



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA – BOUMERDES

Faculté des Sciences de L'ingénieur

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Matériaux Polymères

Élaboration et caractérisations de films composites et nanocomposites à base d'amidon thermoplastique renforcé par la cellulose

Présenté et soutenu par:

**BOUABOUD Lahna
OUADFEL Imed Eddine**

Encadré par:

Dr. TIMHADJELT Lamia

Devant le jury

M^{me} BELLOUL N.	MCB	UMBB	Présidente
M^{me} BOUSSAK H.	MCB	UMBB	Examinatrice
M^{me} BOUMERDESSI K.	MCB	UMBB	Examinatrice
M^{lle} TIMHADJELT L.	MCB	UMBB	Encadreur

*« Certes, il y'a des travaux pénibles ;
mais la joie de la réussite n'a-t-elle pas à
compenser nos douleurs ? »*

Jean de la Bruyère

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux, Revêtement et Environnement « LRME » de l'Université M'Hamed Bougara de Boumerdes (UMBB) – Faculté des Sciences de l'Ingénieur sous la direction de Mlle TIMHADJELT L.

Nous remercions notre promotrice Mlle **Dr. TIMHADJELT Lamia**, maître de conférence B, à l'université (UMBB) de Boumerdes pour la confiance qu'elle nous a témoignée tout au long de ce travail et pour nous avoir éclairé par ses conseils, pour sa disponibilité, et pour son désir de faire de nous les meilleurs, et avoir été toujours à nos côtés pour mener à bien notre travail.

Nous remercierons aussi notre enseignante **Dr. BELLOUL N.**, maître de conférences B, qui a accepté de présider notre jury ainsi que pour toute son assistance, sa rigueur et son entière disponibilité tout au long de cette période.

Nous remercions M^{me} **BOUMERDESI K.**, et Mme **BOUSSAK H.**, maître de conférences B, à UMBB pour avoir accepté d'examiner notre mémoire de master.

Nous tenons aussi à remercier tous le corps enseignant du département de génie des procédés.

Nous tenons également à remercier nos enseignants : Mr **A.KOUINI**, Mme **K.BOUMERDESSI** et Mme **A.SERIER** pour leurs constants encouragements.

Nos remerciements vont également à nos adorables familles respectives pour leur soutien et leurs encouragements, surtout dans les moments difficiles, pour poursuivre nos études supérieures et préparer ce mémoire.

Un Grand merci personnel du **Laboratoire de Revêtement, Matériaux et Environnement (LRME)**, pour toute l'aide et l'appui qu'elles nous ont apportée pour réaliser ce travail.

Nous remercions du fond du cœur nos amis et nos camarades pour toute leur aide et conseils.

A tous ceux que nous ne n'avons pas cités, qu'ils trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude.

DEDICACES

A ma très chère mère, qui a attendu avec patience le fruit de sa bonne éducation.

Qu'elle reçoit le témoignage de ma profonde affection.

Ma sincère reconnaissance à mon père, qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la volonté fait toujours les grands hommes et qui m'a aidé, soutenu et encouragé durant toutes mes études.

A mes frères

A mes sœurs

A mes chers ami(e)s de la classe Master 2 (L.M.D) Matériaux polymères 2016/2017... je ne les cite pas pour ne pas oublier personne.

A ceux qui pensent à moi et à tous ceux qui me sont chers.

A tous ceux que je connais de près ou de loin.

Que dieu vous garde.

IMED EDDINE

Dédicace

À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre,

À cette source de tendresse, de patience et de générosité,

À ma mère

À mon père

À mon cher copain qui a toujours été à mes côtés

*À mes très chères sœurs : Hassiba, Nassima, Assia, Salima, Kahina,
yasmine, Louiza.*

À mon grand frère et père Aimad

À mon frère Massinissa

À mes neveux : Assalas, Zellal, Amayas, Hani, Adem

À ma chère nièce Meriem

*À tous mes chères amies : Sarra, Sofia, Bichou, Asmaa, Sonia,
Samou, Wieem.*

Et à tous mes collègues

À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer

LAHNA

Résumé

Les bioplastiques biosourcés peuvent pallier beaucoup d'inconvénients des plastiques synthétiques d'origine fossile et devenir ainsi une vraie alternative pour les substituer. Ces produits peuvent être utilisés dans différents secteurs comme celui de la papeterie, de l'emballage alimentaire et dans secteur pharmaceutique.

L'objectif de la présente étude est d'élaborer des films plastiques biodégradables à base de biopolymères biosourcés, l'amidon, et renforcés avec des renforts de même nature : la cellulose microcristalline (MCC) pour élaborer des composites et la cellulose nanocristalline (NCC) pour élaborer des nanocomposites. Le but de l'élaboration de ces matériaux est d'essayer d'optimiser les propriétés des films plastiques surtout les propriétés thermiques et mécaniques pour les considérer comme une alternative aux plastiques synthétiques d'origine fossile.

L'amidon a été plastifié par l'ajout du glycérol et de l'acide citrique. Ce dernier peut jouer le rôle de plastifiant interne. La caractérisation par FT-IR a confirmé l'estérification attribuée à la réaction de l'acide citrique avec l'amidon. Les caractérisations par la TGA et la DSC montrent la stabilité thermique apportée par les différents renforts (MCC et NCC) à travers l'augmentation de la température de dégradation et la Tg respectivement. Les tests de traction ont été réalisés pour évaluer l'amélioration des propriétés mécaniques à travers d'augmentation.

Mots de clés : Amidon thermoplastique, films, composites, nanocomposites, propriétés thermiques, propriétés mécaniques

Abstract

Biosourced bioplastics can overcome many disadvantages of synthetic plastics of fossil origin and become a real alternative to substitute them. These products can be used in various industries such as stationery, food packaging and pharmaceuticals.

The aim of this study is to develop biodegradable plastic films based on biosourced biopolymers, starch, and reinforced with reinforcements of the same nature: microcrystalline cellulose (MCC) for the production of composites and nanocrystalline cellulose (NCC) for elaboration of nanocomposites. The objective of elaboration of these the materials is to try to optimize the properties of plastics, in particular thermal and mechanical properties, to consider them as an alternative to synthetic plastics of fossil origin.

The starch was plasticized by the addition of glycerol and citric acid. The latter can act as an internal plasticizer. The FT-IR characterization confirmed the esterification attributed to the reaction of citric acid with starch. The TGA and DSC characteristics show the thermal stability provided by the various reinforcements (MCC and NCC) by increasing the degradation temperature and the Tg respectively. Traction tests are realised for the evaluation of the improvement of the mechanical properties which thanks to the increase.

Key words: Thermoplastic starch, films, composites, nanocomposites, thermal properties, mechanical properties.

الملخص:

للبلستيك العضوي مصدر حيوي ذو قدرة التغلب على السلبات المتدفقة من البلاستيك الإصطناعي من أصل أحفوري ولذلك يكون هو المستبدل الأمثل له. وهذه المادة تستخدم في مختلف القطاعات الصناعية مثل القطاع الغذائي والصيدلي.

الغرض من هذه الدراسة تطوير المادة البلاستيكية وهي الرقائق البلاستيكية القابلة للتحلل البيولوجي أساسها بوليمر عضوي: النشاء، وبتعزيزها لمادتان من نفس الطبيعة وهما: السيليلوز ميكرو كريستالين (MCC) لتطوير المادة المركبة ونانو كريستالين (NCC) لتطوير المادة النانو المركبة ، و الهدف في تطوير هذه المادة هو محاولة تحسين خصائص رقائق البلاستيك خاصة الميكانيكية والحرارية، نظرا لأخذه كمستبدل أمثل للبلستيك الاصطناعي من أصل احفوري.

النشاء يتم تلدينه بإضافة الجليسيرول وحمض السيتريك، وهذا الأخير يمكن أن يكون ملدن داخلي. تحاليل (FT-TR) أكدت تفاعل الأسترة المنسوبة إلى تفاعل حمض السيتريك مع النشاء، أما تحاليل TGA و DSC يظهران خصائص محددة في الإستقرار الحراري وذلك بتعزيزات مادتي (MCC و NCC) المؤديتان في رفع درجة الانحلال T_d ودرجة حرارة التحول الزجاجي T_g للمادة على التوالي. وفي الأخير يتم إجراء إختبار الشد لتقييم تحسن الخصائص الميكانيكية للمادة وذلك بزيادتها.

كلمات البحث: النشا البلاستيك الحراري، رقائق ، المواد المركبة والمواد المركبة بحجم نانو ، خصائص حرارية وخصائص ميكانيكية.

Sommaire

Remerciements	i
Dédicace 1.....	ii
Dédicace 2.....	iii
Résumés	iv
Sommaire.....	vi
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xii
Liste d'abréviations.....	xiii
Introduction générale	1

Chapitre I : Étude bibliographique

Introduction	3
I.1 Les polymères	3
I.1.2 Propriétés des polymères	4
I.1.3 Classification des polymères	4
I.1.3.1 Les polymères thermoplastiques	4
I.1.3.2 Les polymères thermodurcissables.....	5
I.1.3.3 Les élastomères entrant dans la composition de plastiques	5
I.2 Les biopolymères et la biodégradabilité	5
I.2.1 Les polysaccharides	6
I.2.1.1 La cellulose	7
I.2.1.1.1 Généralités et structure.....	7
I.2.1.1.2 Propriétés	7
I.2.1.1.3 Applications	8
I.2.1.2 L'amidon	8
I.2.1.2.1 Généralités	8

I.2.1.2.2 Structure et morphologie de l'amidon	9
I.2.1.2.2.1 L'amylose.....	9
I.2.1.2.2.2 L'amylopectine.....	9
I.2.1.2.3 Propriété	10
I.3 Les matériaux composites	11
I.3.1.1 La Matrice.....	12
I.3.1.1.1 Amidon thermoplastique	12
I.3.1.1.2 Plastification de l'amidon	13
I.3.1.1.3 Mise en forme	14
I.3.1.1.3.1 Mise en forme par voie sèche.....	14
I.3.1.1.3.2 Mise en forme par voie humide	15
I.3.1.1.4 Les facteurs influençant les propriétés des films à base d'amidon	15
I.3.1.1.4.1 La température de transition vitreuse (Tg).....	16
I.3.1.1.4.2 La teneur en eau.....	16
I.3.1.2 Le renfort	16
I.3.1.2.1 Les renforts nanométriques	16
I.3.1.2.2 Les nanocristaux de cellulose	17
I.3.1.2.2.1 Propriétés des NCC	17
I.3.1.2.2 Les renforts macroscopiques	18
I.3.1.2.2.1 La cellulose microcristalline (MCC)	18
I.3.1.2.2.1.1 Les propriétés des MCC.....	19
I.3.1.3 Interface renfort/matrice	19

Chapitre II : Partie expérimentale

Introduction	21
II.1 Matériaux utilisés	21
II.1.1 L'amidon	21
II.1.2 La cellulose microcristalline (MCC)	21

II.1.3 Les nanocristaux de cellulose (NCC)	21
II.1.4 Les autres produits	21
II.1.4.1 Le glycérol.....	21
II.1.4.2 Acide citrique.....	22
II.1.4.3 L'acide chlorhydrique (HCl).....	23
II.1.4.4 Hydroxyde de sodium (NaOH).....	23
II.2 Méthodes expérimentales	23
II.2.1 Préparation des films	23
II.2.1.1 Fabrication des films à base d'amidon	23
II.2.1.2 Fabrication des films d'amidon renforcés par les NCC	24
II.2.1.3 Fabrication des films de l'amidon renforcé par les MCC.....	24
II.2.2 Les caractérisations des films à base d'amidon	25
II.2.2.1 Caractérisation spectroscopie Infrarouge (IR)	25
II.2.2.2 Caractérisation des propriétés thermiques.....	26
II.2.2.2.1 Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique (ATG).....	26
II.2.2.3 Caractérisation par la calorimétrie à balayage différentiel (DSC).....	26
II.2.2.4 L'essai de traction	28
II.2.2.5 Caractérisation par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	31

Chapitre III- Discussion et résultats

Introduction	32
III.1 Les films obtenus.....	32
III.2 Les caractérisations des films à base d'amidon	34
III.2.1 Caractérisation spectroscopie infrarouge FT-IR	34
III.2.2 Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique (ATG).....	35
III.2.3 Caractérisation par la calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	38
III.2.4 Caractérisation par l'essai de traction	41
III.2.5 Caractérisation par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	46

Conclusion générale48

Référence bibliographie50

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Types des polymères.....	5
Figure I.2 : Formule chimique de la cellulose.....	7
Figure I.3 : Structure moléculaire de l'amylose.....	9
Figure I.4 : Structure moléculaire de l'amylopectine.....	10
Figure I.5 : Matériau composite.....	12
Figure I.6 : schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire...	14
Figure I.7 : Les catégories de nanocharges : (a) plaques ; (b) nanotubes et nanofibres et (c) nanoparticules.....	17
Figure I.8 : Courbe contrainte-déformation de la matrice, du renfort ou de l'interphase.....	20

Chapitre II

Figure II.1 : Formule semi développée du glycérol.....	22
Figure II.2 : Formule semi développée de l'acide citrique.....	22
Figure II.3 : Préparation des films à base d'amidon	24
Figure II.4: principe de spectroscopie Infrarouge (IR).....	26
Figure II.5 : schéma de principe de DSC.....	27
Figure II.6 : TA Instruments Q100 DSC.....	28
Figure II.7: machine Zwick-roell.....	30
Figure II.8 : Schéma d'une éprouvette.....	30
Figure II.9 : Schéma de MEB.....	31

Chapitre III

Figure III.1 : les films à base d'amidon, vierge (matrice) et renforcée avec des taux différents de MCC et NCC.....	33
Figure III.2 : Spectres infrarouge de l'amidon, la matrice (amidon thermoplastique) vierge et renforcée avec 6% de MCC et NCC.	34

Figure III.3 : Thermogrammes TGA de l'amidon, la matrice et différents composites.....	35
Figure III.4 : Thermogrammes de la dérivée DTG correspondants de l'amidon, la matrice et ses différents composites.....	36
Figure III.5 : Thermogrammes TGA de l'amidon, la matrice et ses différents composites et nanocomposites.....	36
Figure III.6 : Thermogrammes de la dérivée DTG correspondants de l'amidon, la matrice et ses différents composites et nanocomposites.....	37
Figure III.7 : Thermogrammes DSC montrant les Tg des différentes composites renforcés par des MCC (A) et des NCC(B).....	39
Figure III.8 : Thermogramme DSC montrant les Tg de la matrice et de tous ses composites (avec MCC et NCC).....	39
Figure III.9 : Courbe contrainte-déformation formulation matrice et différents taux de NCC.....	41
Figure III.10 : Courbe contrainte-déformation formulation matrice et différents taux de MCC.....	42
Figure III.11 : Courbe contrainte-déformation formulation matrice et différents taux de NCC et MCC.....	42
Figure III.12: Evolution de module de Young des différents des films plastiques en fonction de taux de renforts NCC et MCC.....	44
Figure III.13: Evolution de résistance à la rupture des différents des films plastiques en fonction de taux de renforts NCC et MCC.....	45
Figure III.14: Evolution d'allongement a la rupture des différents des films plastiques en fonction de taux de renforts NCC et MCC.	46
Figure III.15 : Images MEB de a) la matrice d'amidon thermoplastique vierge et renforcée par b) 3% de MCC et c) 3% de NCC.....	47

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Températures maximales d'utilisation, températures de transition vitreuses de quelques polymères.....	4
---	---

Chapitre II

Tableau II.1 : Les principales caractéristiques du glycérol.....	22
Tableau II.2 : Les principales caractéristiques de l'acide citrique.....	23
Tableau II.3 : Composition des différents films préparées.....	25

Chapitre III

Tableau III.1 : Les valeurs de température de décomposition Td et de la perte de masse correspondant des différents échantillons	37
Tableau III.2 : Les valeurs des Tg de l'amidon, la matrice et des différents composites et nanocomposites.....	40
Tableau III.3 : Tableau III.3: Les valeurs de module de Young, de la résistance (contrainte) à la rupture et d'allongement à la rupture de la matrice et ses différents composites et nanocomposites.....	43

Liste d'abréviations

MCC	Microcristalline De Cellulose
NCC (CNW)	Nanocristaux De Cellulose
PP	Polypropylène
PE	Polyéthylène
PS	Polystyrene
PMMA	Poly(Méthacrylate De Méthyle)
PVC	Polyvinyle De Chlorure
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
ABS	Acrylonitrile Butadiène Styène
SBR	Styrène-Butadiène
BR	Polybutadiène
PLA	Poly(Acide Lactique)
PHA	Poly(Hydroxyalcanoate)
DPN	Degré De Polymérisations
TPS	Amidon Thermoplastique
CMO	Matériaux composites organiques
T _g	Température De Transition Vitreuse
T _f	Température De Fusion
DTA	L'analyse Thermique Différentielle
TGA	L'analyse Thermogravimétrique
DSC	La Calorimétrie Différentielle A Balayage
MEB	Microscopie Electronique A Balayage
HCL	Acide Chlorhydrique
NAOH	Hydroxyde De Sodium
FT.IR	Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier

Introduction générale

Introduction générale

Les plastiques sont des produits très importants et très utilisés dans tous les aspects de la vie. Ils généralement d'origine pétrochimique. Cependant, face à la pénurie du pétrole et aux inquiétudes environnementales de ces dernières années, les polymères issus des ressources renouvelables se montrent prometteurs car ils présentent de nombreux avantages. Ils peuvent notamment remplacer les polymères synthétiques d'origine fossile et réduire la pollution en raison de leur biodégradabilité. En effet, ces biopolymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable. Parmi les diverses ressources renouvelables, on trouve l'amidon. Malgré son fort potentiel économique et environnemental, l'amidon ne trouve que peu d'applications. Son utilisation est limitée en raison de sa forte affinité avec l'eau qui le rend inutilisable dans de nombreux domaines d'un côté et de ses faibles propriétés mécaniques qui varient en fonction de la teneur en eau, de la structure des macromolécules et de l'histoire du matériau. L'amidon est donc le plus souvent utilisé sous sa forme plastifié mais qui reste avec des propriétés thermiques et mécaniques médiocres. L'objectif donc de notre présent travail consiste en L'élaboration de composites et nanocomposites à base d'amidon et de cellulose. Le but est de réaliser des bioplastiques biodégradables ayant un bon impact sur l'environnement tout en possédant de bonnes propriétés pouvant concurrencer les plastiques synthétiques d'origine fossile pour être une alternative pour leur substitution. Les applications de ce type de polymère peuvent être très variées surtout dans le domaine des emballages alimentaires et dans le domaine pharmaceutique.

Le présent manuscrit sera présenté sous trois chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à la partie bibliographique où seront détaillés les différents points forts de ce travail. Nous discuterons sur les polymères, les polysaccharides, l'amidon les composites et nanocomposites avec leur composants. Nous aborderons surtout l'amidon thermoplastique ainsi que les propriétés spécifiques attendues de ses composites.

Dans le chapitre II seront d'abord exposés les différents matériaux et les techniques de caractérisations expérimentales utilisées. Le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des films sera ensuite détaillé.

Le dernier chapitre sera consacré à la présentation et l'illustration des résultats obtenus puis à leur discussion.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale où seront résumés tous les enseignements tirés et quelques respectives.

Chapitre I

Introduction

Les bioplastiques à base de biopolymères biosourcés représentent une alternative aux plastiques synthétiques d'origine fossile par l'élaboration de composites. Ainsi dans ce premier chapitre, consacré à la synthèse bibliographique, nous passerons en revue les notions de base relatives à ce sujet. Nous aborderons des généralités sur les polymères, les polysaccharides et plus précisément l'amidon et sa plastification et enfin les composites. Toutes ces notions nous seront utiles pour le traitement de notre sujet.

I.1 Les polymères

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre quotidien. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités, des plus visibles aux plus cachés, des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées.

Les polymères qui servent à la fabrication de ces produits et articles sont généralement synthétisés chimiquement à partir du pétrole, mais également du charbon, du gaz naturel, du bois ou d'autres substances végétales.

La nature elle aussi produit des polymères depuis toujours puisqu'on les trouve dans le bois et les végétaux sous forme de cellulose et d'amidon. Les protéines, le collagène, la soie sont des exemples de polymères constitutifs du monde vivant [1].

Les polymères sont des molécules de masse moléculaires élevées. Ce sont des substances généralement organiques ou semi-organiques caractérisées par la répétition d'un ou plusieurs types de motifs monomères, unis les uns aux autres par des liaisons covalentes comme dans l'amidon, la cellulose et les protéines.

Les polymères peuvent être classés en trois types : Les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Les matrices polymères sont beaucoup utilisées dans les matériaux composites [2].

I.1.2 Propriétés des polymères

Les matériaux organiques ne comportant que des liaisons covalentes et des liaisons faibles entre atomes non-métalliques, ils sont en général intrinsèquement des isolants électriques et thermiques.

Les propriétés thermiques des polymères sont très importantes pour leurs diverses utilisations. Le tableau ci-dessous donne un aperçu des températures limites d'utilisation de longue durée permettant d'éviter un fluage trop prononcé, ainsi que des températures de pyrolyse de quelques polymères. La température de demi-vie est définie comme étant celle qui correspond à une perte de poids de 50 % au bout de 30 min de pyrolyse[3].

Type de polymères	PP	PE	PS	PMMA	PVC	PAN	PTFE	polyimides
Température maximale d'utilisation pendant 20000 h (°C)	100	60	70	85	70	80	25	210
Température de transition vitreuse (°C)	-30	-100	90	120	90	100	25	200
Température de fusion (°C)	175	130	-	225	160	140	330	-

Tableau I.1 : Températures maximales d'utilisation, températures de transition vitreuses de quelques polymères.

I.1.3 Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés, en général, selon leur comportement vis-à-vis de la température, en trois types (*figure 1.1*)

I.1.3.1 Les polymères thermoplastiques

Ils sont constitués de chaînes indépendantes. La cohésion entre macromolécules est assurée uniquement par les liaisons faibles, qui se dissocient au passage de la température de transition vitreuse, permettant un mouvement relatif des chaînes et un comportement visqueux à chaud. Les thermoplastiques sont le plus souvent obtenus par polyaddition [3].

Un chauffage progressif provoque la fusion du polymère ou sa transformation en un fluide visqueux prêt pour injection dans un moule, ou un passage à travers une filière ou entre les cylindres d'une calandre. Après refroidissement, le polymère, à la forme voulue, retrouve son état solide initial, soit amorphe (PVC, PS, etc.), soit partiellement cristallin. La cristallinité étant liée à la régularité de la structure ordonnée et aussi à la mobilité des groupes d'atomes constituant les chaînes macromoléculaires [4].

I.1.3.2 Les polymères thermodurcissables

Ils sont constitués par des chaînes fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace. Ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion. Ces polymères ne présentent donc ni transition vitreuse marquée, ni fusion [3].

I.1.3.3 Les élastomères entrant dans la composition de plastiques

Les élastomères constituent une famille particulière de «hauts polymères» et se distinguent des plastiques (quelquefois appelés plastomères) par des comportements différents du point de vue, de leur rigidité, de leur déformabilité et de leur résilience. Contrairement aux plastiques, les élastomères ont une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante [4].

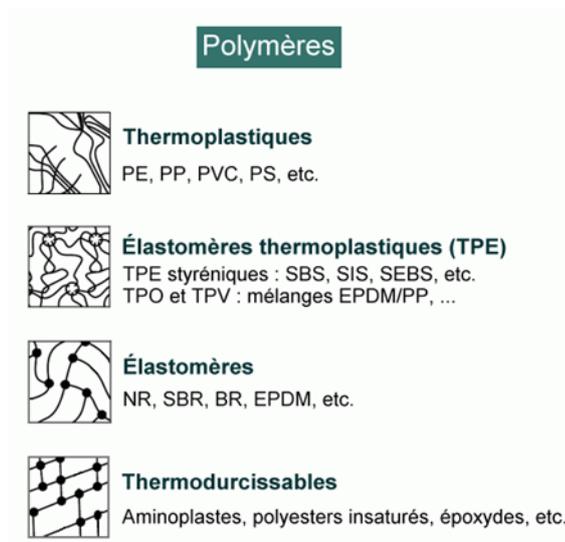


Figure I.1 : Types de polymères [5].

I.2 Les biopolymères et la biodégradabilité

Les polymères à base de ressources renouvelables ont attiré beaucoup d'attention ces deux dernières décennies pour deux raisons essentielles: la première est la prise de conscience de la limite de nos ressources fossiles et la deuxième vient des inquiétudes au niveau écologique dues à la durée de vie très longue des polymères synthétiques d'origine pétrochimique [6]. Nombreuses sont les propriétés des biopolymères qui méritent d'être considérés pour des applications spécifiques dans le secteur des matières plastiques. Ces

polymères étant des matières premières issues des plantes, mettant en jeu leurs propriétés en relation avec les applications potentielles.

Le terme « biosourcé » s'applique aux polymères dont la majorité des constituants est issue de la biomasse, de matières premières renouvelables. Les ressources considérées comme renouvelables peuvent se régénérer sur une période significative à l'échelle humaine. Les énergies fossiles sont considérées comme des ressources naturelles mais non renouvelables car elles ne peuvent se régénérer sur une période suffisamment courte pour l'homme (supérieure à cent ans) après leur consommation [7]. La source peut être végétale, animale ou bactérienne et ne garantit pas la biodégradabilité du matériau.

Le terme « biodégradable » s'applique aux polymères issus de ressources renouvelables ou non. En effet, la biodégradabilité dépend de la structure chimique du polymère et des caractéristiques du milieu dans lequel il est placé [8]. La biodégradabilité est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir facilement en eau, CO₂ et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse.

En général, les polymères provenant des ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories: les polymères naturels comme l'amidon, les protéines et la cellulose ; les polymères synthétiques à base de monomères dérivés des ressources renouvelables comme le poly (acide lactique) (PLA); et enfin les polymères obtenus par fermentation microbienne comme le polyhydroxyalkanoates (PHA) [9].

Dans cette étude, nous nous focaliserons sur des polymères biosourcés et biodégradables tels que les polysaccharides.

I.2.1 Les polysaccharides

Les polysaccharides représentent la famille de biopolymères la plus répandue et la plus utilisée. Ils sont constitués de monosaccharides liés entre eux par des liaisons glucidiques. Ils entrent dans la composition de la plupart des cellules (microbiennes, animales et végétales). Parmi les plus connus, on peut citer la cellulose, l'amidon et la chitine. Ces polysaccharides sont constitués de 100 à 1000 motifs D- glucopyranose reliés entre eux par des liaisons acétal [10].

I.2.1.1 La cellulose

I.2.1.1.1 Généralités et structure

La cellulose est le principal constituant des végétaux et en particulier de la paroi de leurs cellules. Les macromolécules de cellulose associées forment des microfibrilles, associées en couches, formant les parois des fibres végétales. Il s'établit des liaisons hydrogènes entre les molécules de glucose des différentes chaînes. La cellulose est un homopolymère linéaire composé d'unités de D-Anhydroglucopyranose (AGU) reliées entre elles par des liaisons glycosuriques β -(1-4) [11].

Le motif de répétition est le dimère cellobiose les AGU se trouvent en conformation chaise et possèdent 3 fonctions hydroxyles : 2 alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6) se situant en position équatoriale. Le degré de polymérisation diffère énormément selon l'origine de la cellulose ; sa valeur peut varier de quelques centaines à quelques dizaines de milliers [12].

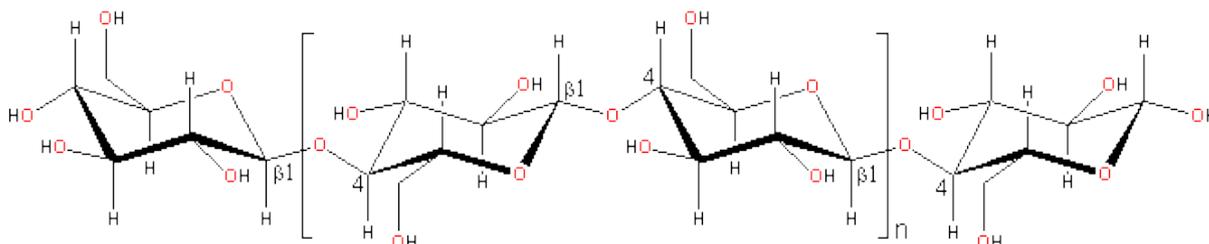


Figure I.2 : Formule chimique de la cellulose [13].

I.2.1.1.2 Propriétés

Les propriétés de la cellulose diffèrent grandement de celles de ses dérivés. La cellulose est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Elle a une plus grande aptitude à cristalliser par l'établissement de ponts hydrogène intra et intermoléculaires [14]. Elle démontre une bonne résistance à la traction, grâce aux ponts hydrogène, en plus d'être biodégradable [15]. Cependant, la structure de la cellulose confère au matériau élaboré exclusivement à partir de celle-ci une certaine fragilité et une faible flexibilité [16].

I.2.1.1.3 Applications

Dans l'industrie plastique, plus particulièrement dans l'industrie de l'emballage, seul l'acétate de cellulose est largement utilisé [19]. Il est également utilisé dans les emballages alimentaires ou non alimentaires comme film biodégradable [20].

La cellulose est utilisée telle quelle ou traitée dans les composites, utilisée avec des thermoplastiques biosourcés ou bien elle est dérivée afin de créer des thermoplastiques de cellulose. Dans le premier cas, la cellulose entre dans l'élaboration de composites, utilisée alors comme renfort. Sa température de dégradation permet l'élaboration de composites avec approximativement 70% des thermoplastiques [18]. En effet, l'introduction de la cellulose à des matériaux thermoplastiques permet d'améliorer les propriétés mécaniques de ceux-ci et de ne pas alourdir le composite, en raison de sa faible densité [16]. La performance mécanique, la résistance, la rigidité et la biodégradabilité sont des caractéristiques de la cellulose mises à profit dans les composites [17].

I.2.1.2 L'amidon

I.2.1.2.1 Généralités

L'amidon est un polysaccharide naturel constitué d'unités glucose, se présentant sous la forme d'entités granulaires. Abondant et peu coûteux, il peut être extrait du blé, de la pomme de terre, de l'orge, du manioc, du riz, du maïs, etc. Les amidons de céréales représentent la source d'amidon la plus importante [22].

L'amidon est un sucre polysaccharide de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$. Issu de la photosynthèse, l'amidon, qui constitue la réserve en sucre des végétaux, se présente sous forme de grains de taille variable (1 à 200 μm) et donne dans l'eau une solution colloïdale. C'est l'un des constituants les plus importants des aliments en raison de son pouvoir gélifiant, viscosifiant et fixateur d'eau. Des substances non glucidiques se trouvent présentes dans les amidons quel que soit le degré de purification. Ce sont essentiellement des lipides (0,5% de la matière sèche), des protéines (0,2%) et des matières minérales (0,2%) [23].

La fabrication d'amidon commence par la séparation des constituants de la plante: l'amidon, la protéine, l'enveloppe cellulosique, les fractions solubles... Cette première phase fait intervenir une série d'étapes simples de séparation physique des constituants: broyage, tamisage, centrifugation... A noter toutefois que les procédés de fabrication sont

spécifiques à chaque plante. Dans un deuxième temps, l'amidon ainsi extrait sous sa forme la plus pure sera valorisé après séchage en tant qu'amidon natif ou bien sera transformé afin d'améliorer ses performances (amidons modifiés) [24].

I.2.1.2.2 Structure et morphologie de l'amidon

La composition chimique de l'amidon varie suivant son origine végétale. Cependant, tous les amidons sont constitués de D-glycopyranose en chaînes linéaires avec la liaison $\alpha(1-4)$ dans l'amylose, ou en chaînes ramifiées (environ 5% de ramifications) par la liaison $\alpha(1-6)$ sur des chaînes $\alpha(1-4)$ dans l'amylopectine [25]. L'amidon est donc constitué de deux principales molécules : l'amylose et l'amylopectine.

I.2.1.2.2.1 L'amylose :

Elle constitue environ 25% de l'amidon. C'est une molécule formée d'environ 600 à 1000 molécules de glucose en chaînes linéaires et des degrés de polymérisation (DPn) de 300-5000 [25]. Elle est synthétisée par la synthase insoluble de l'amidon. Sa structure moléculaire est représentée sur la **figure I.3** :

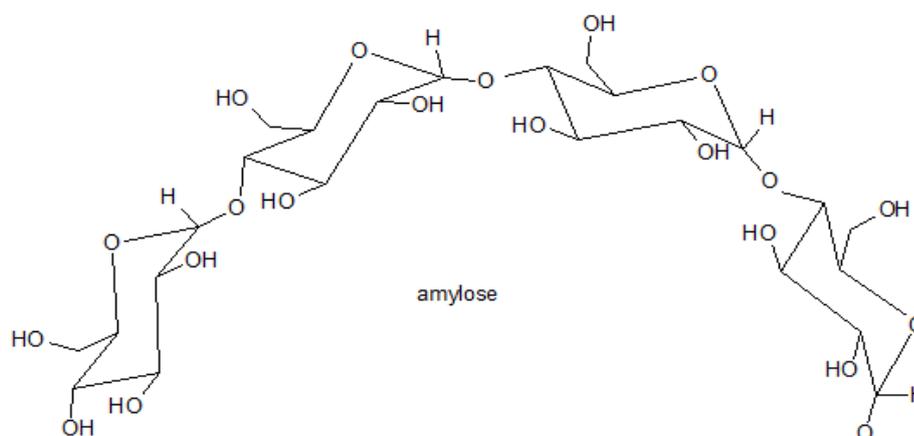


Figure I.3 : Structure moléculaire de l'amylose [25].

I.2.1.2.2.2 L'amylopectine :

Elle constitue environ 75% de l'amidon. C'est une molécule qui a un aspect buissonnant du fait de ramifications qui se branchent sur une fonction $-\text{CH}_2\text{OH}$, approximativement tous les 25 motifs. La chaîne totale peut faire entre 10 000 et 100 000 résidus glucoses et le degré de polymérisation varie entre 9600 et 15900 [24]. Elle est

synthétisée par synthase soluble de l'amidon. Sa structure moléculaire est représentée sur la *figure I.4* :

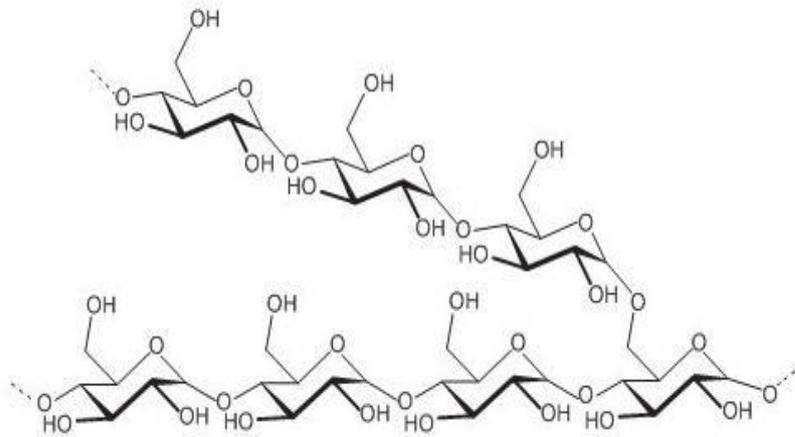


Figure I.4 : Structure moléculaire de l'amylopectine [25].

I.2.1.2.3 Propriété

Dans le domaine plastique, l'amidon n'est pas utilisé tel quel, bien qu'il constitue en soi un polymère [26]. Il est modifié chimiquement et/ou physiquement. En fait, qu'il soit utilisé simplement déstructuré ou comme amidon thermoplastique (TPS).

Les propriétés du TPS sont grandement influencées par le taux amylose/amylopectine, le taux d'humidité, les plastifiants et le procédé de mise en forme [27]. Son imperméabilité à l'oxygène est très grande, supérieure à celle de la plupart des polyesters [26]. Cependant, le TPS est peu imperméable à l'eau; il est hautement hydrophile, se dégradant facilement au contact de l'eau [27]. En effet, il est très perméable à l'eau comparativement à d'autres plastiques. Quant à ses propriétés mécaniques, elles sont faibles comparativement aux plastiques pétrochimiques [28]. De plus, ses propriétés varient de manière importante en vieillissant [29]. En fait, un réarrangement moléculaire a lieu entre l'amylose et l'amylopectine, affectant la structure du matériau [27].

Deux modes sont possibles afin d'améliorer les propriétés du TPS et de pallier les inconvénients, soit par modifications chimiques, soit par un mélange avec des polymères dégradables biosourcés ou non [30]. Par le premier procédé, il est possible de pallier la faible imperméabilité à l'eau par estérification [26]. La modification chimique du TPS est facilitée par la disponibilité des groupes hydroxyle présents dans l'amidon, permettant ainsi l'estérification. Néanmoins, les modifications chimiques peuvent diminuer la masse

moléculaire ou complexifier les processus, voire altérer les propriétés du matériau. Ainsi, une meilleure stratégie pour conserver les propriétés du TPS consiste à mélanger ce polymère avec d'autres matériaux, notamment des polyesters dégradables tels que le PLA et le PHA.

Les mélanges permettent soit d'améliorer les propriétés, comme la résistance à l'eau et les performances mécaniques du TPS, en combinant les propriétés des composants, soit de modifier d'autres polymères afin d'en ajuster le rythme de dégradation ou de diminuer leurs coûts [27]. Ainsi, il peut être avantageux d'augmenter les proportions de TPS dans les mélanges, pourvu que les propriétés recherchées soient obtenues. Les propriétés mécaniques ultimes des mélanges découleront des propriétés individuelles des polymères utilisés, de même que de la méthode de mise en forme et du type d'amidon.

Outre les mélanges de polymères, il est possible de créer des biocomposites à partir de TPS, en lui incorporant des charges, afin de pallier les inconvénients. En effet, lorsqu'il est mélangé à des fibres de cellulose, par exemple, les propriétés mécaniques du matériau s'en trouvent améliorées, de même que sa résistance thermique et son imperméabilité à l'eau. D'autres biocomposites sont élaborés avec de la lignine ou des nanocharges dans le but d'améliorer les propriétés du matériau [31].

Les mélanges du TPS avec d'autres polymères et l'élaboration de composites par l'ajout de renforts au TPS, constituent des alternatives les plus prometteuses afin de faire de l'amidon un substitut aux matières plastiques conventionnelles [28].

Dans le présent travail nous nous focaliseront sur la deuxième méthode de traitement de l'amidon thermoplastique : l'élaboration de composites et de nanocomposites.

I.3 Les matériaux composites

Un matériau composite peut être défini d'une manière générale comme étant l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. On appelle de façon courante "matériaux composites" des arrangements de fibres, des renforts qui sont noyés dans une matrice dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible. La matrice assure la cohésion et l'orientation des fibres, elle permet également de transmettre les sollicitations auxquelles sont soumises les pièces [32].

Un matériau composite est constitué, dans le cas le plus général, d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différents, le composite est dit hybride. La phase discontinue est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue. La phase continue est appelée la matrice. La phase discontinue est appelée le renfort ou matériau renforçant [33] (*figure I.5*). Ainsi les composites sont constitués de matrice, matériau de base, et renforts.

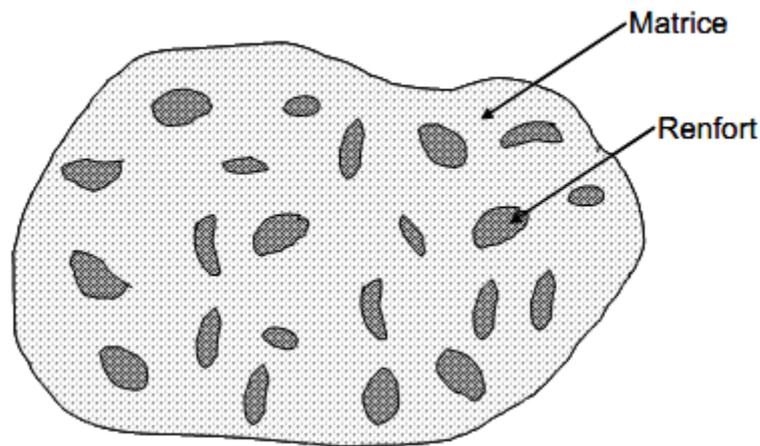


Figure I.5: Matériau composite [34].

I.3.1.1 La Matrice

Le rôle de la matrice polymère est de recevoir les renforts, répartir les contraintes, apporter la tenue de la structure et donner la forme désirée au composite. On peut utiliser des polymères thermoplastiques ou des polymères thermodurcissables. Ces derniers, durcissent de façon définitive lors de leur synthèse. La transformation est donc irréversible.

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme et les refroidir pour les fixer. Cette opération est réversible. Les matrices thermoplastiques ont des propriétés mécaniques faibles, un renforcement par l'incorporation de charge leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle [36]. C'est le cas de l'amidon thermoplastique qui est également utilisé dans de nombreux secteurs industriels alimentaires et non-alimentaires : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile, ...etc.

I.3.1.1.1 Amidon thermoplastique

L'amidon a des propriétés thermoplastiques qui sont obtenues en déstructurant le granule natif en présence d'eau et de plastifiants, sous contraintes thermomécaniques. Le résultat de la déstructuration est un mélange homogène d'amidon plastifié, qui peut être mis en forme à l'aide des techniques traditionnelles de plasturgie (injection, extrusion). Les plastifiants sont, en général, les polyols (glycérol, sorbitol...) ou leurs mélanges. Ils ont un point d'ébullition élevé et ne sont pas évaporés pendant le processus.

La transformation de granules semi-cristallins d'amidon natif en matériau plastique homogène dépend des conditions de la mise en œuvre (température...), de la quantité d'eau et des plastifiants [36]. Au cours de la transformation, les granules perdent tout ou une partie de leur cristallinité. La viscosité intrinsèque à l'état fondu diminue, l'amidon est alors déstructuré et partiellement dépolymérisé. Les propriétés de l'amidon thermoplastique, ainsi obtenu, sont dépendantes de la quantité de plastifiant contenu dans le matériau et du type d'amidon (plus particulièrement du rapport amylose/amylopectine). De plus, ces propriétés vont évoluer avec le temps, en fonction des conditions de stockage. Les phénomènes, qui se produisent au cours du vieillissement, sont complexes et conduisent dans tous les cas à un matériau plus rigide [37,38].

L'amidon plastifié présente de nombreux avantages en comparaison aux polymères thermoplastiques synthétiques. Son utilisation est cependant limitée par ses propriétés mécaniques modestes et par sa sensibilité à l'eau. Il existe aujourd'hui de nombreux travaux concernant l'amélioration des propriétés mécaniques et la diminution de l'hydrophile de l'amidon thermoplastique [39].

I.3.1.1.2 Plastification de l'amidon

L'amidon sous forme de granules tel qu'il a été décrit dans la première partie de cette partie, ne trouve que très peu d'applications dans l'industrie. Il possède une température de fusion supérieure à sa température de dégradation, phénomène lié à la densité des interactions hydrogènes intermoléculaires. Il est ainsi nécessaire de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique grâce à des procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux polymères. Cette transformation s'effectue grâce à l'incorporation d'un plastifiant et à des traitements hydro-thermiques et/ou thermo-mécaniques qui vont engendrer la destruction de la structure cristalline de l'amidon.

Le plastifiant va venir s'insérer par diffusion entre les chaînes d'amidon pour rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes d'amidon et créer de nouvelles liaisons hydrogènes amidon/plastifiant (*figure I.6*). Cela va ainsi grandement augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires engendrant une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) et une diminution de la température de fusion (T_f). Ainsi en présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, un granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise [39].

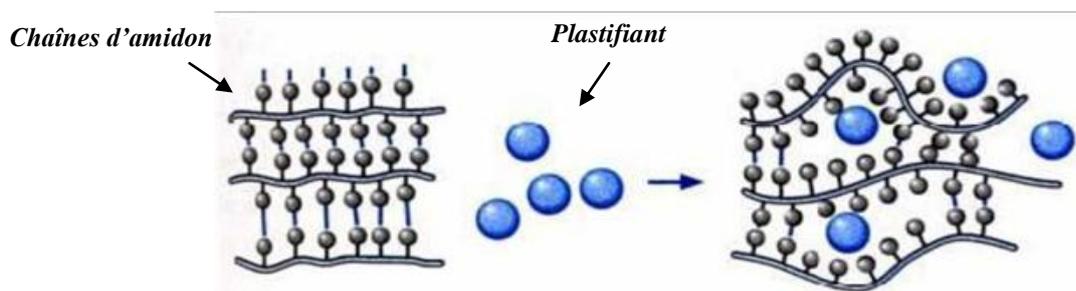


Figure I.6 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

I.3.1.1.3 Mise en forme

La plastification est utilisée pour la préparation, par voie sèche, d'un polymère. Elle consiste à insérer un plastifiant entre les chaînes d'un polymère pour induire une diminution de la cristallinité et conférer au matériau un comportement thermoplastique.

La solubilisation est utilisée pour une mise en forme par voie humide, lorsque le polymère est soluble dans un solvant pouvant dissoudre et/ou disperser convenablement les adjuvants.

I.3.1.1.3.1 Mise en forme par voie sèche

Les procédés de transformation utilisés dans cette catégorie sont les mêmes que ceux utilisés pour les polymères synthétiques [40], on peut trouver le plus utilisé : L'extrusion. Ce dernier est un procédé de transformation en continu. Le matériau granulé est introduit dans un tube chauffé muni d'une vis sans fin. Le matériau ramolli et homogénéisé est poussé, comprimé puis passé à travers une filière à la sortie de laquelle la mise en forme est faite.

Le procédé par voie sèche requiert plus d'équipements que le procédé par voie humide et c'est l'approche utilisée dans les procédés industriels. Il conduit généralement à des films moins solubles car il permet la formation d'un réseau à fort enchevêtrement des chaînes polymériques [41].

Parmi les polysaccharides, l'amidon est très largement envisagé pour ce type d'utilisation. Les paramètres à prendre en compte sont ceux classiquement considérés dans les différentes techniques de transformation des matières thermoplastiques : viscosité, température de transition vitreuse, température de fusion, température de dégradation.

I.3.1.1.3.1 Mise en forme par voie humide

Les macromolécules et autres constituants sont solubilisés dans un même solvant (eau, éthanol ou autre solvant organique) qui est ensuite évaporé pour obtenir un film solide. Pour former des films minces, le « *casting* » ou coulage est l'une des méthodes les plus utilisées et les plus simples à réaliser. Il se produit un phénomène de gélification irréversible de l'amidon. L'amidon est chauffé en présence d'un excès d'eau au-delà d'une température dite de la gélification qui est influencée par des facteurs génétiques et environnementaux. Elle est généralement comprise entre 50 et 70°C. L'épaisseur du film est déterminée par la concentration en polymère et par l'épaisseur initiale de la solution ou du gel qui est généralement ajusté par une barre d'étalement. Elle permet de produire de manière simple et peu coûteuse, à l'échelle du laboratoire [42].

C'est la méthode du casting qui a été retenue dans le présent travail en raison de sa simplicité de mise en œuvre.

I.3.1.1.4 Les facteurs influençant les propriétés des films à base d'amidon

En raison de leur faible coût, de leur caractère biodégradable et renouvelable, les amidons sont des matériaux de choix pour la fabrication des films issus des ressources renouvelables [43]. Plusieurs travaux réalisés à ce jour mettent en évidence les propriétés des films à base d'amidon obtenus par casting [44]. Les matériaux à base d'amidon sont généralement fragiles (allongement à la rupture 6 %) [45]. La structure ramifiée de l'amylopectine qui gêne la formation des enchevêtrements explique les valeurs médiocres de contraintes à la rupture ; l'amylose, de structure linéaire et souple, compense cette rigidité et sa teneur devient un paramètre important [46]. Les propriétés des films ainsi que les conditions de stockage et d'utilisations sont déterminées par la valeur de la température

de transition vitreuse (T_g). La teneur en eau qui détermine la structure semi-cristalline dans l'amidon, devient un paramètre d'influence des propriétés dans l'amidon amorphe car dans cet état, l'eau joue un rôle de plastifiant. La cristallinité de la matrice polymère constitue également un paramètre et sera influencée par la masse molaire et la structure linéaire ou non des chaînes du polymère.

I.3.1.1.4.1 La température de transition vitreuse (T_g)

La transition vitreuse est un changement réversible dans un matériau amorphe ou semi-cristallin, durant lequel le matériau passe d'un état vitreux (dur voire cassant) à un état caoutchouteux (viscoélastique). Ce changement s'accompagne d'une variation importante des propriétés physiques, notamment des propriétés mécaniques et est caractérisé par la température de transition vitreuse (T_g). Pour des températures inférieures à la T_g , le matériau est vitreux et pour les températures supérieures à la T_g , le matériau est dans un état caoutchouteux [47].

I.3.1.1.4.2 La teneur en eau

La teneur en eau influence la température de transition vitreuse et par conséquent les propriétés mécaniques. L'ajout d'eau augmente la distance intermoléculaire ou volume libre des chaînes d'amidon et diminue la viscosité locale provoquant une augmentation de la mobilité moléculaire et ainsi un effet plastifiant [48]. La présence d'eau conduit à la variation dans la T_g des films [49, 50].

I.3.1.2 Le renfort

L'incorporation d'une charge au sein d'une matrice permet d'agir sur plusieurs propriétés du matériau composite formé : Propriétés physico-chimiques (résistances aux produits acido-basiques...), propriétés mécaniques (résistances à la traction, aux chocs, à la compression, aux cisaillements...), propriétés électriques (amélioration de la conductivité ou de la résistance), facilité de mise en œuvre et réduction du coût...

Les matériaux biodégradables ont été retenus comme charge de matériaux composites. Ils sont d'ailleurs également utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques des polymères synthétiques [51].

Les renforts peuvent être à l'échelle macroscopique comme l'argile, la cellulose les fibres de verre, ...etc. Ou bien à l'échelle nanométrique comme les nanocristaux de cellulose, les nanotubes de carbone, ...etc.

I.3.1.2.1 Les renforts nanométriques

Les nanocharges sont des particules ayant au moins une de leurs dimensions inférieures à 100nm, elles peuvent être classées en trois catégories en fonction de leur géométrie : les plaques, les nanotubes et les nanofibres et enfin les nanoparticules (*figure I.7*) :

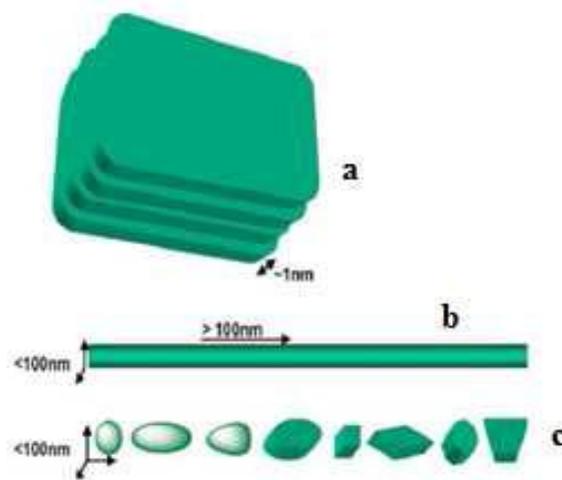


Figure I.7 : Les catégories de nanocharges : (a)plaques ; (b) nanotubes et nanofibres et (c) nanoparticules [52].

Dans la catégorie des nanoparticules, les trois dimensions de la particule sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit le plus souvent de particules de forme sphérique dont le diamètre est compris entre 30 et 150nm. Dans cette catégorie on compte, les nanocristaux de cellulose qui sont très utilisées ces dernières années dans beaucoup de recherche pour l'élaboration de nanocomposites et qui font d'ailleurs partie de notre travail comme renforts dans l'élaboration d'un film à base d'amidon.

I.3.1.2.2 Les nanocristaux de cellulose

La nanocellulose cristalline ou nanocristaux de cellulose (NCC), aussi appelée nanowhiskers de cellulose (CNW) [53], sont des particules rigides en forme de tige constituées de segments de chaîne de cellulose dans une structure cristalline presque parfaite.

I.3.1.2.2.1 Propriétés des NCC

Les NCC possèdent des propriétés très importantes qui peuvent être exploitées pour l'amélioration des propriétés des matériaux lors de leur utilisation pour l'élaboration des nanocomposites.

Côté morphologie, ils possèdent des dimensions géométriques typiques qui diffèrent selon les sources de cellulose. Le facteur de forme des nanocristaux, défini comme étant le rapport longueur sur diamètre de la section, peut prendre des valeurs très variées comprises entre 10 et 100nm. C'est un paramètre clé régissant à la fois les propriétés d'organisation des NCC en phase cristal-liquide et le seuil de percolation qui gouverne les propriétés mécaniques des nanocomposites incorporant des NCC [54,55].

Les paramètres rhéologiques de la NCC sont influencés par des propriétés telles que la cristallinité liquide, la commande et les propriétés de gélification. Les suspensions de NCC diluées montrent un comportement à l'éclaircie par cisaillement, ce qui implique une dépendance à la concentration à des taux faibles. À des concentrations plus élevées, les nanocristaux tendent à s'aligner à un taux de cisaillement critique dans les suspensions [56].

Les propriétés mécaniques constituent les propriétés les plus recherchées dans le vaste domaine des nanocomposites. En effet, il y a eu de nombreuses recherches sur l'étude des propriétés mécaniques de la cellulose et de ses dérivées. Les NCC, constitués uniquement de cellulose cristalline, présentent également des valeurs de module extrêmement élevées, leur module de Young a été mesurée et trouvé d'environ de 143GPa mais qui varie un peu selon leur origine [57,58].

I.3.1.2.2 Les renforts macroscopiques

Cette catégorie de charges est utilisée depuis les premières recherches sur les composites. Les charges les plus utilisées sont les fibres de verre, l'argile et la cellulose microcristalline qui est d'ailleurs utilisée dans une partie de notre travail.

I.3.1.2.2.1 La cellulose microcristalline (MCC)

La cellulose microcristalline $(C_6H_{10}O_5)_n$ est une pâte de bois raffinée, c'est une poudre blanche. Chimiquement, c'est une substance inerte et ne se dégrade pas pendant la digestion et n'a pas d'absorption appréciable. La principale source de la cellulose

microcristalline est la fibre végétale. La cellulose y est présente comme composante de la paroi cellulaire, sous forme de faisceaux de microfibrilles. Une partie de ces microfibrilles est composée de cellulose amorphe, alors qu'une seconde partie est constituée de cellulose cristalline (on dit d'un polymère qu'il est amorphe lorsque ses chaînes sont emmêlées n'importe comment, alors qu'un polymère dont les chaînes sont alignées en cristaux ordonnés est dit cristallin). La cellulose microcristalline est donc isolée à partir des fibres végétales, d'abord en la séparant de la lignine et de l'hémicellulose, composants également présents dans la paroi cellulaire, puis en la purifiant par hydrolyse acide de manière à éliminer la partie de cellulose amorphe [59, 60].

I.3.1.2.1.1 Les propriétés des MCC

Les particules de la cellulose microcristalline (MCC) se caractérisent par une taille inférieure à 5 μ m et un degré de polymérisation habituellement inférieur à 400. La MCC est un additif précieux dans les industries pharmaceutiques, alimentaires, cosmétiques et autres. Les différentes propriétés de la MCC sont mesurées pour qualifier leur adéquation à une telle utilisation, à savoir la taille des particules, la densité, la capacité de gonflement et de l'hydratation, la capacité de sorption de l'humidité, la teneur en humidité, l'indice de cristallinité et les propriétés mécaniques telles que la dureté et la résistance à la traction. L'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse thermique différentielle (DTA) ou la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) sont également importantes pour prédire le comportement thermique des MCC sur les contraintes thermiques [61].

I.3.1.3 Interface renfort/matrice

Les performances d'un composite sont conditionnées par les propriétés intrinsèques des matériaux constitutifs et dépendent également très étroitement de l'adhésion, donc des interactions échangées entre le renfort et la matrice. Les paramètres responsables de l'adhésion sont nombreux et ont des origines très différentes, ils se répartissent en trois classes:

- ceux concernant le renfort (nature et composition du renfort, influence du taux et de la taille du renfort).
- ceux concernant la matrice, le composant de base.
- et enfin ceux relatifs à l'interface (épaisseur, forces interfaciales renfort/matrice, mouillabilité du renfort par la matrice, influence des impuretés)

La nature de l'adhésion fibre/ matrice inclut le verrouillage mécanique, l'attraction électrostatique, l'enchevêtrement moléculaire, et la réaction chimique [62].

I.3.1.4 Les propriétés des composites

Les propriétés du composite résultent directement de celles de ses constituants ; de la distribution des charges dans la matrice et de l'interaction entre les constituants [63].

Les matériaux composites sont développés et choisis pour leurs caractéristiques mécaniques, thermiques, chimiques, etc... Les propriétés obtenues sont généralement meilleures que celles de la matrice seule. Bien évidemment, il est impossible de réunir l'ensemble de ces propriétés dans un même composite [64].

La dureté d'un composite est influencée par sa phase organique mais elle est hautement corrélée à son taux de charges (plus le matériau est chargé, plus la dureté est élevée) et les matériaux très durs sont difficiles à polir.

Le module d'élasticité donne des informations sur le comportement du matériau soumis à des contraintes et caractérise la rigidité du matériau. Plus le module d'élasticité est élevé et moins le composite se déforme sous la contrainte et par conséquent, plus il est rigide.

Les lois de comportement mécanique des CMO (matériaux composite organique) décrivent l'évolution des déformations et des ruptures de la matrice, du renfort ou de l'interphase [65] :

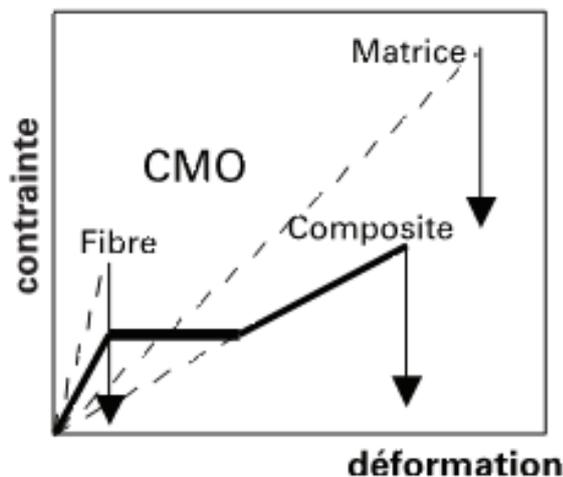


Figure I.8 : Courbe contrainte-déformation de la matrice, du renfort ou de l'interphase.

Chapitre II

Introduction

Dans le présent chapitre on présente les matériaux de base utilisés pour l'élaboration des différents films biodégradables à base d'amidon. Le protocole expérimental est détaillé pour les différentes élaborations : la matrice, les composites et les nanocomposites. On terminera enfin par les techniques de caractérisations utilisées

II.1 Matériaux utilisés

II.1.1 l'amidon

L'amidon utilisé dans ce travail est l'amidon soluble (amidon de pomme de terre) obtenu chez RIEDEL DE HOEN (N° cas: 9005-25-8), du grade commercial. Il est utilisé pour la préparation des différents films, c'est le matériau de base.

II.1.2 La cellulose microcristalline (MCC)

La cellulose microcristalline (MCC) obtenu chez SIGMA-ALDRICH (N° cas : 9004-34-6), est utilisée comme renfort pour la préparation des films d'amidon biodégradables.

II.1.3 Les nanocristaux de cellulose (NCC)

Les nanocristaux de cellulose (NCC) de grade commercial, ont été pourchassés de l'Université de Maine, USA, comme une suspension de 7% en poids.

II.1.4 Autres produits

II.1.4.1 Le glycérol

Le glycérol va servir comme plastifiant. Il permet d'augmenter le volume libre entre deux chaînes de polymères et ainsi rendre les corps souples et flexibles. De plus, le glycérol rend le film plastique transparent [66]. Le glycérol utilisé dans le présent travail a été obtenu de chez VWR, PROLABO. Le glycérol, de formule $C_3H_8O_3$ (*Figure II-1*), et de masse moléculaire : $M=92.09$ g/mol est un liquide visqueux transparent et soluble dans l'eau. Les plastifiants des amidons sont généralement utilisés à un taux massique de 30%.

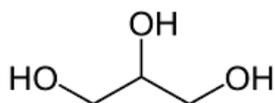


Figure II.1 : Formule semi développée du glycérol.

Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_3H_8O_3$
Masse molaire	92,0938 ± 0,0039 g/mol C 39,13 %, H 8,76 %, O 52,12 %
pKa	14,4
Propriétés physiques	
T° fusion	18,2 °C
T° ébullition	290 °C (se décompose au-delà de 171 °C)
Viscosité dynamique	1,49 Pa·s à 20 °C

Tableau II.1 : Les principales caractéristiques du glycérol [66].

II.1.4.2 Acide citrique

L'acide polycarboxylique utilisé dans cette étude est l'acide citrique anhydre obtenu chez VWR Chemicals.

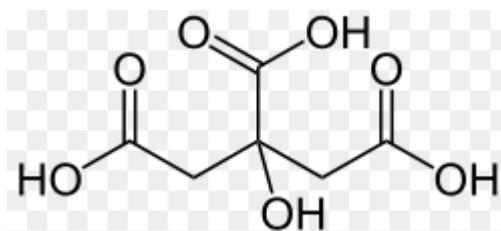


Figure II.2 : Formule semi développée de l'acide citrique.

<i>Général</i>	
Formule brute	C ₆ H ₈ O ₇
Nom IUPAC	acide 2-hydroxypropane-1, 2,3-tricarboxylique
<i>Propriétés physiques</i>	
Masse moléculaire	192.13 (g /mol)
Température de fusion	426 K (153 °C)
Température de vaporisation	448 K (175 °C)
Densité	1.665
Constante de dissociation	K= 8.2 10 ⁻⁴ K= 1.8 10 ⁻⁵ K= 4.010 ⁻⁶
Solubilité dans l'eau	Soluble
toluène	Insoluble
Benzène	Insoluble

Tableau II.2 : Les principales caractéristiques de l'acide citrique [67].

II.1.4.3 L'acide chlorhydrique(Hcl)

Hcl sert à favoriser la déstructuration du grain d'amidon par un phénomène d'hydrolyse ménagée. On favorise alors la séparation amylose/amylopectine et le passage de l'amylose en solution [68]. L'Hcl utilisé, à 37%, a été obtenu de chez Sigma-Aldrich (N° cas : 7647-01-0).

II.1.4.4 Hydroxyde de sodium (NaOH)

L'hydroxyde de sodium obtenu chez Sigma-Aldrich (N° cas : 1310-73-2), Il sert à diminuer la viscosité du mélange et de le neutraliser du Hcl ajouté.

II.2 Méthodes expérimentales

II.2.1 Préparation des films

II.2.1.1 Fabrication des films à base d'amidon

La fabrication des films à base d'amidon a été réalisée par la méthode de casting, la méthode la plus utilisée à l'échelle du laboratoire et la plus facile. L'amidon de pomme de terre ou soluble (5g) est dispersée dans 100 ml d'eau distillée sous agitation magnétique

avec le glycérol (30% en poids) comme plastifiant. 3 ml d'HCl ont été ensuite ajoutés puis (10%) d'acide citrique comme deuxième plastifiant. Le mélange est chauffé à 80°C dans un bain marie pendant environ 45 min jusqu'à ce que le mélange devienne translucide.

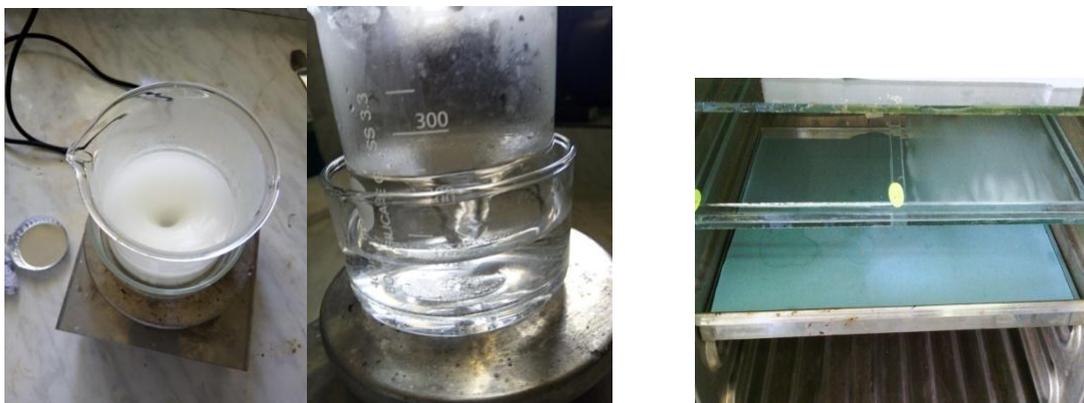


Figure II.3 : Préparation des films à base d'amidon.

Vers la fin du chauffage, une quantité de 3 ml de NaOH a été ajoutée pour neutraliser l'acide et diminuer la viscosité du mélange. Ce dernier est ensuite refroidi vers la température de 60°C et enfin coulé dans des moules rectangulaires en verre. Le tout a été laissé dans une étuve à 35°C pendant 48h. Les films ont été démoulés après leur refroidissement à température ambiante.

II.2.1.2 Fabrication des films d'amidon thermoplastiques renforcés par les NCC

Le même procédé que celui de la préparation de la matrice, a été utilisé pour la préparation des différents films nanocomposites. Différents taux de NCC (3%, 6%, 10% et 12%) ont été ajoutés après leur dispersion dans une quantité d'eau à température ambiante, comprise dans les 100 ml d'eau totale.

II.2.1.3 Fabrication des films de l'amidon thermoplastique renforcé par MCC

La méthode est la même que la précédente. La MCC a été ajoutée à différent taux (3%, 6%, 10% et 12%) au mélange Amidon/eau/glycérol/acide citrique sous agitation magnétique continue.

La composition des différents films composites et nanocomposites élaborés (de F1 à F8) a été reportée sur le *tableau II.3*

Films	Amidon (g)	Eau distillée (ml)	Glycérol (g)	Hcl (ml)	NaOH (ml)	Acide citrique (g)	MCC (%)	NCC (%)
F0	5	100	1.5	3	3	0.5		
F1	5	100	1.5	3	3	0.5	3%	
F2	5	100	1.5	3	3	0.5	6%	
F3	5	100	1.5	3	3	0.5	10%	
F4	5	100	1.5	3	3	0.5	12%	
F5	5	100	1.5	3	3	0.5		3%
F6	5	100	1.5	3	3	0.5		6%
F7	5	100	1.5	3	3	0.5		10%
F8	5	100	1.5	3	3	0.5		12%

Tableau II.3: Composition des différents films préparés.

II.2.2 Les caractérisations des films à base d'amidon

II.2.2.1 Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique de mesure basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et la diminution de l'intensité réfléchi transmise sera enregistrée (*figure III.4*).

La position de ces bandes d'absorption va dépendre, en particulier, de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption [69].

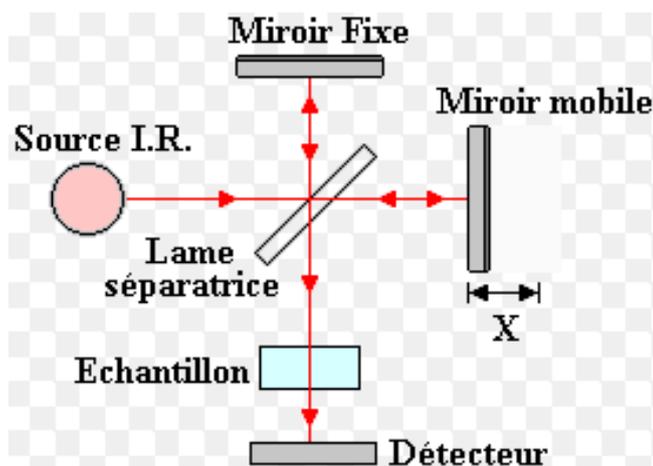


Figure II.4: principe de spectroscopie Infrarouge (IR).

II.2.2.2 Caractérisation des propriétés thermiques

II.2.2.2.1 Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique (ATG)

La technique de la thermogravimétrie repose sur les variations de masse d'un matériau soumis soit à une loi de chauffe définie par des paliers de température en fonction du temps (mode isotherme) soit à une loi déterminée par élévation constante de la vitesse de chauffe [70,71].

Le dispositif constitué d'une microbalance et d'un système de chauffage mesure les gains ou pertes enregistrées, ensuite, par un système d'acquisition. La thermogravimétrie permet, ainsi, d'obtenir une quantification de la perte d'éléments constituant les matériaux (polymères, huiles, plastifiants...) et de surveiller leurs stabilités thermiques.

Une analyse thermogravimétrique a été effectuée pour étudier les caractéristiques de décomposition et de dégradation des films et ainsi leur stabilité thermique. L'appareil utilisé est de marque TGA Q50 de TA Instruments. Une quantité ne dépassant 10mg de chaque échantillon a été analysée. Les échantillons ont été chauffés de la température ambiante à 500 ° C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min dans un environnement azoté.

II.2.2.2.2 Caractérisation par la calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

La mesure consiste à déterminer la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant

dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et d'en quantifier la chaleur. Ces mesures fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations physiques et chimiques entraînant des échanges de chaleur endothermiques ou exothermiques [72].

La DSC est constituée de deux récipients, l'un des deux, est le récipient où on met l'échantillon de polymère, l'autre, qu'on laisse vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe à une vitesse donnée (*figure II.3*). Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

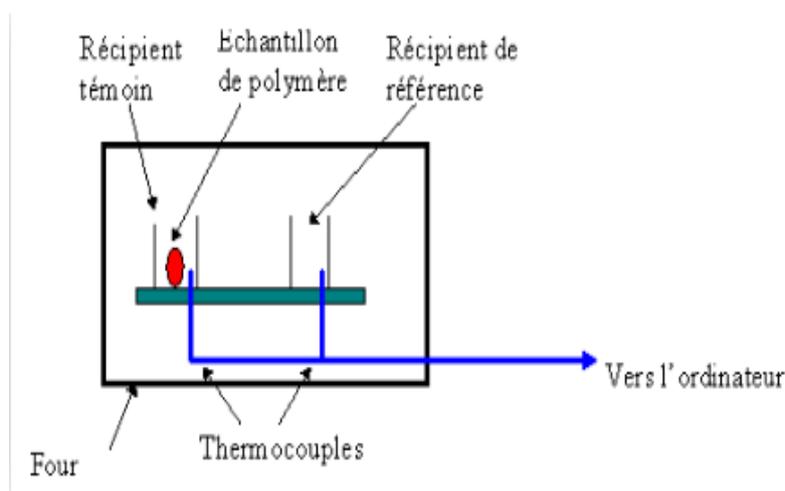


Figure II.5: Schéma de principe fonctionnement de la DSC [72].

Dans la présente étude, les essais de DSC ont été réalisés avec un analyseur enthalpie de type DSC Q100 de chez TA Instruments (*figure II.6*). C'est un instrument versant et à haut débit et peut atteindre des températures allant de -80°C à 550°C .



Figure II.6 : TA Instruments Q100 DSC.

Une quantité d'environ 10mg de chaque échantillon (matrice et ses différents composites et nanocomposites) a été analysée comme suit par:

- Un chauffage de 0°C à 200°C avec une vitesse de 10°C/min.
- Un refroidissement à -30°C avec une vitesse de 30°C/min.
- Un deuxième chauffage à 200°C avec une vitesse de 10°C/min.

II.2.2.3 Caractérisation des propriétés mécaniques

Parmi les tests mécaniques, le test de traction reste le plus important et qui est considéré comme le test mécanique de base. Dans notre présent travail, on se contentera donc des essais de traction, essentiels pour l'étude de la résistance mécanique des films plastiques.

I.2.2.3.1 L'essai de traction

Un essai de traction consiste à soumettre un échantillon à un allongement longitudinal à vitesse constante. Un diagramme de force représente l'évolution de l'allongement en fonction de la force, $\sigma=f(\epsilon)$.

Différents paramètres peuvent être ensuite déterminés à partir de la courbe contrainte déformation obtenue par ces tests :

a) Module d'élasticité (ou module de Young):

C'est le rapport de la contrainte de traction à la déformation correspondante dans la limite de la contrainte maximale qu'une matière peut supporter. Il représente un critère de rigidité, il s'exprime comme suit [68] :

$$E = \sigma/\varepsilon(\text{N/m}^2)$$

E: Module d'élasticité (MPa).

σ : Contrainte (N/m²).

ε : Déformation (%).

b) Contrainte à la rupture:

C'est la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture par unité de surface, elle est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_r = F/S (\text{N/m}^2).$$

F: Charge de traction supportée par l'éprouvette (N).

S: Section initiale (m²).

c) Allongement à la rupture:

C'est l'augmentation de la distance entre les repères sur la partie calibrée de l'éprouvette produite par une charge de traction au moment de la rupture de l'éprouvette. Il est indiqué en pourcentage sous la forme suivante [73]:

$$\varepsilon_r = \Delta l/l_0 (\%).$$

$\Delta l = l - l_0$: Allongement à la rupture.

Les essais ont été réalisés à l'aide de la machine des tests de traction est de type Zwick Roell Z2.5 (*figure II.7*) à une vitesse de traverse de 5 mm/min. Les informations sont stockées et traitées par ordinateur à l'aide de logiciels test xpert V90.



Figure II.7: Machine à traction Zwick-roell pour films.

Les échantillons utilisés doivent être sous forme d'éprouvette. L'éprouvette utilisée dans notre cas est de géométrie rectangulaire : $10 \times 1 \times 0.25 \pm 0.05$ mm (longueur x largeur x épaisseur) (*figure II.8*). Au moins cinq spécimens de chaque mélange ont été testés.

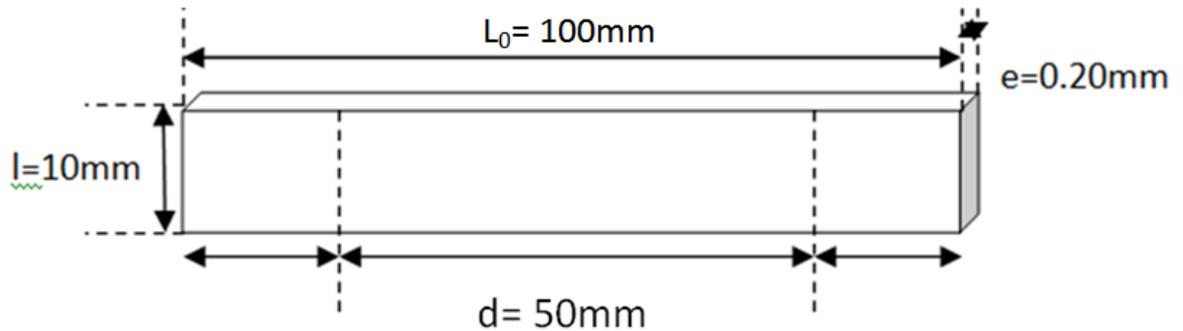


Figure II.8 : Schéma d'une éprouvette.

L : largeur de l'éprouvette.

L_0 : longueur approximative de l'éprouvette.

E : épaisseur de l'éprouvette.

D : longueur de l'éprouvette entre les ors de l'appareil.

II.2.2.5 Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) constitue un excellent moyen pour l'étude de la morphologie. En effet, un faisceau ayant de faibles énergies est focalisé sur la surface conductrice d'un échantillon [74]. Si l'échantillon est peu ou pas conducteur, une fine couche d'un matériau conducteur (Or ou carbone) est déposée à sa surface par évaporation sous vide ou par pulvérisation cathodique. Cette opération s'appelle la métallisation [75].

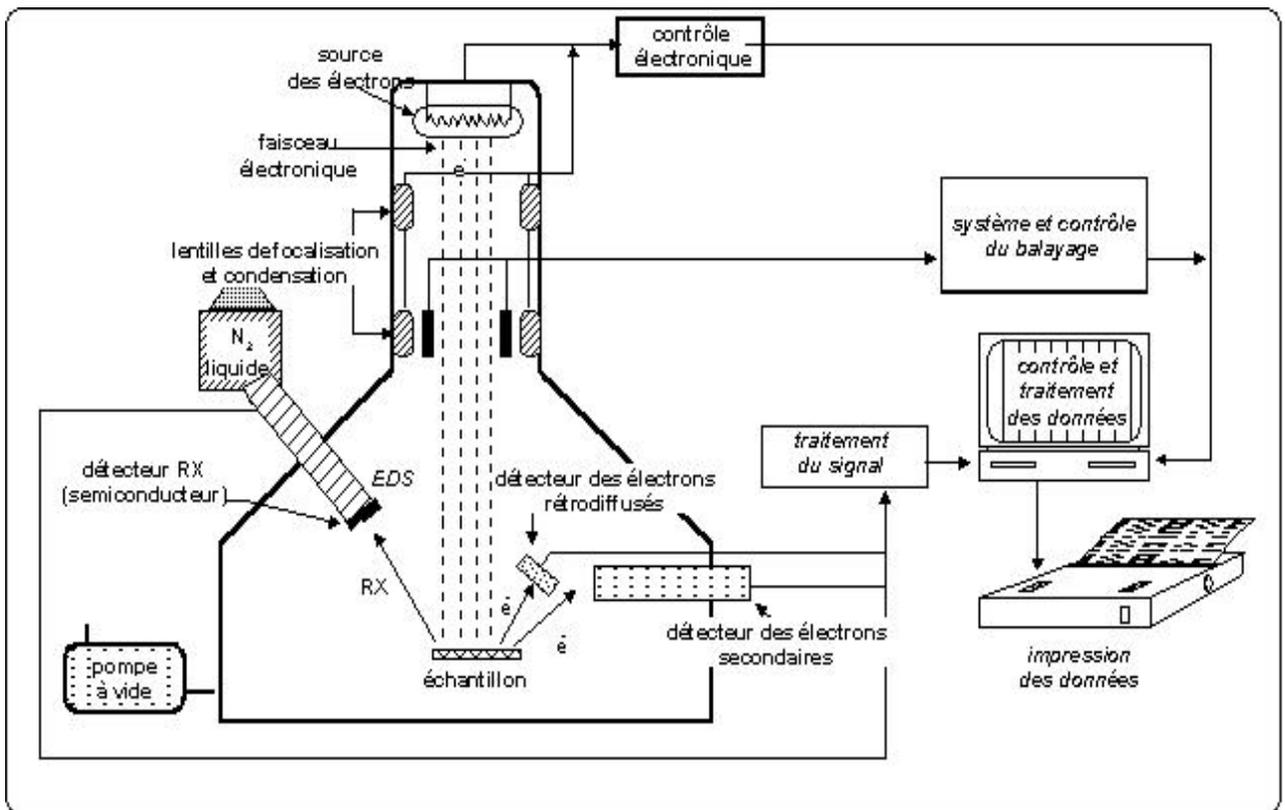


Figure II.9 : Schéma de MEB.

Elle est utilisée pour déterminer la morphologie des films élaborés. Le microscope électronique à balayage utilisé est celui de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou de Type ESEM XL 30 Philips à filament de tungstène couplé à un système complet de microanalyse EDS.

Chapitre III

Introduction

Après l'élaboration des films ainsi que les techniques d'analyse réalisées, détaillés dans le chapitre précédent, dans le présent chapitre seront reportés les différents résultats trouvés et qui seront suivis des discussions appropriés. Les résultats et les discussions seront rapportés simultanément par rapports aux deux types de renforts (les MCC et les NCC).

III.1 Les films obtenus

Les différents films : la matrice, ses composites (3, 6, 10 et 12 % en poids de MCC) et ses nanocomposites (3, 6, 10 et 12 % en poids de NCC), obtenus par casting ont été facilement démoulés. Ils sont minces, transparents, ductiles et moyennement résistants. Leurs différentes photographies sont reportées sur (*figure III.1*).

Cependant on peut nettement observer que les films nanocomposites renforcés par les NCC sont plus homogènes que les composites renforcés par les MCC. Cet aspect de la morphologie peut jouer un rôle important dans différents propriétés du matériau.

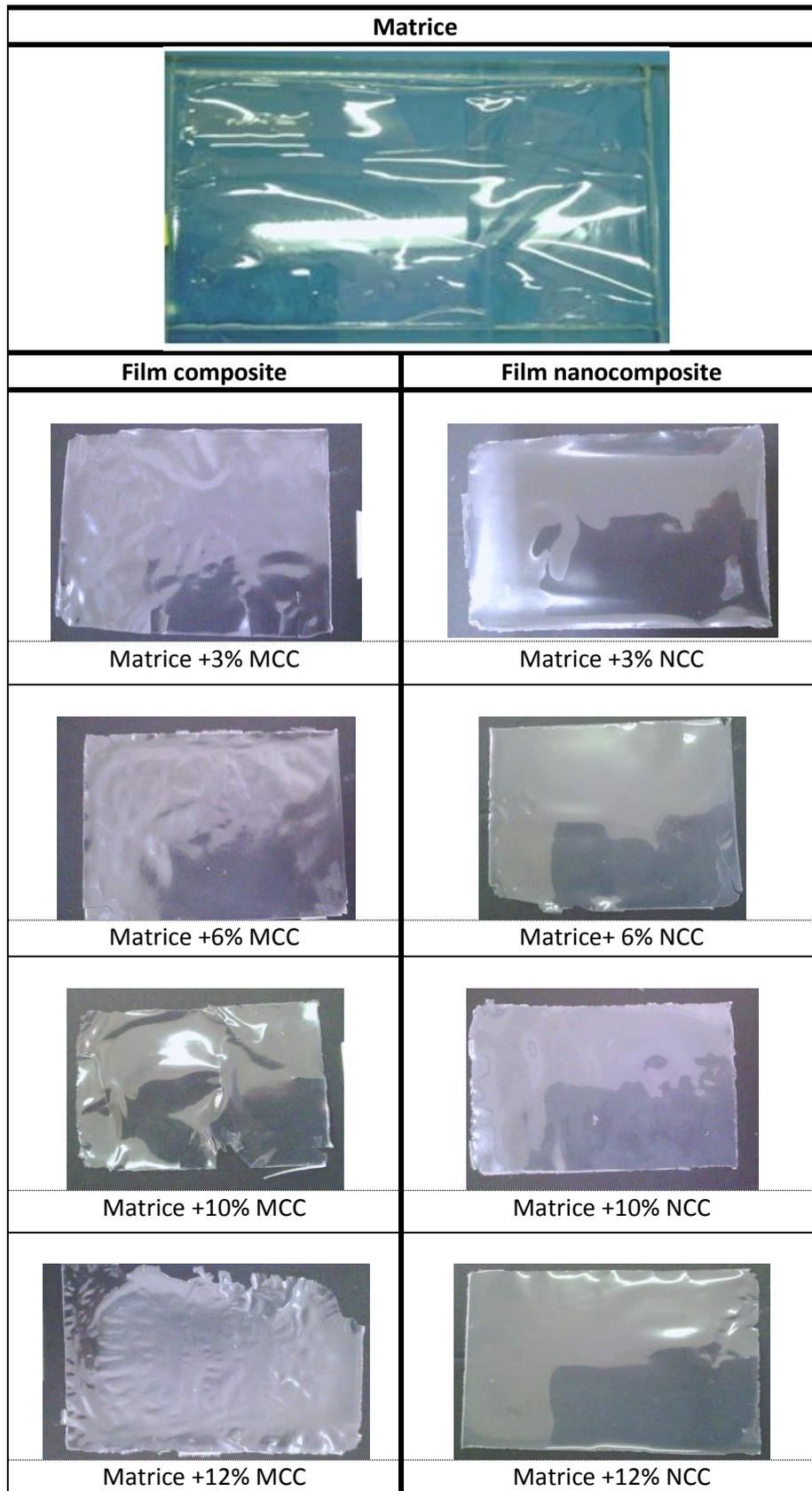


Figure III.1 : les films à base d'amidon, vierge (matrice) et renforcée avec des taux différents de MCC et NCC.

III.2 Les caractérisations des films plastiques à base d'amidon

III.2.1 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse par Infra-Rouge (IR) est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} . La **figure III.2** représente le spectre infrarouge de l'amidon, la matrice, du composite renforcé par 6% en poids de MCC et du nanocomposite renforcé par 6% en poids de NCC.

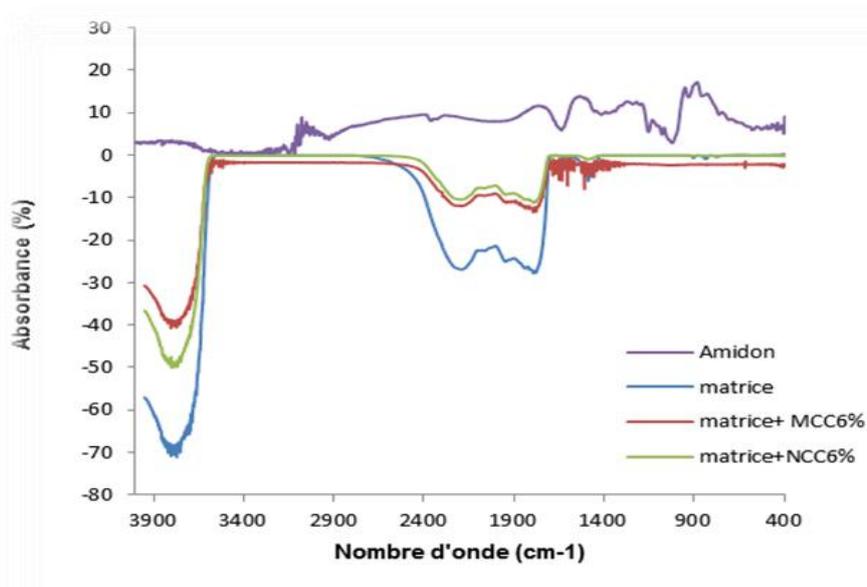


Figure III.2 : Spectres infrarouge de l'amidon, la matrice (amidon thermoplastique) vierge et renforcé avec 6 % de MCC et NCC.

Dans cette analyse infrarouge, on a essayé d'identifier les différents groupements fonctionnels présents dans la structure de notre matériau (matrice et composites) pour mettre en évidence les réticulations et les liaisons formées.

Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de quelques bandes d'absorption dans le domaine des longueurs d'onde de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Nous pouvons noter tout d'abord la présence d'une large bande caractéristique aux groupements OH vers les nombre d'onde de 3483 cm^{-1} dans le spectre de l'amidon soluble qui se décale vers les nombres d'onde plus élevés (3728 cm^{-1}) pour les différents films [76]. Ce décalage peut être expliqué par le fait que les groupements OH dans l'amidon se retrouvent liés par des liaisons hydrogène intermoléculaire tandis que dans les différents films les OH se retrouvent plus libres et sont séparés par les molécules de plastifiants et les renforts.

Aussi, on observe l'apparition d'un pic vers le nombre d'onde entre 1790 et 1800cm^{-1} , caractéristique des groupements $\text{C}=\text{O}$ de l'ester. Ce résultat confirme ainsi une possible modification chimique (estérification) entre l'acide citrique, ajouté comme deuxième plastifiant, et les OH de l'amidon, augmentant ainsi la plastification de ce dernier.

III.2.2 Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique (ATG)

La technique d'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour déterminer la stabilité thermique des films à travers la détermination des températures de décomposition thermique ainsi que de la dégradation.

Les changements de poids des différents échantillons en fonction de la température ainsi que de leurs dérivées, ont été déterminés par l'analyse thermogravimétrique (ATG) et représentés sur les figures et respectivement.

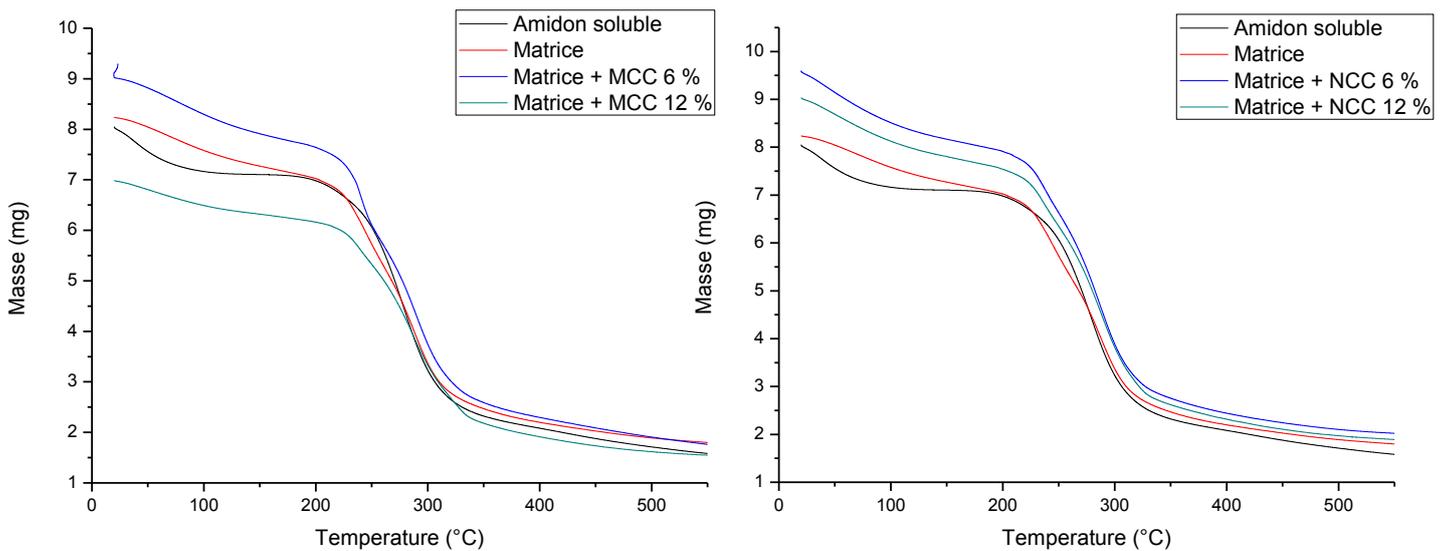


Figure III.3 : Thermogrammes TGA de l'amidon, la matrice et ses différents composites.

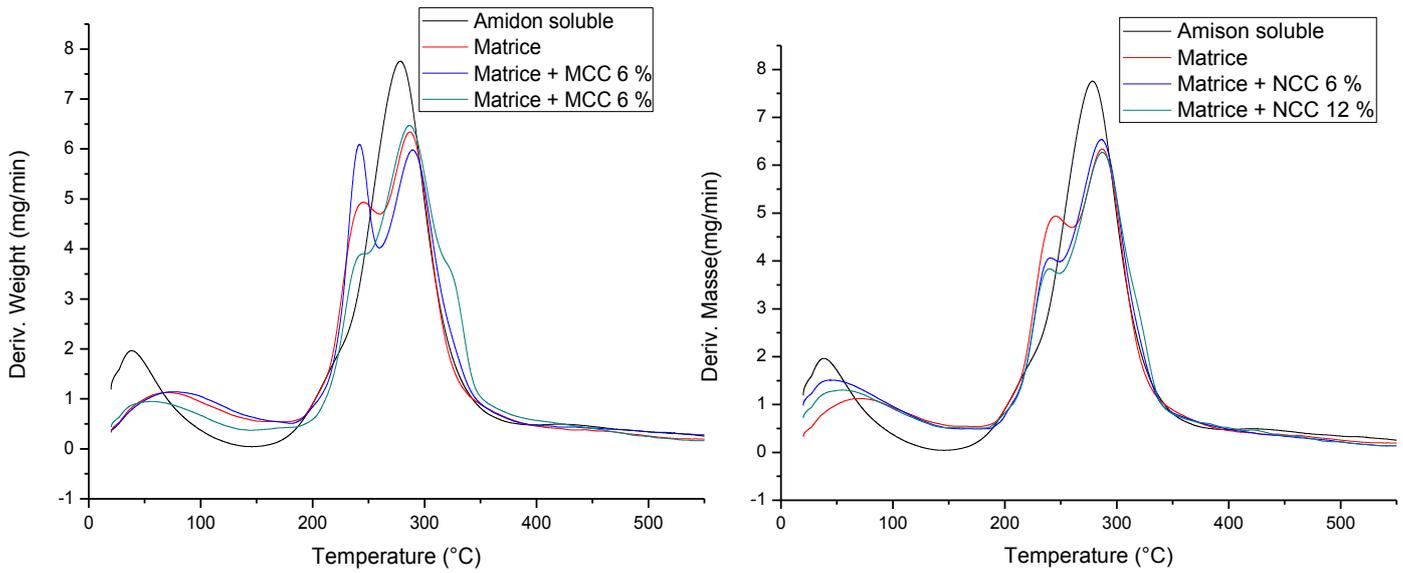


Figure III.4 : Thermogrammes de la dérivée DTG correspondants de l'amidon, la matrice et ses différents composites.

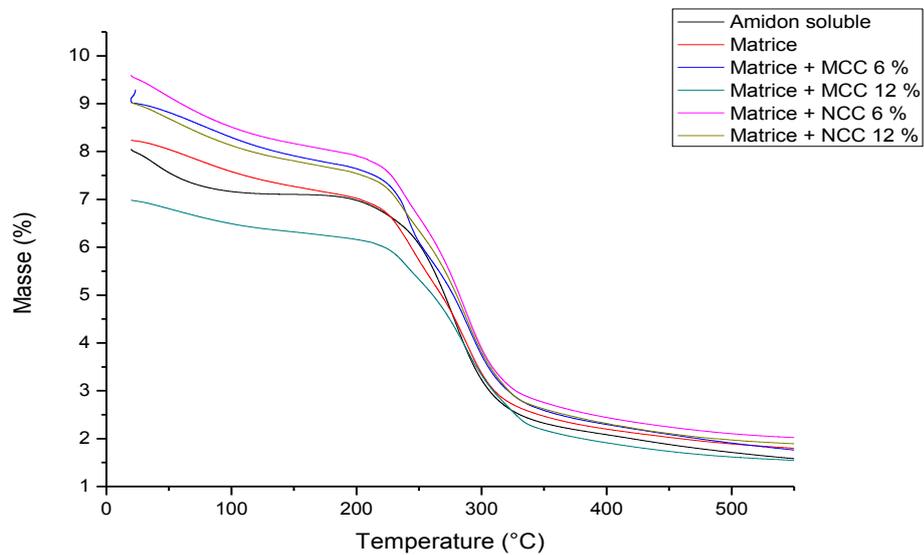


Figure III.5 : Thermogrammes TGA de l'amidon, la matrice et ses différents composites et nanocomposites.

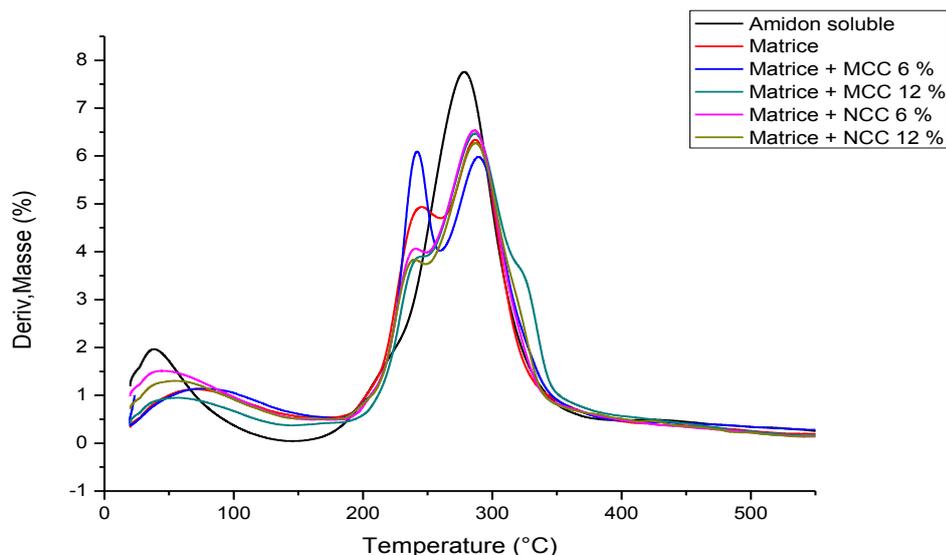


Figure III.6 : Thermogrammes de la dérivée DTG correspondants de l'amidon, la matrice et ses différents composites et nanocomposites.

Échantillons	Td(1) °C	Perte de masse(%)	Td(2) °C	Perte de masse (%)	Td(3) °C	Perte de masse(%)
Amidon soluble	40.13	11.15			278.31	63.52
Matrice	67.17	11.31	244.12	22.29	284.85	35.97
Matrice + MCC 6 %	74.28	13.29	242.41	18.30	290.56	43.14
Matrice + MCC 12 %	56.69	8.585	243.43	12.19	286.43	34.36
Matrice + NCC 6 %	49.99	14.02	240.10	15.06	287.65	44.95
Matrice + NCC 12 %	57.08	12.60	238.95	16.84	288.32	44.04

Tableau III.1 : Les valeurs des températures de décompositions Td et de la perte de masse correspondant des différents échantillons.

Des résultats illustrés sur les figures et le tableau, on remarque généralement, la présence de trois pyrolyses. En effet, la décomposition thermique des films s'est produite en trois étapes. Ce résultat est généralement conforme au processus décomposition thermique de la plupart des produits à base d'amidon Films rapportés dans la littérature [77, 78].

La première pyrolyse, aux environ de la température de 40°C et qui se termine avant 100°C, peut être attribuée à la perte des molécules d'eau présents dans les films par

évaporation, dû au caractère hydrophile de l'amidon par la présence des nombreux groupements hydroxyle (OH) [79].

La deuxième pyrolyse, produite entre les températures 160 et 260°C peut être associée à la décomposition des molécules de glycérol comme il a été rapporté dans la littérature [80].

La troisième pyrolyse au environ de la température de 280°C, accompagnée de la perte de masse la plus importante (environ 40%), correspond à la température de dégradation du matériau et la dépolymérisation des chaînes de l'amidon [80]. En effet, il a été rapporté par Mathewet all. [79], que la perte de poids dans la seconde gamme (250-300° C) correspond à un processus complexe compris la déshydratation des bagues de saccharide Et dépolymérisation.

Des résultats obtenus (*figure III.3 et figure III.5*) on remarque que les composites et les nanocomposites ont une allure ou processus de décomposition similaire à celui de la matrice de base. Aussi, on observe une augmentation de la température de dégradation avec le renforcement de la matrice avec les MCC et les NCC par rapport à l'amidon et la matrice, conduisant ainsi à l'amélioration de la stabilité thermique. Ceci peut être expliqué par les réticulations probables entre le renfort et la matrice et les réseaux cristallins formés entre les renforts augmentant ainsi la cristallinité du matériau. Ces résultats concordent avec ceux trouvés précédemment [79].

III.2.3 Caractérisations par calorimètre à balayage différentiel (DSC)

Le comportement thermique a été d'abord étudié par la DSC pour déterminer la température de transition vitreuse de la matrice ainsi que ses différents composites (renforts MCC) et les nanocomposites (renforts NCC). Les échantillons ont été préparés comme décrit dans le chapitre II. La température de transitions vitreuse est décrite comme étant le point d'inflexion de la température spécifique de la transition vitreuse verre/caoutchouc. Elle est déterminée par l'observation d'un épaulement endothermique. Par définition, T_g est la température à laquelle les forces liant l'amylose et l'amylopectine de l'amidon sont détendues pour permettre des mouvements moléculaires à grande échelle [81].

La **figure III.7**, représentent les thermogrammes DSC de l'amidon la matrice et des composites à base de MCC et les thermogrammes de l'amidon, la matrice et les nanocomposites à base de NCC respectivement.

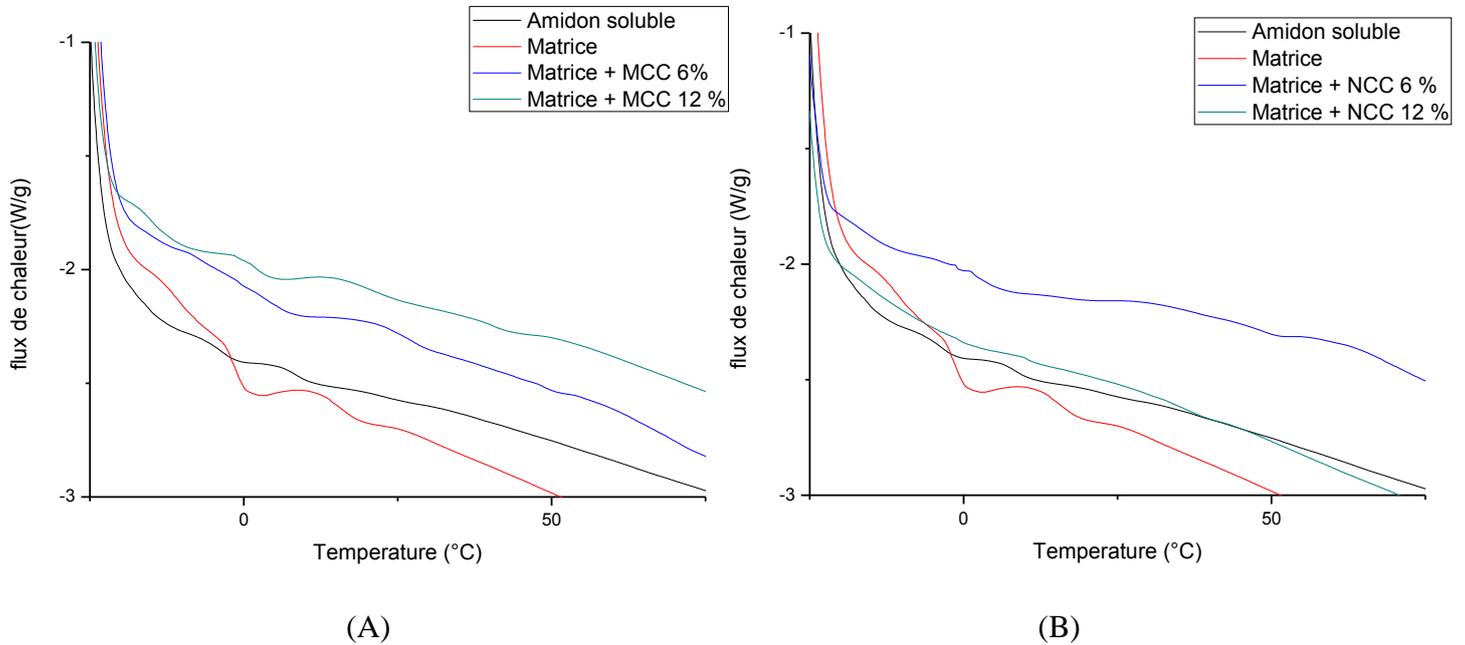


Figure III.7 : Thermogrammes DSC montrant les Tg des différentes composites renforcés par des MCC (A) et des NCC(B).

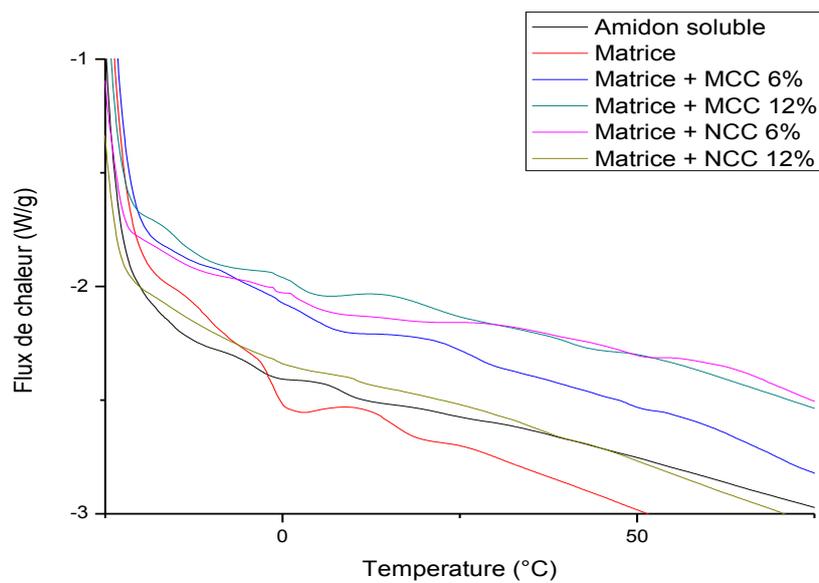


Figure III.8: Thermogramme DSC montrant les Tg de la matrice et de tous ses composites (avec les MCC) et nanocomposites (avec les NCC).

On peut tout d'abord remarquer qu'il y a observation de trois Tg apparentes pour les différents échantillons (l'amidon, la matrice, les composites et les nanocomposites), illustrés par l'observation de trois épaulements dans les thermogrammes. Les valeurs des Tg ont été reportées sur le **tableau III.2** :

Echantillons	Tg (1)°C	Tg (2)°C	Tg (3)°C
Amidon soluble	-3.78	8,22	21.44
La matrice	-2.21	14.13	30.94
Matrice + MCC 6 %	-0.66	27.59	48.70
Matrice + MCC 12 %	1.69	20.95	40.42
Matrice + NCC 6 %	-0.84	16.91	41.01
Matrice + NCC 12 %	-1.11	10.22	33.94

Tableau III.2 : Les valeurs des Tg de l'amidon, la matrice et des différents composites et nanocomposites.

Selon la littérature les Tg à basse température peuvent être attribuées à la phase pauvre de l'amidon et les Tg à températures élevées peuvent être attribuées à la phase riche de l'amidon, constituée majoritairement de l'amylopectine comme il a été rapporté dans la littérature [82]. Cette dernière Tg, c'est la Tg représentative du matériau. La troisième température entre les deux n'a pas été discutée auparavant y compris pour l'amidon. Des résultats trouvés illustrés sur la figure et le tableau, on peut observer une nette augmentation des Tg des différents composites et nanocomposites par rapport à la matrice ce qui prouve l'amélioration de la stabilité thermique avec le renforcement de la matrice par les MCC et les NCC. Cette amélioration peut être due à la réticulation entre les molécules des renforts et la matrice, des liaisons hydrogène ou des liaisons d'ester, résultat du traitement de la matrice par l'acide citrique. Ceci induit une diminution de la mobilité des chaînes conduisant ainsi à l'augmentation de la Tg. Ce résultat concorde avec des travaux précédents similaires [83].

Cependant, on remarque qu'avec l'augmentation du taux de renfort (MCC et NCC) de 6% en poids à 12% en poids, les Tg ont légèrement diminué mais qui restent nettement plus élevées que celles observées pour la matrice non renforcée. Ce résultat, peut être expliqué par une possible agrégation avec les taux de renforts élevés, dérangeant ou empêchant ainsi la bonne réticulation entre les chaînes.

Aussi, les valeurs de la Tg, en général, dépendent de certains paramètres de la constitution du film. En effet, Chung et al. [84], qui ont étudié l'effet de l'eau et du glycérol

sur la T_g des films d'amidon, ont rapporté que plus la teneur en humidité et la concentration en plastifiant d'un film sont élevées, plus sa T_g est faible.

III.2.4 Caractérisation par l'essai de traction

Les propriétés mécaniques ont été étudiées par les tests de traction. Les essais mécaniques de traction des films sont réalisés sur les différents échantillons la matrice et ses composites renforcés avec différents taux de MCC (3%, 6%, 10 % et 12% en poids) et ses nanocomposites renforcés avec différents taux de NCC (3%, 6%, 10% et 12% en poids). Les essais ont été effectués en déplacement contrôlé avec une vitesse de 5 mm/min à température ambiante.

Les courbes contraintes/déformation obtenues, illustrées sur les *figures (III.9, III.10, III.11)*, ont presque la même évolution.

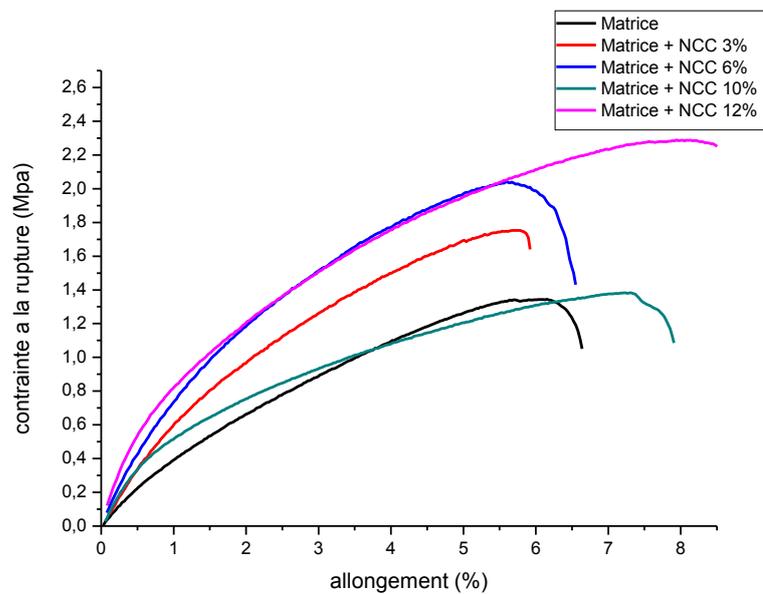


Figure III.9: Courbe contrainte-déformation de la matrice et ses différents nanocomposites renforcés avec différents taux de NCC.

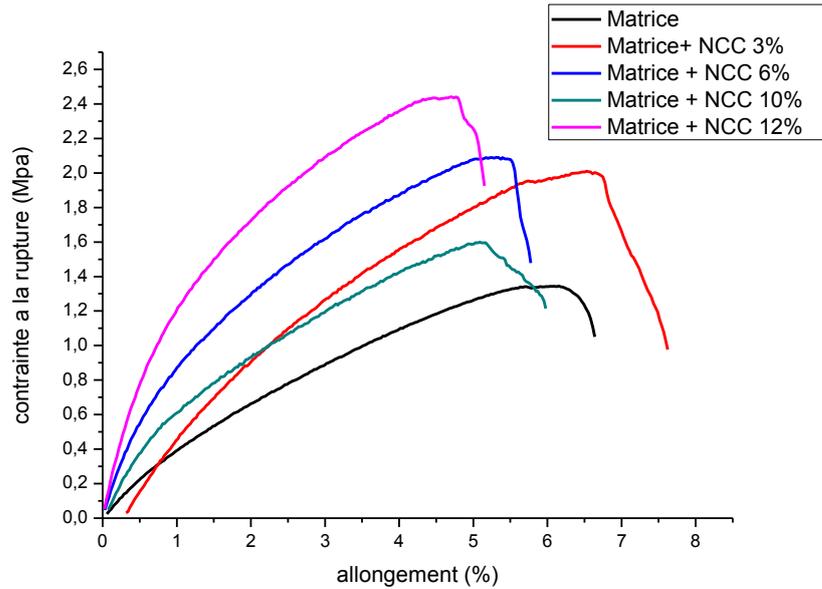


Figure III.10: Courbe contrainte-déformation de la matrice et ses différents composites renforcés avec différents taux de MCC.

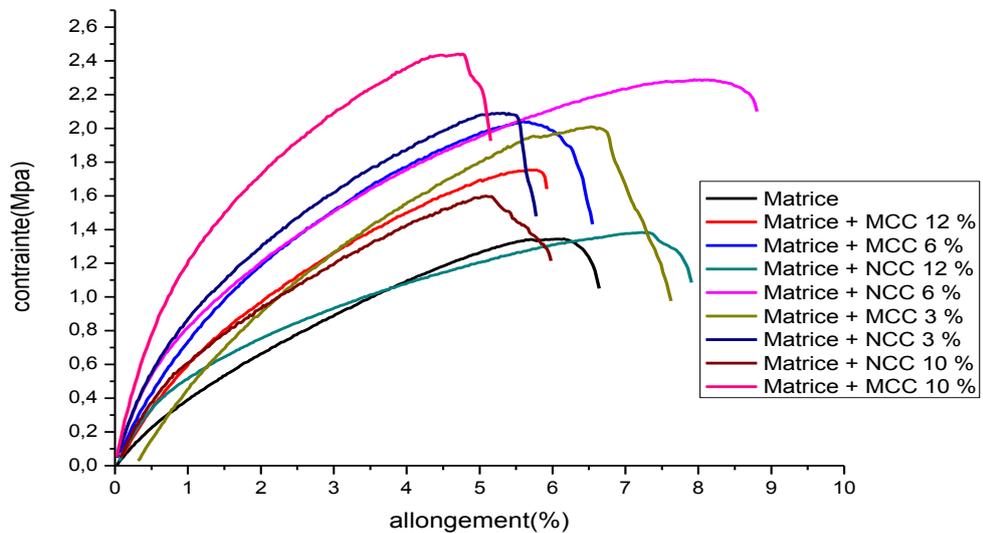


Figure III.11: Courbe contrainte-déformation de la matrice et ses différents composites et nanocomposites.

D'après l'allure des courbes obtenues on constate que :

Toutes les courbes présentent l'allure d'un matériau tenace et peu fragile traduisant ainsi le même comportement mécanique. Elles ne présentent pas un seuil d'écoulement

après le domaine élastique, le polymère se déforme plastiquement. Tous les échantillons présentent un comportement identique.

On trouve sur ces courbes les deux zones classiques d'une courbe de traction d'un thermoplastique : la zone de déformation élastique réversible, qui permet le calcul du module de Young, et la zone de déformation plastique irréversible.

Pour tous les échantillons (matrice, composites et nanocomposites), on remarque qu'il n'y pratiquement jamais de seuil d'écoulement observable. Ainsi, la contrainte augmente de façon monotone jusqu'à la rupture.

Les résultats obtenus en termes de module d'élasticité (module de Young), de contrainte à la rupture et d'allongement à la rupture des différents échantillons sont reportés sur le **tableau III.3**.

<i>films</i>	<i>composition</i>	<i>Module de young (Mpa)</i>	<i>Contrainte à la rupture (MPa)</i>	<i>Allongement à la rupture (%)</i>
F0	Matrice (amidon thermoplastique)	0,4116 ± 0,04	1.14±0.27	7.53±0.59
F1	Matrice + MCC3%	0.875±0.16	1.99±0.4	6.15±0.23
F2	Matrice + MCC 6%	0.99±0.175	2.15±0.19	5.67±0.46
F7	Matrice + MCC10%	0.99±0.065	1.79±0.25	5.75±0.26
F3	Matrice + MCC12%	1.22±0.04	2.39±0.33	6.56±0.5
F4	Matrice + NCC3 %	0.76±0.095	1.78±0.24	6.8±0.42
F5	Matrice + NCC6%	1.04±0.11	2.005±0.075	6.68±0.106
F8	Matrice + NCC 10%	1.13±0.10	1.57±0.31	7.68±0.32
F6	Matrice + NCC 12%	1.30±0.0723	2.37±0.18	8.24±0.12

Tableau III.3: Les valeurs de module de Young, de la résistance (contrainte) à la rupture et d'allongement à la rupture de la matrice et ses différents composites et nanocomposites.

La ténacité des films est due aux bonnes contraintes à la rupture moyennes enregistrées associés à des allongements à la rupture acceptables.

Des résultats obtenus, on remarque que quelles que soient la composition des renforts (MCC ou NCC) (**figure III.12**), l'évolution du module de Young est similaire. En effet, on observe une nette augmentation de ce dernier avec le taux de renfort (MCC et NCC) de 0 à 12% en poids. Ce résultat était prévisible et peut être expliqué par la grande rigidité et les propriétés mécaniques excellentes des deux types de renforts MCC et NCC. Cependant, vu

que les propriétés mécaniques des NCC sont plus élevées en plus d'une meilleure rigidité et une plus grande cristallinité, les valeurs du module d'élasticité associées aux films composites renforcés par les NCC sont généralement plus élevées.

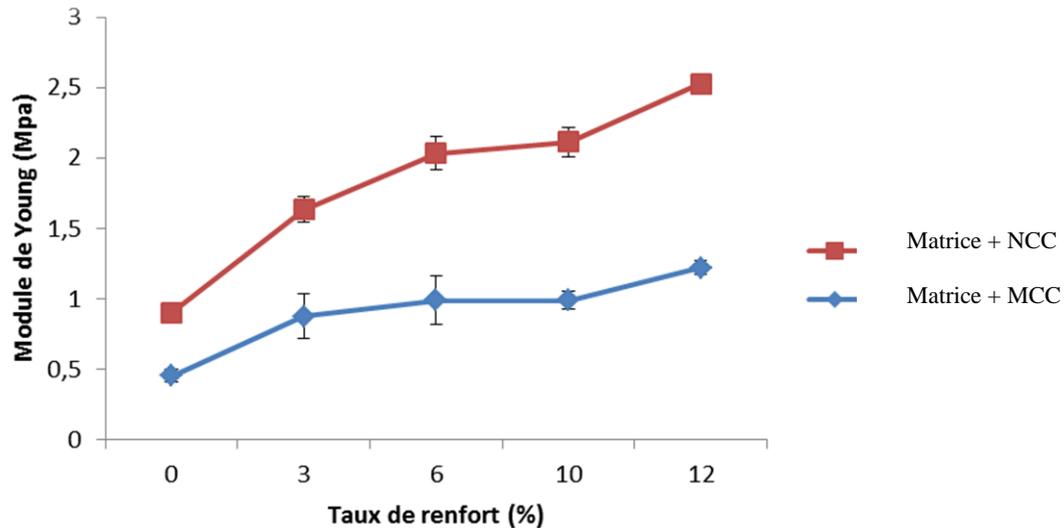


Figure III.12: Evolution de module de Young des différents des films plastiques en fonction de taux de renforts NCC et MCC.

Même évolution a été observée pour la résistance à la rupture attribuée aux bonnes propriétés et la rigidité des deux types de renforts (les MCC et les NCC). En effet, les valeurs de la résistance (ou contrainte) à la rupture de la matrice et de ses différents composites et nanocomposites, illustrées sur la *figure III.13*, présentent une augmentation de la résistance à la rupture avec le taux de renfort, en général, indiquant ainsi l'amélioration de la ductilité des films composites. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les NCC comme renfort, qui peut être attribué à la grande cohésion des NCC avec la matrice en plus d'une meilleure cristallinité.

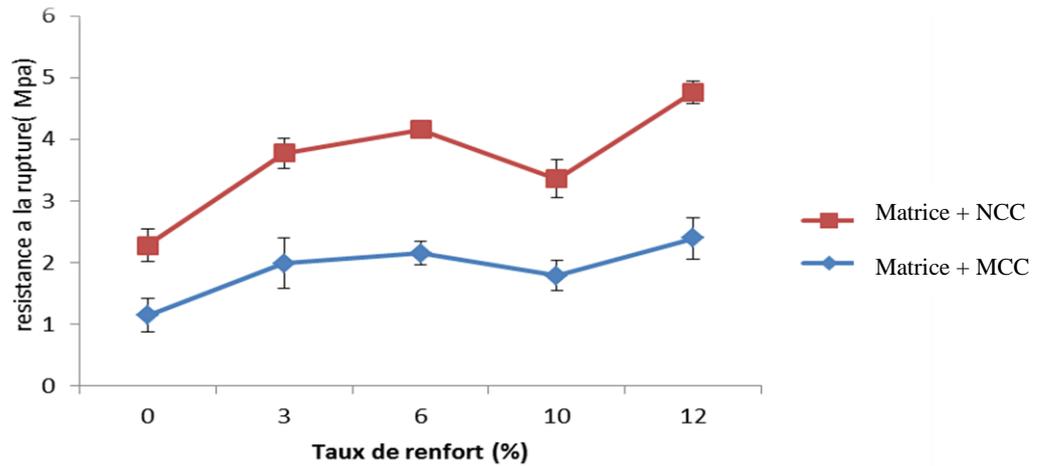


Figure III.13: Evolution de résistance à la rupture des différents des films plastiques en fonction de taux de renforts NCC et MCC.

Normalement, on s'attend à ce que l'allongement à la rupture varie en sens inverse de la rigidité et donc du module d'élasticité et de la contrainte (résistance) à la rupture. En effet, on observe une diminution de l'allongement à la rupture avec le taux de renfort (MCC et NCC) surtout pour les MCC. Les NCC, de taille nanométrique, présente une meilleure homogénéité au sein de la matrice conduisant à un allongement plus élevé. Néanmoins, cette diminution reste modeste et qui peut être attribuée à la grande cohésion rapporté par les possibles modifications chimiques de l'acide citrique avec la matrice et ou la surface des renforts pendant l'élaboration. Cependant, on observe une légère amélioration de l'allongement à la rupture avec le taux de renfort de 12% en poids (MCC et NCC) (*figure III.14 et tableau III.4*). Ce dernier résultat peut suggérer qu'il y a une certaine compatibilité entre la matrice (l'amidon thermoplastique) et les renforts (NCC et MCC). La comptabilisation provoque une augmentation de la contrainte sans toutefois altérer à l'allongement à la rupture. Cette adhésion interfaciale est rapportée par l'effet de la plastification (externe par l'ajout de 30% du glycérol et interne par l'ajout de 10% de l'acide citrique) et qui fait augmenter l'allongement à la rupture comme rapporté dans la littérature [86]. En effet, l'ajout de l'acide citrique dans la matrice peut modifier les molécules de l'amidon et probablement les surfaces des renforts par la réaction avec leurs groupements OH donnant des fonctions esters. L'augmentation de l'adhésion interfaciale permet de supporter des contraintes plus importantes et donc un allongement également plus important. Ces résultats concordent avec des résultats trouvés précédemment [85].

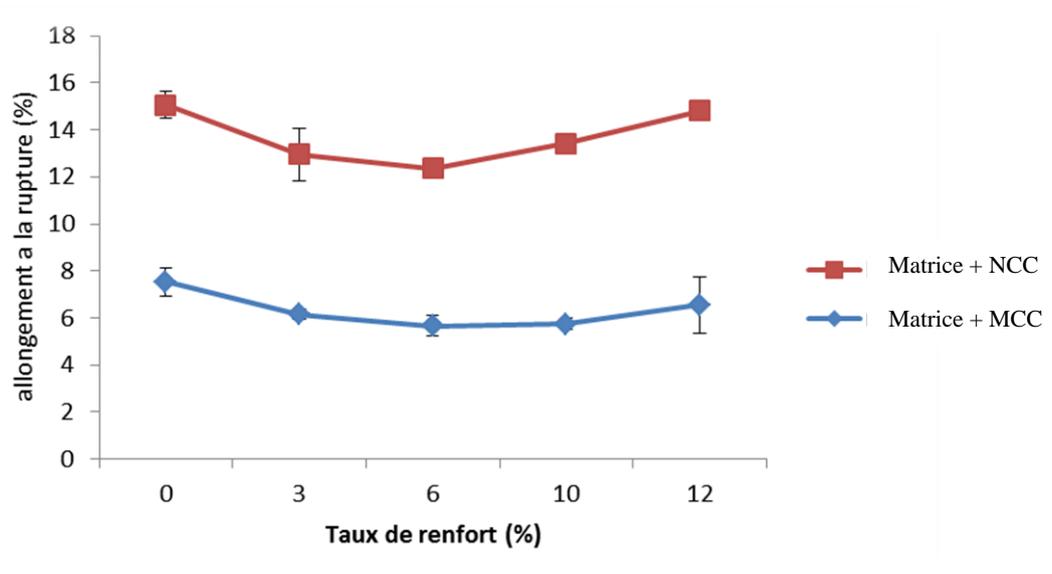


Figure III.14: Evolution d'allongement à la rupture des différents des films plastiques en fonction de taux de renforts NCC et MCC.

Ainsi on peut conclure qu'il y a une amélioration des propriétés mécaniques avec le renforcement des films d'amidon thermoplastique par des MCC et des NCC, mais aussi avec le taux de renfort (de 0 à 12% en poids). Cependant, on a observé que les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant les NCC comme renforts. Ceci peut être attribué à la bonne homogénéité obtenue avec ce type de renforts nanométriques en plus de leurs meilleures propriétés mécaniques et leur haute cristallinité par rapport aux MCC.

Aussi, il faut noter que les plastifiants (le glycérol), généralement de point d'ébullition élevé, ont tendance à disparaître du système soit par évaporation dans une atmosphère ventilé, ou par migration en contact avec d'autres matériaux hydrophiles tels que la cellulose. Dans les deux cas, la concentration de plastifiant n'est plus suffisante pour garder la Tg de la phase dispersée en dessous de la température d'utilisation et le matériau devient le plus souvent fragile après un temps de stockage, ce qui peut altérer dans certains cas les propriétés mécaniques [87,88].

III.2.5. Caractérisation par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) constitue un excellent moyen pour l'étude de la morphologie. En effet, un faisceau ayant de faibles énergies est focalisé sur la surface conductrice d'un échantillon.

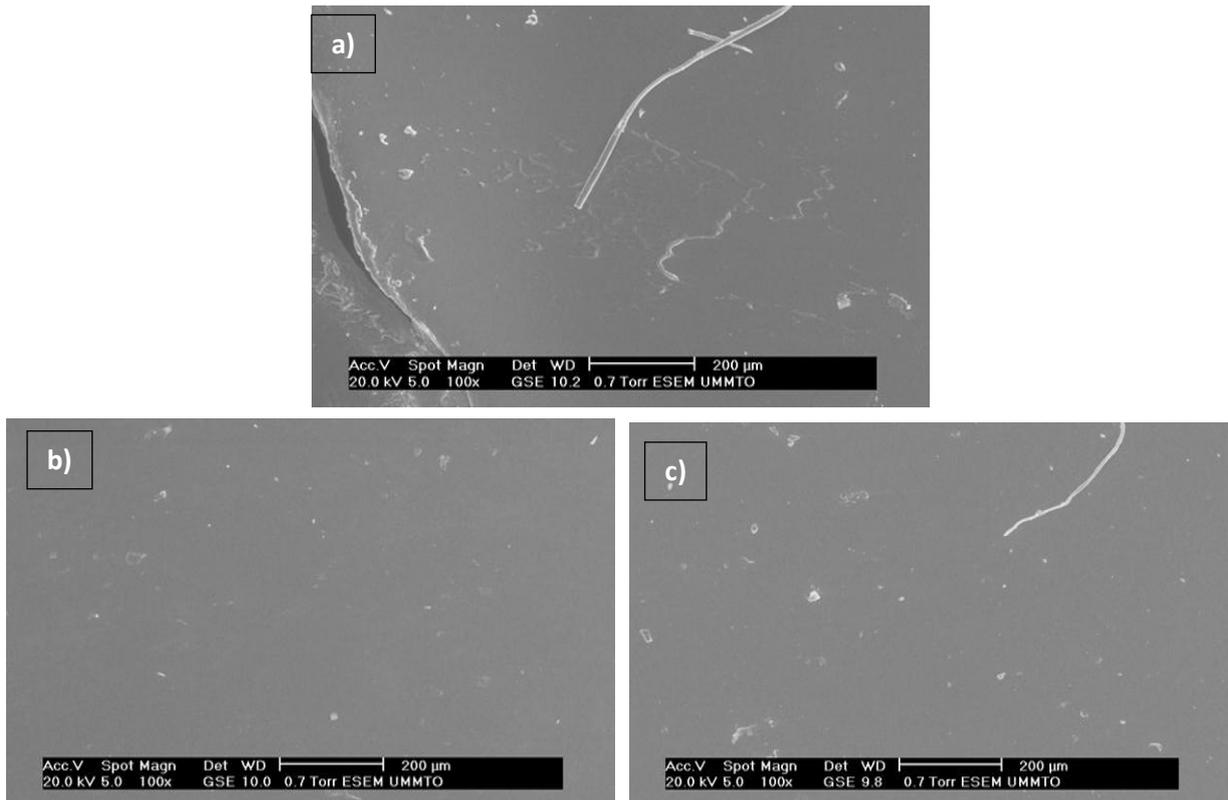


Figure III.15 : Images MEB de a) la matrice d'amidon thermoplastique vierge et renforcée par b) 3% de MCC et c) 3% de NCC.

La *figure III.15* permet de comparer les surfaces microscopiques avec un grossissement de 100 fois des films matrice + 3% NCC et matrice + 3% MCC. Toutefois, en raison de la nature biologique et non électriquement conductible de l'amidon, son observation par MEB est limitée en termes de la résolution d'image. Le MEB peut être rarement utilisé avec son potentiel maximal en raison des dommages créés sur la surface de l'amidon par les électrons [89]. Cependant, on peut observer que les trois films présentent une bonne homogénéité et une bonne adhésion. En effet, il apparaît sur ces images que les cristaux et les nanocristaux de cellulose sont dispersés uniformément dans la matrice d'amidon. Aucune fissure, ni de zones lisses (absence de particules) ou de grands agglomérats des particules n'ont été observés. De plus, ces particules de renforts (MCC, NCC) sont totalement recouvertes par la matrice d'amidon thermoplastique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif la synthèse et la caractérisation de films thermoplastique biodégradable à base d'amidon renforcée par MCC ou NCC pour l'élaboration de composites et nanocomposites respectivement. On peut conclure que le but de notre travail a été atteint et les différents films ont été réalisés.

Le procédé d'élaboration suivi ainsi que le mode opératoire sont simples et efficaces et peu coûteux. Différentes techniques d'analyse ont été utilisées pour la caractérisation des différents films :

- Des analyses de morphologie par la microscopie électronique à balayage montrent une très bonne homogénéité des films surtout les nanocomposites renforcés par les NCC.
- La caractérisation par la spectroscopie FT-IR a mis en évidence la plastification interne par la présence de l'acide citrique comme deuxième plastifiant et confirmant aussi la restriction entre les constituants de notre composites.
- La stabilité thermique des différents films plastiques a été étudiée par les deux analyses (la DSC la TGA) :
 - L'analyse de TGA a mis en évidence l'augmentation de la température de dégradation des films avec les renforts (MCC et NCC) montrant une amélioration de la stabilité thermique.
 - L'analyse de DSC a pu montrer l'augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) avec les deux types de renforts (MCC et NCC) à 6% ce qui traduit une diminution de la mobilité des chaînes et donc la plasticité du film. Ce résultat indique ainsi une amélioration de la stabilité thermique avec les renforts.
- Les propriétés mécaniques ont été étudiées à travers les essais de traction. Les résultats montrent une amélioration des propriétés mécaniques des films avec leur renforcement à travers l'augmentation du module de Young, de la résistance à la rupture sans toutefois diminuer considérablement l'allongement à la rupture.

Ainsi, on peut conclure que le renforcement du film d'amidon thermoplastique par des MCC et des NCC a conduit une amélioration notable dans ses propriétés surtout thermiques et mécaniques. Cependant on a observé des résultats meilleurs pour les NCC vu leurs propriétés mécaniques supérieures.

Ce travail pourra être complété par l'étude d'autres propriétés intéressantes telles que la perméabilité de la vapeur d'eau ainsi la biodégradabilité.

Référence bibliographique

- [1]: Yamashita R. ; Tanimura A. ; Marine Pollution Bulletin, 54, 485–488 ,2007.
- [2]: Teraoka I.; Polymer Solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [3]: Dupeux M. ; AIDE-MÉMOIRE SCIENCE DES MATÉRIAUX, livre, Paris, 2013.
- [4]: Cécile-Anne NAUDIN. , Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères, ARTICLE / RÉF : A3035 V1, 10 févr. 1995.
- [5] : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Polymère> .
- [6]: Aldabahi A. ; Chu J. ; Feng P. ; et in het Panhuis M ;Conducting composite materials from the biopolymer kappa-carrageenan and carbon nanotubes. Beilstein Journal of Nanotechnology, 3 : p. 415-427, 2012.
- [7]: Briel B. and Vilain L. ; Vers l’agriculture durable. Educagri Editions, 1999.
- [8]: “NF EN 13432 -Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation - Programme d’essai et critères d’évaluation de l’acceptation finale des emballages.” Afnor, 2000.
- [9]: Avérous L. ; Etude de systèmes polymères multiphasés: approche des relations matériaux-procédéspropriétés [Rapport] : Habilitation à diriger des recherches. - [s.l.] Université de Reims Champagne-Ardenne, 2002.
- [10]: JARROUXN. ; Les Biopolymeresdifferentes familles, proprietes et applications. Article / Réf : Am3580 V1, 10 oct. 2008.
- [11]: Hongpattarakere T. ;Cherntong, N. ;Wichienchot, S. etKolida, S, In vitro prebiotic evaluation of exo polysaccharides produced by marine isolated lactic acid bacteria. Carbohydrate Polymers, 87: p. 846-852, 2012.
- [12]: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Cellulose>
- [13]: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/cellulose.html>
- [14]: Belgacem M.N. ; et Gandini A. ; Production, Chemistry and Properties of Cellulose-Based Materials. In Plackett, D, Chichester, John Wiley & Sons.. Biopolymers (chap. 8, p. 151-179). (2011).
- [15]: Mishra, A.K. ; et Mishra S.B. ; Cellulose Based Green Bioplastics for Biomedical Engineering. In Pilla. S; Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications (chap. 12, p. 347-356). 2011.

- [16]: Liu L.; Bioplastics in Food Packaging: Innovative Technologies for Biodegradable Packaging. In Institute of Packaging Professionals. Publications. 2006.
- [17]: Babacar E.H. ; Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose. Thèse de doctorat, INP Grenoble, Grenoble, 218 p. 2008.
- [18]: Weber, C. J. ; Biobased Packaging Materials for the Food Industry - Status and Perspectives. In Avérous, L. Fichiers. 2000.
- [19]: Kalia S.; Kaith B.S.; et Vashistha S; Cellulose Nanofibers Reinforced Bioplastics and Their Applications. In Pilla S; Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications. Salem, Scrivener Publishing. (chap. 16, p. 453-470). 2011.
- [20]: Dufresne, A. ; Cellulose-Based Composites and Nanocomposites. In Belgacem, M. N. et Gandini, A; Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Oxford, Elsevier (chap. 19, p. 385-400), 2008.
- [21]: Planchot V. ; De nouveaux amidons à l'horizon [Revue] // biofutur. - Vol.192-1999.
- [22]: Linden G.D. ; Lorient-Biochimie agro-industrielle: Valorisation alimentaire de la production agricole, MASSON Paris Milan Barcelone 1994
- [23]: Tester R. ; F J.; Karklas X. Qi-Starch—composition, fine structure and architecture, Journal of Cereal Science 39, 151-165, 2004.
- [24]: Turenc O. , Biopolymers. In Dunford, N. T; Food and Industrial Bioproducts and Bioprocessing, Stillwater, John Wiley & Sons. (chap. 11, p. 267-293). 2012.
- [25]: Avérous L. ; Starch-Based Sustainable Materials. In Habibi, Y. et Lucia. L. A; Polysaccharide Building Blocks – A Sustainable Approach to the Development of Renewable Biomaterials. Hoboken, John Wiley & Sons, (chap. 12, p. 307-330), 2012.
- [26]: Vazquez A. ; Foresti M.L; et Cyras V; Production, Chemistry and Degradation of Starch Based Polymers. In Plackett, D; Biopolymers, Chichester, John Wiley & Sons. (chap. 2, p. 15-42). 2011.
- [27]: Carvalho A. ; J F; Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials. In Belgacem, M. N. et Gandini, A; Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Oxford, Elsevier. (chap. 15, p. 321-343). 2008.
- [28]: Lapointe R. ; Bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais significatives. Essai de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, (p :89). 2012.

- [29]: Gupta K. ; M. Starch Based Composites for Packaging Applications. In Pilla, S; Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications, Salem, Scrivener Publishing, (chap. 8, p. 189-265).2011.
- [30]: Rudnik E. ;Compostable Polymer Materials. Oxford, Elsevier. 2010.
- [31]: JACQUINET P. ;Utilisation des matériaux composites. pagination multiple. Paris : Hermès, 1991.
- [32]: RINGUETT B. ;Matériaux composites à base de fibres de chanvre. Mémoire de maîtresses sciences. Québec : Université de Laval, (p : 126), 2011.
- [33]: AMBIDM. ;"Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique : Etude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques". Thèse de doctorat. Toulouse: Université de Toulouse III, (p :178). 2007.
- [34]: SEYNI A. ; Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage. Thèse de doctorat. Université De Toulouse. Le 11 décembre 2008.
- [35]: Martin O., Averous L, Della G ;Valle-In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behaviour: impact of processing, Carbohydrate Polymers 53, 169-182, 2003.
- [36]: V ; Randrembason-Biocompositesamidon-cellulose: Elaboration, Caractérisation et Modélisation du Comportement Viscoélastique, Thèse, Université de Montpellier II, 2005
- [37]: J. J. G. van Soest K. ;Benes D. ; de Wit-The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch, Polymer 37,3543-3552,1996.
- [38]: Averous L. ;Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch, Journal of macromolecular science, Vol. C44, No. 3, 231-274, 2004.
- [39]: Taylor G. ; The formation of emulsions in definable fields of flow. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1934.
- [40]: Chandra R. ;and Rustgi R. ; Biodegradable polymers, Progress in Polymer Science 23, 1273-1335.1998.
- [41]: Rhim J-W. ;and NG P.K.W. ; Natural biopolymer-based Nanocomposite films for packaging application. Critical reviews in food science and nutrition. 2007.
- [42]: Sorrentino A. ;Gorrasi G. and Vittoria V. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications, Trends in Food Science and Technology,2007.

- [43]: Myllarinen P. ;Partanen R. ;Seppala J. and Forssell P. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films, *Carbohydrate Polymers*, 2002.
- [44]: Lourdin D. Della Valle G. and Colonna P. Influence of amylose content on starch film and foam, *Carbohydrate Polymers*, 27(4), 261-270, 19953.
- [45]: Lourdin D. Della Valle G. and Colonna P. Influence of amylose content on starch film and foam, *Carbohydrate Polymers*, 1995.
- [46]: Laka M. Chernyavskaya S. Maskavs M. Cellulose-containing fillers for polymer composites, *Mechanics of Composite Materials*, 2003.
- [47]: Trommsdorff U. and Tomka I. Structure of amorphous starch2. Molecular interaction with water, *Macromolecules*,1995.
- [48]: Gordon J.M. ; Rouse G.B. ; Gibbs J. H. and Risen W.M. The composition dependence of glass transition properties. *The journal of chemical physics*, 1977.
- [49]: Jouppila K. and Roos Y. H. The physical state of amorphous corn starch and its impact on crystallization, *Carbohydrate Polymers*, 1997.
- [50]: Hua H. ; Onyebueke L. ;Abatan A. ;"Characterizing and modeling mechanical properties of nanocomposites-review and evaluation". *J. Miner, Mater, Charac. Engi*, Vol. 9, n°4, p : 275-319, 2010.
- [51]: Domingues R.M. ; Gomes M.E. ; Reis R.L. ; Le potentiel des nanocristaux de cellulose dans les stratégies d'ingénierie tissulaire. *Biomacromolécules*; 15 : 2327-2346, 2014.
- [52]: Dufresne A. ; *Canadian Journal of Chemistry* 86, p:484, 2008.
- [53]: Onsager L. ; *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51, p:627,1949.
- [54]: Azizi Samir M.A.S. ;Alloin F. ; Sanchez J.Y. ; El Kissi N. ; Dufresne A ; Préparation de bigodes de cellulose nanocomposites renforcées à partir d'une suspension organique moyenne. *Macromol*; 37: p:1386-1393, 2004.
- [55]: Sakurada I; N.Y. ; Ito T ;"Experimental determination of the elastic modulus of cristallinergions in oriented polymers." *Journal of Polymer Science* 57: 651-660, 1962.
- [56]: Sturcova A.D. ;Eichhorn S.J. ; "Elastic Modulus and Stress-Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers."*Biomacromolecules* 6: 1055-1061, 2005.
- [57]: Kroschwitz, J.I.; *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. 5th ed. Hoboken, N.J: John Wiley & Sons, [RT-423004],2004.
- [58]: Bohnet M. ; et al;*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th. Wiley Inter Science (John Wiley & Sons). 2003.

- [59]: https://en.wikipedia.org/wiki/Microcrystalline_cellulose
- [60]: PROMBUTP. ;Caractérisation de la propagation de délaminage des stratifiés composites multidirectionnels. Thèse Doctorat. Toulouse : Université Toulouse III Paul Sabatier, p:318 , 2007.
- [61]: [http://www.pluscomposites.eu/Les composites: des matériaux d'avenir Partie 8: Les composites biosourcés.](http://www.pluscomposites.eu/Les_composites:_des_matériaux_d'avenir_Partie_8:_Les_composites_biosourcés.)
- [62]: [http://www.pluscomposites.eu/Les composites: des matériaux d'avenir Partie 8: Les composites biosourcés.](http://www.pluscomposites.eu/Les_composites:_des_matériaux_d'avenir_Partie_8:_Les_composites_biosourcés.)
- [63]: MORTON D.H. ; Chapman & Hall: Polymer processing; 1989.
- [64]: NIELSEN L.E. ; Generalized equation for the elastic moduli of composite materials. Journal of Applied Physics, 41:4626, 1970.
- [65]: Marchand A. ; Comité International pour la Caractérisation et la Terminologie du Carbone. "Publication de 14 définitions", Carbon 24, 775-777, 1986.
- [66]: tpe_bioplastique.e-monsite.com/experiences/synthese-d-un-film-plastique-a-base-d-amidon-de-mais.
- [67]: Verhoff F.H. ; Citric acid, Miles laboratories, Elkhart, Indiana 46515, United States,1998.
- [68]: Hulleman S.H.D. ; Janssen F.H.P, et Feil H. The role of water during plasticization of native starches. Polym; 39, 2043-2048.
- [69]: FERHOUM R. ; Etude expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique, Thèse de doctorat. Université UMMTO, Tizi ouzou, 2010.
- [70]: Delgado A. H. ;Mukhopadhyaya P;Normandin N; Paroli R.M; Caractéristiques des membranes d'étanchéité et des matériaux isolants utilisés dans les toitures à faibles pentes, CNRC-NRC 48180f, septembre 2005.
- [71]: Gutierrez S. ; Introduction aux méthodes d'analyses thermiques, [http// www.imsi.usherb.ca/fr/services/ccm/LCG/pdf/analyse_thermique.pdf](http://www.imsi.usherb.ca/fr/services/ccm/LCG/pdf/analyse_thermique.pdf), 2007.
- [72]: http://www.analyses-surface.com/spip.php?page=moyens-Art&id_article=22
- [73]: Fadel A. ; « Influence des diverses modifications du Genêt d'Espagne sur les propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques de composites à matrice thermoplastique», Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, p:106, 2014.
- [74]: Bogner A. ;Jouneau P. ;Thollet G. ; Basset D. ; Gauthier C. ; A history of scanning electron microscopy developments, Micron, 38,390-401, 2007.

[75]: Martin J-L. ; George A. ; Traités des matériaux 3 ; Caractérisation expérimentale des matériaux : analyse par rayons X, électrons et neutrons. Presse polytechniques et universitaire sromandes. Lausanne;1998.

[76]: Benirez A.N. ;Monzon M.D. ; Angulo I; « treatment of banana fiber for use in the reinforcement of polymeric matrices »,Measurement,Vol.46. pp.1065 1073, 2013.

[77]: Wang J. ;Jiang N. ; and Jiang H. ; “The high temperatures bonding of graphite/ceramics by organ resin matrix adhesive,” Int. J. Adhes. Adhes; vol. 26, no. 7, pp. 532–536, Oct. 2006.

[78]: García N.L. ;Famá L. ;Dufresne A; Aranguren M; and Goyanes S; “A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches,” Food Res. Int; vol. 42, no. 8, pp. 976–982, Oct. 2009.

[79]: Mathew A.P. ; and Dufresne A; Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. Biomacromolecule 3: 609–617, 2002.

[80]: Nascimento T.a. ;Calado V; and Carvalho C.W.P; “Development and characterization of flexible film based on starch and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles,” Food Res. Int; vol. 49, no. 1,pp. 588–595, Nov. 2012.

[81]: Zhang Y. ; Rempel C. ; Liu Q. ; Thermoplastic starch processing and characteristics A review. Crit. Rev. Food Sci. Nutr, 54, 1353–1370 ; 2014.

[82]: Wattanakornsir A. ; Songklanakarin J. ; Sci. Technol33 (4), 461-467, 2011.

[83]: Ackar, D. ;Babic, L. ;Subaric, D. ;Kopjar, M. and Milicevic, B. Isolation of starch from two wheat varieties and their modification with epichlohydrin. Journal of Carbohydrate Polymer 81: 76-82, 2010.

[84]: Chung H.J. ; Woo K.S. ; and Lim S.T. ; Glass transition and enthalpy relaxation of cross-linked corn starches. Carbohydrate Polymers 55: 9–15, 2004.

[85]: Landreau E.; matériaux issus de ressources renouvelables mélanges amidon plastifié/PA11 compatibilités, thèse de doctorat, université de Reims Champagne Ardenn, juillet 2008.

[86]: Hye-Ryoung Park ; Sung-Hyu Chough ; Yeon-Hum Yun ; and Soon-Do Yoon ; proprieties of starch/PVA Blend Films Containing Citric Acid as Additive, Journal ogf Polymers and the Environnement, Vol. 13,N°4,p: 375-382,October 2005.

[87]: Mao L. ;Imam S. ;Gorden S. ;Cinelli P.; and hiellini E.C. ; Extruded Cornstarch-Glycerol-Polyvinyl Alcohol Blends :Mechanical Proprieties, Morphology, and Bidegradability, Journal of Polymers and the Envirennement, Vol 8,N°4,p205-211.

[88]: Vosswinkel P.; compositions polymères biodégradables contenant de l'amidon et un polymère thermoplastique, brevet européen, NOVAMONT S.P.A, patent, P 1-34, 2004.

[89]: Wang C.X. ,Qiu P. ; Two sided modification of wool fabrics by atmospheric pressure plasma jet: Influence of processing parameters on plasma penetration. Surface and Coatings Technology, p 201.6273-6277, 2007.