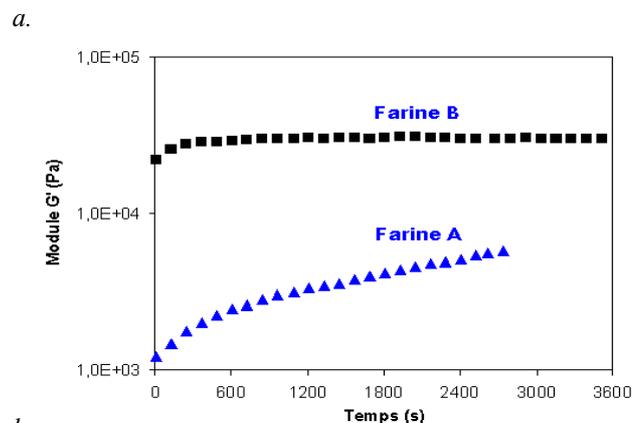
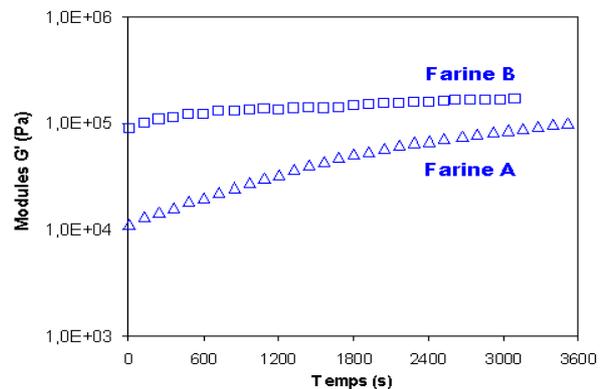


Figure 3. Stabilité thermique des deux farines à 150°C. a. formule 1, b. formule 2. Mesures effectuées à 1rad/s et 1% de déformation.

(1 et 2) sont plus stables thermiquement que les farines A (1 et 2) (Fig. 3).

Le Tableau 2 présente les pertes de masses, en 48h lors d'un étuvage à 130°C, mesurées sur les échantillons de farine transformée en sortie de mélangeur et après une heure à 150°C dans le rhéomètre. Des mesures complémentaires ont montré que, pour des températures inférieures à 200°C, la perte de masse correspond principalement à une perte d'eau. Celle-ci en s'évaporant peut entraîner une faible fraction de glycérol, fraction qui reste inférieure à 10% du glycérol introduit. On peut donc considérer que ces pertes correspondent à la quantité d'eau présente dans les échantillons au début et à la fin des essais de stabilité thermique en rhéométrie plan-plan. La plus grande stabilité de la farine B1 s'explique par son faible taux d'eau après transformation (Tableau 2). Même si un taux équivalent est initialement introduit pour les deux farines, dans le cas de la formule 1, la farine B a connu un auto-échauffement plus important que la farine A en raison de sa plus forte viscosité. Dans le cas de la formule 2, les auto-échauffements sont faibles pour les deux farines. Néanmoins, la farine A (A2) perd beaucoup plus d'eau pendant l'essai. L'eau apparaît comme moins bien liée à la farine A qu'à la farine B, à même température.

	Farines transformées			
	A 1	B 1	A 2	B 2
Pastilles avant essais	13,6	7,9	22,8	22,0
Après une heure à 150°C	3,1	5,3	8,0	17,8

Tableau 2. Pertes de masse en 48 h (en %) lors d'un étuvage à 130°C, pour des échantillons de farine transformée avant et après un essai de stabilité thermique à 150°C dans un rhéomètre plan-plan.

Le domaine de viscoélasticité linéaire a été déterminé pour les différentes formules (Fig. 4). Ce domaine est différent pour les deux farines plastifiées. Celui de la farine B est beaucoup plus restreint que celui mesuré sur la farine A. Cette différence s'explique par la différence de comportement rhéologique entre les deux farines (Fig. 5).

Les farines B présentent un comportement de type gel, avec $G' > G''$ et une pente de la viscosité complexe η^* proche de -1 (Fig. 5b). La farine A (Fig. 5a) montre un comportement avec une viscosité complexe ayant une pente de -0,54, un temps de

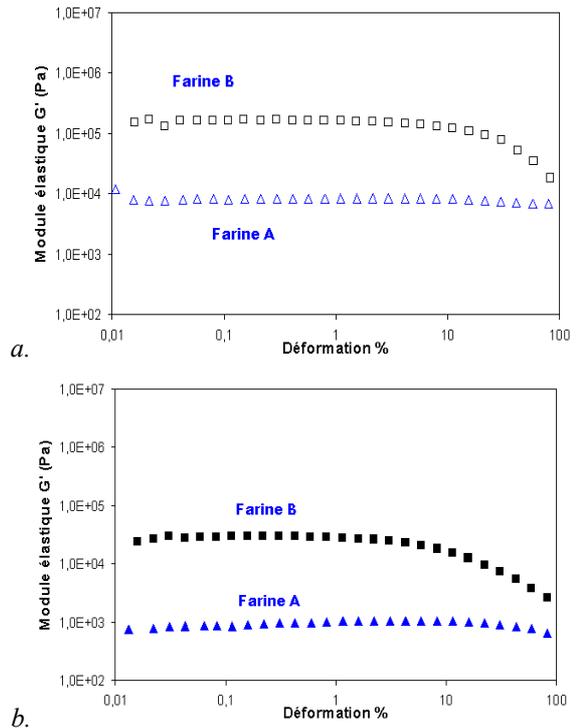


Figure 4. Domaine linéaire des deux farines à 150°C à 1 rad/s, a. formule 1, b. formule 2

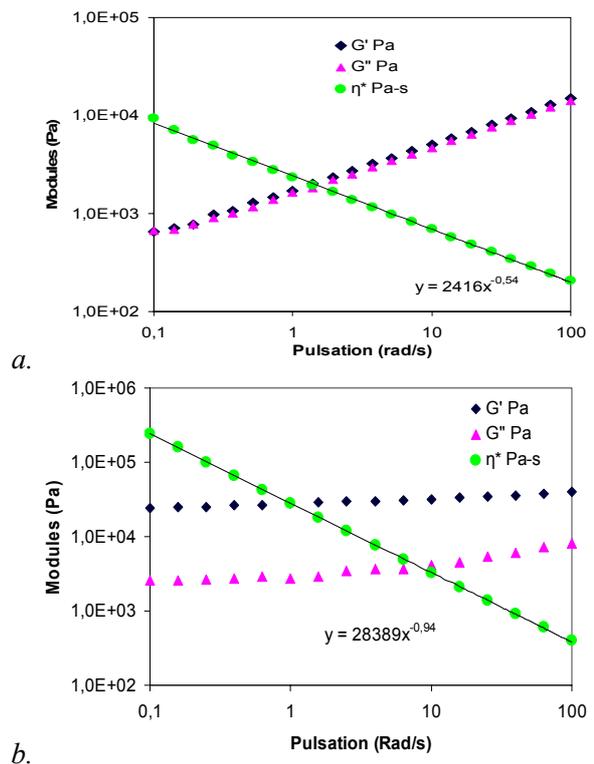


Figure 5. Comportement des farines en fréquence à 150°C (formule 2) : a. farine A et b. farine B.

relaxation très long et une superposition des modules pouvant s'étaler sur plusieurs décades, ce qui est caractéristique d'un polymère fondu de très haute masse molaire [11-12].

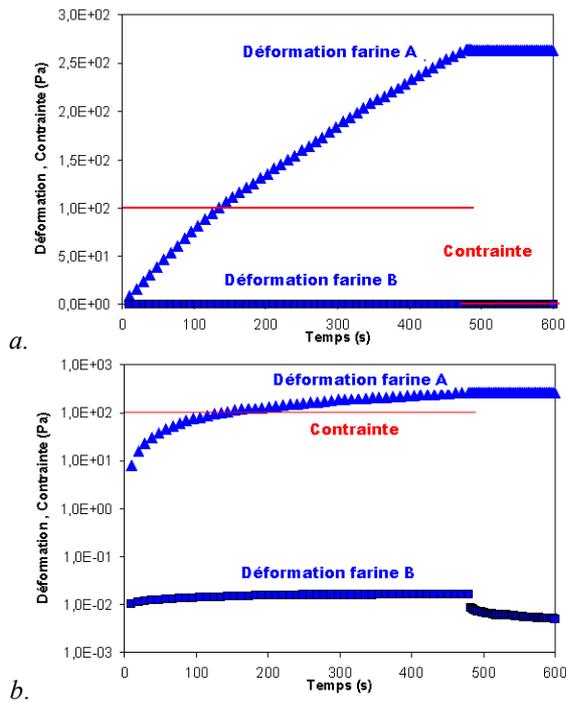


Figure 6. Comportement des farines A et B en fluage (100 Pa) et recouvrance après 480 s à 150°C (formule 2): a. représentation des données en échelle linéaire, b. échelle semi-logarithmique.

Même si la farine A ne présente pas de zone d'écoulement avec des pentes 1 et 2 pour G' et G'' , son comportement en fluage (Fig. 6) reste celui d'un fluide viscoélastique, avec une déformation constante dans le temps et une faible recouvrance.

La farine B est beaucoup plus difficile à déformer. Les essais en contraintes imposées (Fig. 7) mettent en évidence l'existence d'un seuil d'écoulement. Ces résultats montrent qu'il est possible de faire s'écouler la farine B au-delà d'une contrainte seuil. Néanmoins, sous l'action d'une même contrainte, la vitesse de déformation de la farine B est beaucoup plus faible que pour la farine A, traduisant une viscosité plus importante de la farine B. Sur la base de ces données, on peut s'attendre à ce que la morphologie des mélanges à base de farine B soit plus grossière que ceux à base de farine A (déformation des gouttes de farine B moins importante que celles de farine A).

Les différences de comportement se retrouvent sur les viscosités complexes (Fig. 8). La farine B a une viscosité complexe supérieure à celle de la farine A. Pour chaque farine transformée, la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de glycérol.

Les valeurs de viscosité complexe sont également comparées à celles du PBAT qui sert de matrice dans les mélanges. Dans le mélangeur interne à 175 tr/min, le taux de cisaillement est estimé à environ

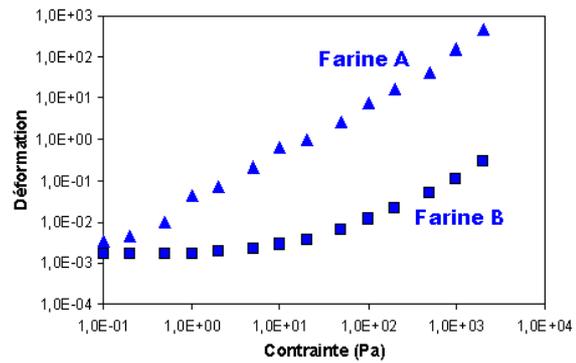


Figure 7. Déformation des farines A et B avec une rampe de contrainte imposée.

100 s^{-1} [13, 14]. A ce taux de cisaillement, le rapport de viscosités $\eta_{dispersée} / \eta_{matrice}$ est légèrement supérieur à 1 pour les formules 1 et devient bien inférieur à 1 pour les formules 2. On s'attend donc à des morphologies différentes pour les mélanges à base de farine avec les deux formules.

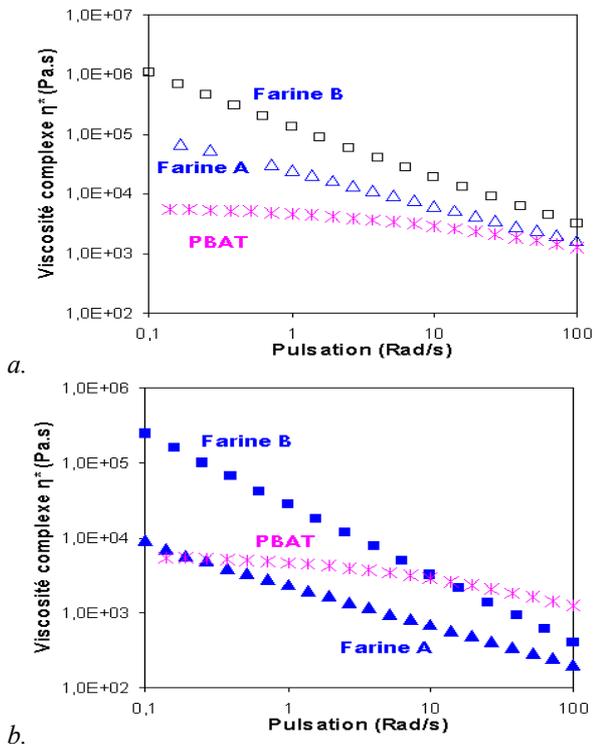


Figure 8. Viscosités complexes η^* des deux farines à 150°C. a. formule 1, b. formule 2.

4. Comportement des mélanges farine/PBAT

Les EMS des mélanges farines transformées/PBAT sont présentées dans le Tableau 3. On remarque une fois de plus des différences significatives, selon les farines et les taux de glycérol. Les EMS restent dans l'ensemble très élevées.

	Formule 1	Formule 2
Farine A	461 kWh/t -	170 kWh/t 140°C
Farine B	563 kWh/t 170°C	398 kWh/t 165°C

Tableau 3. Energie mécanique spécifique (EMS) et température de fin de mélange des mélanges farine transformée/PBAT selon la nature et la formulation des farines.

Les matériaux résultant du mélange des farines transformées avec la matrice PBAT sont analysés au MEB. On remarque à la fois une grande diversité des morphologies, mais aussi des tailles de la phase amylicée (Figs. 9 à 12).

Les mélanges à base de farine A donnent lieu à des morphologies relativement grossières (domaines de plusieurs dizaines de μm), avec une morphologie globulaire pour le mélange A1 (Fig. 9) et une morphologie co-continue pour le mélange A2 (Fig. 10). Contrairement à ce que l'on pouvait penser, les mélanges à base de farine B présentent des morphologies beaucoup plus fines, avec une phase amylicée sous forme de gouttes allongées (Figs. 11 et 12). Ces informations sur les morphologies des mélanges et les tailles moyennes des inclusions mesurées par analyse d'image sont récapitulées dans le Tableau 4.

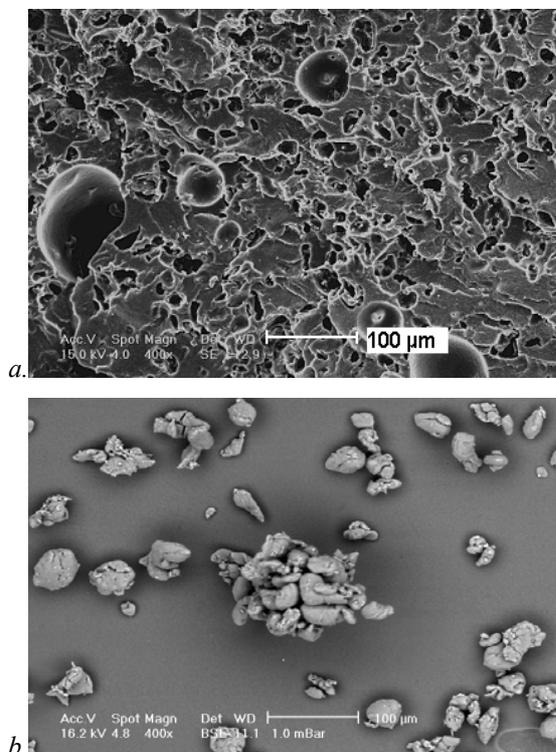


Figure 9. Cryofracture observée au MEB du mélange PBAT/A (formule 1) après dissolution : a. de la phase amylicée, b. du PBAT

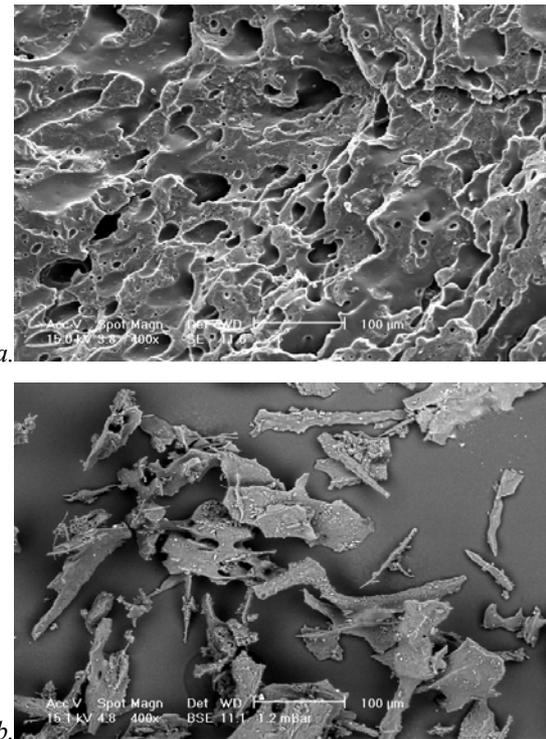


Figure 10. Cryofracture observée au MEB du mélange PBAT/A (formule 2) après dissolution / a. de la phase amylicée, b. du PBAT

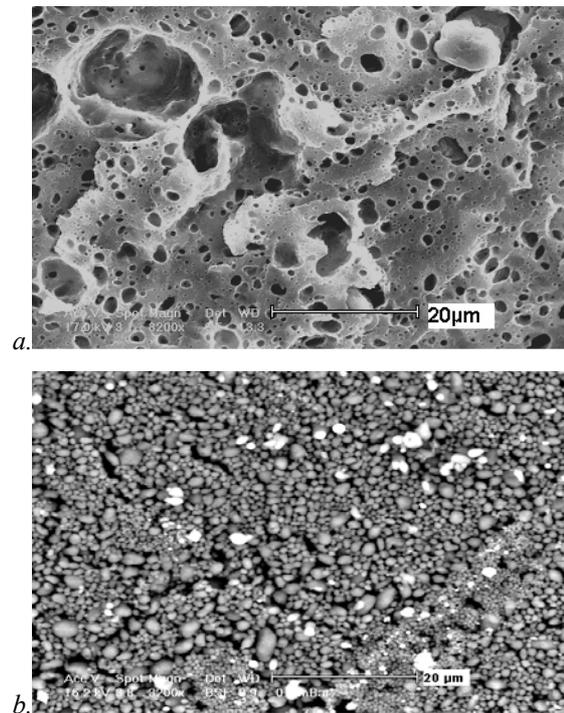


Figure 11. Cryofracture observée au MEB du mélange PBAT/B (formule 1) après dissolution : a. de la phase amylicée, b. du PBAT

Différents critères permettent d'estimer la gamme de fraction volumique pour obtenir une morphologie co-continue [15-17].

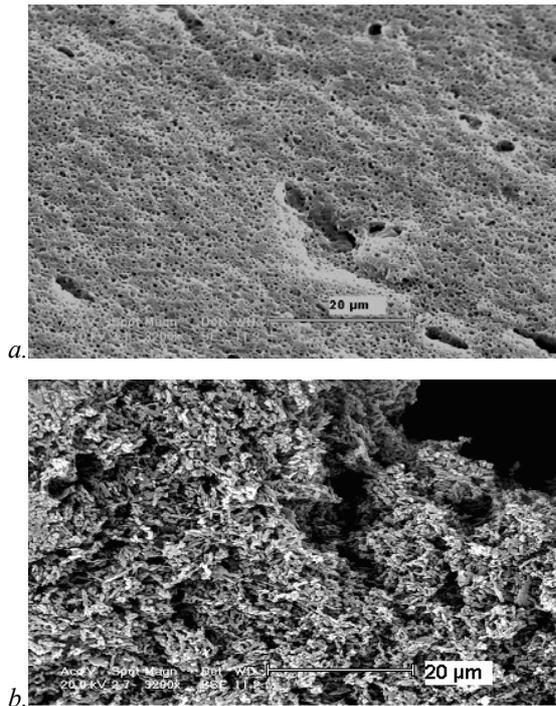


Figure 12. Cryofracture observée au MEB du mélange PBAT/B (formule 2) après dissolution : a. de la phase amylocée, b. du PBAT

Mélange	Morphologie	Longueur (µm)	Largeur (µm)
A1	Nodulaire	21	12
A2	Co-continue	(39)	(17)
B1	Nodulaire	3,4	1,8
B2	Nodulaire	1,5	0,8

Tableau 4. Morphologie des mélanges et dimensions moyennes (moyennes en surface, longueurs et largeurs) des inclusions de farine.

Le critère le plus simple repose sur le rapport des viscosités des phases en regard de leur proportion pour prédire cette morphologie :

$$\frac{\eta_a}{\eta_b} \frac{\varphi_b}{\varphi_a} = 1 \tag{1}$$

où η est la viscosité, φ la fraction volumique et a et b les phases présentes.

Selon ce critère, la co-continuité devrait être observée dans tous les cas pour les mélanges où la farine est transformée selon la formule 2. Ce critère semble valide pour les mélanges à base de farine A, mais la morphologie co-continue n'est pas observée pour le mélange B2. La non-validité du critère pour ce mélange peut s'expliquer par le fait que la farine transformée B présente un caractère de gel, avec une

plus grande difficulté pour des particules gélifiées à coalescer. Cette absence de coalescence d'une phase amylocée fortement élastique a été aussi mise en évidence dans des mélanges amidons/PCL [17].

D'autres modèles font intervenir la taille des particules et la tension interfaciale pour estimer la fraction volumique de co-continuité :

$$\frac{1}{\varphi_{cc}} = 1,38 + 0,0213 \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\sigma_{a/b}} R_0 \right)^{4,2} \tag{2}$$

où φ_{cc} est la fraction volumique de co-continuité, η_m la viscosité de la matrice, $\sigma_{a/b}$ la tension interfaciale, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement et R_0 le rayon des gouttes allongées.

Dans ce modèle [16], les auteurs considèrent que l'établissement d'une structure co-continue se ferait par coalescence de fibrilles ou de gouttes allongées. Cette équation prédit bien une morphologie co-continue uniquement dans le cas du mélange A2. L'absence de continuité dans le mélange B2 pourrait s'expliquer par la taille des fibrilles.

Les différences de taille au niveau de la phase amylocée en fonction du type de farine ne peuvent pas s'expliquer par la seule différence des viscosités, qui restent très proches, mais plutôt par la différence de comportement des farines. Contrairement à la farine A, la farine B a un comportement de gel, avec un domaine linéaire très court. Cette farine est donc plus élastique, mais peut quand même se déformer sous des contraintes de cisaillement importantes. Des travaux similaires avec des amidons transformés, présentant de très fortes élasticités, mélangés avec du PE [1] ou de la PCL [17] indiquent qu'une fois déformées les particules d'amidon transformé forment des fibrilles très stables en raison de leur forte élasticité. L'absence de coalescence avec la farine transformée B explique les faibles tailles atteintes dans ces mélanges, la déformation et la rupture étant les seuls mécanismes possibles. Dans le cas de la farine A, la coalescence possible des gouttes doit être à l'origine des morphologies plus grossières observées. Le fait d'avoir une morphologie nodulaire à faible taux de glycérol, puis fibrillaire lorsque celui-ci augmente, a déjà été mis en évidence dans des mélanges PE/amidon par Rodriguez-Gonzales et al. [1] et est expliqué par le rapport des viscosités.

Si l'on compare maintenant les viscosités complexes (Fig. 13) et les modules de conservation (Fig. 14) des mélanges, toujours à 150°C, il apparaît que la farine A confère au mélange une viscosité plus faible que celle de la matrice.

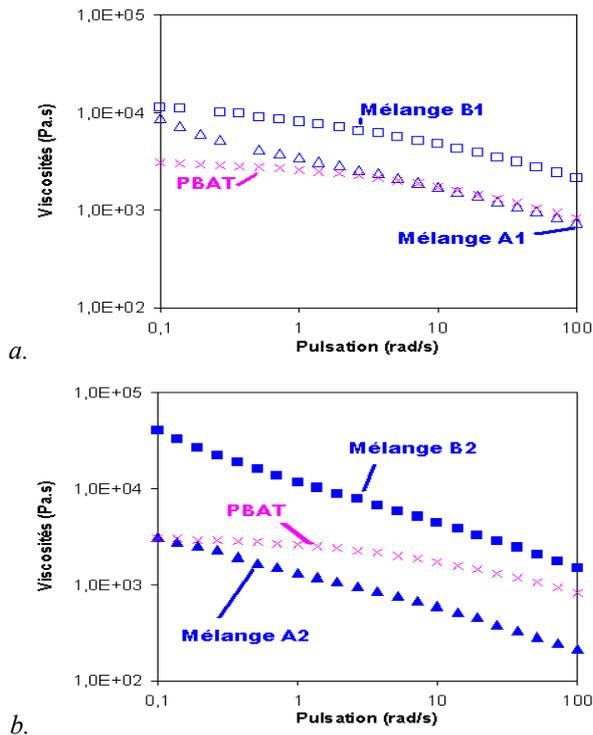


Figure 13. Viscosités complexes η^* des mélanges réalisés avec les deux farines à 150°C. a. formule 1, b. formule 2.

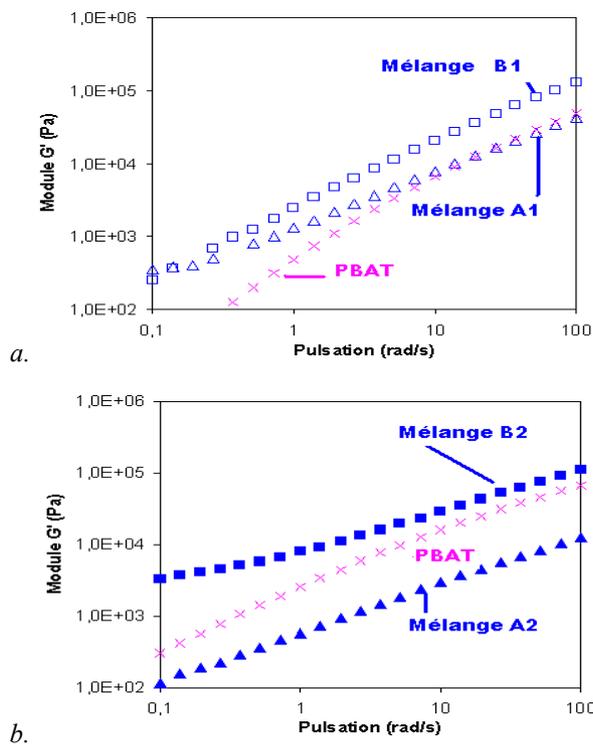


Figure 14. Modules de conservation G' des mélanges réalisés avec les deux farines à 150°C. a. formule 1, b. formule 2.

Ceci est d'autant plus vrai pour la formule 2 où la farine présente une très faible viscosité et constitue une des phases continues. La farine B, présente sous forme de particules élastiques plus ou moins

allongées, conduit à une augmentation de la viscosité, comme dans le cas d'un polymère chargé de particules solides. Dans le cas du mélange B2, où la phase amylicée est présente sous forme de fibrilles, le comportement rhéologique du mélange traduit la présence d'un réseau de charges : présence d'un seuil au niveau de la viscosité et d'un plateau pour le module élastique dans les basses fréquences (Figs. 13b et 14b). L'absence d'interactions charge-charge dans le mélange B1 peut s'expliquer par la différence de tailles des particules de phase amylicée. Une évolution de la fraction volumique, via l'évaporation du plastifiant au cours du procédé, ne peut pas être écartée.

5. Conclusion

Nous avons étudié le comportement de deux farines transformées selon deux formules en mélangeur interne, puis mélangées avec du PBAT dans des conditions identiques.

L'étude rhéologique des farines transformées permet de mettre en évidence deux comportements rhéologiques très différents, avec dans un cas un comportement de fluide viscoélastique et dans l'autre un comportement de type gel, le taux de plastifiant (glycérol) jouant sur le niveau de viscosité. Le taux d'eau joue aussi très fortement sur la viscosité des farines et diminue considérablement lors du mélange.

L'étude des mélanges montre que le comportement des farines gouverne le comportement du mélange et permet d'obtenir des morphologies et des tailles de domaines complètement différentes. Le taux de plastifiant (glycérol) permet de jouer sur le rapport des viscosités entre la farine transformée et la matrice PBAT, donc sur la capacité des domaines à se déformer et se rompre, ou à coalescer pour former une phase co-continue. L'apparition d'une structure co-continue semble être due à la taille et à la forme des particules amylicées plutôt qu'au rapport des viscosités des deux phases. Le fait d'avoir une phase dispersée de type gel semble empêcher la coalescence des gouttes ou des fibrilles, permettant d'avoir des structures beaucoup plus fines. Ces morphologies ont été obtenues dans des conditions sévères de mélange. Ces conditions de mélange (température, vitesse) jouent bien évidemment un rôle sur les morphologies obtenues.

Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet CEREMAT, soutenu par le pôle de compétitivité Céréales Vallée. Nous remercions le FUI pour son

soutien financier, les membres du projet pour nous avoir donné l'autorisation de publier ces travaux et l'ENSCCF pour les mesures de taux de glycérol.

Références

- [1] Rodriguez-Gonzalez, F.J., Ramsay, B.A., Favis, B.D., High performance LDPE/thermoplastic starch blend: a sustainable alternative to pure polyéthylène, *Polymer*, 44, 1517-1526 (2003).
- [2] Nabar, Y., Raquez, J.M., Dubois, P., Narayan, R., Production of starch foams by twin-screw extrusion: Effect of maleated poly(butylene adipate-co-terephthalate) as a compatibilizer, *Biomacromol.*, 6, 807-817 (2006).
- [3] Huneault, M. A., Li, H., Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blend, *Polymer*, 48, 270-280 (2007).
- [4] Averous, L., Moro, L., Dole, P., Fringant, C., Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone, *Polymer*, 41, 4157-4167 (2000).
- [5] Sarazin, P., Li, G., Orts, W.J., Favis, B.D., Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch, *Polymer*, 49, 599-609 (2008).
- [6] Della Valle, G., Buléon, A., Carreau, P.J., Lavoie, P.A., B. Vergnes, B., Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch, *J. Rheol.*, 42, 507-525 (1998).
- [7] Della Valle, G., Colonna, P., Patria, A., Vergnes, B., Influence of amylose content on the viscous behavior of low hydrated molten starches, *J. Rheol.*, 40, 347-362 (1996).
- [8] Della Valle, G., Vergnes, B., Lourdin, D., Viscous properties of thermoplastic starches from different botanical origin, *Inter. Polym. Process.*, 12, 471-479 (2007).
- [9] Van Soest, J.J.G., Hulleman, S.H.D., de Wit, D., Vliegthart, J.F.G., Crystallinity in starch bioplastics, *Indus. Crops Prod.*, 5, 11-22 (1996).
- [10] Colonna, P., Mercier, C., Macromolecular modifications of manioc starch components by extrusion-cooking with and without lipids, *Carbohydr. Polym.*, 3, 87-108 (1983).
- [11] Yang, Q., Chung, T.S., Weber, M., Wollny, K., Rheological investigation of linear and hyper-branched polyethersulfone towards their as-spun phase inversion membranes differences, *Polymer*, 50, 524-533 (2003).
- [12] McKee, M.G., Unal, S., Wilkes, G.L., Long, T.E., Branched polyester: recent advances in synthesis and performance, *Prog. Polym. Sci.*, 30, 507-539 (2005).
- [13] Bousmina, M., Ait-Kadi, A., Faisant, F.B., Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data, *J. Rheol.*, 43, 415-433 (1999).
- [14] Brouillet-Fourmann, S., Carrot, C., Mignard, N., Prochazka, F., On the use of an internal mixer for the rheological characterization of maize starch, *Appl. Rheol.*, 12, 192-200 (2000).
- [15] Miles, I.S., Zurek, A., Preparation, structure and properties of two phases co-continuous polymer blend, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 796-805 (1988).
- [16] Willemse, R.C., Posthuma de Boer, A., van Dam, J., Gotsis, A.D., Co-continuous morphologies in polymer blend: influence of the interfacial tension, *Polymer*, 40, 827-834, (1999).
- [17] Li, G., Favis, B.D., Morphology development and interfacial interactions in polycaprolactone /thermoplastic starch blends, *Macromol. Chem. Phys.*, 211, 321-333 (2010).

[Abridged English version]

Rheology of thermoplastic flours and morphologies of their blends with PBAT

Two maize flours were plasticized in an internal mixer with the addition of a constant amount of water and two glycerol contents. The correct plasticization of the flours was checked by scanning electron microscopy. The Thermoplastic Flours (TPF) were tested in dynamic oscillatory shear and creep/recovery. The flours displayed two different rheological behaviours: a viscoelastic fluid behaviour for one and a gel-like behaviour for the other one. The TPF were then mixed with PBAT. All blends contained the same volume fractions and were prepared using the same mixing conditions. The morphologies and rheological behaviours of the blends were characterized. Different types of morphologies, ranging from co-continuous structure to nodular with nodules of various sizes, were obtained. In constant mixing conditions, the blend morphology was shown to be governed by the starchy phase rheological behaviour and the plasticizer content. The emergence of a co-continuous structure for the viscoelastic flour can be due to the size and shape of the starchy phase particles rather than the viscosity ratio. The gel-like behaviour of the second flour seems to prevent the coalescence of droplets or fibrils allowing to obtain a very fine dispersion of the starchy phase. The rheological behaviour of each blend is linked to the morphology and the rheological behaviour of the two phases.