

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

En Génie Des Procédés

Option :

Génie des polymères

Thème

**Biocomposites Amidon-Greffé-Polyéthylène Renforcés de Cellulose
Microcristalline : Etude Bibliographique**

Soutenu le 30 septembre 2020

Présenté par :

FARES Sofia

FERDJALLAH Lydia

Membres du jury :

Dr. ZEMBOUAI Idris

Pr. KACI Mustapha

Dr. DEHOUCHE Nadjet

Dr. ZAIDI Lynda

Président

Promoteur

Co-Promotrice

Examinatrice

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

Louange à dieu le tout puissant, le miséricordieux, qui nous a donné le courage, la Santé et la patience pour réaliser ce travail.

Nous tenons à faire part de nos sincères remerciements au directeur du Laboratoire Matériaux polymères Avancés (LMPA) Pr KACI Mustapha et Mme DEHOUCHE Nadjet qui ont encadré et suivi notre travail et Leurs précieux conseils et leurs disponibilités nous ont été d'une grande utilité.

Nos sincères remerciements au président et aux membres du jury pour avoir accepté de corriger et juger notre travail.

Nos remerciements les plus distingués vont à l'égard de tous nos enseignants ainsi qu'à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à : Mes chers parents pour tous les sacrifices consentis, ainsi que pour leur soutien durant toutes mes années d'études,

*Toute ma famille, en particulier mes frères
Abdelmalek, Yanis.*

A ma chère binôme Lydia.

Ma reconnaissance est également formulée envers tous mes enseignants et tout le personnel du département de Génie des Procédés.

Sofia

Dédicace

Je dédie ce mémoire à : Mes chers parents pour tous les sacrifices consentis, ainsi que pour leur soutien durant toutes mes années d'études,

Toute ma famille, en particulier mes chères sœurs Sara, Laetitia et mon frère Abderrahmane.

A ma chère binôme Sofia.

Ma reconnaissance est également formulée envers tous mes enseignants et tout le personnel du département de Génie des Procédés.

Lydia

Liste des figures

Figure I.1. Structure chimique du polyéthylène(PE).

Figure I.2. Polymérisation radicalaire du polyéthylène.

Figure I.3. Structure chimique de l'amylose.

Figure I.4. Structure chimique de l'amylopectine.

Figure I.5. Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

Figure I.6. Principe du greffage « Grafting to ».

Figure I.7. Principe du greffage « Graftingfrom ».

Figure I.8. Structure de la cellobiose.

Figure I.9. Structure chimique de la cellulose microcristalline.

Figure II.1. Schéma représentatif d'un matériau composite.

Figure II.2. Les différentes familles de matrices.

Figure II.3. Les types de renforts.

Figure II.4. Facies de rupture des composites 20% fibre non traitées/Polypropylène.

Figure II.5. Schéma de principe du procédé d'extrusion (a) et du procédé d'injection (b).

Figure II.6. Spectromètre de modèle SHAMADZU FTIR-8400S.

Figure II.7. Représentation schématique des interactions faisceau-surface d'échantillon.

Figure III.1. Spectres FT-IR des films C (Amidon/PBAT sans MCC) et MCC3 (3g de MCC dans 100g d'Amidon/PBAT).

Figure III.2. Thermo-grammes ATG et DTG de matrice et les fibres de kenaf.

Figure III.3. Thermo-grammes ATG et DTG de la matrice et des composites.

Figure III.4. Micrographies MEB de la surface de fracture de l'échantillon IZOD entaillé : (a) Le composite sans BF, (b) Le composite avec 23.1% en poids de BF.

Figure III.5. Photographie MEB de (a) PF (b) MCC (c) films d'amidon (d) amidon/0.5% en poids de films PF (e) Amidon/2% en poids de films PF (f) Amidon/0.5% en poids de MCC (g) Amidon/2% en poids de MCC, et (h) Amidon/4% en poids de MCC.

Figure III.6. Courbes DSC d'Amidon, d'Amidon avec 0.5% en poids de PF et d'Amidon avec 2% en poids de films MCC.

Figure III.7. Propriétés mécaniques des composites BF/Amidon/PP avec différentes teneurs en BF.

Figure III.8. Effet de la teneur en charge sur les propriétés mécaniques de l'Amidon/PF et des films d'Amidon/MCC à 68% HR, (a) résistance à la traction, (b) Allongement à la rupture.

Liste des abréviations

PLA : Polyacide lactique.

PHA : Polyhydroxyalcanoate.

PE : Polyéthylène.

O₂ : Oxygène.

MCC : Cellulose microcristalline.

PEBD : Polyéthylène basse densité.

PP : Polypropylène.

UHMWPE : Polyéthylène très haut poids moléculaire.

PEHD : Polyéthylène haute densité.

PEMD : Polyéthylène moyenne densité.

LLDPE : Polyéthylène basse densité linéaire.

VLDPE : Polyéthylène à très faible densité.

XPE : Polyéthylène réticulé.

ATM : Atmosphère.

IF : indice de fluidité à chaud.

Tg : Température de transition vitreuse.

UV : Ultra-violet.

DP : Degré de polymérisation.

Tf : Température de fusion.

IR : Infra-rouge.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

DTG : Dérivé de l'analyse thermogravimétrique.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

DSC : Analyse calorimétrie différentielle à balayage.

PBAT : Poly(butylene adipate-co-téréphtalate).

FK : Fibres de kenaf.

FB : Fibres de bambou.

PF : Fibres de pulpe.

Xc : Indice de cristallinité.

Tc : Température de cristallinisation.

Hc : Enthalpie de cristallinisation.

Tf : Température de fusion.

HR : humidité relative.

Table de matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre I Rappels bibliographiques sur les composites cellulosiques à base de cellulose microcristalline (MCC) et de thermoplastique Amidon-greffé-Polyéthylène.....	3
I.1. Amidon greffé polyéthylène (Amidon-g-PE).....	3
I.1.1. Généralités.....	3
I.1.2. Avantages et inconvénients.....	3
I.1.3. Domaines d'applications de l'amidon-greffé-PE.....	4
I.2. Polyéthylène.....	5
I.2.1. Généralités.....	5
I.2.2. Voies de synthèse du PE.....	6
I.2.3. Classes de PE.....	7
I.2.4. Structure du PE.....	8
I.2.5. Polyéthylène haute densité (PEHD).....	9
I.2.5.1. Présentation.....	9
I.2.5.2. Propriétés du PEHD.....	9
I.2.5.3. Avantages et inconvénients du PEHD.....	10
I.2.6. Applications du PE.....	10
I.3. Amidon.....	11
I.3.1. Amidon natif.....	11
I.3.2. Structure chimique de l'amidon.....	11
I.3.2.1. Amylose.....	12

I.3.2.2.	Amylopectine.....	12
I.3.3.	Plastification de l'amidon.....	13
I.3.4.	Applications industrielles de l'amidon.....	13
I.4.	Greffage de l'amidon sur du PE.....	14
I.4.1.	Techniques de greffage de l'amidon.....	14
I.5.	Renforts cellulosiques.....	16
I.5.1.	Cellulose.....	16
I.5.2.	Extraction de la cellulose.....	17
I.5.3.	Cellulose microcristalline (MCC).....	18
I.5.3.1.	Extraction de la MCC.....	18
I.5.3.2.	Structure et propriétés de la MCC.....	18
I.5.3.3.	Applications de la MCC.....	19
	Chapitre II Les biocomposites.....	20
II.1.	Définition d'un biocomposite.....	20
II.2.	Constituants d'un biocomposites.....	21
II.2.1.	Matrice.....	21
II.2.2.	Renfort.....	21
II.3.	Interface matrice / renfort.....	22
II.4.	Atouts des biocomposites.....	23
II.5.	Propriétés des biocomposites.....	24
II.6.	Domaines d'applications des biocomposites.....	24
II.7.	Techniques de mise en œuvre des biocomposites.....	24
II.8.	Techniques de caractérisations des biocomposites.....	25

II.8.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	25
II.8.2.	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	26
II.8.3.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	27
II.8.4.	Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	28
II.8.5.	Essai mécanique en traction.....	28
Chapitre III Discussion de quelques résultats de littérature.....		29
III.1.	Analyse de la structure chimique des biocomposites par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	29
III.2.	Analyse de la stabilité thermique des biocomposites par thermogravimétrie (ATG).....	30
III.3.	Morphologie des biocomposites par microscopie électronique à balayage (MEB).....	33
III.4.	Détermination des caractéristiques thermiques des biocomposites par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	35
III.5.	Propriétés mécaniques des biocomposites.....	37
Conclusion Générale.....		40

Références Bibliographiques

Introduction Générale

Depuis de nombreuses années, les laboratoires de recherche et les industries réalisent des travaux visant à incorporer des matériaux d'origine végétale aux plastiques issus de ressource fossile. Ces travaux répondent au souci de préserver l'environnement tout en limitant l'épuisement de matières non renouvelables. Des fibres végétales (bois, lin, chanvre, coton) incorporées dans des matériaux thermoplastiques ou thermodurcissables en remplacement des fibres de verre forment des composites déjà industrialisés et commercialisés [1]. En effet, depuis quelques années, le marché des composites ne cesse de croître et la production de biocomposites en Europe a atteint 410.000 tonnes en 2017, comparées aux 357.000 tonnes produites en 2012 [2].

L'utilisation des biopolymères qui sont issus de ressources renouvelables entre autres, le polyacide lactique (PLA), les polyhydroxyalcanoates (PHA), et l'amidon thermoplastique ont attiré l'attention sur le plan académique que sur le plan industriel, notamment comme matériaux de substitution potentiels aux polymères synthétiques dérivés du pétrole. Cependant, ils présentent quelques inconvénients comme: le prix de revient relativement élevé par rapport aux polymères conventionnels, des propriétés thermiques et mécaniques limitées qui ne leur permettent pas d'élargir leurs champs d'applications industrielles (automobile, bâtiment et constructions, etc.). Cependant, l'avènement de la nanotechnologie permet de remédier à ces lacunes par l'incorporation en petite quantité de micro et/ou nano renforts naturels (d'origine minérales, végétales...) dans la matrice polymère pour améliorer ses propriétés.

Des travaux de recherches réalisés par la firme française *Roquette* ont présenté avec succès une matrice biosourcée biphasique composée d'un polyéthylène greffé avec de l'Amidon (Amidon-g-PE). Le polyéthylène qui est de nature hydrophobe, et l'amidon qui est de nature hydrophile sont combinés via greffage dans un biopolymère unique pour associer à la fois les avantages de l'un et l'autre. Cependant, ces biomatériaux hybrides et biphasiques restent non compétitifs par rapport aux polymères conventionnels en raison des limites de leurs propriétés fonctionnelles (mécaniques, thermiques...) [3,4].

Cependant, pour atteindre le niveau de performance mécanique souhaité, il est nécessaire d'ajouter un renfort constitué de charge d'origine naturelle de type cellulosique.

Introduction générale

Dans notre travail il s'agit d'associer une matrice biphasique amidon greffé polyéthylène renforcé de cellulose microcristalline dont il est attendu logiquement de fortes interactions entre l'amidon d'une part et la MCC d'autre part. En d'autres termes le système ne nécessite pas de traitement préalable.

Ces propriétés antagonistes peuvent être une source de problèmes pour l'interface Amidon-g-PE/ MCC, ce qui peut engendrer une mauvaise dispersion de la MCC dans la matrice et par conséquent, une mauvaise adhésion. Par hypothèse, des interactions entre la phase amidon de la matrice et la charge (MCC) peuvent avoir lieu en raison de leur caractère hygroscopique.

Le manuscrit s'articule autour de trois chapitres.

Le premier chapitre dresse une synthèse bibliographique qui traite essentiellement les matériaux cellulosiques, comprenant la cellulose microcristalline (MCC) et les polymères thermoplastiques, tels que l'amidon et le polyéthylène. Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans un premier temps, L'Amidon-g-PE (*Gaïalene*) ainsi que ses constituants sont brièvement décrits. Dans la deuxième partie, quelques généralités sur les matériaux cellulosiques notamment la cellulose, et la cellulose microcristalline sont données. Dans la troisième partie, les principales techniques de greffage sont présentées.

Le deuxième chapitre s'articule autour des biocomposites. Ce chapitre est divisé en deux parties, dans la première partie les constituants, les propriétés ainsi que les domaines d'applications sont présentés. Dans la deuxième partie, les techniques de mise en œuvre ainsi que les techniques de caractérisations sont brièvement décrites.

Le troisième chapitre est basé sur l'analyse des études prises dans des revues scientifiques qui traitent sur les biocomposites à base de matrice biphasique, renforcé par des charges ou fibres végétales.

On termine par une conclusion et quelques perspectives.

I. Etude bibliographique sur les matériaux cellulosiques comprenant la cellulose microcristalline (MCC) et les polymères thermoplastiques tels que l'amidon et le polyéthylène (PE).

I.1. Amidon greffé polyéthylène

I.1.1. Généralités

Un procédé industriel relativement récent développé par la firme française "*Roquette*" spécialiste de l'amidon et de ses dérivés permet de synthétiser à l'échelle industrielle, une matrice biosourcée biphasique composée de l'Amidon greffé sur du polyéthylène haute densité (PEHD) (Amidon-g-PE) en vue de remplacer des polymères issus de ressources fossiles comme les polyoléfines, l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) ou des plastiques plus techniques.

L'amidon et ses dérivés ne sont plus utilisés comme diluants pour adapter les propriétés des polymères fossiles, mais sont plutôt utilisés comme macro-monomères synthétiques. La gamme se différencie des autres plastiques d'origine végétale en raison de ses caractéristiques très spécifiques telles que la résistance aux chocs, la douceur et la facilité de coloration et de mélange (fibres minérales, fibres végétales, etc.). Ces caractéristiques lui permettent d'élargir la gamme d'applications notamment disponibles pour les plastiques d'origine végétale tels que les emballages (pellicule, bouteilles, etc.). Elle présente également la densité la plus faible parmi les nouvelles résines végétales actuellement sur le marché. Ces résines sont basées sur une approche de développement progressif des plastiques traditionnels avec une empreinte carbone réduite d'au moins 40% par rapport aux polyoléfines. Ces résines végétales sont également recyclables en fin de vie [5].

I.1.2. Avantages et inconvénients

Ces derniers temps, les matériaux biodégradables ont gagné en importance, en particulier pour la protection de l'environnement contre les déchets plastiques qui sont de plus en plus nombreux. L'utilisation de polymères partiellement biodégradables obtenus par le mélange de polymères commerciaux biodégradables et non biodégradables, permet de réduire efficacement le volume des déchets plastiques grâce à une dégradation partielle. L'amidon améliore la biodégradabilité du polymère synthétique, principalement en raison de l'augmentation de la surface du polymère créée après la consommation de l'amidon par des micro-organismes [6].

Les polymères partiellement biodégradables sont plus utiles que ceux complètement biodégradables en raison des avantages économiques et des propriétés supérieures conférées par le polymère commercial utilisé comme composant de mélange [7].

Il est bien établi que malgré ses caractéristiques de biodégradabilité, l'amidon thermoplastique réduit généralement les propriétés mécaniques des mélanges en raison de sa forte sensibilité à l'humidité et de sa faible résistance [8].

I.1.3. Domaines d'application de l'amidon-greffé-PE (Amidon-g-PE)

Des recherches sont menées dans le monde entier pour générer des matériaux plus respectueux de l'environnement, et pour que ceux-ci deviennent une alternative pour concurrencer les plastiques conventionnels. La synthèse de copolymères de type greffé entre amidon et polymères synthétiques est une bonne alternative pour obtenir des matériaux biodégradables avec de bonnes propriétés physico-chimiques. Les applications de ces copolymères dépendent largement de la source d'amidon et du polymère synthétique [9].

L'application la plus importante des composites PE / amidon est dans l'emballage, en particulier pour l'emballage alimentaire. Cependant, une utilisation limitée dans des applications biomédicales a également été rapportée.

- **Biomédical**

Le polyéthylène est largement utilisé dans les dispositifs médicaux et la science biomédicale. De différents types de PE peuvent offrir différentes propriétés et fonctionnalités. De cette manière, une large gamme de rigidité, de résistance chimique et de propriétés de barrière, de résistance à la fissuration sous contrainte et d'excellentes propriétés d'impact peut être fournie en utilisant du PE avec un poids moléculaire différent ou en composition avec d'autres polymères naturels ou synthétiques [10].

De plus, sa capacité à être stérilisé est un aspect favorable et important. La propriété mécanique du biomatériau est aussi importante que la biocompatibilité, car une performance insuffisante ou une défaillance prématurée des implants peut causer de graves problèmes de santé aux patients. La charge dynamique sur les implants permanents affecte leur comportement mécanique (par exemple, fluage ou relaxation). Par conséquent, les implants doivent présenter des propriétés mécaniques appropriées pour maintenir leur stabilité dans le corps pendant une durée prescrite, selon les besoins [10].

Les mélanges PE / amidon présentent un comportement de dégradation de la phase amidon qui affaiblit les composites. Par conséquent, l'utilisation de ces composites dans les applications à long terme est limitée. Cependant, Hoque et al [11] ont montré que la caractéristique de dégradation du polymère PE / amidon pouvait être modulée en manipulant la teneur en amidon du polymère pour maintenir la résistance requise de l'objet polymère pendant sa durée de vie prévue pour une application particulière.

- **Emballage**

La composition du PE avec des polymères naturels ou synthétiques dégradables, tels que l'amidon, peut améliorer la dégradation des composites et introduire des applications dans le domaine de l'emballage.

Les sacs, les films de paillage, les films d'emballage, les couverts, les pots de fleurs, les boîtes, les plateaux pour produits alimentaires et non alimentaires sont quelques exemples des différents produits qui peuvent être fabriqués en PE / amidon [12].

Les films PE / amidon à taux de transmission d'eau modéré (50–100 g / m² / J) peuvent être utilisés pour le conditionnement de produits frais afin de contrôler leur évaporation d'humidité et d'améliorer leur durée de conservation [13]. Les films avec un taux de transmission d'oxygène élevé peuvent également être utilisés pour le conditionnement de fruits frais et de légumes pour contrôler leurs échanges gazeux et augmenter leur durée de conservation [13].

I.2. Polyéthylène (PE)

Les polyoléfines en particulier le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP), sont largement utilisées dans notre vie de tous les jours pour une gamme d'application extrêmement large ; en effet, ils représentent plus de 50% en poids des polymères produits [14]. Avec une quantité de plus de 178 millions de tonnes ayant été produites en 2015, les polyoléfines restent au sommet de la production mondiale de polymère [15].

I.2.1. Généralités

Le polyéthylène est un des polymères les plus simples et les moins chers et le plus consommé au monde, et a donc une place importante sur le marché. Il est obtenu par polymérisation du monomère éthylène (CH₂=CH₂). Le motif de la chaîne est représenté dans la figure suivante :

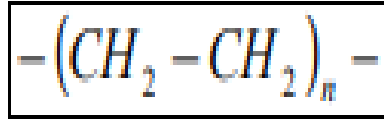


Figure I.1. Structure chimique du polyéthylène (PE) [16].

Ces composés sont malléables à chaud, ce qui facilite leur mise en forme. L'utilisation de ce polymère est largement répandue dans le monde industriel, il est disponible en grandes quantités, à bas coût et il est facile à mettre en œuvre [17].

I.2.2. Voies de synthèse du PE

Il existe plusieurs voies de synthèse du PE, on peut citer : la polymérisation radicalaire, la polymérisation du PE en utilisant un catalyseur de Ziegler-Natta... etc.

- **Polymérisation radicalaire du PE**

Le polyéthylène a d'abord été synthétisé par la méthode radicalaire en 1930. Ce procédé nécessite une température et une pression élevées. Comme le montre la figure I.2, les radicaux sont générés par la décomposition de peroxyde. Ensuite, la chaîne croissante est obtenue par réaction entre le radical et le monomère de l'éthylène. L'étape de terminaison peut se produire soit par couplage entre le radical et le monomère d'éthylène, soit par couplage entre deux radicaux [18].

Chapitre I

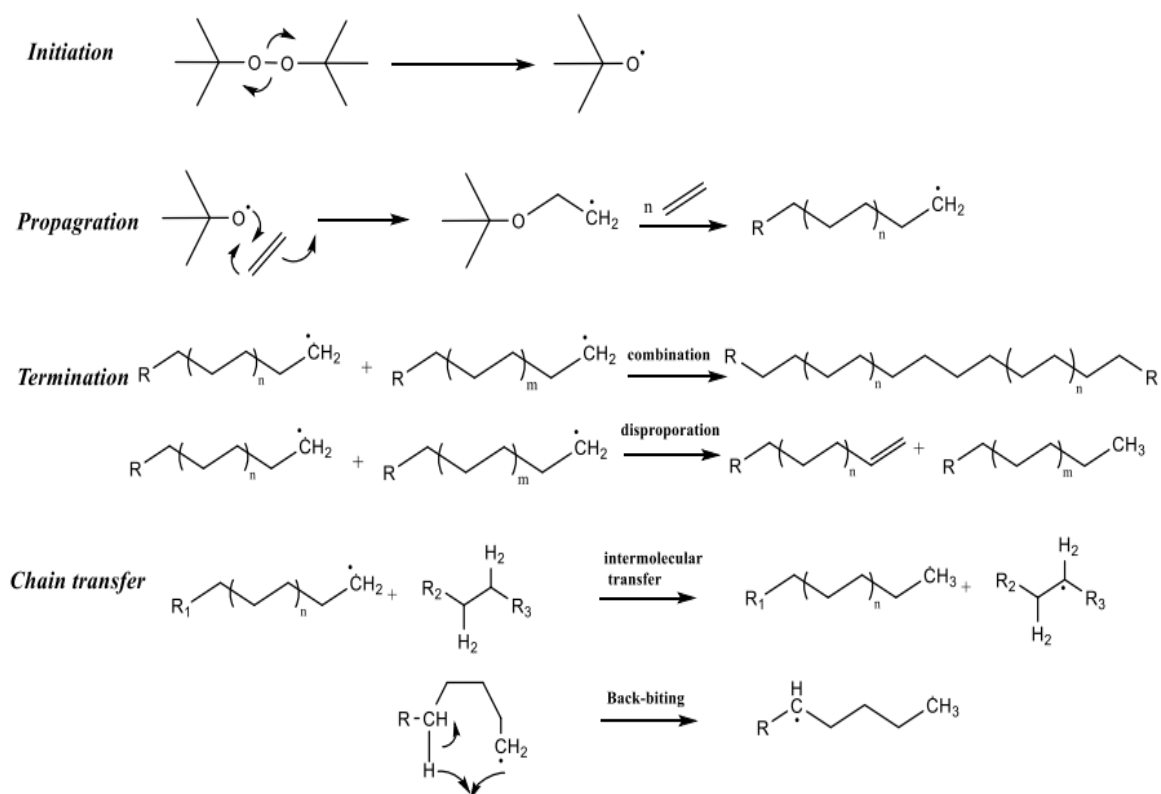


Figure I.2. Polymérisation radicalaire du polyéthylène.

I.2.3. Classes de polyéthylène

Tableau I.1. Classes de polyéthylène [5].

Type	Abréviation	Caractéristiques
Polyéthylène très haut poids moléculaire	UHMWPE ou PE-UHMW	Excellente ténacité, usure, coupure, excellente résistance chimique
Polyéthylène haute densité	HDPE ou PE-HD	Densité 0.940-0.970 g/cm ³ Faible degré de ramification
Polyéthylène moyenne densité	MDPE ou PE-MD	Densité 0.926 – 0.940 g/cm ³ Bonne résistance au choc et aux chutes
Polyéthylène basse densité	LDPE ou PE-LD	Densité 0.915-0.925 g/cm ³ Degré élevé de ramification à chaîne courte et longue
Polyéthylène basse densité	LLDPE ou PE-LLD	Densité 0.915-0.925 g/cm ³

Chapitre I

linéaire		Polymère linéaire avec beaucoup de ramifications courtes obtenues par copolymérisation d'éthène et d'alcènes à chaîne courte
Polyéthylène à très faible densité	VLDPE ou PE-VLD	Densité 0.880-0.915 g/cm ³ Polymère linéaire à branches courtes
Polyéthylène réticulé	XPE ou PE-X	MDPE ou HDPE avec une quantité importante de liaisons réticulées qui améliorent, entre autres la température et la résistance chimique

I.2.4. Structure du PE

Le polyéthylène a la structure la plus simple par rapport aux autres polymères, et il reste le matériau le plus utilisé. Le PE est synthétisé par la polymérisation de l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

Les performances du PE dépendent de sa polymérisation. La polymérisation de Ziegler-Natta a été effectuée dans des conditions catalytiques de composé organique à moyenne pression (15-30 atm) pour le polyéthylène haute densité (PEHD). Dans ces conditions, les molécules de PE polymérisées étaient linéaires et la chaîne moléculaire était très longue avec un poids moléculaire allant jusqu'à plusieurs centaines de milliers. S'il était produit sous une polymérisation radicalaire à haute pression (100-300 MPa), haute température (190-210°C) et dans des conditions catalytiques au peroxyde, le produit final serait du polyéthylène basse densité (LDPE) qui a une structure ramifiée [19].

Nous nous sommes focalisées sur le PEHD car il est l'élément fondamental de notre matrice hybride biphasique à savoir amidon-g-PEHD.

I.2.5. Polyéthylène haute densité (PEHD)

I.2.5.1. Présentation

Le polyéthylène haute densité (PEHD) a été synthétisé en 1953 par le chimiste allemand Karl Ziegler [20].

I.2.5.2. Propriétés du PEHD

➤ Propriétés rhéologiques

Le PEHD à l'état fondu présente un comportement viscoélastique non linéaire, cela signifie que sa viscosité diminue avec l'augmentation du cisaillement. Lors de l'extrusion, le polyéthylène est soumis à un gradient de vitesse de cisaillement, du cylindre de l'extrudeuse à la filière. Il est donc important de connaître la courbe de viscosité-vitesse de cisaillement sur l'étendue de la plage de cisaillement. La mesure de l'indice de fluidité à chaud (IF) permet d'estimer la viscosité à une vitesse de cisaillement donnée.

➤ Propriétés mécaniques

La rigidité et la dureté du PEHD augmentent avec la densité, et donc avec la cristallinité. La rigidité est mesurée au moyen de module d'élasticité qui varie d'environ 1600 MPa.

Le PE est un thermoplastique résistant au choc et à l'impact, même à des basses températures ($T < 0^\circ\text{C}$), due à sa faible température de transition vitreuse (T_g) jusqu'à -110°C . Cette résistance est d'autant meilleure que :

- La masse molaire est plus élevée.
- La cristallinité est plus faible.
- La distribution des masses moléculaires est plus large.

➤ Propriétés thermiques

Le point de fusion du PEHD se situe entre 120 et 136°C . La conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique linéaire sont fonction du taux de cristallinité, ils sont plus élevés pour les homopolymères que les copolymères.

➤ Propriétés chimiques

Le PEHD résiste bien aux acides forts (acides inorganiques) et les bases fortes (les solutions salines), mais il est attaqué par les acides oxydants (les acides nitriques concentrés).

Il se gonfle dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et dans leurs dérivés halogénés, dans lesquels il se dissout à température élevée, ce qui explique sa grande perméabilité aux vapeurs de ces produits. Il est également peu perméable à la vapeur d'eau, à cause de son caractère hydrophobe (l'absorption d'eau est d'environ 0.01 % et 0.5% pour le PE contenant du noir de carbone).

➤ **Propriétés électriques**

Le PE présente d'excellentes propriétés d'isolation électrique quel que soit sa masse moléculaire et sa cristallinité. Sa faible permittivité relative et son faible facteur de dissipation diélectrique font de lui un matériau de choix en isolation électrique [20].

I.2.5.3. Avantages et inconvénients du PEHD

- **Avantages**

- Mise en œuvre aisée.
- Excellentes propriétés d'isolation électrique.
- Résistance aux chocs.
- Grande inertie chimique.
- Absence du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures.

- **Inconvénients**

- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène.
- Sensibilité à la fissure sous contrainte.
- Mauvaise tenue à la chaleur.
- Collage important [21].

I.2.6. Applications du PE

- Isolation électrique en raison de sa stabilité élevée, de sa résistance à l'humidité et de ses propriétés diélectriques élevées, c'est un excellent matériau dans la fabrication de matériaux isolants en génie électrique.
- Agents anticorrosifs qui peuvent être utilisés pour les matériaux anticorrosifs tels que les tuyaux, les revêtements, etc.

- Emballages [19].

I.3. Amidon

La production annuelle européenne est de l'ordre de 6 millions de tonnes. L'amidon provient essentiellement du maïs, ensuite de la pomme de terre et du blé et enfin du riz.

Si l'amidon n'est, après la cellulose, que le second composé glucidique biosynthétisé, il est par contre la principale source d'énergie pour la vie animale et l'homme [22].

I.3.1. Amidon natif

Parmi la famille des carbohydrates, l'amidon occupe une position unique. On le trouve dans les organes de réserves de nombreuses plantes et il est considéré comme le polymère naturel le plus abondant après la cellulose. L'amidon se trouve dans les organes des plantes sous forme de granules relativement denses, insolubles dans l'eau et ayant une taille variant de 1 à 100 μm selon l'origine botanique [23].

Tableau I.2. Taille et forme des granules d'amidon selon l'origine botanique [23].

Source d'amidon	La taille des granules (μm)	Forme des granules
Céréales		
Mais	5-25	Rond, polygonal
Blé	2-38	Rond, lenticulaire
L'avoine	5-15	Rond
L'orge	2-5	Rond, lenticulaire
Riz	3-8	Polygonale
Racines et tubercules		
Pomme de terre	15-100	Volumineuse, ovale
Patate douce	2-42	Rond, ovale et polygonal
Manioc	5-35	Rond, ovale

I.3.2. Structure chimique de l'amidon

L'amidon est le principal polysaccharide de stockage des plantes et il est fractionné en deux types de polymères amylose et amylopectine. En général l'amidon contient environ 20 à 30 % d'amylose et 70 à 80 % d'amylopectine.

I.3.2.1. Amylose

L'amylose est essentiellement une macromolécule linéaire constituée de résidus α -D glucose liés entre eux par des liaisons (1-4). Le degré de polymérisation est compris entre 100 et 10000. Chaque macromolécule porte une extrémité réductrice et une extrémité non réductrice.

L'amylose de certaines sources d'amidon contient environ 2 à 8 points de ramifications par molécule. La longueur de ces chaînes ramifiées varie de 4 à 100 Dp. Chez certaines espèces végétales, l'amylose possède quelques groupes phosphates, probablement en position (C-6) des résidus glucose [24].

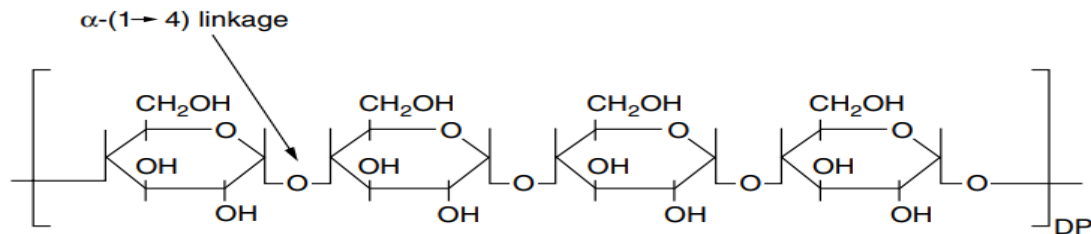


Figure I.3. Structure chimique de l'amylose [24].

I.3.2.2. Amylopectine

L'amylopectine est un polysaccharide hautement ramifié. La structure est constituée de résidus α -D glucose liés principalement par des liaisons (1-4) (comme dans l'amylose) mais avec une plus grande proportion de liaisons α -(1-6) non aléatoire, ce qui donne une structure hautement ramifiée.

L'amylopectine est l'une des plus grandes molécules biologiques et son poids moléculaire varie de 10^6 à 10^9 g/mol, selon l'origine botanique de l'amidon [24].

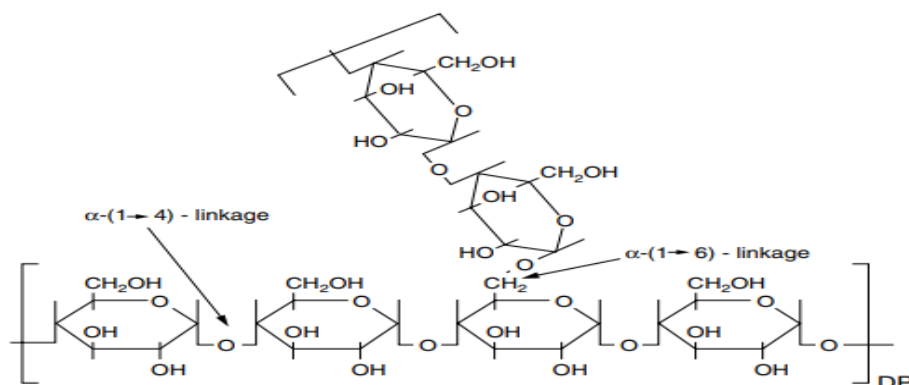


Figure I.4. Structure chimique de l'amylopectine [24].

I.3.3. Plastification de l'amidon

L'amidon sous forme de granules ne trouve que très peu d'applications dans l'industrie. A l'état natif, 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.

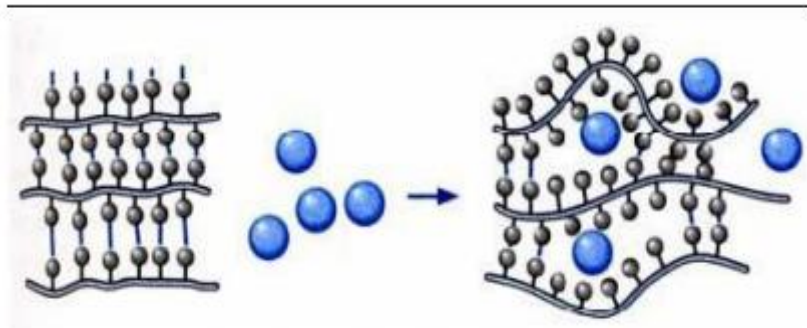


Figure I.5. Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire [23].

Comme on peut le voir sur le schéma ci-dessus, le plastifiant (molécules bleues) 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. 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, se gélit et enfin se solubilise [23].

I.3.4. Applications industrielles de l'amidon

- Alimentaire : modificateur de viscosité, films comestibles, agent de glaçage.
- Adhésifs.
- Papier et carton : encollage, revêtement.
- Textile : dimensionnement, finition et impression.
- Pharmaceutique : diluant, administration de médication (encapsulation).
- Forage pétrolier : modificateur de viscosité.

- Détergeant : tensioactifs, agent de suspension, agent de blanchiment, activateurs de blanchiment.
- Agrochimique : paillis, enrobage de graines.
- Plastiques : emballage alimentaire, charge biodégradable.
- Cosmétiques : talc en poudre.
- Purification : flocculant.
- Médical : extenseur de plasma [24].

I.4. Greffage de l'amidon sur du PE

La modification des polymères a récemment reçu beaucoup d'attention. Parmi les méthodes de modification des polymères, le greffage est l'une des méthodes les plus prometteuses.

Le greffage de l'amidon consiste à venir greffer directement des polymères ou des copolymères sur les fonctions alcool de l'amidon. Au travers de la littérature on trouve aussi bien le greffage de polymère synthétique comme le Polybutylacrylate ou le Polystyrène, mais également le greffage de polymères biosourcés tel que PLA. Le changement de structure engendré par le greffage de groupements aussi volumineux permet d'obtenir des matériaux avec des propriétés innovantes [25].

I.4.1. Techniques de greffage de l'amidon

Les polymères peuvent être greffés par différentes techniques telles que le greffage photochimique, par rayonnement plasma, enzymatique et chimique.

- **Greffage induit par rayonnement plasma**

Ces dernières années, la technique de polymérisation au plasma a reçu un intérêt croissant. Les conditions de plasma atteintes par une décharge lente offrent à peu près les mêmes possibilités qu'avec les rayonnements ionisants. Les principaux processus dans les plasmas sont l'excitation, l'ionisation et la dissociation induites par les électrons. Ainsi, les électrons accélérés du plasma ont une énergie suffisante pour induire le clivage des liaisons chimiques dans la structure polymérique, pour former des radicaux macromolécules, qui initient ensuite la copolymérisation par greffage [26]. Mais cette méthode se limite au greffage de surface.

- **Greffage enzymatique**

La méthode de greffage enzymatique est une méthode assez récente. Le principe implique l'utilisation d'une enzyme qui sert à initier la réaction de greffage.

Par exemple, la tyrosinase convertira le phénol en o-quinone réactive, qui subit une réaction consécutive avec le chitosane [27].

Des enzymes oxydantes telles que des peroxydases ont été employées dans le greffage des biopolymères. Ces enzymes génèrent des radicaux sur les squelettes des polymères, qui peuvent ensuite réagir avec les monomères pour atteindre la réaction de greffage [28].

- **Greffage photochimique**

Le greffage photochimique peut être réalisé par sensibilisateur ou en l'absence de sensibilisateur. Dans ce processus, le greffage se produit en raison de l'absorption de la lumière par le chromophore, puis il passe à l'état excité, où il se dissocie en radicaux libres réactifs. Si les radicaux libres ne sont pas formés par rupture de liaison, le processus peut être initié par l'ajout de photo-sensibilisateurs tels que l'éther éthylique de benzoïne, des colorants, etc. Ensuite, les radicaux libres réagissent avec le monomère pour former un polymère greffé [28].

- **Greffage chimique**

Le greffage de polymères par voie chimiques sur des surfaces organiques et inorganiques peut se faire selon deux méthodes : le « grafting to » et le « grafting from ».

A. Grafting to

Dans la méthode de « grafting to » l'incorporation de groupes fonctionnels est réalisée par modification chimique du squelette [29].

Le principe de la méthode « grafting to » consiste à réaliser un couplage entre des chaînes de polymères et le support à l'aide de fonctions antagonistes. Dans ce cas, le support doit porter des fonctions susceptibles de réagir avec d'autres chaînes. Cette technique est particulièrement intéressante dans le cas d'un polymère vivant doté d'un site actif anionique ou cationique à l'extrémité de sa chaîne [30].

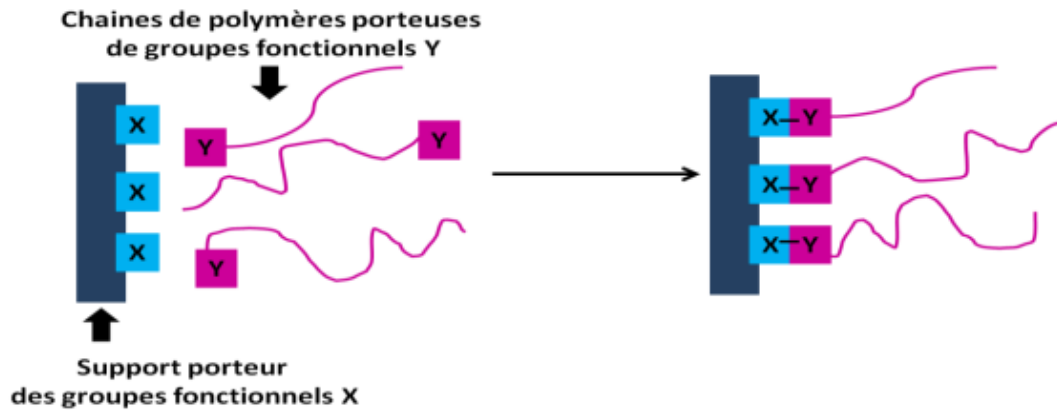


Figure I.6. Principe du greffage « grafting to »[30].

B. Grafting from

Dans le cas de la méthode « grafting from », des sites actifs ioniques et radicalaires sont tout d'abord créés à la surface du substrat polymère et utilisés pour l'amorçage de la polymérisation d'un monomère fonctionnel de nature différente. Avec cette méthode il est difficile de contrôler de façon efficace l'architecture, c'est-à-dire le nombre et la longueur des greffons formés. Si certains sites sont plus accessibles que d'autres, cela peut entraîner une distribution assez large de la taille des greffons [30].

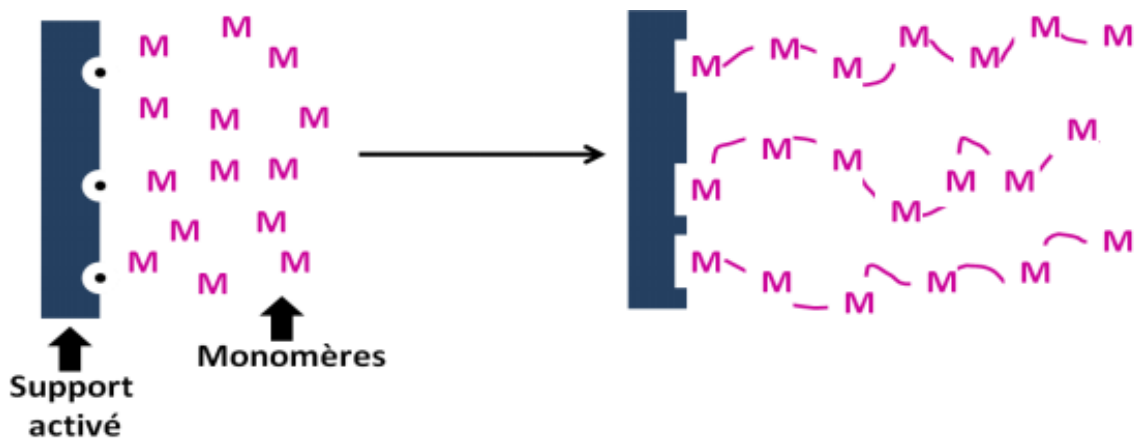


Figure I.7. Principe du greffage « grafting from » [30].

I.5. Renforts cellulosiques

I.5.1. Cellulose

La cellulose est le polymère le plus abondant sur Terre. Elle représente plus de la moitié de la biomasse. Chaque année la nature produit plus de 10^{10} tonnes de cellulose.

La cellulose est le constituant structural des plantes. Elle fournit la contribution majeure de la résistance mécanique des végétaux [31]. Sa phase amorphe possède un grand

nombre de groupements hydroxyles susceptibles de former des liaisons hydrogènes avec d'autres molécules comme l'eau [32]. Dans les régions cristallines, la formation d'un nombre important de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires confère à la cellulose une résistance aux solvants [33] et une stabilité à haute température qui empêche la fusion. Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose à l'état natif dépend de l'espèce végétale. L'unité répétitive, composée de l'association de deux monomères de glucose est appelée cellobiose.

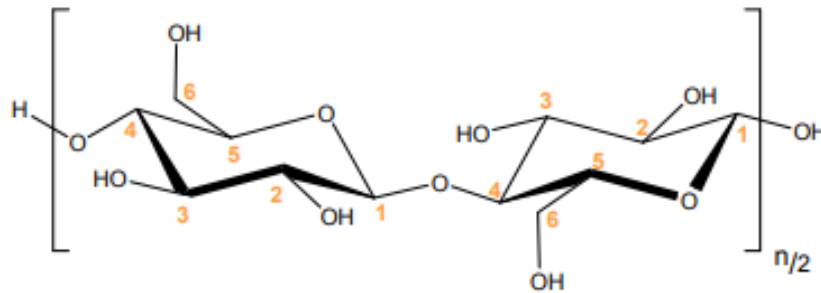


Figure I.8. Structure de la cellobiose.

Tableau I.1. Gamme de degré de polymérisation de différentes sources de cellulose [34,35].

Sources de Cellulose	Degré de polymérisation (DP)
Algue valonia	20000-26000
Coton	10000-12000
Cellulose bactérienne	2000-1200
Bois	600-1200
Cellulose régénérée	250-500
Poudre de cellulose	100-250

I.5.2. Extraction de la cellulose

La biomasse végétale est principalement constituée de lignine, de cellulose, et d'hémicellulose. L'extraction de la cellulose est une activité industrielle engagée depuis la fin du 19ème siècle avec le procédé kraft. Ce procédé a été épisodiquement amélioré mais demeure toujours assez proche du procédé initial. [36]

Le procédé Kraft implique une phase d'imprégnation des copeaux de bois utilisant des composés alcalins afin de fragiliser les liaisons entre lignine, cellulose et hémicellulose, puis une phase de cuisson où le mélange précédemment constitué est placé sous pression et chaleur

(180 °C) pendant plusieurs heures ce qui a pour effet de délignifier les substrats initiaux et de permettre la séparation de la cellulose après lavage, filtrage et blanchiment. [36]

Bien que son utilisation soit répandue, le procédé Kraft provoque d'importantes contraintes physiques et chimiques sur la matière première, ce qui a pour effet de briser les chaînes cellulosiques et de réduire la qualité initiale des fibres de cellulose. De plus, ce procédé nécessite des installations industrielles imposantes en taille et en investissement, et utilise de grandes quantités d'eau, ce qui impose la proximité avec une source d'eau abondante, une unité de retraitement des eaux usées et limite les choix d'implantation [36].

D'autres procédés se sont ajoutés pour pallier à certains inconvénients associés au procédé Kraft, utilisant une combinaison de réactifs chimiques et de contraintes physiques (température, pression, temps, etc.) permettant d'éliminer la lignine (souvent sous forme fonctionnalisée) et de conserver la matière cellulosique à des degrés divers de pureté avant un éventuel blanchiment. Ces procédés demandent souvent une importante consommation d'eau et d'énergie et ont une incidence importante en termes de rejets polluants [36].

I.5.3. Cellulose microcristalline (MCC)

La cellulose microcristalline est une poudre cristalline blanche, inodore et insipide composée de particules poreuses obtenues à partir de la partie non digestible du matériel végétal. Il est généralement défini comme une forme non fibreuse purifiée de cellulose.

I.5.3.1. Extraction de la MCC

La cellulose microcristalline est issue d'un prétraitement chimique contrôlé qui détruit les liaisons moléculaires dans les zones amorphes. Il s'agit d'une dégradation complète catalysée par les acides (par exemple HCl, H₂SO₄, 110°C, 15 min) des régions amorphes de la cellulose native ou de la cellulose régénérée jusqu'à un degré de polymérisation limite. Il faut aussi appliquer une énergie mécanique appropriée pour assurer la dispersion d'une quantité suffisante de cristallites dans la phase aqueuse. De cette façon, on obtient des gels colloïdaux de cellulose microcristalline stable [37].

I.5.3.2. Structure et propriétés de la MCC

La cellulose microcristalline a reçu beaucoup d'attention durant ces dernières années, en raison de ses propriétés optimales [38]. On peut citer ci-dessous certaines de ses propriétés :

- La non-toxicité.

- La biocompatibilité.
- La biodégradabilité.
- Une résistance mécanique élevée.
- Une surface spécifique élevée.
- Une faible densité

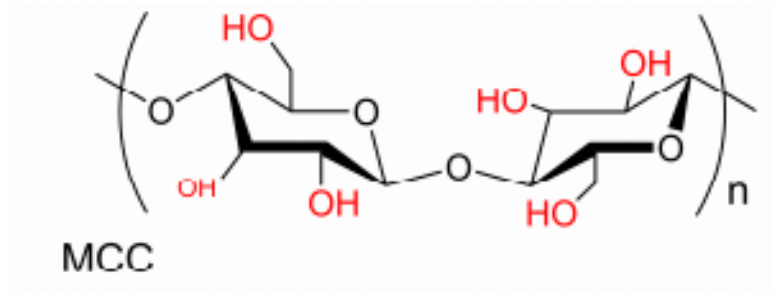


Figure I.9. Structure chimique de la cellulose microcristalline [39].

I.5.3.3. Applications de la MCC

La cellulose microcristalline (MCC) est utilisée dans divers domaines [40].

- Produits pharmaceutiques (en tant que liants, adsorbants).
- Alimentaire (en tant que stabilisants, agents anti-agglomérants, substituts de graisse et émulsifiants).
- Boissons (en tant qu'agents gélifiants, stabilisants, anti-agglomérants et agents de suspension).
- Cosmétique (comme substituts de graisse, épaississants, liants) et autres industries (comme liants).

Ainsi que dans plusieurs autres domaines.

II. Les biocomposites

La flambée des prix des matières premières pour l'ingénierie et les plastiques standard, la durabilité future des réservoirs naturels et la menace pour l'environnement ont obligé à utiliser des matériaux naturels pour le développement et la fabrication de composites polymères. Durant des décennies l'utilisation de fibres synthétiques a dominé l'industrie. Cependant, le renforcement en fibres naturelles avait pris une grande impulsion pour remplacer cette fibre synthétique dans diverses applications.

La combinaison de fibres naturelles avec des matrices polymériques provenant de ressources non renouvelables (à base de pétrole) et de ressources renouvelables utilisées pour produire des biocomposites compétitifs avec les composites synthétiques gagne en attention au cours de la dernière décennie. Les plastiques biodégradables et les produits polymères biosourcés issus de ressources renouvelables peuvent former des produits durables et respectueux de l'environnement qui peuvent rivaliser et conquérir le marché actuel, dominé par les produits à base de pétrole.

II.1. Définition d'un biocomposite

Un matériau composite se définit généralement par l'assemblage de deux phases : le renfort (sous forme de fibres le plus souvent) et la matrice. Cette dernière conserve la disposition géométrique des fibres et assure, par les interfaces, le transfert de charge entre elles. La matrice (le liant en d'autres termes) peut appartenir à la famille des polymères, des métaux ou des céramiques [41].

Un biocomposite est un matériau composite dont l'une des parties au moins, renfort ou matrice, est issue de ressources renouvelables.

Depuis quelques années, le marché des composites ne cesse de croître. La production de biocomposites en Europe a atteint 410.000 tonnes en 2017, comparé à 357.000 tonnes en 2012. Le taux global de croissance annuelle de la production de biocomposites est d'environ 3%, ce qui correspond à peu près à la croissance moyenne des marchés des plastiques. Mais des taux de croissance beaucoup plus élevés, allant jusqu'à 30 %, ont été identifiés dans divers domaines d'application innovants des biocomposites [3].

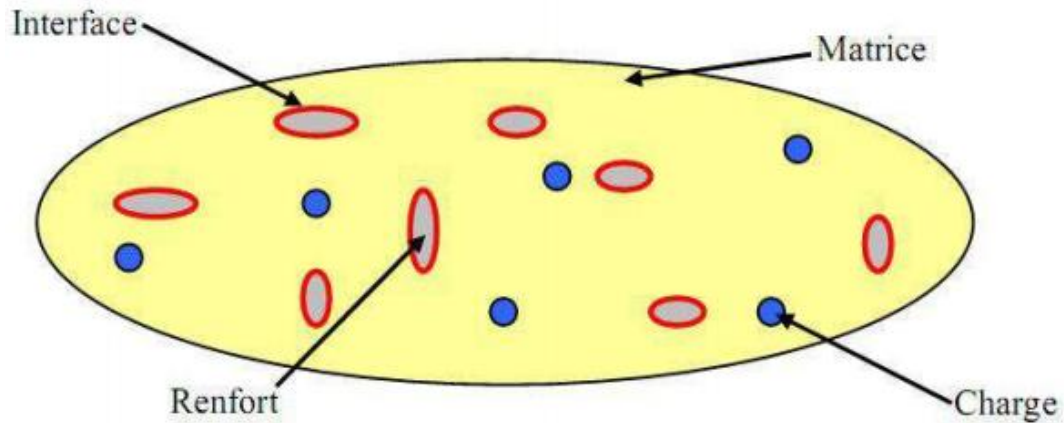


Figure II.1. Schéma représentatif d'un matériau composite.

II.2. Constituants d'un biocomposite

II.2.1. Matrice

La matrice permet de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). La matrice est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres [42].

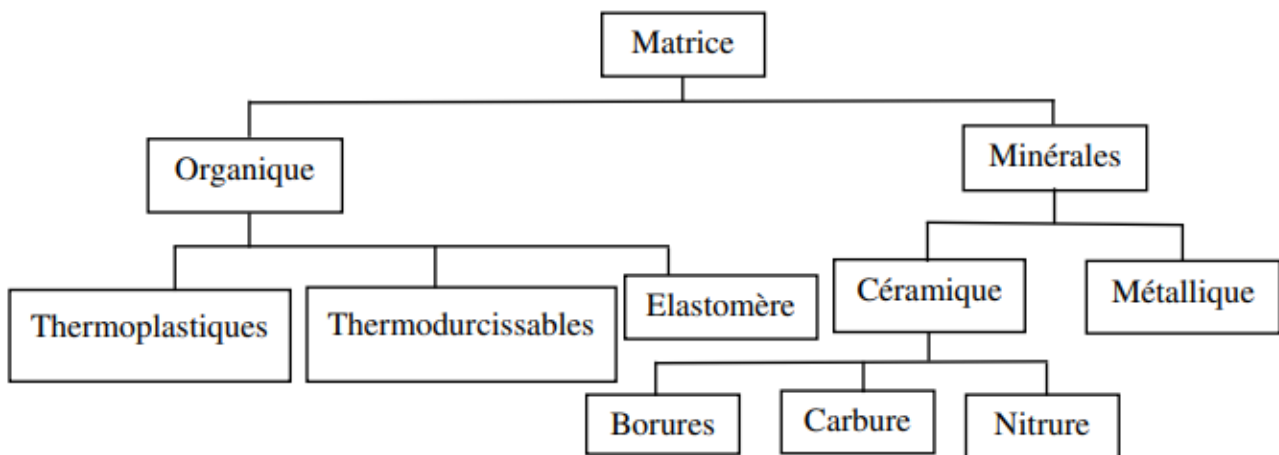


Figure II.2. Les différentes familles de matrices [42].

Les résines les plus employées dans les matériaux composites sont les résines thermodurcissables et les résines thermoplastiques.

II.2.2. Renfort

Les renforts assurent les propriétés mécaniques du matériau composite. Un grand nombre de fibres sont disponibles dans le marché en fonction des coûts de revient recherchés pour la structure réalisée. La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur la figure ci-dessous [13].

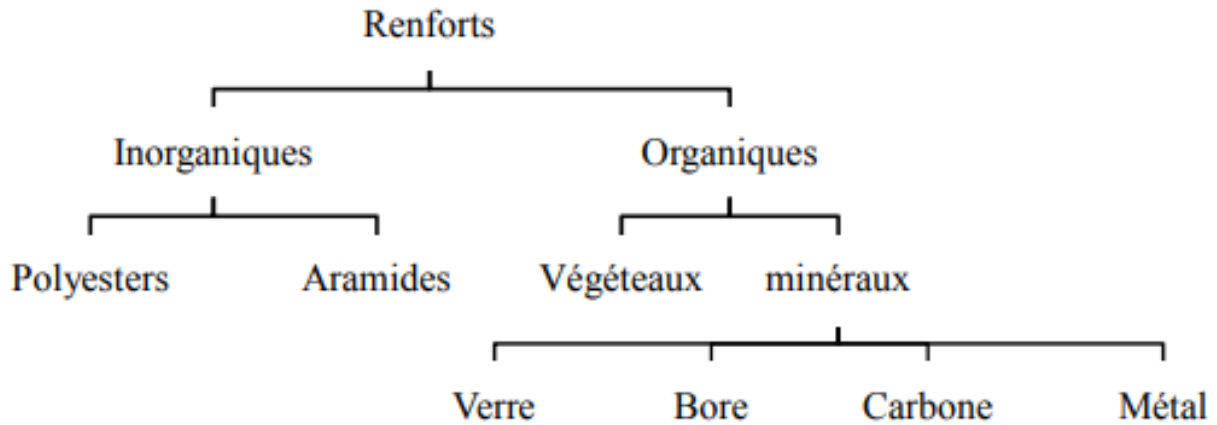


Figure II.3. Les types de renforts [43].

II.3. Interface matrice/renfort

L'interface est une zone assez critique qui joue un rôle très important sur le comportement mécanique du composite. Elle assure la transmission des efforts entre la matrice et le renfort lors d'une sollicitation. La résistance au cisaillement de l'interface influence largement les propriétés finales du composite. En effet, un des modes d'endommagement dans les composites est la rupture à l'interface. La résistance de l'interface dépend non seulement des propriétés des composants mais aussi de sa formation. Pour ces raisons, l'étude de l'interface est indispensable. Pourtant, les méthodes de caractérisation de l'interface présentent des limites, soit dans la méthodologie (préparation des éprouvettes), soit dans la procédure expérimentale. [44]

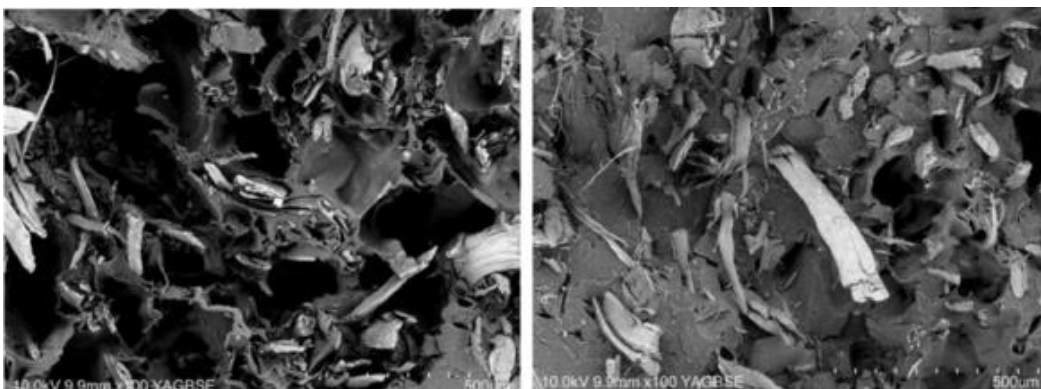


Figure II.4. Faciès de rupture des composites 20% fibres non traitées/polypropylène. [44]

D'autre part, les interactions moléculaires entre deux solides (la fibre et la matrice de polymère) au niveau de l'interface sont importantes à prendre en compte lors d'une étude sur l'interface. Premièrement ce sont les forces de liaison de type dipolaire (Van der Waals).

Ensuite, il y a les liaisons type accepteur-donneur d'électron (acide-base) de quelques nanomètres de portée. Ces liaisons sont difficiles à quantifier mais jouent un rôle fondamental dans l'adhésion fibre/matrice. Troisièmement, on considère des liaisons chimiques (liaisons covalentes) de très courtes portées et très résistantes. Finalement, il y a les interactions structurales qui jouent un rôle un peu moins important dans l'adhésion. [44]

Les fibres naturelles possèdent une absorption d'humidité élevée, qui peut être un problème majeur, en plus des problèmes liés aux procédés de mise en forme des matériaux. Pour pallier aux défauts des fibres naturelles, de nombreux chercheurs ont tenté de modifier leurs propriétés de surface afin d'améliorer leur adhésion avec une matrice polymère. Des méthodes physico-chimiques variées comme les traitements corona, plasma, alcalin, thermique, le greffage par copolymérisation, le traitement avec des silanes (ou autres produits chimiques) ont permis d'améliorer la compatibilité des fibres avec la matrice. [45]

En plus de l'adhésion interfaciale fibre/matrice, les propriétés mécaniques des matériaux composites sont très sensibles à différents paramètres notamment : le taux de fibres, leur morphologie ainsi que leur orientation et leur état de dispersion dans la matrice.

II.4. Atouts des biocomposites

- Propriétés mécaniques.
 - Performance mécanique : rigidité moyenne-élevée et excellente résistance aux chocs.
 - Propriétés de déformation.
 - Stabilité dimensionnelle.
- Isolation acoustique.
- Légèreté.
 - Réduction de l'épaisseur et du poids.
- Respect de l'environnement.
 - Utilisation de ressources naturelles et locales.
 - Réduction de l'empreinte carbone.
 - Réduction de la toxicité des matériaux.
 - Fin de vie (biodégradabilité / recyclabilité).
- Fabrication.
 - Excellente thermoformabilité.

- Réduction des coûts énergétiques de production.
- Réduction des coûts.
- Esthétique. [2]

II.5. Propriétés des biocomposites

L'incorporation de renforts végétaux dans une matrice polymère conduit à l'élaboration de biocomposites ayant des propriétés mécaniques intéressantes. Souvent, les matrices présentent une certaine ductilité par rapport aux renforts végétaux.

Plusieurs travaux dans la littérature ont été consacrés à l'étude des propriétés mécaniques et thermiques d'une diversité de matériaux biocomposites à matrice polymérique renforcés par des fibres ou des particules végétales qui ont abouti à :

- La rigidité et le module de Young augmentent après l'ajout de la fibre ou charge végétale.
- L'augmentation de la résistance mécanique.
- Le biocomposite se dégrade plus vite avec l'ajout de la charge, du fait de la faible résistance thermique des particules végétales [46].

II.6. Domaines d'application des biocomposites

- Fabrication des casques, des toitures et des boîtes aux lettres.
- Les composants intérieurs et extérieurs des voitures.
- fabrication de toitures de maisons.
- Fabrications des poutres cellulaires et panneaux à base de ressources renouvelables.
- Fabrication de réservoirs de stockage d'eau et de produits chimiques [47].

II.7. Techniques de mise en œuvre des biocomposites

Les procédés de fabrication et de mise en forme des matériaux composites à fibres biosourcées sont en général analogues à ceux utilisés pour les matériaux composites traditionnels [48]. On peut citer ci-dessous les techniques de mise en œuvre les plus couramment utilisées [1].

- la compression des pré-imprégnés
- l'injection :
 - Des thermoplastiques renforcés : moulage par injection.
 - Des thermodurcissables renforcés.

- L'extrusion des thermoplastiques renforcés destinés à fabriquer des profilés pleins ou creux.
- L'imprégnation en continu, qui consiste à imprégner un renfort fibreux par une résine.
- La pultrusion (continu) destinée à créer des profilés de sections quelconques, qui consiste à faire passer des fibres imprégnées de résine à travers une filière d'extrusion, en les tirant à l'aide de rouleaux.
- L'enroulement filamentaire (continu) destiné à fabriquer des tubes creux, qui consiste à enrouler des fibres imprégnées de résine autour d'un mandrin jouant le rôle d'un moule intérieur.

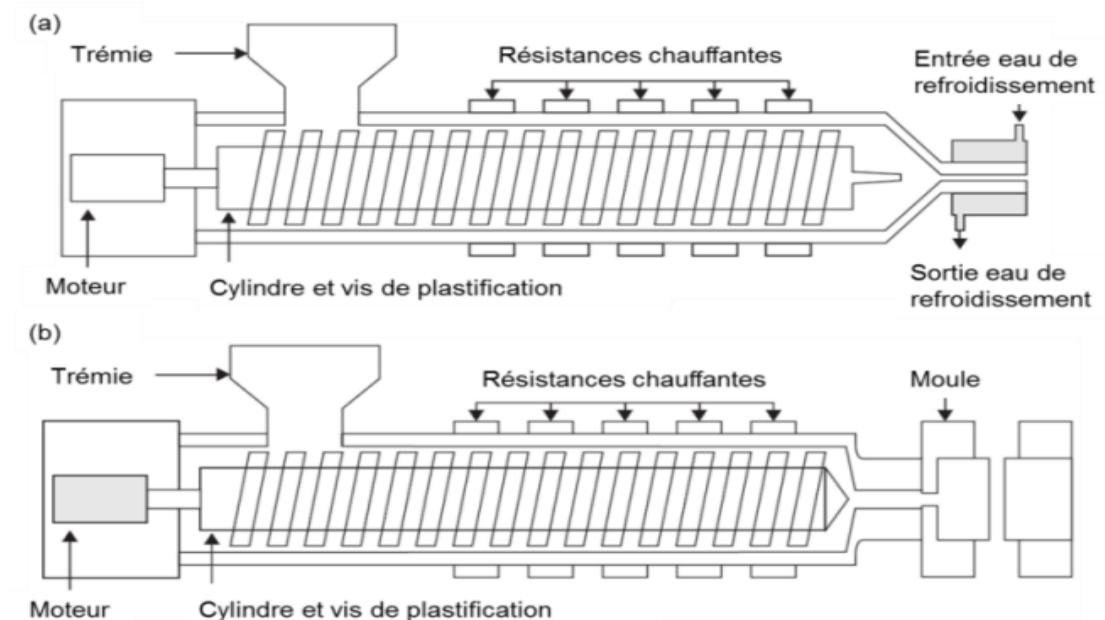


Figure II.5. Schéma de principe du procédé d'extrusion (a) et du procédé d'injection (b). [48]

II.8. Techniques de caractérisations des biocomposites

II.8.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique qui permet de connaître la nature et l'environnement local des liaisons chimiques. Autrement dit, elle est utilisée pour déterminer les groupements fonctionnels présents dans le matériau [33]. L'analyse quantitative par spectrométrie d'absorption dans le domaine de l'infrarouge comme dans ceux de l'ultraviolet et du visible repose sur la loi de Beer-Lambert. L'équation (1) est la forme mathématique sous laquelle est habituellement présentée cette loi.

Chapitre II

$$A = \xi L C \quad (1)$$

Avec :

C : concentration de l'espèce absorbante ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

L : longueur du trajet optique (m).

ξ : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^2$).

Les spectres infrarouge ont été enregistrés en mode absorbance, sur un spectromètre à transformé de Fourier de modèle IRAFFINITY-1 SHIMADZU FTIR-8400s, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région 4000 à 500 cm^{-1} avec un nombre de scans de 10 et d'une résolution de 4 cm^{-1} .



Figure II.6. Spectromètre de modèle SHAMADZU FTIR-8400S.

II.8.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est utilisée afin d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon lors d'une montée en température [34]. Une masse d'échantillon est introduite dans un creuset en alumine. Les expériences ATG et DTG sont menées en milieu inerte avec une vitesse de chauffage généralement de l'ordre de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et dans une gamme de température croissante.



Figure II.7. La machine des analyses thermogravimétrique.

II.8.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électron focalisé est dévié à travers des lentilles électromagnétiques, balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet différents types d'émissions [35].

Chaque type d'électron est recueilli sélectivement puis analysé par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

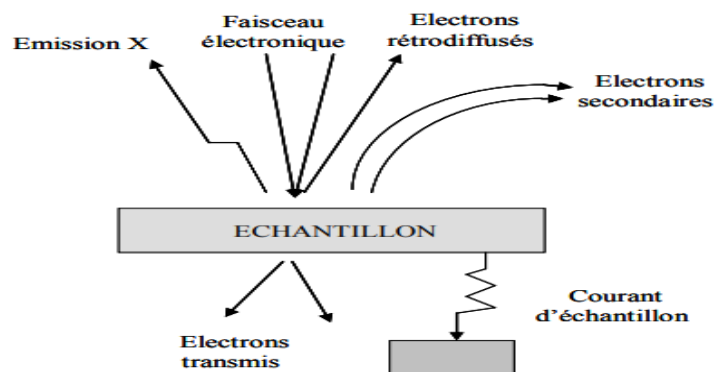


Figure II.7. Représentation schématique des interactions faisceau-surface d'échantillon [35].

Le microscope électronique à balayage se compose :

- D'un système optique décomposé.
- D'un système de visualisation et d'enregistrement des images produites.

- D'une pompe à vide munie d'un capteur permettant de faire le vide plus ou moins poussé car les électrons ne se déplacent librement que dans le vide.
- D'un support d'échantillons [33].

II.8.4. Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle ou differential scanning Calorimetry (DSC) permet de caractériser le comportement thermique d'un matériau. En outre, La DSC permet d'identifier et de quantifier les transitions thermiques des polymères comme la transition vitreuse, la fusion ou encore la cristallisation. Durant l'essai, un échantillon et une référence (capsule vide) sont chauffés dans les mêmes conditions. Les transitions dans l'échantillon vont soit absorber (endotherme) soit émettre (exotherme) de la chaleur. L'appareil va donc mesurer la différence de puissance calorifique nécessaire pour maintenir la température de l'échantillon et de la référence identique [37].

II.8.5. Essai mécanique en traction

Les essais mécaniques sont l'étape indispensable pour accéder aux grandeurs caractéristiques des matériaux, du module d'Young et la résistance à l'allongement, et ce dans des conditions variables [49].

L'essai de traction constitue un des essais les plus utilisés pour la caractérisation mécanique des matériaux. Il permet de déterminer de nombreuses grandeurs normalisées, comme la contrainte à la rupture, la contrainte maximale, la limite d'élasticité, etc[49].

On exerce une force de traction sur un barreau de dimension standardisée, jusqu'à sa rupture, en suivant un processus de mise en charge à une vitesse de déformation constante. L'éprouvette d'essai est prélevée dans le matériau à caractériser et usinée à des dimensions normalisées, afin d'assurer une meilleure comparaison des essais effectués dans différents laboratoires.

III. Discussion de quelques résultats de littérature

Dans le but de vérifier l'hypothèse proposée au début de cette étude, plusieurs analyses ont été menées sur divers articles qui traitent sur un système plus ou moins similaire au notre.

III.1. Analyse de la structure chimique des biocomposites par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

a. Une analyse de la structure chimique des films à base d'amidon thermoplastique greffé sur du poly (butylène adipate-co-téréphtalate) a été réalisée par Oliveira Reid et al [50]. Les résultats de cette analyse sont montrés dans la figure III.1

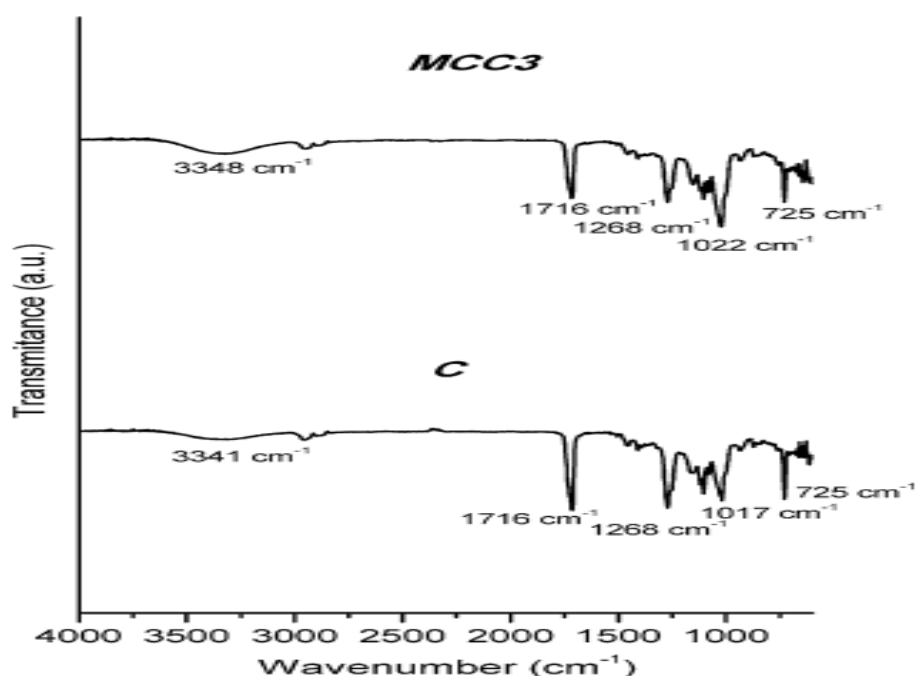


Figure III.1. Spectres FT-IR des films C (Amidon/PBAT sans MCC) et MCC3 (3g de MCC dans 100g de Amidon/PBAT).

La figure III.1 montre les spectres des films C (Amidon/PBAT sans MCC) et MCC3 (3g de MCC dans 100g d'Amidon/PBAT).

Les bandes à 3348 cm^{-1} (MCC3) et 3341 cm^{-1} (C) peuvent être attribuées à une liaison hydrogène (interactions entre les groupes hydroxyles de l'Amidon/glycérol et Amidon/MCC).

Les bandes à environ 1716 cm^{-1} caractérisent l'étirement du C=O dans le groupe carbonyle de la liaison ester qui est présente dans la structure PBAT.

Chapitre III

Les bandes à 1017 cm^{-1} (C) et 1022 cm^{-1} (MCC3) peuvent être attribuées à l'étirement de la liaison O-C dans l'anneau de glucose.

La bande à 725 cm^{-1} correspond à la déformation angulaire asymétrique du groupe CH_2 et est évident dans les composés à longues chaîne qui sont présents dans l'Amidon et en MCC.

Aucune différence n'a été observée entre les spectres, indiquant que seules les interactions de la liaison hydrogène doit avoir eu lieu entre les composants.

- On constate que seules les interactions de type liaison hydrogène ont lieu entre la fraction amidon de la matrice et la charge (MCC), ceci indique une bonne compatibilité entre la matrice et la MCC dû à l'affinité chimique entre l'amidon de la matrice et la charge en considérant que les deux constituants contiennent des groupes hydroxyles et des liaisons éther dans les unités glucoses et polysaccharides.

III.2. Analyse de la stabilité thermique des biocomposites par thermogravimétrie (ATG)

a. Des études de thermogravimétrie du biocomposite Amidon greffé polypropylène renforcé par les fibres de Kenaf ont été réalisées par HAMMA et al [51]. Les résultats de cette analyse sont présentés dans Les figures ci-dessous.

Les thermo-grammes ATG et DTG de la matrice ainsi que les fibres de kenaf sont reportés sur la figure III.2.

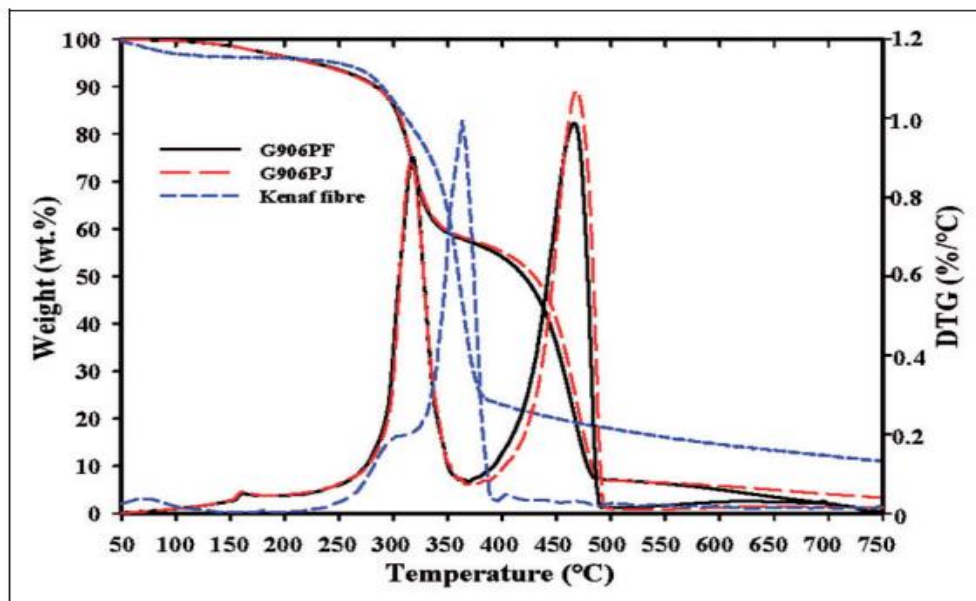


Figure III.2. Thermo-grammes ATG et DTG de matrice et les fibres de kenaf.

- **Les courbes ATG et DTG des fibres de kenaf**

La courbe (Figure III.2) présente une perte de masse initiale de près de 4% en poids près de 150°C suivie d'une forte perte de masse (environ de 73% en poids) entre 150 et 400°C. La première perte de masse est attribuée à l'évaporation de l'humidité absorbée par les fibres. Cependant, dans la deuxième étape la perte de masse est en raison de la dégradation des hémicelluloses, la cellulose et la lignine, qui ont lieu dans les plages de température 220-320°C, 250-380°C et, 282-502°C, respectivement.

La température maximale de décomposition thermique (T_{max}) de fibres de kenaf déterminé sur les courbes DTG s'est produite à environ 363 °C, ce qui est lié à la cellulose et la dégradation de la lignine, représentant les principaux constituants de fibres naturelles.

- **Les courbes ATG et DTG de la matrice amidon-g-polypropylène**

Le thermo-gramme ATG de la matrice d'Amidon-g-PP (Figure III.2) présente trois étapes principales de perte de masse comme le montre la figure III.3, c'est-à-dire une première en dessous de 200 °C, la seconde située entre 250-360 °C et la dernière survient au-delà de 360°C.

La perte de masse en dessous de 200 °C est due à l'évaporation de l'eau adsorbée et les plastifiants présents dans l'Amidon thermoplastique. La deuxième perte de masse est attribuée à la dégradation des composés d'Amidon correspondant à une température maximale de dégradation de 318°C, les principaux produits de dégradation de l'Amidon résultent principalement de la réticulation des unités glycosidiques après déshydratation conduisant à la décomposition des chaînes et à la formation du laevoglucosan, qui se décompose davantage en furfural, acide formique et formaldéhyde et également à d'autres produits volatils de faibles concentrations. La dernière étape de dégradation est par rapport à la décomposition de la phase PP contenue dans la matrice Amidon-g-PP, avec T_{max} à environ 468°C.

- **Les courbes ATG et DTG des composites à base d'Amidon-g-PP/MCC**

Les thermo-grammes ATG et DTG du composites Amidon-g-PP/ fibres de kenaf sont reportés dans la figure III.3.

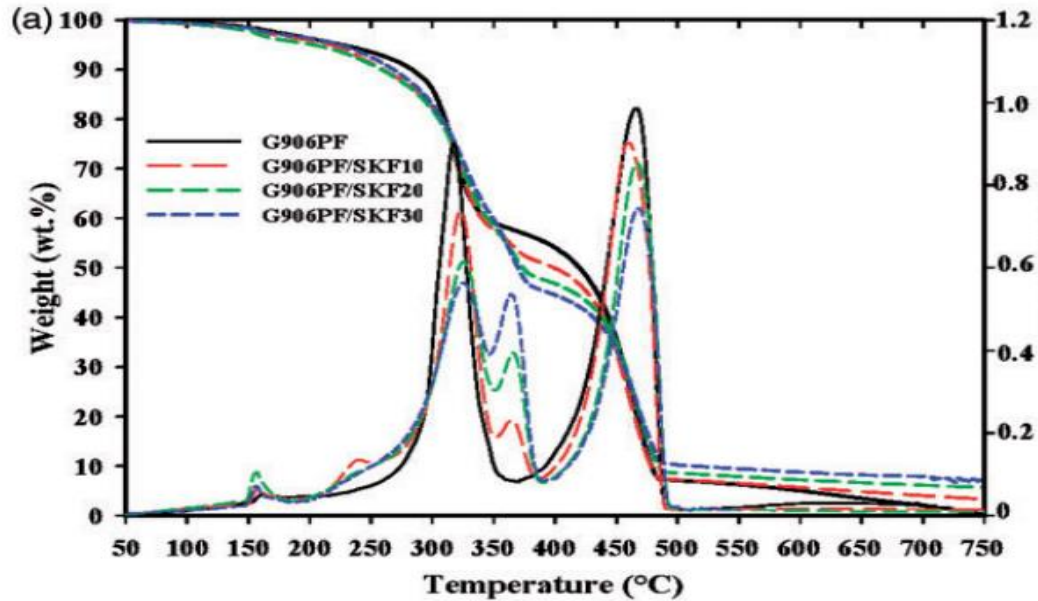


Figure III.3. Thermo-grammes ATG et DTG de la matrice et des composites.

La figure III.3 montre les thermo-grammes de la matrice (Amidon-g-PP) renforcée avec des fibres de kenaf. On observe que l'incorporation de fibres de kenaf dans l'Amidon-g-PP diminue les valeurs de $T_{10\%}$ et $T_{50\%}$ qui correspondent aux températures de dégradation à 10 et 50% de perte de masse respectivement. Cela peut s'expliquer par la stabilité inférieure de fibres de kenaf par rapport aux matrices, en raison de la présence d'hémicellulose qui est très sensible à la dégradation thermique à basse température.

La première température de dégradation visée à la décomposition de l'Amidon passe également à une température plus élevée de près de 5 et 8°C pour les composites renforcés avec une fraction de fibres de kenaf de 10 et 30% en poids, respectivement. Ceci indique une bonne compatibilité entre la matrice et les fibres de kenaf dû à l'affinité chimique entre les composants d'Amidon de la matrice et les fibres de Kenaf en considérant que les deux constituants contiennent des groupes hydroxyle et des liaisons éther dans les unités glucoses et polysaccharides [51]. Un autre facteur qui est également responsable d'une réduction de la dégradation thermique la formation de char, qui augmente avec l'augmentation de la teneur en fibres de kenaf, le char obtenu peut servir de barrière entre le composite et la source de chaleur.

b. Une étude sur la stabilité thermique des biocomposite à base d'Amidon renforcé de cellulose microcristalline fabriquée à partir de pulpe d'eucalyptus a été réalisée par Yu Tian et al [52]. Les auteurs ont montré que le comportement de dégradation de l'Amidon est similaire

à celui de l'Amidon renforcé par la cellulose microcristalline. Par conséquent on peut affirmer que l'incorporation de la cellulose microcristalline (MCC) a peu d'effet sur la stabilité thermique de la matrice d'Amidon.

- Selon la littérature on constate que l'ajout de charges Végétales dans la matrice à base d'amidon greffé avec une polyoléfine a peu d'effet sur la stabilité thermique de l'amidon.

III.3. Morphologie des biocomposites par microscopie électronique à balayage (MEB)

a. Les morphologies des surfaces fracturées d'échantillons de composites d'amidon/polypropylène (PP) renforcés de fibres de bambou (BF) ont été observées et analysées par microscopie électronique à balayage à température ambiante par Feiwen Yang et al [53].

Les facies sont obtenus après cryofracture. Et leurs micrographies sont présentées sur la figure ci-dessous.

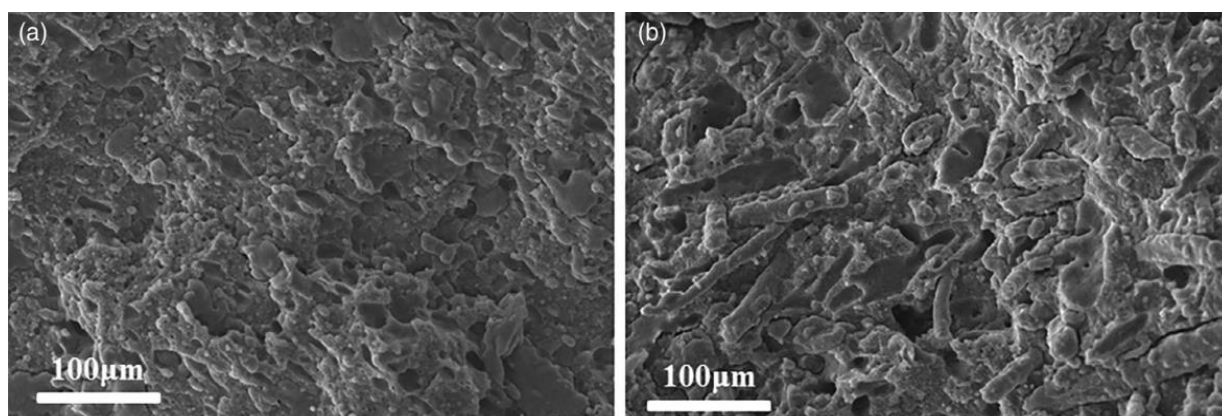


Figure III.4. Micrographies MEB de la surface de fracture de l'échantillon: (a) le composite sans BF, (b) le composite avec 23,1% en poids de BF.

Sur le cliché (a) (Figure III.4), la surface du composite sans BF était rugueuse et stratifiée. Il y avait de nombreux vides probablement dus aux matières volatiles pendant le traitement.

Quant au cliché (b) (Figure III.4) il nous montre que de nombreuses fibres de bambou courtes ont été dispersées au hasard sur la surface fracturée et bien infiltrés par la matrice. Il nous a indiqué une bonne liaison interfaciale entre les fibres de bambou et la matrice grâce à

l'ajout de 3% en poids de PP greffé d'anhydride maléique. Cela aiderait à transmettre la pression que les composites subissent de l'extérieur et améliorerait les propriétés mécaniques.

Pendant, la dispersion aléatoire des fibres de bambou et des pores minuscules réduisait probablement dans une certaine mesure les propriétés mécaniques.

b. Les morphologies des surfaces fracturées d'échantillons de composites à base d'amidon renforcé par de la cellulose microcristalline extraite de la pulpe d'eucalyptus ont été observées et analysées par microscopie électronique à balayage par Yu Tian et al [52].

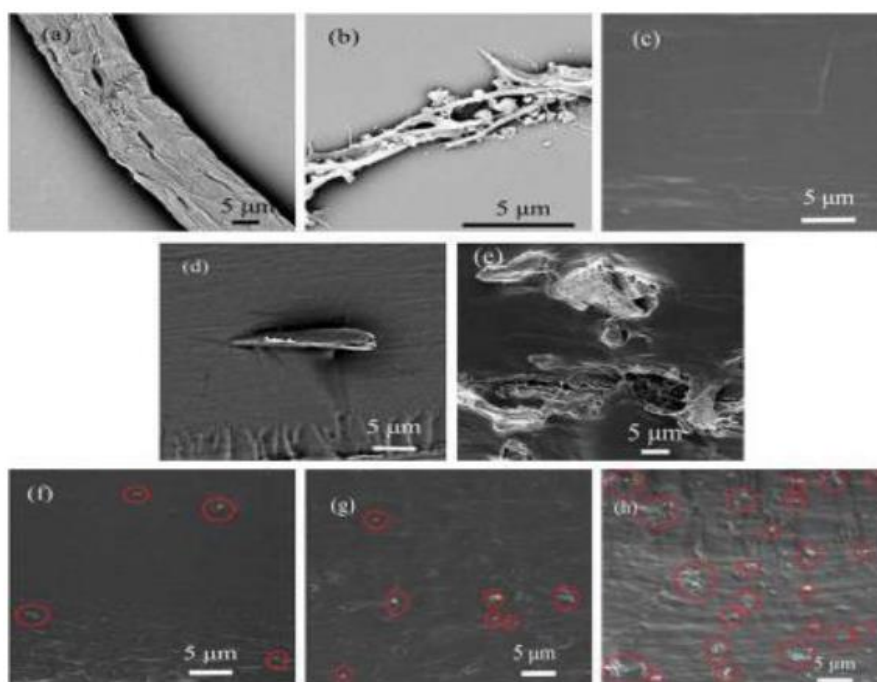


Figure III.5. Micrographies MEB de (a) PF (b) MCC (c) films d'Amidon (d) Amidon / 0,5% en poids de films PF (e) Amidon / 2% en poids de films PF (f) Amidon / 0,5% en poids de MCC (g) Amidon / 2% en poids de MCC, et (h) Amidon / 4% en poids de MCC.

Après traitement chimique et processus de broyage à boulets, le diamètre de la cellulose est évidemment diminué. Il est démontré que l'élimination des matières non cellulosiques (hémicellulose, lignine et autres impuretés) pendant le traitement chimique et le broyage à boulets est bénéfique pour l'isolement des fibres de pulpe, augmentant ainsi le rapport d'aspect de la fibre et réduisant ainsi sa taille. Des fibres de plusieurs dizaines de micromètres à quelques centaines de nanomètres.

La figure III.5.c montre la morphologie en coupe transversale de films d'Amidon. Les figures 5.d et 5.e montrent la section transversale de composites d'Amidon renforcés avec

0,5% en poids et 2% en poids de PF. Et la figure 5. f-h reflète la micrographie des surfaces fracturées de biocomposites d'Amidon renforcés avec 0,5% en poids, 2% en poids et 4% en poids de MCC. Distinguée de la micrographie de l'amidon pur, la morphologie du PF et du MCC dans la matrice d'Amidon peut être facilement identifiée. Pour les biocomposites Amidon / PF, l'écart entre la matrice et le PF peut être évidemment observé, conduisant ainsi à une mauvaise interaction entre l'Amidon et le PF, qui pourrait être attribuée à l'hémicellulose, la pectine et les matériaux cireux recouverts sur les surfaces du PF.

Alors que pour les biocomposites Amidon / MCC, on peut constater que la MCC est bien dispersée dans la matrice d'Amidon sans agglomération évidente à la charge de 2% en poids, ce qui peut être dû à l'élimination de l'hémicellulose, de la pectine et des matériaux cireux, améliorant ainsi la compatibilité et l'adhésion interfaciale entre la MCC et la matrice. De plus, la réduction de la taille et la défibrillation du PF après le processus d'alcalinisation et de broyage à boulets peuvent augmenter la surface de contact avec la matrice d'Amidon.

- Selon la littérature, nous pouvons conclure que les charges végétales ont une bonne dispersion ainsi qu'une bonne adhésion avec la matrice d'Amidon/Polypropylène. L'isolement de la cellulose fait augmenter le rapport d'aspect et fait diminuer la taille des fibres et par conséquent la dispersion est meilleure.

III.4. Détermination des caractéristiques thermiques des biocomposites par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

a. Les caractéristiques thermiques du biocomposite amidon greffé sur du polypropylène et renforcé par des fibres de kanaf ont été étudiées par HAMMA et al [4] par DSC pour analyser les effets de la teneur en fibres sur l'indice de cristallinité (X_c), la température de fusion et d'enthalpie (T_f et ΔH_f), la température de cristallisation et l'enthalpie (T_c et ΔH_c) des composites. Les résultats ont été rapportés dans le tableau ci-dessous. (Tableau III-1).

Tableau III.1. Propriétés thermiques des composites Amidon-g-PP/FK.

Composition en poids % (amidon-g-PP/FK)	T_f	ΔH_f	ΔH_f PP	T_c (°C)	ΔH_{cPP}	$X_c(\%)$
100/0	161.2	33.51	67.0	119.6	58.0	32.38
90/10	161.3	26.87	59.7	119.3	58.5	28.85
80/20	160.2	25.12	62.8	117.2	59.0	30.34

Chapitre III

70/30	160.3	20.27	57.9	117.0	56.2	27.98
-------	-------	-------	------	-------	------	-------

D'après le Tableau III.1 la matrice affiche une valeur de températures de fusion et de cristallisation à environ 161 et 120 °C, respectivement. En outre, dans les composites renforcés avec 30% en poids de KF, on peut observer que la matrice présente une très faible diminution des pics de fusion et de cristallisation de près de 1 et 3 °C, respectivement. Une diminution de la température de fusion peut être expliquée par un effet perturbateur des fibres sur la phase cristalline des chaînes PP. Par conséquent, la densité des noyaux cristallins diminue et la diffusion des chaînes PP à la surface des noyaux cristallins peut être entravée.

La légère diminution de la température de cristallisation en raison du faible taux de cristallisation des chaînes PP dans les échantillons composites indique que KF ne joue pas un effet de nucléation.

De plus, une diminution de l'enthalpie de cristallisation de tous les échantillons composites est observée. Les données DSC indiquent également que les valeurs d'enthalpie de fusion des composites diminuent régulièrement avec l'augmentation de la teneur en KF. Ceci est évidemment dû à la réduction de la teneur en matrice lors de l'ajout de fibres.

b. Le comportement de transition vitreuse du biocomposite amidon renforcé par de la cellulose microcristalline extraite de la pulpe d'eucalyptus a été étudié par Yu Tian et al [52] par DSC pour analyser les effets de la teneur en MCC. Les résultats sont présentés sur la figure III.6.

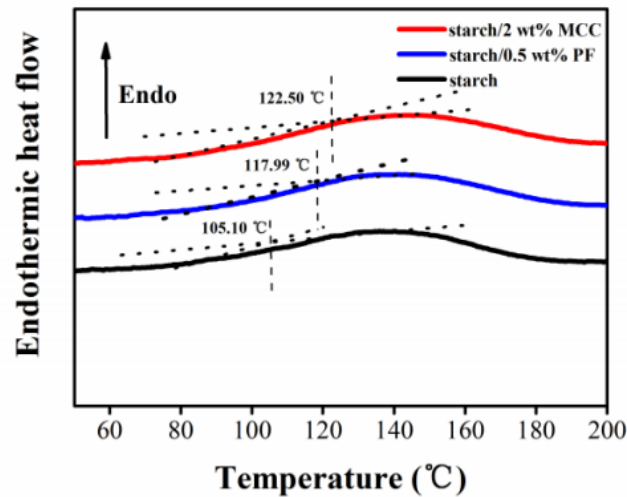


Figure III.6. Courbes DSC d'Amidon, d'Amidon avec 0,5% en poids de PF et d'Amidon avec 2% en poids de films MCC

On peut constater d'après la Figure III.6 que l'Amidon renforcé de MCC présente un pic de transition plus élevé que la matrice d'Amidon et les biocomposites Amidon / PF, ce qui peut être dû à la forte interaction interfaciale entre la matrice d'Amidon et le MCC.

- Selon la littérature on peut conclure que la MCC est hautement compatibles avec la matrice d'amidon car elle a une influence considérable sur les propriétés thermiques. La cellulose microcristalline peut agir comme une charge renforçante hautement efficace dans la matrice d'amidon pour préparer des biocomposites d'amidon haute performance.

III.5. Propriétés mécaniques des biocomposites

a. Des tests mécaniques de traction ainsi que de flexion ont été effectués par Feiwen Yang et al [53] sur des éprouvettes standards qui sont à base d'amidon/polypropylène renforcé par des fibres de bambou.

Les éprouvettes ont un taux de charge qui vari de 0 à 35 % en poids de fibres de bambou. Les courbes de propriété de traction sont montrées sur la figure ci-dessous (Figure III.7).

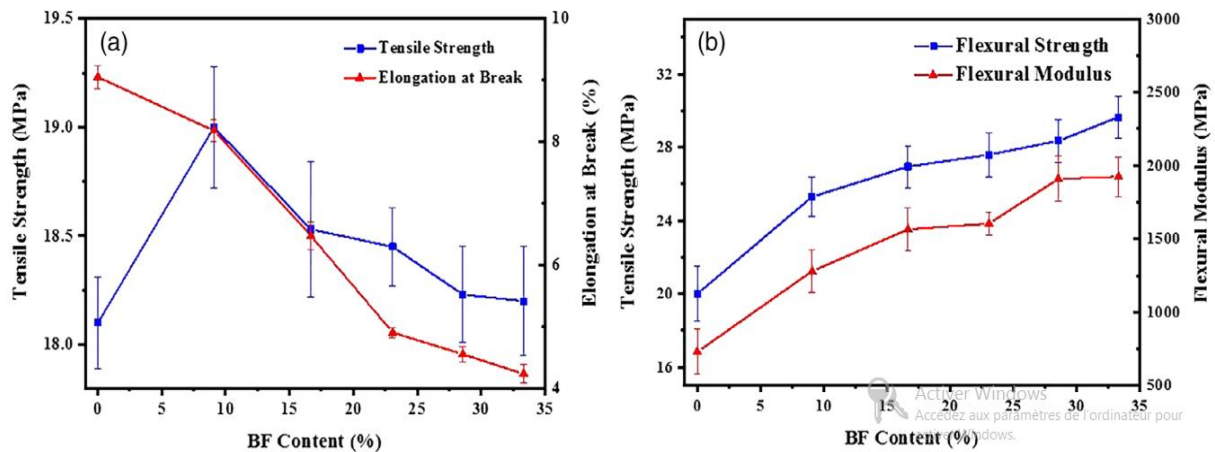


Figure III.7. Propriétés mécaniques des composites BF / amidon / PP avec différentes teneurs en BF.

Comme le montre la figure III.7 (a), le premier pic est apparu à 9,1% en poids de fibres de bambou, probablement en raison de la bonne dispersion des fibres de bambou sur le composite.

Avec l'augmentation de la teneur en fibres de bambou, la force diminue progressivement, ce qui est le deuxième pic. Néanmoins, la valeur de l'allongement à la rupture diminue continuellement. La raison peut être que plus la teneur en fibres de bambou est élevée, plus une dispersion uniforme dans le composite devient difficile.

b. D'autres tests mécaniques ont été effectués par Yu Tian et al [52] sur des biocomposites à base d'amidon renforcé par de la cellulose microcristalline extraite de la pulpe d'eucalyptus, ainsi que de composites à base d'amidon renforcés par des fibres de pulpe eucalyptus. Les résultats des tests mécaniques sont représentés sur la figure ci-dessous.

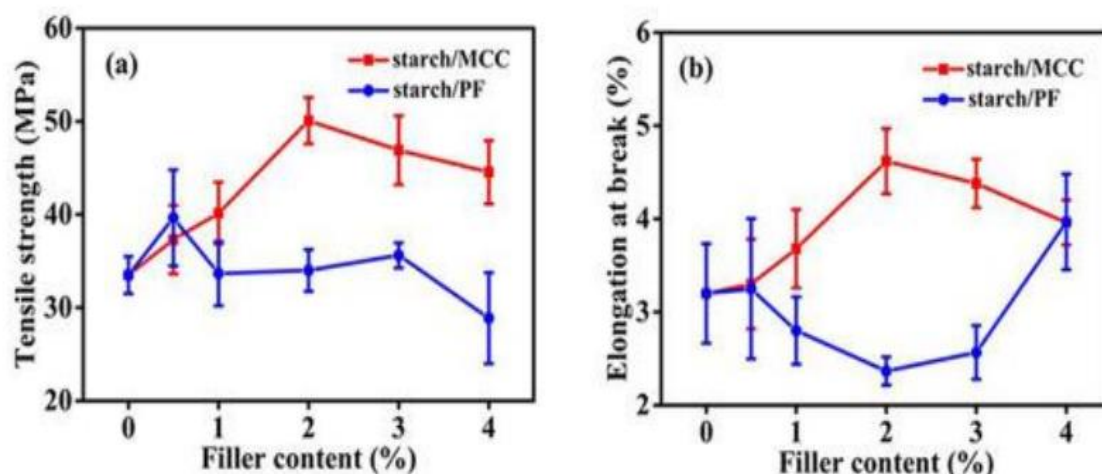


Figure III.8. Effet de la teneur en charge sur les propriétés mécaniques de l'amidon / PF et des films d'amidon / MCC à 68% HR, (a) résistance à la traction (b) allongement à la rupture.

Les résultats des tests mécaniques ont montré que par rapport aux biocomposites d'Amidon pur et d'Amidon / PF (Figure III.8), il y a une augmentation remarquable en résistance à la traction associée à une déformation croissante pour l'Amidon renforcé MCC. L'introduction du MCC comme charge de renforcement améliore considérablement la résistance à la traction et l'allongement à la rupture.

- Selon la littérature nous concluons que l'ajout de la cellulose microcristalline améliore les propriétés mécaniques des biocomposites. Ceci est dû en premier lieu au rapport d'aspect qui est plus important dans la MCC et à la taille des particules qui sont plus petites, ce qui par conséquent, favorise la dispersion de la MCC dans la matrice. Et en second lieu l'élimination de la phase amorphe de la cellulose favorise l'activité des groupements hydroxyles et donc une meilleure adhésion. Cependant, l'ajout de charge ne doit pas dépasser un certain taux. Chaque composite possède un taux de charge optimale.

Conclusion générale

Au cours de cette étude, on a rapporté quelques rappels bibliographiques sur les biocomposites à base de l'Amidon-g-PE renforcé de cellulose microcristalline en décrivant essentiellement les techniques de mise en œuvre et la caractérisation des principales propriétés physiques comme, les propriétés thermiques et mécaniques.

Sur la base des résultats publiés, nous avons tiré les principales conclusions suivantes :

- L'analyse par spectroscopie IRTF des biocomposites Amidon/MCC a montré que seules les interactions de type liaison hydrogène ont lieu entre la fraction amidon de la matrice et la charge (MCC), ceci indique une bonne compatibilité entre la matrice et la MCC dû à l'affinité chimique entre les composants d'Amidon de la matrice et la charge en considérant que les deux constituants contiennent des groupes hydroxyle et des liaisons éther dans les unités glucoses et polysaccharides.
- L'analyse thermogravimétrique a montré que l'ajout de charges végétales dans la matrice à base d'amidon greffé avec une polyoléfine a peu d'effet sur la stabilité thermique de l'amidon.
- La microscopie électronique à balayage a montré que la cellulose microcristalline a une bonne dispersion ainsi qu'une bonne adhésion avec la matrice d'Amidon/Polypropylène. L'isolement de la cellulose fait augmenter le rapport d'aspect et fait diminuer la taille des fibres et par conséquent la dispersion est meilleure.
- L'analyse calorimétrie différentielle à balayage a montré que la MCC est hautement compatible avec la matrice d'amidon car elle a une influence considérable sur les propriétés thermiques. La cellulose microcristalline peut agir comme une charge renforçante hautement efficace dans la matrice d'amidon pour préparer des biocomposites d'amidon haute performance.
- Les essais mécaniques ont montré que l'ajout de la cellulose microcristalline améliore les propriétés mécaniques des biocomposites. Ceci est dû en premier lieu au rapport d'aspect qui est plus important dans la MCC et à la taille des particules qui sont plus petites, ce qui par conséquent, favorise la dispersion de la MCC dans la matrice. Et en second lieu l'élimination de la phase amorphe de la cellulose favorise l'activité des groupements hydroxyles et donc une meilleure adhésion. Cependant, l'ajout de charge

Conclusion générale

ne doit pas dépasser un certain taux. Chaque composite possède un taux de charge optimale.

Références Bibliographiques

- [1]. J. WERTS, (2014), « Les biocomposites et composites polymère-chanvre en particulier », ValBiom.
- [2]. C. GERADON, (2019), « Biocomposites : un marché en développement », valbiomag, 1-5, « <https://valbiomag.labiomasseenwallonie.be/news/biocomposites-un-marche-en-developpement> ».
- [3]. A. HAMMA et al, (2015), « Starch-grafted-polypropylene/kenaf fibres composites. Part 2: thermal stability and dynamic-mechanical response », Journal of reinforced plastics and composites, 2045-2058.
- [4]. W. FERMAS et al, (2017), « Effect of Algerian Halloysite on the Mechanical and thermal Properties of Starch-Grafted-Polyethylene Nanocomposites » Key Engineering Materials vol. 762, pp 192-196.
- [5]. F. ALBASINI (2011), « With GAILENE, Roquette enters in the vegetal plastic world ».
- [6]. W. AGNIESZKA et al, (2009), « Blend of natural and synthetic polymers », University of Groningen, 35-53.
- [7]. I.M. THAKORE et al, (2001), « studies on biodegradability, morphology and thermo-mechanical properties of LDPE/modified starch blends », Elsevier, 151-160.
- [8]. L. RIBBA et al, (2017), « Disadvantages of starch-based materials, Feasible alternatives in order to overcome these limitations », Elsevier, 37-69.
- [9]. A.R. HERNANDEZ, (2018), « Chemical modification with starch with synthetic », Application of modified starch, 3-21.
- [10]. P.M. VISAKH et al, (2016), « Polyethylene-based biocomposites and bionanocomposites », Scrivener, 1-443.
- [11]. M.E. HOQUE et al (2013), « Sago starch-mixed Low-density Polyethylene Biodegradable Polymer. Synthesis and characterization », Journal of materials, 1-7.
- [12]. K. MARSH et al, (2007), « Food packaging-roles, Materials, and environmental issues », Institute of food technologists, 39-55.
- [13]. R. BALDEV et al, (2004), « Low Density Polyethylene/ Starch blend films for food packaging applications », Advances in polymer technology, 32-45.

Références bibliographiques

- [14]. W DOMINIQUE, M. TAOUFIK, C. BOISSON, « Polyolefin, a success story » polymers 2017, 1-13.
- [15]. A.ALMA`ADEED M.A, A. KRUPA, « Introduction in polyolefin compounds and materials », Eds; Springer series on polymer and composite materials, Berlin/ Heidelberg, Germany, 2016; pp.1-11.
- [16]. C.CERCLE, « Optimisation du phénomène d'émulsion dans les mélanges amidon thermoplastique/polyéthylène », mémoire master, Université de Montréal, 2019.
- [17]. J. Li, Z. SONG, D. LI, S. SHANG, Y. GUO , « Cotton nanofiber-reinforced high density polyethylene composites prepared with two different pretreatment methods », Ind. Corps Prod, 59 (2014) 318-328.
- [18]. N. ALKAYAL, « Design, synthesis and characterization pf polyethylene-based macromolecular architectures by combining polyhoologation with powerful linking chemistry Thuwal», Kingdom of Saudi Arabia 2016.
- [19]. X. ZHONG, X. ZHAO, Y. QIAN, Y. ZOU. (2018), « Polyethylene plastic production process », Insight- Material Science.1-8.
- [20]. M. BOUTERFA, « Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique Effet du comptabilisant sur ce paramètre » Mémoire Magister, Université de Setif 2011.
- [21]. E. POSTAIRE, « Les matières plastiques à usage pharmaceutique », Edition médicales internationales, Paris, (2000), pp: 145.
- [22]. D. RUTOT, P.DUBOIS, « les biopolymères biodégradables : l'enjeu de demain ». Service des Matériaux polymères et composites, Centre de recherche Materia Nova.
- [23]. F. TEYSSANDIER, « Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon ». Thèse de doctorat, Ecole doctorale de matériaux de Lyon, 2011.
- [24]. Q. LIU .(2005). « Understanding starches and their role in foods». Food carbohydrates 311-355.

Références bibliographiques

- [25]. D. ADELINA, « Etude de dérivés d'amidon : relation entre la structure et le comportement thermomécanique », thèse de doctorat, Université de Lille, 2017.
- [26]. A. BHATTACHARYA et al. (2004), « grafting : a versatile means to modify polymers techniques, factors and applications », Elsevier, 767-814.
- [27]. T. CHEN et al. (2000), « Enzymatic grafting of hexyloxyphnol onto chitosan to alter surface and rheological properties », John Wiley and sons, 565-573.
- [28]. M. TIBEY et al. (2016), « Polymer grafting-an overview », American Journal of pharmtechreaserch, 2-13.
- [29]. M. PITSIKALIS (2013), « Ionic polymerization », Elsevier, 1-16.
- [30]. I. KACEM, « textiles à activité biologique via le greffage par plasma et l'immobilisation de molécules bioactives », Université de Lille, 2012.
- [31]. H. ROGER et al, (1994), « Solid-state ^{13}C NMR investigation of molecular ordering in the cellulose of apple cell walls », American chemical society, 1402-1406.
- [32]. P.SUNKYU et al, (2006), « Surface and Pore structure modification of cellulose fibers through cellulase treatment », Wiley nterscience discover something great, 3833-3839.
- [33]. C.CUISSINAT et al, (2006), « Swelling and dissolution of cellulose part 1: Free floating cotton and wood fibres in N-Methylmorpholine-N-oxide-Water mixtures », Wiley interscience discover something great, 1-18
- [34]. D.KLEMM et al, (1998), « Comprehensives cellulose chemistry », Fundamentals and analytical methods Wiley, volume 1.
- [35]. A.D FRENCH et al, (2018), « Cellulose », Encyclopedia of polymer science and technology, 1-69.
- [36]. CA.ESSADDAM, « Procédé d'extraction de cellulose », Office de la propriete intellectuelle du canada, 2013.
- [37]. J.REGUANT et al, (1999), « Etude bibliographiques sur les matériaux issues de la biomasse végétale », Revue centre national de la recherche scientifique centre de recherche sur les macromolécules végétales.

Références bibliographiques

- [38]. R. MASRAT et al, (2020), « Morphological, Physiochemical and thermal properties of microcrystalline cellulose (MCC) extracted from bamboo fiber », *Molecules*, 1-15.
- [39]. L. WENDY et al, (2017), « Preparation and evaluation of green composites from microcrystalline cellulose and a soy bean-oil derivative », *polymers*, 1-13.
- [40]. D. TRACHE et al, (2016), « Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review », *Elsevier*, 789-804.
- [41]. C. BALEY, (2020), « fibres naturelles de renfort pour matériaux composites », *Technique de l'ingénieur*.
- [42]. E. JAO JULES, « Couplage entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l'hystérésis diélectrique », Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'art et métiers Paris, 2001.
- [43]. L. GORNET, (2008), « généralités sur les matériaux composites » ouvrage.
- [44]. D. NGUYEN, « Caractérisation de l'interface fibre/matrice. Application aux composites polypropylène/chanvre », Thèse de doctorat, Université de Troyes, 2016.
- [45]. M. N. BELGACEM, (1994), « Effect of Corona Modification on the Mechanical Properties of Polypropylene/ Cellulose Composites », *Journal of Applied Polymer Science*, 53:379-385.
- [46]. M. SUKIMAN. « Etude des propriétés mécaniques et thermiques des biocomposites basée sur l'homogénéisation numérique » thèse de doctorat. Université de Lille 1, 2017.
- [47]. K. BHARATH, S. BASAVARAJAPPA, (2016), « applications of biocomposite materials based on natural fibers from renewable resources », *Science and Engineering of composite Materials*, (1-10).
- [48]. P. DUMONT, (2017), « Mise en œuvre des composites à fibres lignocellulosiques », *Levoisier Hermes*, 160-201.
- [49]. M. BLETRY, « Méthodes de caractérisation mécanique des matériaux », 2006-2007.
- [50]. M. OLIVERA et al, (2014), « Microcrystalline cellulose as reinforced in thermoplastic Starch/Poly (Butylene adipate-co-terephthalate) films », *J Polymer Environ*, 22 :545-552.

Références bibliographiques

- [51]. A.HAMMA et al,(2013), « Starch-grafted-polypropylene/kenaffibres composites. Part 1: Mechanical performances and viscoelastic behaviour », Elsevier, 1-8.
- [52]. Y.TIAN et al, (2018), « High-performance starch films reinforced with microcrystalline cellulose made from eucalyptus pulp via ball milling and mercerization ».
- [53]. Y.FEIWEN et al (2019), « Mechanical and biodegradation properties of bamboo fiber-reinforced starch/polypropylene biodegradable composites », Applied Polymer, 1-8.