



Institut National Polytechnique

Félix HOUPHOUËT-BOIGNY

THÈSE

Présentée Et Soutenue Publiquement Par :

DOUMBIA Ahmed

Pour Obtenir Le Grade De

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE FELIX HOUPHOUËT-BOIGNY

Discipline : Mécanique Et Science Des Matériaux

Spécialité : Science Des Matériaux

De l'École Doctorale Polytechnique

**ELABORATION DE MATERIAUX COMPOSITES A BASE D'AMIDON DE
MANIOC RENFORCES PAR LES FIBRES DE MESOCARPES DE COCO :**
Etude De La Stabilité Physicochimique, Du Comportement Mécanique, Thermomécanique
Et Applicabilité à L'Emballage

Date de Soutenance : 25/09/2020

Devant Le Jury Composé De MM. :

YAO Kouassi Benjamin	Professeur Titulaire	INPHB / Côte d'Ivoire	Président
BOA David	Professeur Titulaire	UNA / Côte d'Ivoire	Rapporteur
DIBY Kadjo Ambroise	Maître de Conférences	UFHB / Côte d'Ivoire	Rapporteur
KONAN Koffi Léon	Maître de Conférences	UFHB / Côte d'Ivoire	Examineur
DABLE Pierre Jean-Marie R.	Maître de conférences	INPHB / Côte d'Ivoire	Directeur de Thèse



À

La Mémoire De Mon Défunt Père,

Noumoutchè DOUMBIA,

Repose En Paix !



°...Alors, dit un Professeur, parlez-nous d'Enseignement.

Et il dit :

*Aucun homme ne peut rien vous révéler sinon ce qui repose déjà à demi endormi dans l'aube de
votre connaissance.*

...Car la vision d'un homme ne prête pas ses ailes à un autre homme..."

Extrait de "Le prophète"

Khalil GIBRAN

CASTERMAN

REMERCIEMENTS

Avant tout propos, je saisis cette opportunité pour adresser les remerciements dans le cadre de cette thèse :

Aux responsables de l'Ecole Doctorale Polytechnique (EDP) de l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB) (Côte d'Ivoire) de Yamoussoukro. Nos remerciements vont en particulier à l'endroit de :

- Monsieur YAO Benjamin, Professeur Titulaire à l'INP-HB, Directeur de l'EDP, de m'avoir accepté dans cette structure afin de mener les travaux de la présente étude ;*
- Monsieur SORO Doudjo, Maître de Conférences à l'INP-HB, Directeur des études de l'EDP, pour l'aimable accueil qu'il m'a réservé, pour la résolution des problèmes administratifs auxquels tous les étudiants sont confrontés et la mise à ma disposition du matériel de travail.*

À Monsieur DABLE Pierre Jean-Marie Richard, Maître de conférences à l'INP-HB, mon directeur de thèse, pour m'avoir permis de réaliser l'ensemble de ces recherches. Cher Maître, recevez ici l'expression de ma profonde gratitude pour vos conseils avisés et votre hospitalité maintes fois renouvelée. Votre expérience riche en sciences des matériaux, votre rigueur implacable et votre honnêteté exemplaire font de vous un encadreur parfait.

À Messieurs BOA David, Professeur Titulaire, et DIBY Kadjo Ambroise, Maître de Conférences, qui ont accepté de prendre de leur temps précieux pour apprécier ce travail.

À Monsieur KONAN Koffi Léon, Maître de Conférences, d'avoir accepté d'examiner le présent travail, de m'avoir prodigué des conseils et donné des directives dans le domaine de la recherche.

À ma mère DOUMBIA Fanta, pour ses sages conseils, pour la confiance qu'elle a portée en moi et qui m'a permis de surmonter de nombreuses difficultés sur les chemins d'une vie d'enfance quelque peu particulière.

À ma grand-mère BAMBA N'gnagalé, Femme des champs lointains, d'avoir supporté mes caprices d'enfance, de m'avoir inculqué les qualités d'une personne mature; je ne cesserai de lui être reconnaissant.

À Monsieur ASSANVO Edja Florentin, Maître-Assistant à l'Université Nangui Abrogoua, pour sa sollicitude et sa disponibilité à mon endroit dans le cadre des travaux de cette thèse.



À tous les doctorants de l'Ecole Doctorale Polytechnique qui ont été pour moi, directement ou indirectement, un soutien moral au bon déroulement de ces travaux de recherches.

À tous ceux que je n'ai pas cités car, malheureusement, je ne peux pas citer ici tout le monde, c'est la meilleure manière pour moi de leur dire grand merci.

Ahmed.



SOMMAIRE

DEDICACE

REMERCIEMENTS.....i

SOMMAIRE.....iii

RESUME.....vi

ABSTRACT.....viii

SIGLES ET ACRONYMES.....x

LISTE DES FIGURES.....xi

LISTE DES PHOTOS.....xiv

LISTE DES TABLEAUX.....xv

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE GENERALE.....4

Table des matières.....6

I.1. POLYMERES.....9

I.1.1. Introduction.....10

I.1.2. Classification des polymères.....10

I.1.3. Polymérisation.....13

I.1.4. Propriétés des polymères.....15

I.1.5. Polymères biodégradables.....18

Conclusion19

I.2. MATERIAUX COMPOSITES.....21

I.2.1. Introduction.....22

I.2.2. Composites à matrices polymères.....22

I.2.3. Les renforts.....23

I.2.4. Interfaces matrice-renfort dans un matériau composite.....25

I.2.5. Mise en forme des films composites à base de biopolymères.....26



I.2.6. Propriétés mécaniques et barrières à l'eau des films composites à base d'amidon27

Conclusion.....30

I.3. LES AMIDONS ET LEURS PROPRIETES.....32

I.3.1. Introduction.....33

I.3.2. Amidon brut.....33

I.3.3. Déstructuration et plastification de l'amidon.....38

Conclusion.....43

CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE.....44

Table des matières.....46

II.1. MATIERES PREMIERES, METHODES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION.....48

II.1.1. Matières premières.....49

II.1.2.. Méthode d'élaboration des films.....54

II.1.3. Méthodes de caractérisation.....59

II.2. RESULTATS ET DISCUSSION.....66

II.2.1. Résultats.....67

II.2.2. Discussion.....74

Conclusion.....90

CHAPITRE III : MODELISATION ET SIMULATION DU COMPORTEMENT THERMO-MECANIQUE.....91

Table des matières.....93

Mise au point.....94

III.1. MODELISATION DU COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE.....95

III.1.1.. Loi de comportement thermomécanique.....96

III.1.2. Modèles d'homogénéisation.....98



<i>Conclusion</i>	103
<i>III.2.. SIMULATION DU COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE</i>	104
<i>III.2.1. Introduction</i>	105
<i>III.2.2. Résultats et Discussion</i>	107
<i>Conclusion</i>	116
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	117
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	121
<i>ANNEXES</i>	132

RESUME

Cette étude porte sur l'élaboration, la caractérisation, la modélisation et la simulation du comportement thermomécanique de films composites à base d'amidon.

Les produits utilisés à cette fin sont :

- la poudre d'amidon,
- l'eau,
- le polyéthylène glycol qui sert de plastifiant,
- la chaux hydraulique naturelle,
- l'anti-moussant.
- les fibres de mésocarpes de coco,

Les performances de tels matériaux étant surtout dépendantes de l'origine botanique de l'amidon, le choix pour cette étude s'est porté sur l'amidon de manioc du fait de sa disponibilité et de son coût relativement bas à comparer aux autres sources locales telles que le riz, le maïs, l'igname et la banane. Entre autre, l'amidon de manioc est obtenu à partir du lait de manioc généralement rejeté lors de l'élaboration de certains aliments. De ce fait, cette étude pourrait permettre la valorisation de ce sous-produit.

Le travail a consisté à l'élaboration de la poudre d'amidon à partir de tubercules de manioc. Une fois la poudre disponible, la formulation, à savoir les proportions des différents intrants que sont l'eau et le glycérol, de même que la température de plastification, a fait l'objet d'investigations. Aussi des intrants, pour baisser le caractère hydrophile et éviter la formation de bulles lors de la plastification de la phase, ont-ils été utilisés.

La formulation qui a conduit au matériau présentant le meilleur comportement mécanique apparent (faible rigidité, bonne malléabilité) a été retenue pour lui conférer de meilleures propriétés mécaniques en la renforçant avec les fibres de mésocarpes de coco.

Les échantillons de composites élaborés ont subi des essais mécaniques et physicochimiques afin de les caractériser et déterminer leur comportement lorsqu'ils sont soumis à des sollicitations extérieures. Ainsi, certaines caractéristiques telles que la résistance à la rupture, l'allongement à la rupture, le module d'*Young* et la résistance maximale ont pu être déterminées. Des mesures ont été effectuées pour évaluer la teneur en eau, l'absorption de la vapeur d'eau, la stabilité chimique et physicochimique. Ces propriétés sont comparées à celles



des films avec ou sans renforts selon les travaux d'autres auteurs, ainsi qu'à celles des plastiques d'origine fossile.

Les résultats montrent que les fibres de mésocarpe de coco améliorent les propriétés mécaniques des films. Le matériau présente dans l'ensemble des caractéristiques acceptables. De même, son caractère hydrophile a bien été réduit à l'issue de ces travaux ; ce qui permet d'envisager son utilisation dans certains domaines d'application. On note également que toute variation de la température modifie le comportement du composite à la tenue à la charge.

La deuxième étape a consisté à modéliser et à simuler le comportement thermomécanique du composite. Un modèle de comportement issu de la loi de *Hooke*, a permis de déterminer les modules d'*Young* de chaque phase (matrice et fibres). En tenant compte de ces valeurs, nous utilisons les méthodes d'homogénéisation de *Mori-Tanaka* et de *Voigt* pour évaluer le comportement thermoélastique du composite.

Le matériau obtenu a des propriétés acceptables (résistances mécanique et chimique, hydrophobicité,...) pour être utilisé dans l'industrie de l'emballage.

Mots clés : *Amidon de manioc, Chaux, Fibres de coco, Glycérol, biodégradable, Caractérisation, Modélisation.*



ABSTRACT

This study focuses on the development, characterization, modelling and simulation of the thermomechanical behaviour of starch-based composite films.

The products used for this purpose are:

- starch powder,
- distilled water,
- polyethylene glycol which serves as a plasticizer,
- natural hydraulic lime,
- anti-foaming.
- coconut mesocarp fibres,

The performance of such materials being mainly dependent on the botanical origin of starch, the choice for this study fell on cassava starch because of its availability and its relatively low cost compared to other local sources. such as rice, corn, yam and banana. Among other things, cassava starch is obtained from cassava milk, which is generally rejected during the preparation of certain foods. Therefore, this study could allow the promotion of this by-product.

The work consisted in the preparation of starch powder from cassava tubers. Once the powder was available, the formulation, namely the proportions of the various inputs that are water and glycerol, as well as the plasticization temperature, was the subject of investigations. Inputs have also been used to reduce the hydrophilic nature and avoid the formation of bubbles during the plasticization of the phase.

The formulation which led to the material having the best apparent mechanical behaviour (low rigidity, good malleability) was chosen to give it better physicochemical properties and to reinforce with the coconut fibres.

The composite samples produced have undergone mechanical and physicochemical tests in order to characterize them and determine their behaviour when they are subjected to external stresses. Thus, certain characteristics such as the tensile strength, the elongation at break, the Young's modulus and the maximum strength could be determined. Measurements were made to assess the water content, the absorption of water vapor, chemical and physicochemical stability. These properties are compared with those of films with or without reinforcements according to the work of other authors, as well as with those of plastics of fossil origin.



The results show that the coconut mesocarp fibres improve the mechanical properties of the films. The material generally has acceptable characteristics. Likewise, its hydrophilic character was indeed reduced after these works; which makes it possible to envisage its use in certain fields of application. It is also noted that any variation in the temperature modifies the behaviour of the composite withstand load.

The second step consisted in modelling and simulating the thermomechanical behaviour of the composite. A behavioural model derived from Hooke's law made it possible to determine the Young's moduli of each phase (matrix and fibres). Taking these values into account, we use the homogenization methods of Mori-Tanaka and Voigt to assess the thermoelastic behaviour of the composite.

The material obtained has gotten acceptable properties (mechanical and chemical resistance, hydrophobicity, etc.) for use in the packaging industry.

Key words : *Cassava starch, Lime, Coconut fiber, Glycerol, biodegradable, Characterization, Modeling.*



SIGLES ET ACRONYMES

T_g	<i>Température de transition vitreuse</i>
T_f	<i>Température de fusion</i>
T_{gel}	<i>Température de gélification</i>
T_{pol}	<i>Température de polymérisation</i>
PE	<i>Polyéthylène</i>
PEhd	<i>Polyéthylène haute densité</i>
PEbd	<i>Polyéthylène basse densité</i>
PEbdl	<i>Polyéthylène basse densité linéaire</i>
PET	<i>Polytéraphthalate d'éthylène</i>
PP	<i>Polypropylène</i>
PVC	<i>Polychlorure de vinyle</i>
TE	<i>Teneur en eau</i>
TA	<i>Taux d'absorption</i>
D	<i>Coefficient de diffusion</i>
pH	<i>Potentiel hydrogène</i>
ATG	<i>Analyse thermogravimétrique</i>
ATD	<i>Analyse thermique différentielle</i>
DTG	<i>Derivative Thermogravimetric analysis</i>
DP	<i>Degré de polymérisation</i>
NHL-3,5	<i>Chaux hydraulique naturelle</i>
RMN	<i>Résonance magnétique nucléaire</i>
ppm	<i>Partie par million</i>
ACD	<i>Analyse calorimétrique différentielle</i>

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Classification des architectures macromoléculaires [10]	11
Figure I-2 : Les principaux groupes de polymères [11]	11
Figure I-3 : Schéma de la réaction de la condensation du PET [21]	14
Figure I-4 : Schéma de la réaction de polyaddition du PE [23]	14
Figure I-5 : Représentation d'un polymère avec les différentes phases : amorphe et cristalline [11]	15
Figure I-6 : Différentes sollicitations mécaniques [11]	16
Figure I-7 : Principales étapes de la biodégradation [30]	18
Figure I-8 : ATG de films à base d'amidon de manioc et de maïs cireux non plastifiés et de films d'amidon de manioc et de maïs cireux plastifiés avec le glycérol et non renforcés. [34]	24
Figure I-9 : (a) ATG, et (b) Courbes ATD de film d'amidon de manioc plastifié au glycérol et du composite d'amidon de manioc renforcé avec les nano-cristaux de maïs plastifiés [35] ...	25
Figure I-10 : Spectres infrarouges des films à base d'amidon de manioc (II)vierges et (I)renforcés par les nano-cristaux de maïs cireux dans les régions spectrales: 1350 à 700 cm ⁻¹ : [35]	30
Figure I-11 : Photographie d'un grain d'amidon de manioc [73]	33
Figure I-12 : Structure et ultra structure d'un grain d'amidon classique [76]	34
Figure I-13 : Photographie et représentation schématique d'un grain d'amidon [77]	34
Figure I-14 : Structure chimique de l'amylose [79]	35
Figure I-15 : (a)Structure chimique de l'amylopectine,(b)Classification des chaînes et organisation en grappes [79]	35
Figure I-16 : Structure du glycérol	38
Figure I-17 : Spectres IRTF de l'amidon de manioc et de l'amidon de maïs plastifiés au glycérol sans renfort autour de 1000 cm ⁻¹ [34]	39
Figure I-18 : Evolution de la contrainte maximale (o) et de l'allongement relatif à la rupture de films d'amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol à 25°C [92]	40
Figure I-19 : Thermogrammes des films à base d'amidon de manioc plastifiés avec le glycérol en fonction de l'humidité relative (HR). Sur les thermogrammes, la fraction volumétrique de l'eau est indiquée entre parenthèses. [103]	41
Figure I-20 : Effet de la teneur en eau sur la température de transition vitreuse de films à base d'amidon de manioc plastifié par le glycérol. [103]	42

Figure II.1. : RMN- ¹ H-TF de l'amidon de manioc et (b) Molécule de D-glucose.....	51
Figure II.2. Représentation de la calotte de diffusion.....	61
Figure II.3. : Schéma de principe de l'analyse thermogravimétrique.....	62
Figure II.4. : Schéma de principe d'une analyse ACD (Perken Elmer DSC).....	63
Figure II.5. : Différentes formes de mouillage.....	65
Figure II.6. : Evolution du taux d'absorption en fonction du temps et du taux d'humidité.....	67
Figure II.7. : Variation de $(M_t - M_s)/M_\infty$ en fonction de t^2/L	68
Figure II.8. : Thermo-grammes et Influence de l'humidité relative de l'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les microfibrilles de mésocarpes de coco.....	69
Figure II.9.a : Courbe ATG à vitesse de chauffage de 20°Cmin ⁻¹	70
Figure II.9.b : Courbe DTG à vitesse de chauffage de 20°Cmin ⁻¹	71
Figure II.10. : Courbe de résistance à la traction de film à base d'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les fibres de coco.....	73
Figure II.11. Angle de contact.....	74
Figure II.12. : Schéma de la formation d'hydroxyde à l'interface sous l'action de la chaux.....	79
Figure II.13 : Pont hydrogène entre l'ion chlorure et les hydrogènes à l'interface film solution saline.....	80
Figure II.14. : Processus de dissolution des films en milieu basique.....	80
Figure II.15. : Perte de Solution aqueuse masse par libération de molécules d'eau en milieu acide.....	81
Figure II.16. : Stabilité de l'interface en milieu acide pH 2.....	82
Figure II.10.Bis : Courbe de résistance à la traction de film à base d'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les fibres de coco.....	84
Figure II.17. _: Pontage des chaînes de D-glucose par réaction avec le glycérol.....	88
Figure II.18. _ : Allongement du au passage de la forme chaise à la forme bateau ; la forme bateau étant celle qui subit le comportement plastique.....	88
Figure III.1. : Schéma de principe de l'analyseur TMA/SDTA ²⁺	105
Figure III.2. : Portes-échantillons pour a) le film d'amidon plastifié et b) la fibre de coco...	106
Figure III-3 : Variation du module d'élasticité de l'amidon plastifié (sans renfort) en fonction de la température.....	108



Figure III-4 : Variation du module d'élasticité des fibres de coco en fonction de la température.....109

Figures III-5 : Variation du module d'élasticité de Mori-Tanaka du composite en fonction de la température.....110

Figures III-6 : Variation du module d'élasticité de Voigt du composite en fonction de la température.....110

Figures III-7 : Variation du module d'élasticité de Mori-Tanaka du composite en fonction de la fraction volumique des fibres.....111

Figures III-8 : Variation du module d'élasticité de Voigt du composite en fonction de la fraction volumique des fibres.....111

Figures III-9 : Comparaison des modèles de Voigt et de Mori-Tanaka en fonction de la fraction volumique de fibres à température fixée à 50 °C.....112

Figures III-10 : Comparaison des modèles de Voigt et de Mori-Tanaka en fonction de la température à fraction volumique de fibres fixée à $f = 0,1$113



LISTE DES PHOTOS

Photo II-1-a : Tubercules de manioc.....49

Photo II-1-b : Poudre de manioc.....50

Photo II-2-a : Noix de coco mature.....53

Photo II-2-b : Noix de coco fendue.....53

Photo II-2-c : Mésocarpe fibreux.....53

Photo II-2-d : Fibres de coco séchées.....53

Photo II-2-e : Fibres de coco.....53

Photos II-3 : Photos des films du premier lot à 45 % de glycérol.....56

Photos II-4 : Photos des films du deuxième lot à 45 % de glycérol.....57

Photos II-5 : Photos des films avec différentes fractions massiques de fibres à 45 % de glycérol.....59

Photo II-6 : Présentation de l'étuve avec les moules contenant les échantillons.....60

Photo II-7 : Photo du film.....67

Photo II.8. Mouillage du film.....74

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Propriétés mécaniques des différents polyéthylènes (PE)[26]	17
Tableau I-2 : Propriétés mécaniques de films à base d'amidon de manioc vierges et plastifiés par le glycérol selon la nature et du taux de renforts	40
Tableau II-1 : Premier lot d'échantillons	55
Tableau II-2 : Deuxième lot d'échantillons	57
Tableau II.3 : Proportions finales des intrants retenues pour la formulation du film	59
Tableau II-4 : Impactes de l'humidité relative sur les transitions thermiques déterminées à partir des courbes DSC	69
Tableau II-5-1 : Influence de différents milieux chimiques sur les films non renforcés sans ajout de la chaux (après 75 jours d'exposition)	72
Tableau II-5-2 : Influence de différents milieux chimiques sur les films non renforcés avec ajout de la chaux (après 75 jours d'exposition)	72
Tableau II-5-3 : Influence de différents milieux chimiques sur les films renforcés avec ajout de la chaux (après 75 jours d'exposition)	72
Tableau II-6 : Propriétés physiques de l'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les microfibrilles de mésocarpes de coco	73
Tableau II.7 : Perte de masse en mg des échantillons par solution	83
Tableau II.8 : Coefficient de perte de masse en $mg.mm^{-2}.j^{-1} \times 10^4$ en fonction des solutions	83
Tableau II-9 : Caractéristiques mécaniques des films à base d'amidon de manioc renforcés par les fibres de Coco	85
Tableau III.1. : Dimensions initiales des échantillons	106
Tableau III-2 : Propriétés de la matrice (amidon plastifié sans renfort) et des fibres	107
Tableau III-3 : Caractéristiques de dispersion à $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	113
Tableau III-4 : Caractéristiques de dispersion à $f = 0,1$	114
Tableau III.5. : Comparaison des modèles avec l'expérience	114



INTRODUCTION GENERALE

Il y a plus de cinquante ans que l'on a assisté à l'apparition des polymères synthétiques et de l'industrie plasturgique. Les plastiques sont des matériaux d'intérêts divers, issus de la mise en forme de polymères synthétiques selon divers procédés. On peut classer, du point de vue thermique, ces matériaux en deux groupes principaux que sont les thermoplastiques et les thermodurcissables. Alors qu'un thermoplastique a la capacité de se ramollir au-delà d'une certaine température et prendre la forme qu'on lui donne, un thermodurcissable durcit irréversiblement sous l'effet de la chaleur.

La consommation mondiale, en 2018, des plastiques était estimée à 359 millions de tonnes pour une croissance annuelle de 3,2 % [1]. Cependant, ces matériaux d'origine pétrolière, ont une durée de vie très longue à comparer à celle de leur utilité, autant qu'elles sont non biodégradables. De ce fait, ils constituent une source de pollution importante pour l'environnement et représentent un danger pour les écosystèmes. Dans ce contexte, le concept du développement durable, depuis une trentaine d'années, qui, selon le rapport *Brundtland* (1988) [2] est : «un mode de développement qui répond aux besoins des générations du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs», doit être au cœur des préoccupations. C'est dans cette optique que le gouvernement ivoirien a pris un décret le 22 mai 2013 (*Décret N° 2013-327 du 22 mai 2013*) portant interdiction de l'utilisation des sachets plastiques. Ce décret en son article 3 énumère cinq objectifs parmi lesquels l'usage des emballages biodégradables.

Plusieurs travaux ont montré que l'une des solutions pourrait être l'utilisation d'agro-ressources, qui sont renouvelables à l'échelle de l'année [3, 4, 5]. La production des plastiques biodégradables s'inscrit bien dans la politique du développement durable. Ce sont des polymères issus de la biomasse qui, sous certaines conditions de traitement, conduisent à des phases plastifiables [6].

Toutefois, ces matériaux d'origine biologique présentent des faiblesses mécaniques de même que physicochimiques du fait de leur caractère très hydrophile [6]. L'enjeu est de leur octroyer des propriétés mécaniques et physicochimiques identiques ou proches de ceux des plastiques issus des polymères d'origine fossile. A cette fin, au cours de leur élaboration, on introduit dans ces phases, des adjuvants ou d'autres matériaux (charge ou renforts) ; ce qui conduit à un composite avec de meilleurs propriétés [7].

L'amidon se prête bien à cet usage [3]. C'est une ressource naturelle, renouvelable à l'échelle de l'année et disponible en Côte d'Ivoire avec une production annuelle en moyenne

de 1 630 000 tonnes de manioc [8]. Cette production peut être accrue si des pistes d'utilisation pertinentes et maîtrisées sont mises en place. Bien qu'il ne figure pas parmi les sources les plus importantes des amidons vendus dans le monde, le manioc frais en contient 25 % en masse.

Les travaux de cette thèse, tout en s'inscrivant dans le concept du développement durable, se situe également dans le cadre global de la valorisation des ressources locales de la Côte d'Ivoire. Ainsi, ils permettront, d'une part, de résoudre les problèmes liés aux déchets plastiques d'origine pétrochimique et d'autre part, donner un essor à l'agriculture par la création de plantation de manioc afin de mettre à disposition cette ressource. Ceci s'accompagnerait nécessairement à la sédentarisation de la jeunesse paysanne et éviter l'exode rurale qui dépeuple nos campagnes. De même, la production industrielle de ces nouveaux matériaux nécessitera un savoir-faire qui aboutira à la création de nouveaux emplois.

Ce mémoire de thèse, qui a pour objectif l'élaboration d'un matériau composite à base de l'amidon de manioc renforcés par les fibres de mésocarpes de coco se présente comme suit :

- Le chapitre I, qui est l'étude bibliographique générale, est constitué des sous-chapitres I.1., I.2., et I.3. qui font une revue de la littérature sur les polymères et leurs propriétés, les matériaux composites et les amidons ainsi que la biodégradabilité de ces phases.
- Le chapitre II, qui présente l'étude expérimentale, est constitué des sections II.1. et II.2. qui font respectivement l'exposé des méthodes et des résultats.
- Le chapitre III, qui contient les sous-chapitres III.1. et III.2., est consacré respectivement à la modélisation et la simulation du comportement thermomécanique du composite.

Enfin, la conclusion générale présente une synthèse des principaux résultats obtenus dans le cadre de ces travaux de thèse, les applications qu'ils offrent autant que les orientations pour l'amélioration de ce matériau et la mise au point d'une ingénierie industrielle.



CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

GENERALE

Dans ce chapitre, nous allons faire une revue de la littérature qui se veut une synthèse des travaux antérieurs réalisés par d'autres auteurs. Elle n'est qu'une synthèse de ces travaux afin de comprendre au mieux les démarches du présent mémoire.

Cette étude bibliographique est divisée en trois sous-chapitres :

- *Le premier (I.1.) est dédié aux polymères, à leur classification, leurs procédés de synthèse, et leurs propriétés mécaniques et physicochimiques. La fin de ce chapitre porte sur les polymères biodégradables.*
- *Le second (I.2.) est consacré aux matériaux composites et leurs propriétés*
- *Enfin, le dernier (I.3.) porte sur l'amidon, sa structure chimique, ses transformations physiques et sa propension à la plastification.*



TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE GENERALE.....	4
Table des matières.....	6
I.1. LES POLYMERES	9
I.1.1. Introduction	10
I.1.2. Classification des polymères	10
A. Définition.....	10
B. Différentes classes de polymères.....	10
B.1. Classification selon l'origine.....	10
B.2. Classification selon la structure des chaînes.....	11
B.3. Classification selon le comportement thermique.....	11
B.3.1. Les thermoplastiques.....	11
B.3.2. Les thermodurcissables.....	12
B.3.3. Les élastomères.....	12
B.4. Classification selon la structure chimique.....	12
B.4.1. Les homopolymères.....	12
B.4.2. Les copolymères.....	12
B.5. Classification selon la nature chimique.....	12
B.5.1. Les minéraux.....	13
B.5.2. Les polymères organiques.....	13
B.5.3. Les polymères mixtes.....	13
B.6. Classification selon les usages technologiques.....	13
I.1.3. Polymérisation	13
A. Définition.....	13
B. Procédés de polymérisation.....	13
B.1. Polycondensation.....	14
B.2. Polyaddition.....	14
C. Notion de température de transition vitreuse (Tg) et teneur en eau (TE).....	14



I.1.4. Propriétés des polymères	15
A. Propriétés physiques.....	15
B. Propriétés mécaniques.....	16
C. Effet de l'eau sur les polymères	17
I.1.5. Polymères biodégradables	18
A. Biodégradabilité.....	18
A.1. Définition.....	18
A.2. Processus de la biodégradation.....	18
A.3. Méthodes d'évaluation de l'indice de biodégradabilité.....	19
B. Mécanisme de biodégradation des polymères de la biomasse.....	19
Conclusion.....	19
I.2. MATERIAUX COMPOSITES	21
I.2.1. Introduction	22
I.2.2. Composites à matrices polymères	22
A. Les matrices thermoplastiques.....	22
B. Les matrices thermodurcissables.....	23
I.2.3. Les renforts	23
I.2.4. Interfaces matrice-renfort dans un matériau composite	25
I.2.5. Mise en forme des films composites à base de biopolymères	26
A. Procédés de mise en forme par voie sèche.....	26
B. Procédé de mise en forme par voie humide.....	26
I.2.6. Propriétés mécaniques et barrières à l'eau des films composites à base d'amidon	27
A. Propriétés de barrières à l'eau des films composites à base d'amidon.....	27
B. Propriétés mécaniques des films composites à base d'amidon.....	28
B.1. Influence de l'origine botanique.....	28
B.2. Influence du vieillissement.....	28
B.3. Influence du temps de séchage.....	29



B.4. Effet du renfort.....	29
Conclusion.....	30
I.3.. LES AMIDONS ET LEURS PROPRIETES	32
I.3.1. Introduction	33
I.3.2. Amidon brut	33
A. Structure physique des grains d'amidon.....	33
B. Composition chimique de l'amidon.....	35
B.1. L'amylose.....	35
B.2. L'amylopectine.....	35
B.3. Comportement hydrothermique des grains d'amidon.....	36
B.3.1. La sorption.....	36
B.3.2. La gélatinisation.....	36
B.3.3. L'empesage.....	36
B.3.4. La rétrogradation.....	36
B.3.5. La cristallisation.....	37
B.3.6. Vieillissement de l'amidon.....	37
B.3.6.1. Le vieillissement physique.....	37
B.3.6.2. Le vieillissement par recristallisation.....	37
I.3.3. Déstructuration et plastification de l'amidon	38
A. Définition.....	38
B. Les plastifiants.....	38
C. Influence du plastifiant sur les propriétés mécaniques.....	39
D. Influence du plastifiant sur les propriétés thermiques.....	41
Conclusion.....	43



I.1

LES POLYMÈRES

Ici, nous présentons une revue générale de la littérature sur les polymères.

L'objectif est de donner les informations essentielles sur leur classification, leurs propriétés, ainsi que leur dégradabilité.

I.1.1. INTRODUCTION

Le dernier demi-siècle a vu apparaître sur le marché une multitude de produits et d'objets en plastique. Ils sont sollicités dans tous les domaines d'activités. En exemple, dans l'industrie automobile, pour le même volume, on utilise, tant qu'il est possible, beaucoup plus les matériaux plastiques en lieu et place des matériaux métalliques afin de réduire la masse propre de la structure. Les propriétés de ces matériaux reposent sur le choix qui est fait parmi les innombrables architectures moléculaires possibles et les procédés de synthèse, ainsi que sur la mise en œuvre des résines. Le procédé de mise en forme et les traitements ultérieurs fixent les caractéristiques finales d'un matériau. Les polymères représentent un tonnage important qui du fait de leur longue durée de vie de même que l'absence ou du moins la faible part de recyclage, sont sources d'encombrement et de pollution de l'environnement.

I.1.2. CLASSIFICATION DES POLYMERES

A. Définition

Le terme polymère vient du grec « polus » (plusieurs), et « meros » (partie). Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos : un seul ou une seule, et meros : partie). Les monomères sont reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (macromolécules) s'appelle la polymérisation.

B. Différentes classes de polymères

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées.

B.1. Classification selon l'origine [9]

Selon leur origine, les polymères peuvent être classés comme suit :

- **Les polymères naturels** : ce sont des composés organiques qui forment la matière vivante, tels que les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...etc.
- **Les polymères synthétiques**: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres synthétiques et les adhésifs.

B.2. Classification selon la structure des chaînes (Figure I.1)

Les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et dendritiques [10]

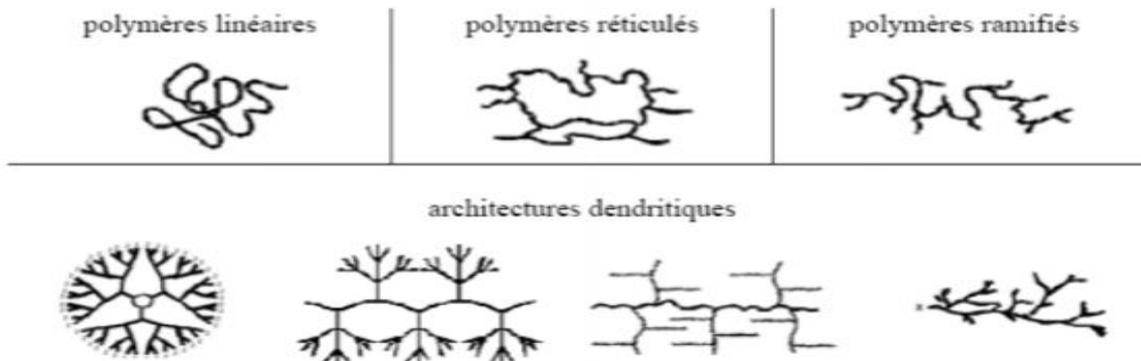


Figure I-1 : Classification des architectures macromoléculaires [10]

B.3. Classification selon le comportement thermique

Les polymères ont des comportements différents selon les conditions thermodynamiques. Ce qui permet de les classer en trois grandes familles (Figure I-2) :

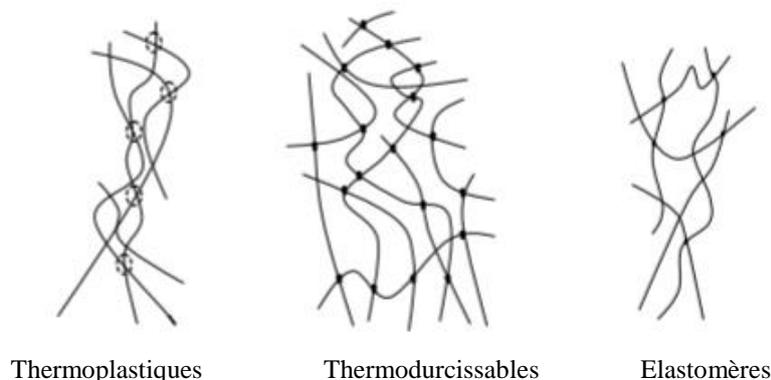


Figure I-2 : Les principaux groupes de polymères [11]

B.3.1. Les thermoplastiques

Ils ramollissent sous l'effet de la chaleur, deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau au cours du refroidissement. Ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes. Elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [12].

Le terme de plastique provient du comportement de ces matériaux qui, sous l'effet de la chaleur, se déforment tels que les métaux dans leur domaine de contrainte plastique. L'appellation de plastique est plus du fait du comportement mécanique des polymères qui comme les métaux dans le domaine plastique conservent leur déformation.

B.3.2. Les thermodurcissables

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas, les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives. Ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement conduisant à des liaisons chimiques rigides et mettant en jeu toutes les molécules présentes dans la formation d'un réseau tridimensionnel [13].

B.3.3. Les élastomères

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc. Un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes. Sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [14].

B.4. Classification selon la structure chimique

Selon leur structure chimique, on classe les polymères en deux familles :

B.4.1. Les homopolymères

Ce sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité de répétition. Ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère. [15].

B.4.2. Les copolymères

Ce sont des polymères possédant plusieurs unités de répétition, que sont les homopolymères. Les copolymères peuvent se classer en différentes sous-familles que sont: les modes statistiques, alterné, séquencé et greffé.

B.5. Classification selon la nature chimique

A ce niveau, nous avons :

B.5.1. Les minéraux

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple (diamant, graphite, phosphore, soufre) ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes (silicates, acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile).

B.5.2. Les polymères organiques

C'est la plus grande classe. Ils constituent presque la totalité des polymères d'utilisation courante. Les principaux polymères organiques de synthèses sont: les polyoléfines, les polyvinyliques, les polydiènes, les polyamides, les polyesters et les polyacryliques.

B.5.3. Les polymères mixtes

Ils sont doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (300-350 °C) comme les silicones.

B.6. Classification selon les usages technologiques

On peut avoir :

- Les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie),
- Les plastiques : ce sont les plastiques au sens large, regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques,
- Les élastomères : ce sont des polymères présentant des propriétés « élastiques », obtenues après réticulation. Ils supportent de très grandes déformations avant rupture.
- Les caoutchoucs synthétiques : polymères du butadiène, l'isoprène, le chloroprène,...

I.1.3. POLYMERISATION

A. Définition

La polymérisation est le terme générique qui décrit les différentes réactions de formation des polymères. Ces polymères résultent de l'assemblage de monomères en de longues chaînes [16].

B. Procédés de polymérisation

Les plus courants sont la polycondensation et la polyaddition [17].

B.1. Polycondensation

La polycondensation implique des monomères de bases différentes qui se lient entre eux [18]. Mais cette réaction génère une petite molécule comme résidu, qui consiste souvent en H₂O ou en HCl [19]. Par exemple, lors de la polymérisation du PET (*Figure I-3*), chaque arrimage d'acide téréphtalique et d'éthylène glycol entraîne le rejet d'une molécule d'eau [20].

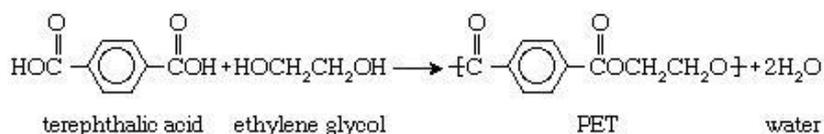


Figure I-3: Schéma de la réaction de la condensation du PET [21]

B.2. Polyaddition

La polyaddition utilise plutôt l'ouverture des insaturations des monomères pour lier successivement les monomères. Elle requiert l'initiation par un catalyseur sur un premier monomère, puis la réaction se déroule spontanément en chaîne [22]. Les matières plastiques courantes qui résultent de la polyaddition sont le PE (*Figure I-4*), le PP et le PVC [17]. Peu importe le type de réaction, celle-ci se fera généralement sous l'effet de la chaleur et de la pression [19]

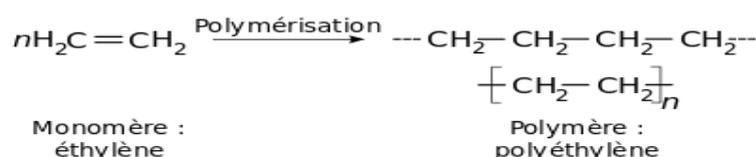


Figure I-4 : Schéma de la réaction de polyaddition du PE [23]

C. Notion de température de gélification, de polymérisation (T_{gel}, T_{pol} et T_g) et teneur en eau (TE) [3]

En ce qui concerne les polymères organiques tel que l'amidon, on distinguera deux température spécifiques qui correspondent à des évolutions physicochimiques.

La gélification est le processus de pénétration de l'eau dans l'amidon. Les grains d'amidon se gonflent puis libèrent les polymères qui se solubilisent dans le solvant qui est l'eau. La phase

est donc une phase amorphe d'amylose et d'amylopectine. Cette transformation dépend de la température puisqu'elle nécessite une énergie d'activation.

La polymérisation correspond à l'établissement de liaisons entre les polymères d'amidon par l'intermédiaire d'un plastifiant ou dans une certaine mesure par l'eau. En présence d'un plastifiant tel que le glycérol, la polymérisation s'effectue par pontage entre les polymères de d'amidon et les molécules de glycérol. Ceci confère alors à la phase qui en résulte les comportements élastique et plastique. Cette polymérisation est également tributaire d'une enthalpie de réaction et dépendent donc de la température. Ainsi, avec l'évolution de la température, la phase passerait de l'état de gel par dissolution des polymères en solution, la polymérisation qui confère à la phase un aspect vitreux, la cristallisation suivie de la fusion. La température de polymérisation serait donc équivalente à la température de transition vitreuse ; T_g pour les phases minérales.

Pour les solutions aqueuses amylicées, la teneur en eau influence les températures de gélification et de polymérisation et par conséquent les propriétés mécaniques. En effet, l'eau augmente les distances intermoléculaires ou le volume libre entre les chaînes et diminue la viscosité locale provoquant une augmentation de la mobilité moléculaire [24].

Ainsi, la teneur T_E , conditionne la température à laquelle s'opère cette réaction de polymérisation qui correspond à la température T_{pol} . L'excès ou l'insuffisance d'eau au cours de cette plastification aura donc un impact sur les propriétés mécaniques des phases qui en sont issues.

I.1.4. PROPRIETES DES POLYMERES

A. Propriétés physiques

Les polymères peuvent être classés en quatre types d'état en fonction de leur structure physique (*Figure I-5*) :

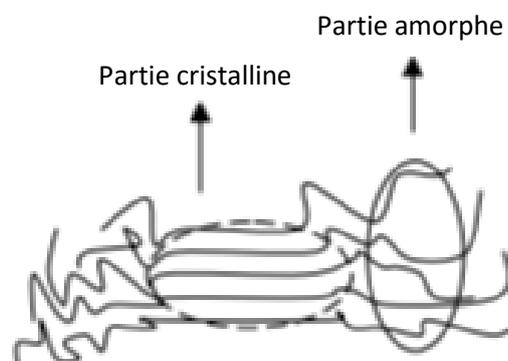


Figure I-5 : Représentation d'un polymère avec les différentes phases : amorphe et cristalline [11]

- **L'état amorphe**, correspondant à un état dans lequel les molécules n'ont pas un ordre d'arrangements prédéfini. Les macromolécules sont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion. Pour passer à l'état de fusion, le matériau devra cristalliser. Cette étape qui correspond à une consommation de chaleur, est précédée dans les phases amorphes par la transformation à température de transition vitreuse, marquant le passage à l'état vitreux. Après l'étape de cristallisation, les chaleurs qui sont reçues, entraînent la fusion de la phase. [25].
- **L'état amorphe orienté**, où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction.
- **L'état cristallin**, caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère a une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.
- **L'état semi cristallin**, qui associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes.

B. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques telles que : la compression, la traction, la flexion, la torsion, les frottements, le cisaillement, les chocs ou l'effet de la pesanteur.

Les réponses du matériau dépendent fortement du type de contrainte appliquée (Figure I-6). [11].

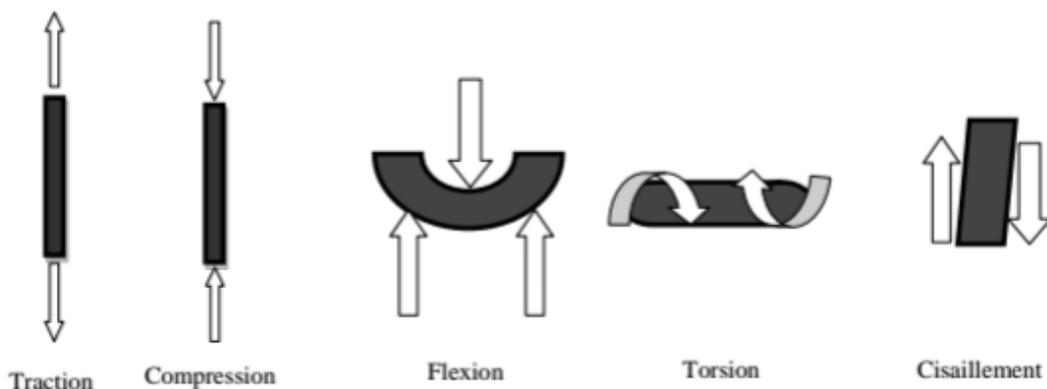


Figure I-6 : Différentes sollicitations mécaniques [11]

Différents paramètres peuvent influencer les propriétés mécaniques des polymères :

- la température,
- la cristallinité,
- la masse molaire.

Le **Tableau I-1** récapitule les propriétés mécaniques des polyéthylènes suite à un essai de traction.

Tableau I-1 : Propriétés mécaniques des différents polyéthylènes (PE)[26]

Propriétés	PEhd	PEhd		PEbdl	
		Film	Plaque	Film	Plaque
Contrainte au seuil d'écoulement - traction - (MPa)	25-30	8-15.5 / 7-10		9-20 / 10-20	
Résistance rupture (MPa)	30 - 35	9-23 / 8-10		20-30 / 10-13	
Allongement rupture %	500-1100	150-1100 / 300-800		600-1200 / 500-700	
Module d'élasticité en traction (MPa)	800-1100	200-500 / 190-280		200-600 / 210-550	
Dureté shore D	66	40-47 / 40-47		46-63 / 46-63	

PEhd : polyéthylène haute densité ; PEbd : polyéthylène basse densité ; PEbdl : polyéthylène basse densité linéaire

C. Effet de l'eau sur les polymères

Une réaction d'hydrolyse peut avoir lieu entre l'eau et le polymère. La chaîne est coupée ; ce qui engendre une diminution de la masse molaire et une dégradation des propriétés mécaniques. C'est une réaction lente, dont les effets, irréversibles, se manifestent à long terme (plusieurs mois à plusieurs années). Elle est favorisée par une augmentation de température. En effet, sous l'effet de la chaleur, les polymères cristallisent en certains points engendrant donc une hétérogénéité dans le matériau, ce qui le fragilise. Le matériau devient très cassant ; c'est le cas du PVC.

L'action physique de l'eau sur un polymère peut se traduire par différents phénomènes dont l'état de plastification ou le gonflement. Les molécules d'eau peuvent sous l'effet de la chaleur, s'insérer dans le réseau macromoléculaire et détruire les liaisons secondaires entre groupements polaires. La cohésion et les propriétés mécaniques du matériau s'en trouvent alors altérées.

I.1.5. POLYMERES BIODEGRADABLES

A. Biodégradabilité

A.1. Définition

De nombreuses définitions ont été officiellement établies. Elles dépendent des organismes de normalisation qui les ont écrites, ainsi que des techniques de mesure de la biodégradabilité et du milieu dans lequel la biodégradation a lieu (liquide, inerte, compost).

La norme de *l'American Society for Testing and Materials* (ASTM) D-5488-94d définit un matériau biodégradable comme un matériau susceptible de subir une dégradation par action enzymatique des microorganismes en dioxyde de carbone, méthane, eau, composés inorganiques ou la biomasse.

La dégradation est une modification irréversible dans la structure chimique du polymère impliquant des changements de ses propriétés [28].

A.2. Processus de la biodégradation [29]

Les processus mis en jeu lors de la biodégradation ont été identifiés (*Figure I-7*).

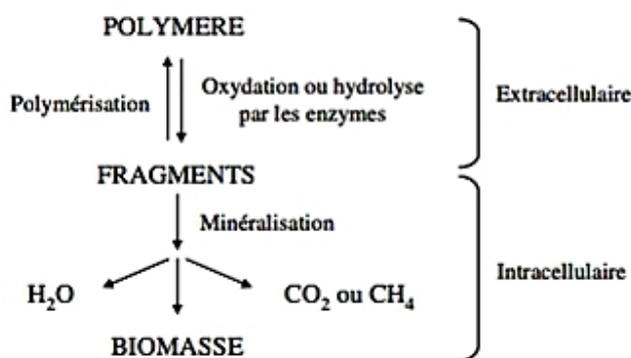


Figure I-7 : Principales étapes de la biodégradation [30]

Une première phase est une détérioration du produit, sous l'influence d'actions extérieures à savoir: mécaniques comme le broyage ou le compostage, physiques comme l'irradiation par les ultra-violets. Durant cette étape, des champignons microscopiques et des bactéries ou d'autres êtres vivants (vers de terre, insectes) peuvent aussi fragmenter le produit : on parle alors de bio fragmentation. Cette première étape est très utile car elle a pour résultat l'augmentation de la surface du matériau en contact avec les microorganismes intervenant dans la deuxième phase. Celle-ci correspond à la biodégradation proprement dite. Des

microorganismes attaquent et digèrent le produit, lequel est transformé en métabolites qu'ils assimilent. Ces deux phases peuvent être concomitantes.

A.3. Méthodes d'évaluation de l'indice de biodégradabilité

Placés dans des conditions similaires, deux matériaux de compositions différentes se dégraderont selon des délais de temps très inégaux. Ce critère de durée est utilisé pour définir l'indice de biodégradabilité d'un matériau. Celui-ci est calculé en général sur 28 à 60 jours pour les tests de laboratoire en milieu liquide et 90 jours en milieu de compostage. La biodégradation d'un matériau donné pourra alors varier selon les conditions climatiques (température, pluviométrie) et le type de sol (pH, composition, texture) [29].

Les méthodes de mesure de la biodégradabilité sont variées. Les tests de biodégradation peuvent être divisés en deux catégories [31] :

- les tests in vitro (par exemple le test de *Sturm*) basés sur une mesure de la production de CO₂ ou de CH₄, de la consommation d'oxygène, ou des tests enzymatiques,
- et les tests in situ dans les sols et les composts dont les conditions sont connues mais non maîtrisées.

B. Mécanisme de biodégradation des polymères de la biomasse

Les polymères peuvent se dégrader par cinq types de mécanismes pouvant interagir [32] :

- photodégradation
- dégradation chimique (hydrolyse, oxydation)
- dégradation thermique
- dégradation mécanique
- biodégradation en présence de micro-organismes.

CONCLUSION

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs critères tels que le comportement thermique, la structure et la nature chimique, la structure des chaînes et les usages technologiques. Selon le type de polymère, différentes propriétés physiques, mécaniques et



optiques sont observées. Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polyaddition.

Les polymères peuvent être dégradés selon cinq types de mécanismes qui peuvent coexister : la photo-dégradation, la dégradation chimique (hydrolyse, oxydation), la dégradation thermique, la dégradation mécanique et la biodégradation en présence de micro-organismes.

1.2.

MATERIAUX COMPOSITES

Nous allons faire une revue générale de la littérature sur les matériaux composites. Il sera question de donner les informations essentielles sur les différentes familles, leurs propriétés et leur mise en forme.

I.2.1. INTRODUCTION

Un composite est un matériau hétérogène formé de phases différentes qui, prises séparément, possèdent des propriétés différentes. Il est élaboré à partir d'une matrice, à laquelle est associée des éléments ou constituants qui apportent au matériau les propriétés désirées. Cette définition très large peut regrouper un grand nombre de produits. Le béton armé utilisé en construction est un composite de béton (la matrice) et d'acier (le renfort). Les panneaux de bois comme le contreplaqué sont également des composites, les couches de bois jouant le rôle de renfort et la colle, celui de matrice. De manière générale, la plupart des composites peuvent être classés en trois catégories :

- **Composites à Matrice Organique (CMO)** : ils sont constitués d'une résine polymère renforcée par des fibres de verre, de carbone, encore d'aramide,....
- **Composites à Matrice Céramique (CMC)** : beaucoup plus coûteux, il s'agit d'une matrice de céramique renforcée des fibres. La matrice et les renforts sont tous deux constitués de matériaux tels que le carbure de silicium, le carbone ou l'alumine.
- **Composites à Matrice Métallique (CMM)** : la matrice de ces matériaux est un métal léger tel que l'aluminium, le magnésium ou le titane. Le renfort est constitué de fibres ou de particules de type céramique comme le carbure de silicium. Ils sont également très coûteux [33].

Les propriétés d'un matériau composite peuvent être influencées par la nature de la matrice, de l'état de la charge et de sa proportion ainsi que la qualité de l'interface et le procédé de production. Nous ne présenterons pas ici une revue exhaustive sur les matériaux composites cependant, nous nous concentrerons sur les CMO auxquels appartient notre composite (matrice polymère).

I.2.2. COMPOSITES A MATRICES POLYMERES

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 [27].

A. Les matrices thermoplastiques

Ils se présentent sous forme de chaînes linéaires à chauffer pour les mettre en forme et refroidir pour les figer. Cette opération est réversible. Les matrices thermoplastiques ont de

faibles propriétés mécaniques; un renforcement par l'incorporation de charge leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle.

B. Les matrices thermodurcissables

Ils durcissent de façon définitive lors de leur synthèse. La transformation est donc irréversible. Ce sont les matrices les plus utilisées dans la production de matériaux composites.

I.2.3. LES RENFORTS

L'incorporation d'une charge au sein d'une matrice permet de conférer à cette nouvelle phase, plusieurs propriétés qui faisaient défauts à la matrice originelle. Ces propriétés peuvent être les suivantes :

- propriétés physico-chimiques (résistances aux produits acido-basiques...),
- propriétés mécaniques (résistances aux chocs, à la compression, aux cisaillements...),
- propriétés électriques (amélioration de la conductivité ou de la résistance),
- facilité de mise en œuvre,...

Les renforts sont répartis en trois familles qui sont :

- ✚ les charges organiques qui sont des polymères qui peuvent apporter une bonne tenue mécanique au matériau. On peut citer comme exemple les nano-cristaux d'amidon et les fibres végétales.
- ✚ les charges minérales qui sont souvent utilisées comme additifs et permettent d'améliorer les propriétés mécaniques, les propriétés d'adhésion à l'exemple des sels métalliques qui sont rajoutés aux huiles de lubrification des moteurs thermiques,
- ✚ les charges métalliques pour améliorer les propriétés électriques et thermiques du composite.

La **Figure I-8** présente les thermogrammes d'analyses thermogravimétriques (ATG) de films à base d'amidon de manioc et de maïs cireux non plastifiés ainsi que de films d'amidon de manioc et de maïs cireux plastifiés au glycérol. La **Figure I.9.** présente les thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique de films d'amidon de manioc plastifiés au glycérol et d'amidon de manioc renforcé aux nano-cristaux de maïs.

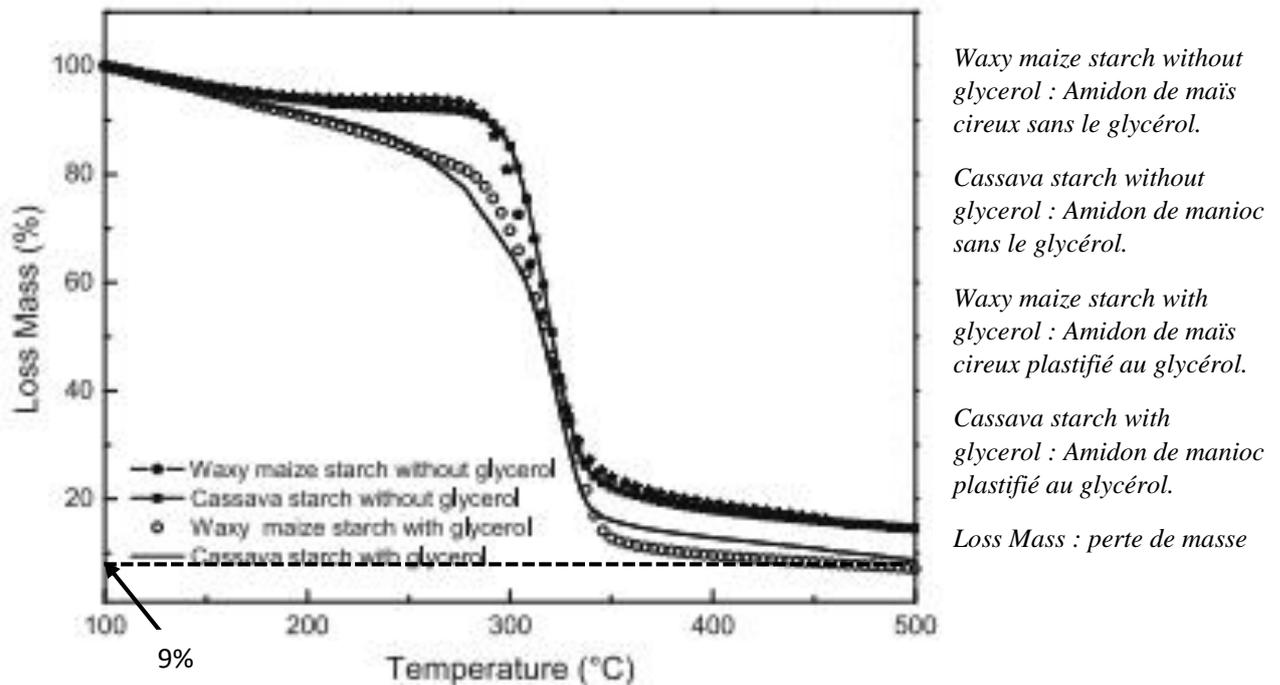
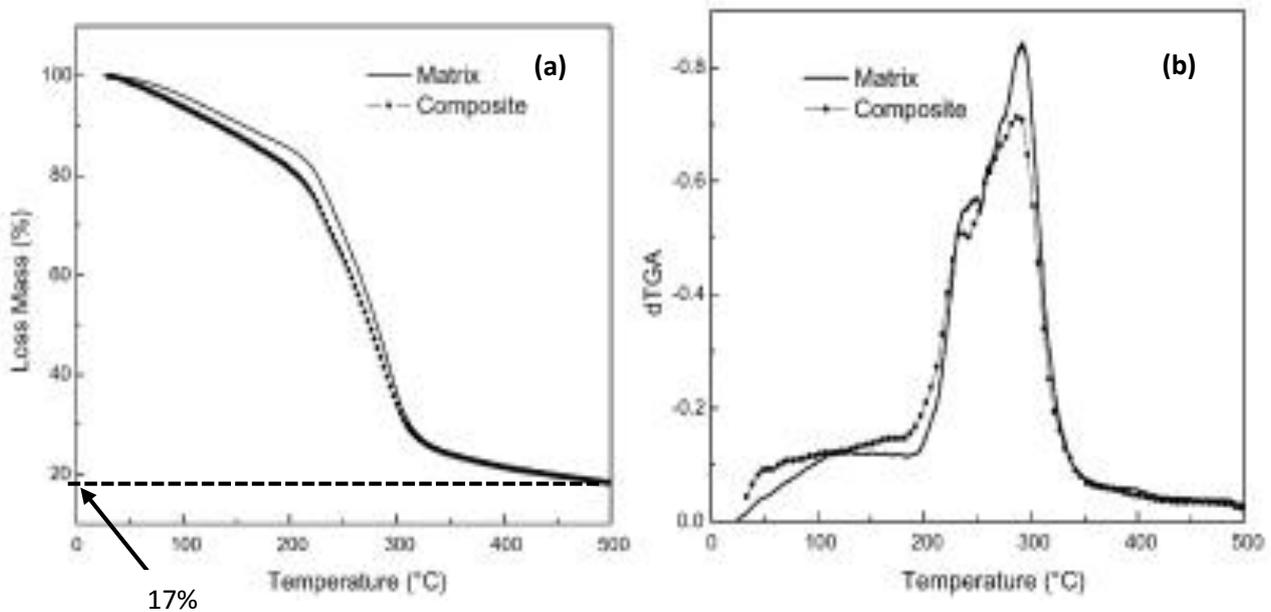


Figure I-8 :ATG de films à base d'amidon de manioc et de maïs cireux non plastifiés et de films d'amidon de manioc et de maïs cireux plastifiés avec le glycérol. [34]

Alors que la **Figure I.8.** indique un taux massique de résidus d'environ 9% pour l'amidon de manioc plastifié au glycérol sans renfort, à la **Figure I.9.a.**, l'ATG indique un taux de 17% lorsqu'on y ajoute des nano-cristaux de maïs cireux. Ces différentes valeurs déterminées, obtenues après carburation, aux points où passent les asymptotes horizontales aux diagrammes ATG aux voisinages de la température de fin de décomposition. Cette augmentation s'explique par la présence de renfort qui présenterait une résistance thermique plus élevée à comparer à l'amidon de manioc brut. La courbe ATD (DTG) de la **Figure I.9.b.**, dérivée de la courbe ATG, montrent quant à elle que la matrice et le composite ont le même comportement à la dégradation. Une nette différence est constatée aux environs de 290 °C où apparaît une plus grande décomposition des deux matériaux. A ce niveau l'écart entre les deux courbes montre bien que le composite se dégrade moins que la matrice confirmant ainsi le taux plus élevé dans le cas du composite.



Loss Mass : perte de masse ; Matrix : matrice ; Composite : composite, Temperature :

Figure 1.9. : (a) ATG, et (b) Courbes DTG de film d'amidon de manioc plastifié au glycérol et du composite d'amidon de manioc renforcé avec les nano-cristaux de maïs plastifiés [35]

I.2.4. INTERFACE MATRICE-RENFORT DANS UN MATERIAU COMPOSITE

Les propriétés d'un composite dépendent non seulement des propriétés de ceux des matériaux le constituant (matrice et charge), mais également de la qualité de l'interface entre ces deux matériaux (l'épaisseur, les forces d'interface, la mouillabilité du renfort vis-à-vis de la matrice, ...) [27]. *Rumpf et Schubert* (1974) ont répertorié les différents types de liaisons entre les particules solides :

- ❖ l'enchevêtrement mécanique, ou accrochage mécanique de la matrice dans les pores ou les aspérités de la charge. Ce phénomène dépend de la forme et de la rugosité de la surface des particules.
- ❖ les liaisons de types *Van der Waals*, hydrogène, électrostatiques, magnétiques, qui ne peuvent se produire que pour de faibles distances inter particulaires.

L'existence d'interactions attractives entre deux atomes neutres a été développée par *Van der Waals* en 1873. Ces interactions moléculaires, non covalentes et non électrostatiques, appelées forces de *Van der Waals*, sont de trois types :

- les forces dipolaires, appelées forces de *Keesom*, résultant de l'interaction entre deux molécules ayant des moments dipolaires permanents. Ces molécules s'orientent afin de s'attirer l'une – l'autre.
- Les forces de polarisation, appelées forces de *Debye*. Dans ce cas, une molécule ayant un moment dipolaire permanent polarise une molécule neutre voisine. L'interaction entre les champs électriques de ces deux dipôles différents donne lieu à une force d'interaction.
- Les forces de dispersion, appelées forces de *London*. Elles sont créées par les interactions de dipôles instantanés.

I.2.5. MISE EN FORME DES FILMS COMPOSITES A BASE DE BIO-POLYMERES

Deux technologies de base, à savoir les procédés par voie sèche et les procédés par voie humide, sont utilisées pour la préparation de films à base de bio-polymères.

A. Procédés de mise en forme par voie sèche

Ces procédés sont basés sur les propriétés thermoplastiques de certains bio-polymères comme la cellulose et l'amidon. En effet, certains bio-polymères manifestent un comportement thermoplastique puisqu'ils peuvent, comme les polymères synthétiques thermoplastiques, être fondus de manière réversible. Ces bio-polymères sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse par des méthodes d'extrusion ou de thermocompression, dans des conditions de faible teneur en humidité [36].

Bien que les procédés par voie sèche nécessitent plus de matériel, ils ont quelques avantages majeurs par rapport à la voie humide: ils sont plus proches de l'implémentation industrielle et ils diminuent considérablement la solubilité des films obtenus par la création d'un réseau hautement réticulé de film [37].

B. Procédé de mise en forme par voie humide

Différents procédés existent pour réaliser des films par voie humide. La méthode du « *casting* » ou méthode de coulée - évaporation du solvant, est basée sur le séchage de la solution filmogène. Elle comprend la solubilisation, la coulée et le séchage. La première étape consiste à préparer une solution filmogène par dissolution d'un bio-polymère dans un solvant approprié

tel que l'eau, l'alcool, ou un solvant organique. La solution est ensuite coulée dans un moule anti-adhérent et évaporée à température ambiante ou à des températures élevées [4].

D'autres méthodes telles que la trempe ou dipping ainsi que la pulvérisation ou spraying, permettent d'élaborer des films à base de biopolymères par voie humide. La méthode de trempe est utilisée pour appliquer un film protecteur sur certains aliments [38], ou sur des produits techniques tels que certaines céramiques [39]. Cette technique est également utilisée pour la fabrication des gélules pharmaceutiques dures [40]. L'objet à revêtir est trempé dans une solution de manière à le recouvrir d'une couche gélifiée uniforme à sa surface. Une fois l'épaisseur désirée atteinte, l'objet est retiré de la solution puis séché. Le *spraying* consiste à pulvériser sur une surface une solution de polymère sous forme de gouttelettes afin d'obtenir un film d'une épaisseur très fine.

1.2.6. PROPRIETES MECANIQUES ET BARRIERES A L'EAU DES FILMS COMPOSITES A BASE D'AMIDON

A. Propriétés de barrières à l'eau des films composites à base d'amidon

L'une des fonctions des films est de ralentir le transfert de vapeur d'eau. Il existe un grand nombre de données sur les transferts de vapeur d'eau en fonction de la nature des films. Les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau sont difficilement comparables en raison de la diversité des conditions de température et surtout des valeurs d'Humidité Relative (HR) auxquelles sont réalisées les mesures [4].

La grande variété chimique des amidons se ressent au niveau de la perméabilité à la vapeur d'eau de ces films. Cependant, pour une composition donnée, cette perméabilité dépend du taux de plastifiant [4], et des conditions de mesure. Néanmoins, les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau des films à base d'amidon restent très élevées à comparer à celles des films synthétiques tels que le polyéthylène basse densité, qui est de $0,0036 \cdot 10^{-10}$ g/m.s.Pa [41]. Les valeurs pour l'amylose et pour l'amylopectine, qui sont respectivement de $11,95 \cdot 10^{-10}$ g/m.s.Pa et $14,44 \cdot 10^{-10}$ g/m.s.Pa [42] respectivement.

Selon Akbari et Bagheri [43], lorsque les charges de renfort sont des feuillets d'argile, ceux-ci créent plusieurs couches parallèles et forcent la vapeur d'eau à s'écouler par percolation à travers le composite suivant des chemins tortueux. La baisse de la perméabilité des films peut aussi provenir des fortes interactions, de type liaisons hydrogène, entre la charge de renfort et la

matrice polymère, qui conduiraient à la réduction des groupements hydrophiles OH disponibles. [44]. Le caractère hydrophobe du renfort devient une barrière à la perméabilité de l'eau.

B. Propriétés mécaniques des films composites à base d'amidon

B.1. Influence de l'origine botanique

L'origine botanique de l'amidon se caractérise par les proportions en amylose et en amylopectine. Ceci influence les propriétés mécaniques à la rupture, pour un même taux de plastifiant. Les films obtenus à partir d'amidon contenant 25 % d'amylose (manioc, blé, maïs et pomme de terre) présentent des contraintes à la rupture supérieures à celle d'un amidon plus riche en amylopectine [45]. D'après *Alvès et al.* (2007) [45], l'allongement à la rupture est moins important pour des films riches en amylose.

B.2. Influence du vieillissement

Le vieillissement physique, qui a généralement lieu à des températures inférieures à la température d'élaboration, est un changement qui n'induit pas de modification de la structure chimique du matériau. C'est un phénomène lent car la mobilité moléculaire est réduite et il n'est donc observé à température ambiante que pour des matériaux faiblement plastifiés [4].

Lorsque les films d'amidon contiennent des teneurs en plastifiant élevées, les conditions et durée de stockage entraînent une modification interne de la structure du matériau. Avec la température des conditions de stockage, le matériau reçoit de la chaleur au regard de laquelle il réagit en fournissant du travail afin de maintenir constant l'énergie interne (*Equation 1.1.*):

$$dU = \delta q + \delta W \quad (I.1)$$

Le matériau effectuera alors un travail de réorganisation qui conduira à sa cristallisation. Cette cristallisation conduit à sa fragilisation puisqu'il se crée en son sein une hétérogénéité. D'autre part, pour quelques teneurs en plastifiant qu'il soit, le stockage dans les conditions d'hygrométrie élevée, on assistera à une absorption d'eau par le matériau ; modifiant localement sa composition. La discontinuité induite par ces différences d'état de phase, conduit à sa fragilisation. Le vieillissement qui a inévitablement lieu dans ces conditions se traduit par une diminution de l'allongement à la rupture [46, 47] et une augmentation de la contrainte à la rupture et du module d'*Young* [48].

B.3. Influence du temps de séchage

Rindlav et al. [49], travaillant sur les films d'amidon de pomme de terre, ont suggéré que pour des conditions de stockage à forte humidité, les films d'amylacé nécessitent un temps de séchage plus long dans leur élaboration. En effet, si le temps de séchage est élevé, le taux d'eau résiduaire dans le matériau serait bas. Ainsi, l'absorption d'eau au cours du stockage à forte hygrométrie, n'altérerait pas le matériau mais cet apport d'eau permettrait de redonner au matériau sa plasticité.

B.4. Effet du renfort

Les films d'amidon ont des propriétés thermomécaniques faibles ainsi qu'une faible résistance à l'eau à comparer aux polymères synthétiques. Afin d'améliorer ces propriétés, la structure de l'amidon peut être modifiée en l'associant avec des polymères synthétiques [50 52] ou des polymères naturels [53 56]. Pour réaliser ces composites, des nano-composites ont été préparés à partir d'amidon plastifié renforcé avec des micro-fibrilles de cellulose [57, 59], des nano-cristaux de cellulose [60, 62], ou des nano-cristaux d'amidon [63-64, 35].

Dans le cas des travaux de *Garcia et al.* [35], l'addition de nano-cristaux d'amidon dans la matrice d'amidon de manioc a montré que non seulement les propriétés mécaniques des films obtenus sont améliorées, mais que leur perméabilité à la vapeur d'eau est réduite de 40 %.

Les charges minérales, telles que l'argile [65-69] n'impactent pas la biodégradabilité des composites. En outre, elles présentent des groupements polaires qui permettent une association aisée avec la matrice polymère de l'amidon. *N. L. Garcia et Al.* [35] ont montré l'effet des nanocristaux d'amidon de maïs cireux entièrement constitué d'amylopectine, comme renfort sur l'amidon de manioc plastifié par le glycérol (*Figure I-10*).

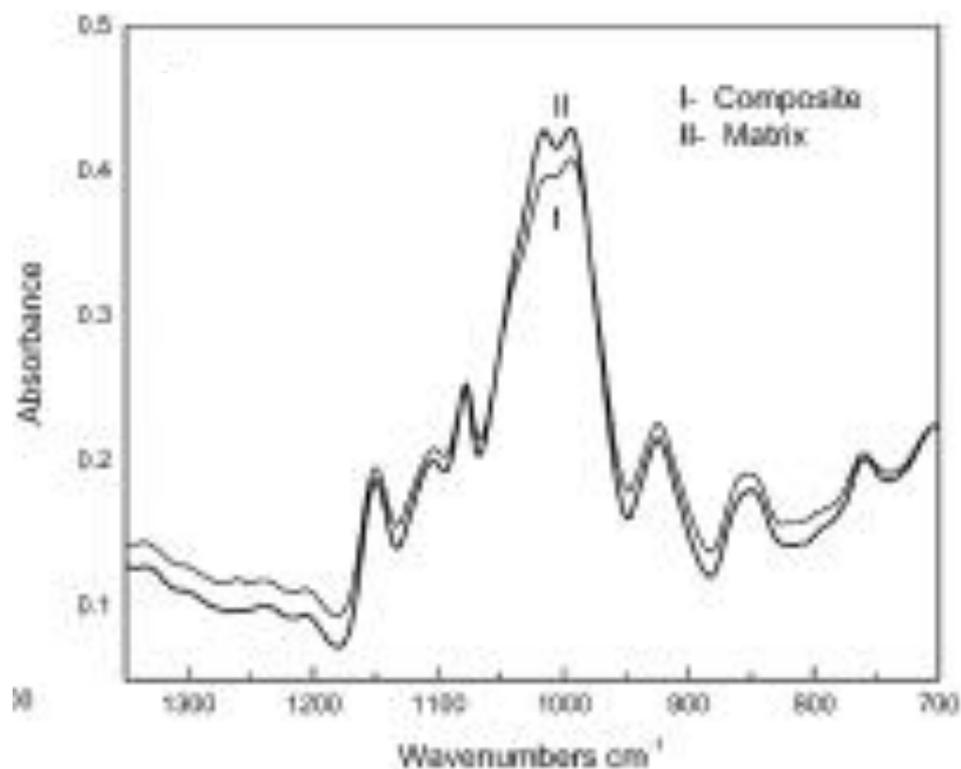


Figure I-10 : Spectres infrarouges des films à base d'amidon de manioc (II) vierges et (I) renforcés par les nano-cristaux de maïs cireux dans les régions spectrales: 1350 à 700 cm^{-1} . [35]

Ces graphes montrent les spectres IRTF de films d'amidon de manioc non renforcé (matrice) et du composite renforcé avec 2,5% en poids de nano-cristaux de maïs cireux dans la région 1350 à 700 cm^{-1} . Le film sans renfort et le composite présentent des caractéristiques similaires dans cette région spectrale, à l'exception du pic lié à l'absorption des groupes hydroxyles à 1015 cm^{-1} . Un résultat similaire a été trouvé avec les nano-cristaux d'acétate de pois [70]. On constate également un très léger élargissement avec l'incorporation de nanocristaux de maïs cireux. La bande à 1015 cm^{-1} , associée à la liaison C-OH, montrerait des modifications notoires de l'intensité relative du doublet. La **Figure I.10.** indique que le composite présente une absorbance plus élevée que celle de la matrice. Cela s'expliquerait par la présence des nanocristaux de maïs qui augmenteraient l'opacité de l'amidon plastifié non renforcé.

CONCLUSION

Le comportement d'un matériau composite est influencé par la nature de la matrice, des renforts et des charges, la forme et la proportion des charges.



Les composites à matrice organique regroupent les composites à matrices thermoplastique et les composites à matrice thermodurcissable. Il existe deux techniques de base de mise en forme, à savoir le procédé par voie sèche et le procédé par voie humide, pour la préparation des films à base de bio-polymères. Alors que le premier est basé sur les propriétés thermoplastiques des bio-polymères, le second procédé est une méthode de coulée-évaporation du solvant basée sur le séchage de la solution filmogène. Les films composites à base d'amidon ont des propriétés mécaniques et barrières à l'eau médiocres.

Ainsi, pour remédier à ce problème, on utilise des renforts qui confèrent de meilleures propriétés à ces matériaux. Alors que l'utilisation de renforts améliore la propriété mécaniques et barrière à l'eau du composite, elle peut rendre le matériau amylicé beaucoup plus rigide et donc cassant. Dans ces conditions, un niveau de teneur en renfort est à ne pas dépasser de manière à maintenir les propriétés, et garantir leur bon comportement mécanique.

I.3.

LES AMIDONS ET LEURS PROPRIETES

Il est question de donner les informations essentielles sur le comportement hydrothermique des grains d'amidon et les propriétés thermiques et mécaniques de l'amidon plastifié.

I.3.1. INTRODUCTION

Les diverses caractéristiques de l'amidon lui confèrent de nombreuses applications (plus ou moins développées à ce jour) dans les secteurs suivants : adhésifs et colles, textiles, industrie chimique, bâtiment, lubrifiants, agrochimie,...etc[29].

L'amidon ne peut cependant être matière première à toutes ces applications et induire donc un développement que si des travaux de recherche sont effectués sur la caractérisation des éléments fondamentaux (dimension des grains, amylose et amylopectine) ainsi que l'étude de la performance du produit qui dépend des caractéristiques fonctionnelles [71]. Ces caractéristiques dépendent, à leur tour, des propriétés physicochimiques que sont : la viscosité, la gélatinisation, la texture, la solubilité, le pouvoir adhésif, la stabilité du gel, le gonflement à froid, la rétention d'huile, l'opacité, la couleur, la rétrogradation etc. L'étude de ces différents facteurs est d'importance puisqu'à chacune d'elle correspond une utilisation spécifique [72].

I.3.2. AMIDON BRUT

C'est le produit extrait des tubercules ou graminacées. Ce sont des glucides de D-glucose sous deux structures différentes que sont l'amylose et l'amylopectine.

A. Structure physique des grains d'amidon

L'amidon se présente sous forme de grains de 2 à 100 μm de diamètre. La forme et la structure cristalline dépendent de son origine botanique. Les granules d'amidon de manioc sont généralement de forme ronde avec une surface aplatie sur un côté comportant un trou conique et leurs tailles varient entre 3 et 43 μm (*Figure I-11*) [73].

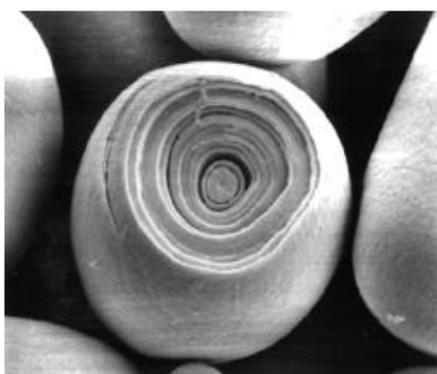


Figure I-11 Photographie d'un grain d'amidon de manioc [73],

Les grains d'amidon ont une forme sphéroïdique avec une orientation moyenne radiale de leurs deux constituants macromoléculaires majeurs que sont l'amylose et l'amylopectine. Le grain d'amidon est donc constitué de couches concentriques alternativement claires et sombres entourant un centre plus foncé appelé « hile » qui est le centre initial de croissance du grain

(Figures I-11). Ces stries correspondent à une succession de zones dites « amorphes », peu résistantes à l'hydrolyse, et de zones présentant une structure semi-cristalline comportant une alternance de lamelles cristallines.

Ces lamelles cristallines sont constituées de chaînes courtes (*Short*) S de Degré de Polymérisation (DP) d'environ 15, d'amylopectine et de lamelles amorphes composées en majorité des points de jonction des molécules d'amylopectine et éventuellement d'amylose [74]. L'empilement des lamelles cristallines et amorphes forme des ensembles appelés *blocklet* de taille comprise entre 300 et 500 nm, et qui s'assembleraient pour constituer les couches cristallines [75]. La forme et la structure des grains varient selon la plante d'où provient l'amidon [76-77]. (Figures I-12 et 13).

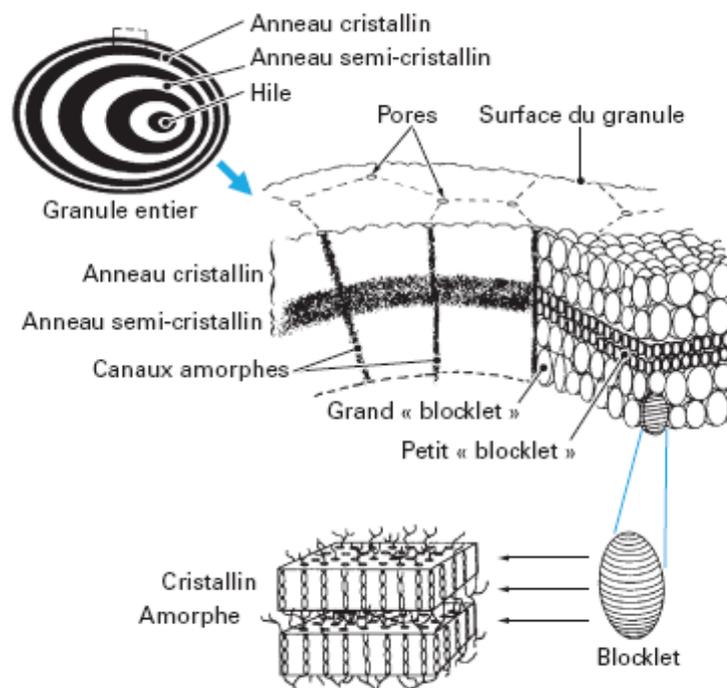


Figure I-12 : Structure et ultra structure d'un grain d'amidon classique [76]

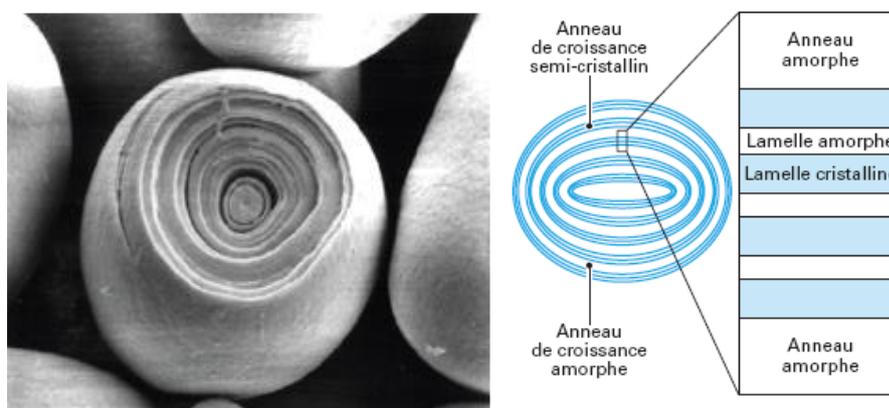


Figure I-13 : Photographie et représentation schématique d'un grain d'amidon [77]

B. Composition chimique de l'amidon

L'amidon est formé de deux polymères de structures primaires différentes : l'amylose et l'amylopectine.

L'amylose est une molécule quasi linéaire tandis que l'amylopectine est ramifiée. Il faut noter que l'amidon contient également des composants mineurs (lipides, protéines et minéraux) dont les teneurs varient avec l'origine botanique et la technologie d'extraction.

B.1. L'amylose

L'amylose est un polymère linéaire constitué d'unités D-glucose [78] liées par les liaisons de type $\alpha(1,4)$. Pour un amidon donné, l'amylose se compose de chaînes présentant des degrés de polymérisation compris entre 500 et 6000 unités de glucose (Figure I-14).

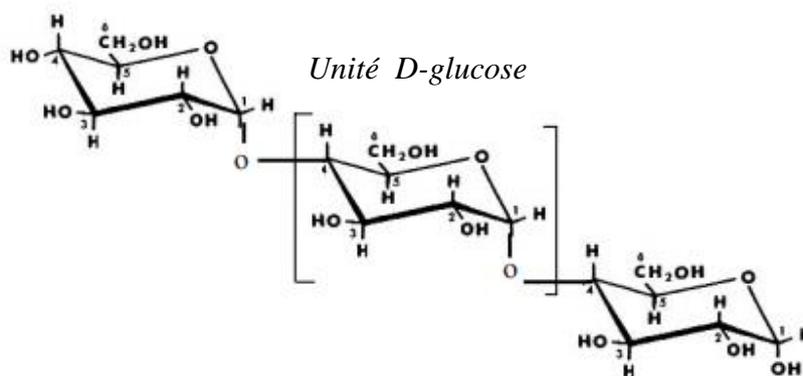


Figure I-14 : Structure chimique de l'amylose [79]

B.2. L'amylopectine

L'amylopectine est le principal constituant glucidique de l'amidon (70-80%). Il s'agit d'une molécule ramifiée où les unités de D-glucose sont principalement liées par des liaisons de types $\alpha(1,4)$ et quelques liaisons de types $\alpha(1,6)$ (Figure I-15).

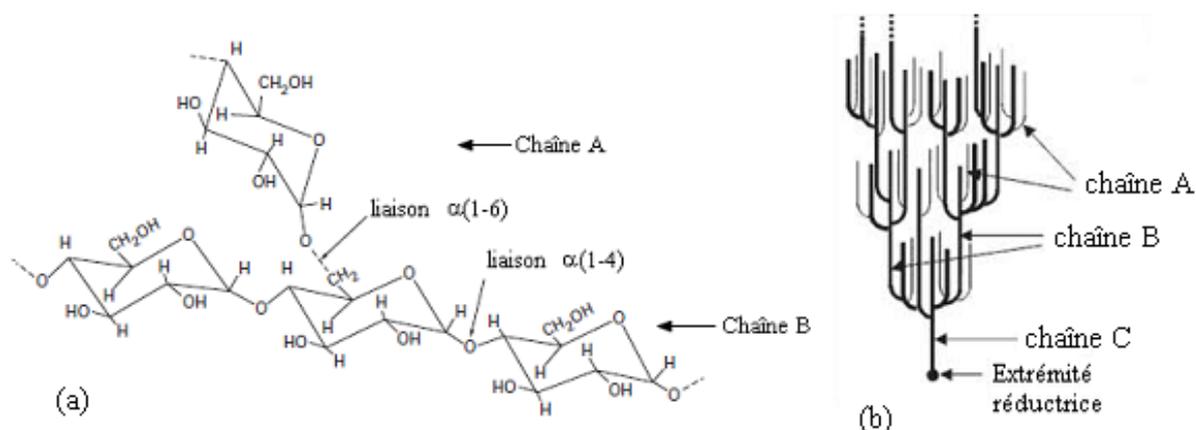


Figure I-15 : (a) Structure chimique de l'amylopectine, (b) Classification des chaînes et organisation en grappes [79]

L'amylopectine est caractérisé par des masses moléculaires très élevées (107 à 108 Daltons) qui dépendent de l'origine botanique, du cultivar et des conditions physiologiques lors de la synthèse [80]. Une distribution trimodale, au minimum, des chaînes constitutives d'amylopectine a été mise en évidence avec : des chaînes courtes (S, *short*) de DP moyen 15-20 ; des chaînes longues (L, *long*) de DP moyen 40-45 ; des chaînes de DP moyens supérieurs à 60 [81].

B.3. Comportement hydrothermique des grains d'amidon

Le grain d'amidon, lorsqu'il est chauffé en présence d'eau, à partir de la température de 60°C, passe successivement par trois états : gonflement, gélatinisation et solubilisation. Un gel physique se forme au cours du refroidissement ; c'est la rétrogradation. [4].

B.3.1. La sorption

L'amidon est très hydrophile et son comportement dépend très fortement de sa teneur en eau. Le phénomène de sorption s'explique par la fixation de molécules d'eau sur les groupements hydroxyles de l'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogène.

B.3.2. La gélatinisation

Elle correspond dans les conditions de température sus citées, à la pénétration en masse de l'eau dans les grains d'amidon et engendre un gonflement de ceux-ci [82]. Ce gonflement entraîne la fusion des cristallites et la libération progressive de molécules de faibles masses moléculaires solubles dans l'eau jusqu'à déstructuration du grain et libération totale des molécules de l'amidon. C'est la gélatinisation.

B.3.3. L'empesage

Encore une fois, la température à partir de laquelle la dispersion des amyloses commence dépend de l'origine botanique et du degré de cristallinité du grain. Pendant cette étape de dispersion, une perte de la cristallinité au sein du grain se produit ; il s'agit de l'empesage. L'état final est appelé empois d'amidon. L'obtention d'empois d'amidon est donc une déstructuration irréversible du grain conduisant à une solution constituée des granules gonflés (fantômes de grains) et des macromolécules solubilisées.

B.3.4. La rétrogradation

Au cours du refroidissement de l'amidon gélatinisé, les macromolécules d'amylose et d'amylopectine se réorganisent et tendent à adopter un nouvel équilibre conformationnel, ce qui donne lieu au phénomène de rétrogradation qui conduit à la formation d'un gel composite.

B.3.5. La cristallisation

La cristallisation des polymères est un mécanisme faisant intervenir deux phénomènes que sont :

- La nucléation qui initie la mise en place de structures ordonnées et ;
- La propagation qui permet la croissance autour du nucleus formé.

La vitesse de ces deux étapes dépend de la température de conservation. La cristallisation ne peut se produire que dans un intervalle de température comprise entre deux valeurs limites, que sont la température de transition vitreuse T_g et la température de fusion des cristaux T_f [83]. A la transition vitreuse, les polymères d'amidon solubilisés sous l'effet de la chaleur réagissent avec l'eau et forme une phase translucide. La phase est onctueuse selon que la quantité d'eau est moindre ou fluide si celle-ci est suffisante ou en excès. Avec l'augmentation de la chaleur, la quantité d'énergie disponible permet aux molécules de se mettre en mouvement et se structurer pour réduire l'entropie ; celle-ci se fait à la température de cristallisation [84]. Si l'apport de chaleur continue, on atteint alors la température de fusion des cristaux et par conséquent de la phase.

B.3.6. Vieillissement de l'amidon

Deux types de vieillissement peuvent intervenir, selon que le matériau se trouve au-dessus ou en-dessous de sa température de transition vitreuse T_g . En-dessous de T_g , il s'agit d'un vieillissement physique tandis qu'au-dessus de cette même T_g , le vieillissement est dit « par recristallisation ».

B.3.6.1. Le vieillissement physique

Le vieillissement physique est un phénomène irréversible qui se produit lorsque le matériau vieillit à une température en deçà de la T_g . Lors du refroidissement, le matériau devient de plus en plus visqueux jusqu'à atteindre la température T_g à partir de laquelle la mobilité des chaînes est excessivement restreinte. Ainsi, plus le matériau est proche de sa T_g , plus il subira le phénomène de vieillissement physique rapidement.

B.3.6.2. Le vieillissement par recristallisation

Le vieillissement par recristallisation s'établit à T_{crist} qui est supérieure à T_g et qui, dans le cas de l'amidon correspond à la température de polymérisation T_{pol} . Comme sus explicité, à T_{crist} , la phase cristallise. Ceci fait perdre au matériau, ses propriétés mécaniques telles que le module d'*Young* qui se voit nettement réduit, ainsi que la résistance à la rupture. Pour ce faire,

les matériaux amyliques sont formulés de telle sorte que T_g soit ramenée sous la température ambiante ; ceci en contrôlant la teneur en eau de la formulation [85].

I.3.3. DESTRUCTURATION ET PLASTIFICATION DE L'AMIDON

A. Définition

Le terme « matière plastique » se définit de la manière suivante : « *matière synthétique, constituée de macromolécules obtenues par polymérisation ou polycondensation et qui peut être moulée ou modelée* » [86].

Pour mettre en œuvre de l'amidon, il est nécessaire qu'il perde sa structure granulaire native semi-cristalline et qu'il acquière un comportement proche de celui des polymères d'origine thermoplastique fondu. Il faut donc le déstructurer et le plastifier afin de le rendre 'thermoplastique'.

La déstructuration s'effectue par l'eau qui sépare les chaînes d'amylose et d'amylopectine. Ces molécules qui sont constituées de motif de base de D-glucose présente chacune une élasticité du fait du mode d'agencement de ces molécules en structure chaise. La solubilisation par l'eau permet de séparer ces polymères et les solubiliser. La solubilisation de l'amidon se caractérise par la disparition des croix de *Malte* caractéristique des cristaux d'amidon. De même, par réaction entre les molécules d'eau, les hydroxydes de la phase amyliques conduit à un certain degré de pontage de ces molécules conduisant à une plastification [87-90]. Cependant, l'eau étant très instable avec la température, son départ de la structure conduira à une perte de la plasticité du matériau. Il convient alors de trouver un plastifiant qui permette le maintien de l'état plastique du matériau.

B. Les plastifiants

Pour jouer le rôle de plastifiant, il faut donc trouver une espèce qui soit non volatil. Les études concernant la recherche des agents déstructurant-plastifiants ont montré que le glycérol est couramment utilisé lors de la transformation de l'amidon [89, 91-93]. Sa structure (Figure I-16) lui confère une bonne affinité avec l'amidon.

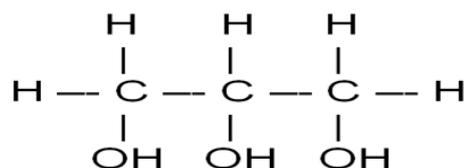


Figure I-16 : Structure du glycérol

La **Figure I-17** montre les spectres à la spectrométrie à infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de l'amidon de manioc et de maïs plastifiés au glycérol sans renfort.

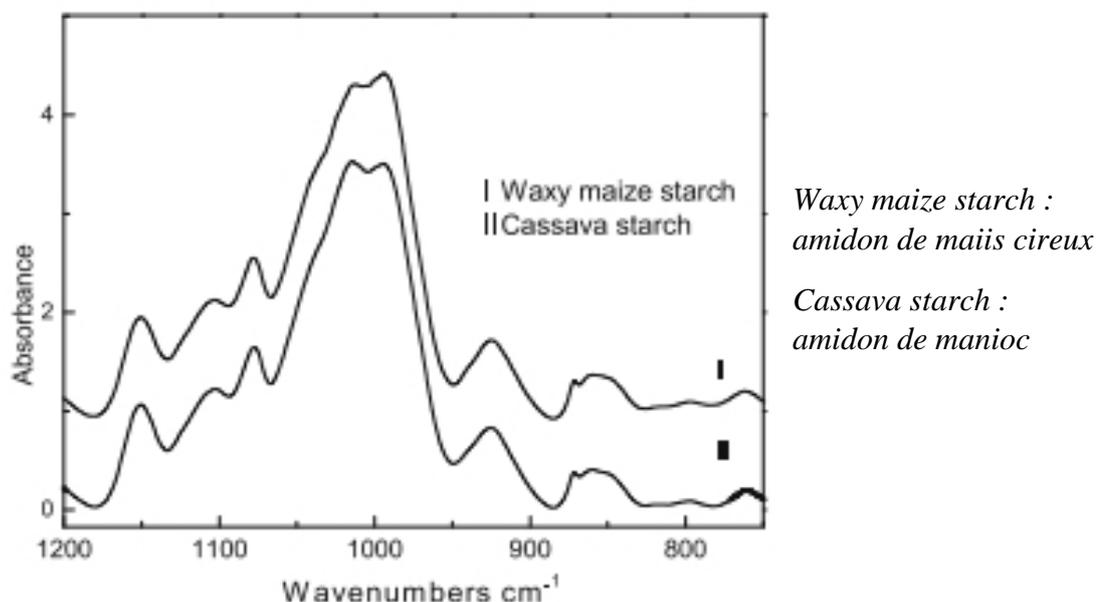


Figure I-17: Spectres IRTF de l'amidon de manioc et de l'amidon de maïs plastifiés au glycérol sans renfort autour de 1000 cm^{-1} [34]

Dans les deux cas, on observe une large bande à 3300 cm^{-1} attribuée à l'étirement des groupes O-H de l'eau absorbée. Van Soest et Al [94] dans le but de montrer l'influence de la teneur en eau et de la cristallinité sur les amidons, ont montré que l'intensité de la bande à 1022 cm^{-1} indique la différence entre les deux spectres. Celle de l'amidon était plus intense.

C. Influence du plastifiant sur les propriétés mécaniques

A l'instar des polymères traditionnels, l'effet de plastifiants sur des films issus de la biomasse se traduit généralement par une diminution du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture, et une augmentation de la déformation [95]. Un exemple de variations de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture de films d'amidon à teneur en glycérol variable est représenté sur la **Figure I-18**.

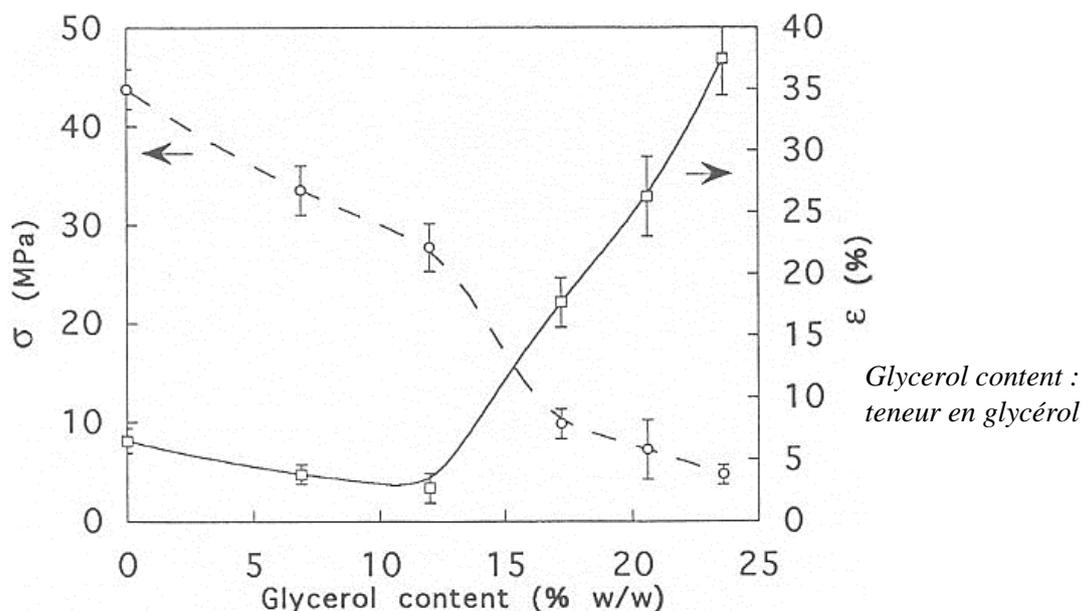


Figure I-18 : Evolution de la contrainte maximale (σ) et de l'allongement relatif à la rupture de films d'amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol à 25°C [92]

Le vieillissement, après mise en forme, se traduit par une diminution de l'élongation à la rupture et par une augmentation de la rigidité [88]. Selon Van S. J. J. G [88], les variations des propriétés mécaniques sont dues à la formation, au cours du stockage, de structures cristallines dites de type B. Ce phénomène se poursuit longtemps après la mise en œuvre [96-97]. Mali et Al. [98] ont montré que l'augmentation de la teneur en glycérol dans l'amidon provoque une réduction de la résistance mécanique et une augmentation de l'allongement à la rupture. Par ailleurs, pour améliorer les propriétés mécaniques de films à base d'amidon, on y incorpore des renforts lors de la mise en forme. Müller et Al. [99] et Souza et Al. [100] ont montré les effets de la nature et du taux de la charge sur les propriétés mécaniques (**Tableau I-2**)

Tableau I-2 : Propriétés mécaniques de films à base d'amidon de manioc vierges et plastifiés par le glycérol selon la nature et du taux de renforts

Gly. (%)	HR (%)	Temp. (°C)	Nature De la charge	Taux de Charge(%)	σ (MPa)	E (MPa)	ϵ (%)	Réf.
25	Na-bentonite (ND)	0	0,96	16	63,3	[99]
			Na-bentonite (D)	3	1,45	42	72,93	
			Na-bentonite (D)	3	16,47	789	2,60	
15	75	23	Na-MMT	0	4,51	n.d.	113,60	[100]
			saccharose (14%)	1	4,30	n.d.	165,23	
			Sucre(28%)	2	3,96	n.d.	123,61	

Gly : glycérol ; HR : humidité relative ; Temp. : température; ND : non dispersé ; D : dispersé ; MMT : montmorillonite

Ces résultats prouvent que les renforts améliorent la résistance et la rigidité des films à base d'amidon, mais au détriment de son élasticité [101-102].

D. Influence du plastifiant sur les propriétés thermiques

La **Figure I-19** montre les thermogrammes DSC des films d'amidon de manioc plastifiés avec le glycérol en fonction de l'humidité relative (HR).

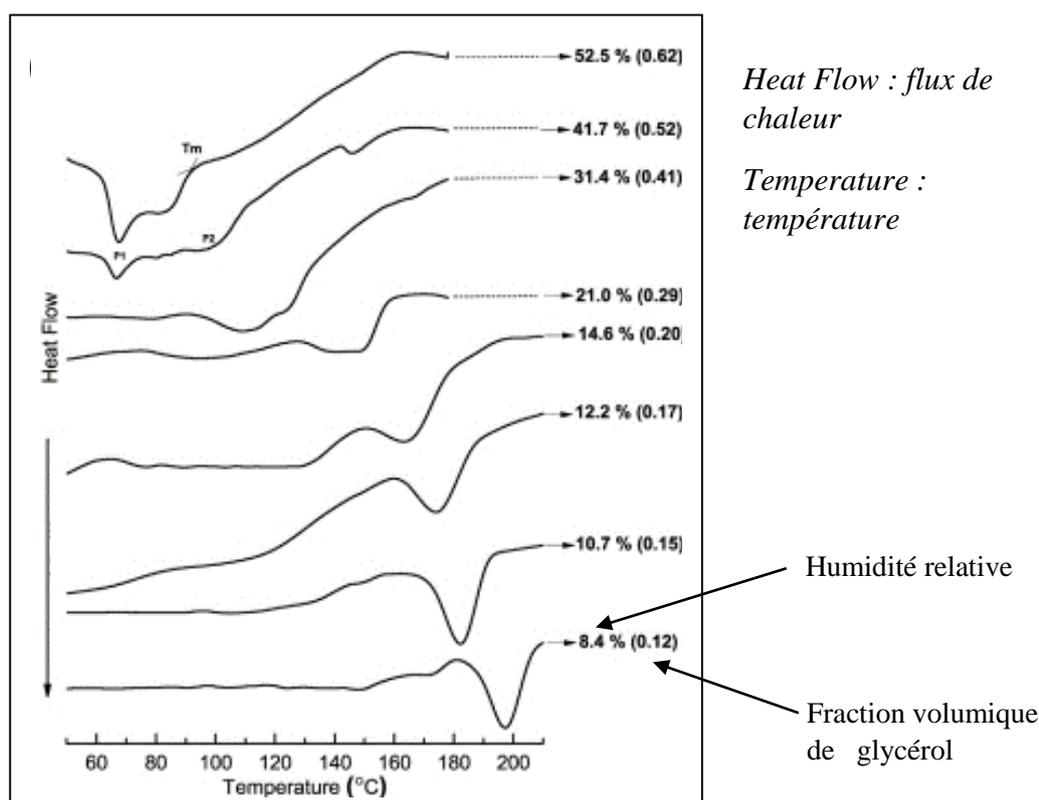


Figure I-19 : Thermogrammes des films à base d'amidon de manioc plastifiés avec le glycérol en fonction de l'humidité relative (HR). Sur les thermogrammes, la fraction volumétrique de l'eau est indiquée entre parenthèses. [103]

On constate que le comportement thermique des films est influencé par le taux d'humidité relative (HR) dans l'intervalle de 8,4 à 52,5 %. Les thermogrammes indiquent une diminution de la température de fusion des cristallites lorsque la fraction volumétrique de l'eau augmente. Le principal facteur d'augmentation de T_f est la baisse en eau libre disponible. On assiste donc à une augmentation considérable du niveau d'énergie nécessaire pour briser la structure cristalline. Pour les taux d'humidité relative inférieurs à 14,6%, une seule transition est observée (T_{f1}), tandis que pour des valeurs supérieures, les graphes montrent différents profils de fusion avec deux transitions (T_{f1} et T_{f2}) ; cas de l'hygrométrie à 41,7% et une teneur en glycérol de 52%. Ce comportement est similaire à celui décrit par *Donavan J. W.* [104], *Garcia*

et Al. [105] et Biliaderis et Al. [106], respectivement pour la pomme de terre, le manioc et le maïs cireux. On observe deux endothermes pour des fractions volumétriques d'eau comprises entre 0,41 et 0,62 % qui indiquent deux transitions thermiques. Celles-ci reflètent la fusion de domaines d'amylopectine. Certains auteurs, comme Donovan J. W. [104], attribuent la première transition à l'exfoliation des cristallites contenues dans les granules suite à l'hydratation accompagnée d'un gonflement de ceux-ci. Après la fusion, l'eau est absorbée dans les zones amorphes réduisant la disponibilité pour les autres granules non gélatinisés. La concentration en eau diminuant, les granules gélatinisés fondent à des températures encore plus élevées, provoquant ainsi une seconde transition conformément à la théorie des interactions polymère-diluant. La **Figure I-20** montre l'influence de la teneur en eau sur les transitions thermiques des films à base d'amidon de manioc plastifiés par le glycérol.

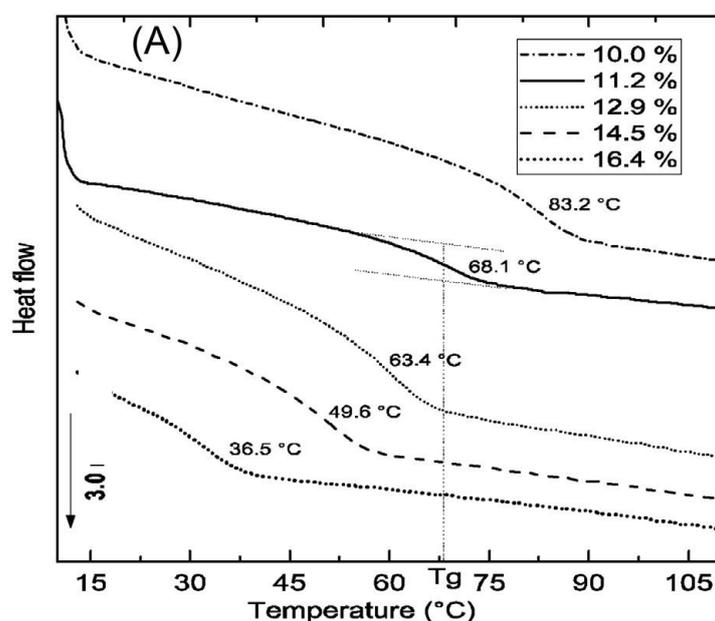


Figure I-20 : Effet de la teneur en eau sur la température de transition vitreuse de films à base d'amidon de manioc plastifié par le glycérol. [103]

La température de transition vitreuse T_g diminue quand l'humidité relative augmente comme le prévoit l'effet plastifiant de l'eau. En effet, l'apport d'eau du fait de l'hygrométrie permettant un réarrangement des molécules de glycérol, d'amidon et d'eau pour atteindre des valeurs basses de température interne.

Si l'hygrométrie est faible, c'est l'apport de chaleur qui permet le réarrangement selon le premier principe de la thermodynamique ; les molécules utilisant la chaleur pour effectuer ce réarrangement.



CONCLUSION

La structure de l'amidon natif est fonction de l'origine botanique. Il est essentiellement composé de l'amylose et de l'amylopectine qui gouvernent respectivement son état amorphe et sa cristallinité. Les grains d'amidon présentent en général trois comportements hydrothermiques : la sorption, la gélatinisation et l'empesage, la rétrogradation et la gélification.

L'eau est le plastifiant naturel de l'amidon. Cependant, sa volatilisation à température ambiante limite ses performances. L'utilisation d'autres type de plastifiant, tels que les polyols, est donc nécessaire. Parmi les polyols, le glycérol est le plastifiant le plus utilisé. On note que la concentration de glycérol, en plus de l'humidité relative, influence les propriétés mécaniques telles que le module de Young, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture, et thermiques telles que la température de transition vitreuse et la température de fusion.

Cependant, quel que soit le ratio glycérol/amidon, les propriétés thermiques et mécaniques restent médiocres et doivent être toujours améliorées.



CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE



Dans le chapitre précédent, nous avons donné les informations d'ordre générale sur les polymères, les composites et les amidons afin de mieux comprendre les travaux qui suivent. En effet, il est question ici d'élaborer et d'étudier les propriétés des matériaux. Il contient deux sous-chapitres :

- le premier (II.1.) qui fait l'exposé des matériaux utilisés et des méthodes de caractérisation,*
- le deuxième (II.2.), dans lequel nous donnons les résultats des tests effectués et les interprétations qui en découlent.*

TABLE DES MATIERES

<i>CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE</i>	44
<i>Table des matières</i>	46
II.1. MATIERES PREMIERES, METHODES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION	48
II.1.1. Matières premières	49
A. <i>Les produits</i>	49
B. <i>L'amidon de manioc</i>	49
B.1. <i>Protocole d'extraction de la poudre d'amidon de manioc</i>	49
B.2. <i>Pureté de l'amidon / Résonnance Magnétique Nucléaire</i>	50
B.3. <i>Détermination de la masse volumique d'amidon</i>	52
C. <i>Les fibres de coco</i>	52
II.1.2. Méthode d'élaboration des films	54
A. <i>Technique d'élaboration du film par casting</i>	54
B. <i>Protocole d'élaboration de la matrice</i>	54
C. <i>Méthodologie pour la détermination de la formulation des films</i>	55
D. <i>Réduction de l'absorption d'eau</i>	58
E. <i>Renforcement de matrice</i>	58
II.1.3. Méthodes de caractérisation	59
A. <i>Teneur en eau</i>	59
B. <i>Absorption en eau / Coefficient de diffusion</i>	60
C. <i>Masse volumique</i>	61
D. <i>Analyse thermogravimétrique</i>	62
E. <i>Analyse calorimétrique différentielle (ACD)</i>	63
F. <i>Stabilité chimique</i>	64
G. <i>Comportement mécanique</i>	64
H. <i>Adhérence et Angle de contact</i>	65



II.2. RESULTATS ET DISCUSSION	66
II.2.1. Résultats	67
A. <i>Masse volumique / Transparence / Epaisseur</i>	67
B. <i>Absorption en eau / Coefficient de diffusion</i>	67
C. <i>Teneur en eau</i>	69
D. <i>Analyse calorimétrique différentielle à balayage</i>	69
E. <i>Analyse Thermogravimétrique</i>	70
F. <i>Stabilité chimique</i>	71
G. <i>Comportement mécanique</i>	72
H. <i>Adhérence et Angle de contact</i>	73
II.2.2. Discussion	74
A. <i>Masse volumique</i>	74
B. <i>Absorption en eau / Coefficient de diffusion</i>	74
C. <i>Teneur en eau</i>	75
D. <i>Analyse calorimétrique différentielle à balayage</i>	76
E. <i>Analyse Thermogravimétrique</i>	78
F. <i>Stabilité chimique</i>	78
G. <i>Comportement mécanique</i>	84
H. <i>Adhérence et Angle de contact</i>	89
 Conclusion.....	 90

II.1.

MATIERES PREMIERES METHODES D'ELABORATION ET CARACTERISATION

Nous présentons les matériaux utilisés pour l'élaboration des films composites, les procédures de préparation et les techniques d'analyses ou tests effectués.

II.1.1. MATIERES PREMIERES

A. Les produits

Pour la formulation de nos échantillons, nous avons utilisé :

- La poudre d'amidon de manioc (*Photos II-1-a*). La variété utilisée est le manioc appelé BONOUA du nom de la localité où est produite cette variété. BONOUA est une ville du département de Grand-Bassam, dans la région du Sud-Comoé, située au nord-est de Grand-Bassam, en Côte d'Ivoire,



Photo II-1-a : Tubercules de manioc

- L'eau (H₂O) distillée comme solvant, disponible au laboratoire,
- Le glycérol comme plastifiant [110], fourni par POLYCHIMIE ABIDJAN SA,
- La chaux hydraulique naturelle de type NHL-3,5 comme barrière à l'absorption d'eau,
- L'antimoussant EROL ADT 41K (KOS0014) fourni par PMC OUVRIE, en France.
- Les fibres de mésocarpes de coco comme renforts. Les cocos sont issus de la localité de Yamoussoukro, en Côte d'Ivoire.

B. L'amidon de manioc

B.1. Protocole d'extraction de la poudre d'amidon de manioc

La méthode utilisée est inspirée de celle d'*Amani N. G. et Al.* [111]. Nous avons adopté le protocole suivant :

- Laver, éplucher puis broyer les tubercules de manioc;
- Délayer la pâte obtenue dans de l'eau;
- Séparer la phase liquide de la phase solide par essorage à l'aide d'un tissu;
- Laisser décanter le liquide obtenu;
- Séparer le culot du surnageant et le laver quatre (4) fois afin de bien le débarrasser des éléments fibreux résiduels;
- Essorer à nouveau le culot, l'étaler et le mettre à sécher le dépôt obtenu à 45 °C pendant 72 heures à l'étuve pour éviter le brunissement ;
- Broyer le produit pour obtenir la poudre d'amidon (*Photo II-1-b*). La taille des grains varie entre 100 et 120 μm ;

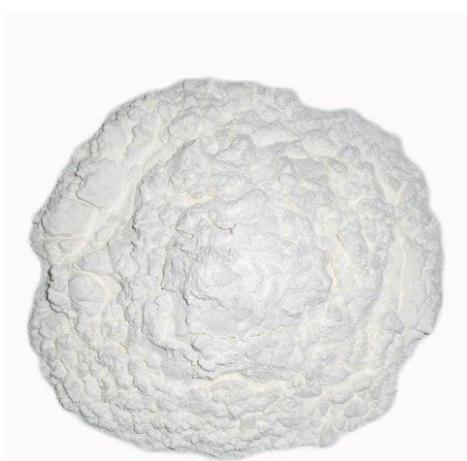


Photo II-1-b : Poudre d'amidon extrait du manioc

- Sécher le produit à l'étuve à 105 °C pendant 72 heures. Au bout de cette durée et à cette température, la masse ne varie plus ;
- Conserver la poudre dans un flacon de verre.

B.2. Pureté de l'amidon / Résonance Magnétique Nucléaire

La RMN est une technique d'analyse utilisée pour identifier les atomes d'hydrogène selon leur environnement chimique. Ainsi, les liaisons hydrogène-oxygène et hydrogène-carbone sont bien différenciées. Ces informations conduisent à la détermination de la structure moléculaire d'une espèce investiguée. Elle signale donc la présence d'une autre molécule dont les pics caractéristiques apparaîtraient de même. Ce serait alors une impureté : c'est-à-dire sur le nombre et la nature des atomes de leur environnement proche. De ce fait, elle pourrait signaler la présence d'atomes étrangers influençant la pureté du matériau.

Il en existe plusieurs types. Celui que nous avons usitée est la RMN du proton dénommée $^1\text{H-RMN-TF}$. Les spectres sont obtenus grâce à un spectromètre à transformée de Fourier (RMN-TF) AV 500 Avance III, 500Hz utilisant le CDCl_3 (chloroforme deutéré) [112]. Elle consiste à soumettre une molécule à un champ magnétique. Les atomes d'hydrogène qui le constituent entrent en résonance et la fréquence de résonance de chaque atome renseigne sur son environnement qui traduit le niveau d'énergie de la liaison dans lequel il est engagé. Les différentes fréquences de résonance des atomes d'hydrogène sont consignées dans un graphique permettant de déterminer la structure de la molécule.

La **Figure II.1.** montre le spectre de la $^1\text{H-RMN}$ de l'amidon de manioc. Le sigle ppm indique le déplacement chimique δ en partie par million.

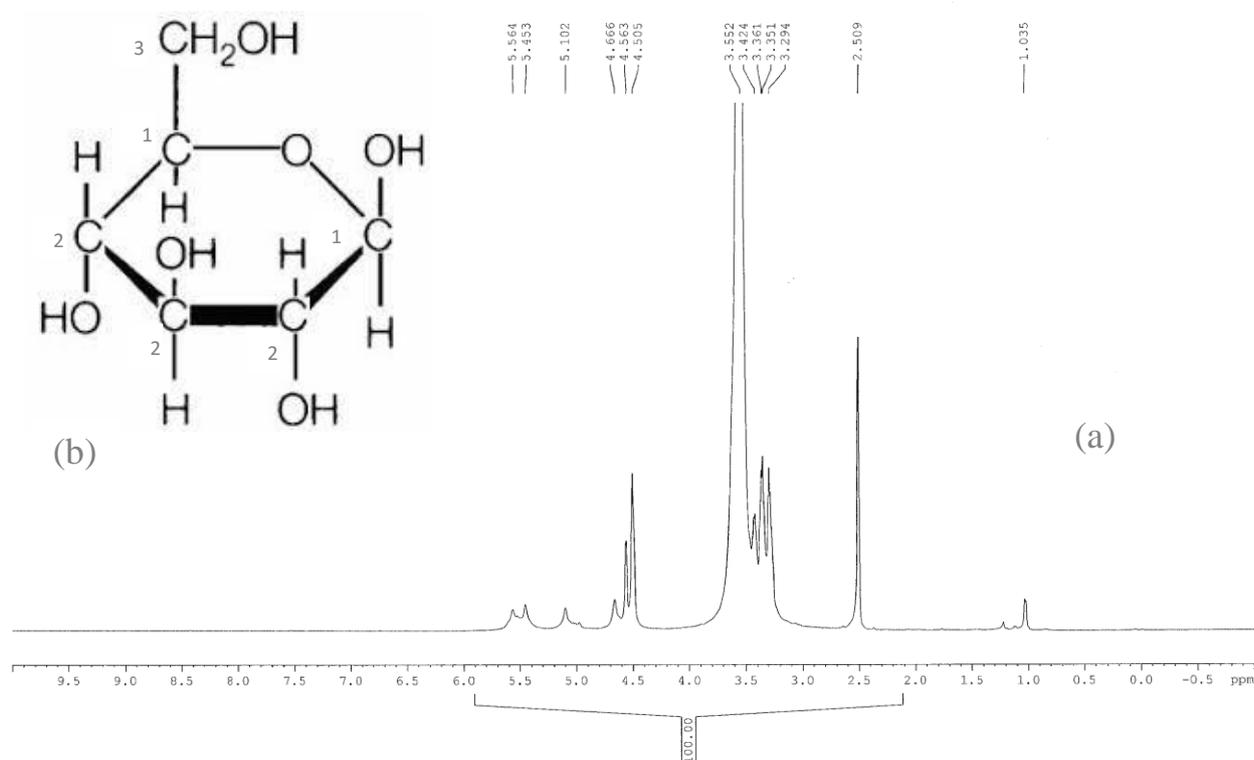


Figure II.1. : (a) RMN- $^1\text{H-TF}$ de l'amidon de manioc et (b) Molécule de D-glucose

Le spectre présente trois pics caractéristiques à $\delta = 2,2 \text{ ppm} - 2,8 \text{ ppm}$ (1), $\delta = 3 \text{ ppm} - 4,2 \text{ ppm}$ (2), et $\delta = 3,9 \text{ ppm} - 4,9 \text{ ppm}$ (3).

Le pic à $\delta = 2,2 \text{ ppm} - 2,8 \text{ ppm}$ est caractéristique des protons du groupe $-\text{CH}-$ lié à un atome d'oxygène et à un groupe hydroxyde dans l'unité D-glucose (1). Les protons dans les positions des groupes $-\text{CH}_2-$ apparaissent à $\delta = 3 \text{ ppm} - 4,2 \text{ ppm}$ (2). Le pic à $\delta = 3,9 \text{ ppm} - 4,9 \text{ ppm}$ est attribué aux protons localisés sur les groupes $-\text{CH}-\text{O}-$ et $-\text{C}-$

CH – OH(3). Cette étude nous montre la pureté de l'amidon qui servira de matrice pour la formulation des films.

B.3. Détermination de la masse volumique d'amidon

La masse volumique de la poudre d'amidon est déterminée selon le protocole suivant : on prélève une masse M_i ($i = 1, \dots, 30$) de l'échantillon qu'on introduit dans un bécher contenant préalablement un volume V_0 d'eau dans lequel la poudre est délayée jusqu'à homogénéisation. Ensuite, le nouveau volume V du bécher est mesuré. On calcule la variation du volume : $V_i = V - V_0$ qui est celui de la poudre. L'opération est répétée trente fois (avec les différentes masses). Les mesures sont effectuées dans les conditions de température et d'humidité du laboratoire (27°C et 78% HR).

La masse volumique est donnée par la moyenne :

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} n_i \rho_i}{N} \quad (\text{II-1})$$

où :

$\rho_i = \frac{M_i}{V_i}$ est la masse volumique élémentaire en g/ml

n_i : est le nombre de valeurs identiques à ρ_i ;

N : est le nombre de ρ_i .

La valeur trouvée est de 1,8 g/cm³ avec une dispersion exprimée par un écart type de 1,1%.

C. Les fibres de coco

Les mésocarpes de coco (*Photos II-2-a et b*) sont issus de la localité de Yamoussoukro. Ceux que nous avons utilisés sont arrivés à maturité et les fibres obtenues sont brunes. Pour l'obtention des fibres, nous adoptons le protocole suivant :

- Séparer le mésocarpe de la noix (*Photo II-2-b et Photo II-2-c*);
- Déchiqueter et froisser celui-ci manuellement afin d'isoler les fibres;
- Laver les fibres sous l'eau, les presser pour réduire la charge en eau ;
- Etaler sur un plateau et mettre à sécher à pendant 72 heures à 105°C (*Photo II-2-d*) ;

- Après séchage, dégager les fibres encore liés par la lignine pour dégager la pulpe résiduelle;
- Découper les fibres pour réduire leur taille de l'ordre de 2 mm;
- Tamiser le tout avec les tamis de 0,8 mm ; la partie restant dans le tamis est rejetée;
- Tamiser à nouveau avec le tamis de taille 0,40 mm ; cette fois-ci la partie dans le tamis est retenue. Nous obtenons des fibres qui ont *en moyenne* une taille comprise entre 0,40 mm et 0,8 mm (*Photo II-2-e*).



Photo II-2-a : Noix de coco mature



Photo II-2-b : Noix de coco fendue



Photo II-2-c : Mésocarpe fibreux



Photo II-2-d : Fibres de coco séchées



Photo II-2-e : Fibres de coco

Les fibres, de tailles comprises entre 0,40 et 0,80 mm, sont conservées dans une bouteille fermée et stockée au laboratoire.

II.1.2. METHODE D'ELABORATION DES FILMS

A. Technique d'élaboration du film par casting

La technique utilisée est celle du « *casting* » ou méthode de coulée - évaporation du solvant suite à laquelle se forme le film [4]. Les constituants du film sont dans un premier temps solubilisés dans le solvant dans les conditions de température contrôlées. Le mélange évolue jusqu'au-delà de température de transition vitreuse T_g où intervient la réaction entre les polymères solubilisés et le glycérol conférant ainsi le comportement plastique de la phase. L'opération de coulée qui consiste à étaler sur une surface préparée la phase obtenue donne suite à l'évaporation du solvant et donc à la formation du film. Dans le cas présent, nous avons utilisé l'eau comme solvant et le glycérol comme plastifiant. La méthode du *casting* a été couramment utilisée pour la préparation de films à base de bio-polymères [99, 45, 65-66, 102, 113-118].

Le taux d'humidité relative (HR) du laboratoire était d'environ 78% pour une température de 27 ° C. Ces mesures ont été effectuées avec un hygromètre multifonction de marque *DEXFORD*. Avant usage, la poudre d'amidon est à nouveau mise à l'étuve à 45 °C pendant 02 heures afin de la débarrasser de l'humidité résiduelle due aux conditions de stockage pour éviter les erreurs sur la quantité d'eau effective utilisée pour la formulation des films. Les mesures de volume sont effectuées à l'aide d'une pipette graduée avec une erreur de $\pm 0,05$ ml.

La méthodologie a consisté, en premier lieu, à effectuer des approches préliminaires afin de trouver les proportions adéquates pour la formulation des différents films (composites et films sans charges).

B. Protocole d'élaboration de la matrice

L'amidon est séché à l'étuve à 45°C pendant 02 heures et ce, jusqu'à une masse pratiquement constante afin de le débarrasser de l'humidité résiduelle due aux conditions de stockage. Le protocole d'élaboration de la formulation se déroule comme suit :

- Peser les différentes quantités des intrants dans les proportions fixées;
- Réaliser le mélange dans un erlenmeyer les quantités d'eau, d'amidon et de glycérol;
- Agiter la solution jusqu'à obtenir une phase homogène ;

- Porter le mélange à chauffer sur une plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique avec le suivi de la température du mélange;
- Maintenir le chauffage jusqu'à la polymérisation complète.
- Arrêter le chauffage et l'agitation lorsque la température de la solution atteint 80°C ; et continuer manuellement l'agitation avec la baguette de verre pour homogénéiser la phase polymérisée ;
- Couler la phase sur une surface préalablement rendue propre et sèche. La phase liquide plastifiée est étalée sur cette surface à l'aide d'une spatule jusqu'à obtenir une surface uniforme d'une épaisseur de 1mm.
- Le moule est remis à l'étuve à la température de 45°C pendant 02 heures pour assurer le séchage à température contrôlée. Les films sont ensuite obtenus par démoulage.

C. Méthodologie pour la détermination de la formulation des films

Différents essais préliminaires ont été effectués pour déterminer les proportions des différents intrants de la matrice à savoir :

- La masse d'amidon ;
- La quantité d'eau ;
- La quantité de glycérol.

Les premiers essais ont consistés à trouver les proportions d'eau et d'amidon qui conduisent à un film de meilleure qualité. A cet effet, les compositions présentées dans le **Tableau II-1** ont été produites.

Tableau II-1 : Premier lot d'échantillons

Matrice	A	B	C	D
Amidon masse (%)	5	10	15	20
Eau (%)	95	90	85	80
Total	100	100	100	100

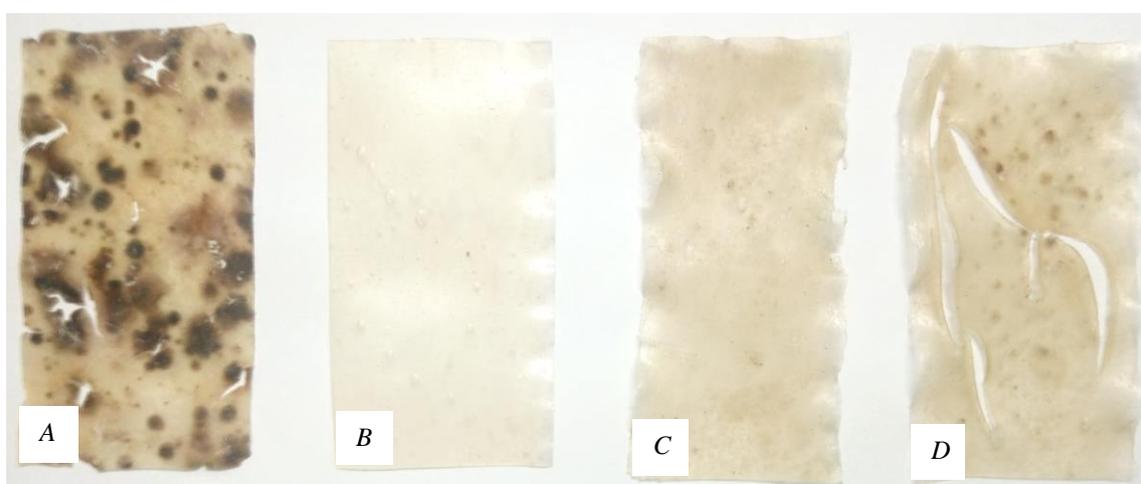
Pour chaque matrice du **Tableau II-1**, nous réalisons des phases plastifiées avec le glycérol dans les proportions massiques de 20 , 25 , 30 , 35 , 40 , 45% en glycérol par rapport à la masse de l'amidon et ce, sans autre additif. On dispose ainsi de vingt-quatre (24) matrices obtenues selon le protocole d'élaboration. Les échantillons sont séchés à l'étuve pendant 02 heures à 45°C et ensuite exposés à l'air ambiant pendant deux semaines.

Pour un taux de glycérol donné, on compare le comportement et l'état des différents films A, B, C, D. Il ressort de cette observation que les matrices de types C et D deviennent plus dures et cassantes quel que soit le pourcentage massique du plastifiant. Elles reproduisent l'empreinte du moule ; ce qui rend la surface de contact accidentée. Ceci proviendrait de ce que la quantité de glycérol fixée par rapport à l'amidon est importante ; la phase est plus visqueuse et dense si bien que les films une fois séchés sont rigides et donc cassants. Qui plus est, la quantité d'eau serait déficitaire conduisant à une mauvaise solubilisation de l'amidon. La phase n'est donc pas entièrement homogène.

Pour la matrice A, avec les différents taux de glycérol, on remarque des traces d'amidon sec qui collent au moule. La quantité d'eau étant importante, le taux de glycérol qui est fixé par rapport à l'amidon est de même faible pour que la plastification ait lieu. Ainsi donc l'amidon n'est pas polymérisé puisque le glycérol se dissout dans l'eau si bien qu'au séchage, l'amidon apparaît sous forme de trace. La présence de moisissure est due à un excès d'eau favorable aux microorganismes qui dégradent la texture du matériau.

Contrairement aux échantillons A, C et D, la formulation B présente un meilleur comportement. Aucune moisissure n'y apparaît confirmant donc l'absence d'excès d'eau. Il ne présente pas de cassure ; ce qui traduit que son comportement plastique est mieux avéré. De ce fait, la quantité d'eau qui assure la solubilisation est parfaite de même, cette bonne solubilisation permet au glycérol en quantité suffisante d'assurer la plastification de cette phase.

Les *Photos II-3* présentent les échantillons des formulations avec 45 % de glycérol, par rapport à la masse d'amidon.



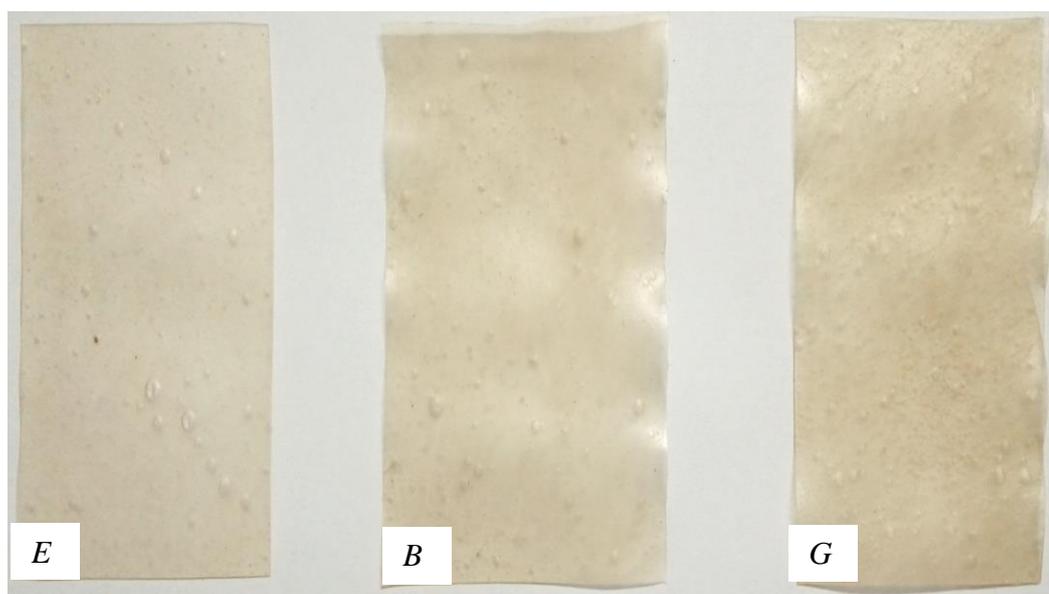
Photos II-3 : Photos des films du premier lot à 45 % de glycérol

Pour s'assurer du caractère optimal de la composition B, un second lot d'échantillons, de compositions voisines, a été produit (*Tableau II-2*) avec les mêmes teneurs massiques en glycérol.

Tableau II-2 : Deuxième lot d'échantillons

Matrice	E	G
Amidon masse (%)	8	12
Eau (%)	92	88
Total	100	100

Pour un taux de glycérol donné, les différents types de films sont comparés. On constate que pour chaque proportion du plastifiant, les échantillons présentent les mêmes comportements de même qu'aucune moisissure ne s'y forme. Les trois formulations B, E et G sont donc comparables (*Photo II.4*)



Photos II-4. : Photos des films du deuxième lot à 45 % de glycérol

La composition B sera donc retenue comme matrice pour effectuer le renforcement avec les fibres de coco.

Toutefois à l'observation, on constate que ces échantillons contiennent des bulles. Ces bulles trouvent leur origine dans la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de dépolymérisation qui est de 80°C. En effet, les vapeurs d'eau qui se produisent, forment par

murissement d'Oswald des bulles qui de par la différence de pression devraient s'échapper du milieu. Cependant, du fait de la viscosité élevée de la phase en plastification, ce dégazage s'effectue mal et des bulles restent donc emprisonnées.

Pour élaborer des échantillons de meilleure qualité, nous ajouterons à cette formulation, un antimoissant. Ce sont des molécules poly hydratables qui fixent les molécules d'eau issues de la vapeur saturante et évitent ainsi la formation des bulles.

D. Réduction de l'absorption d'eau.

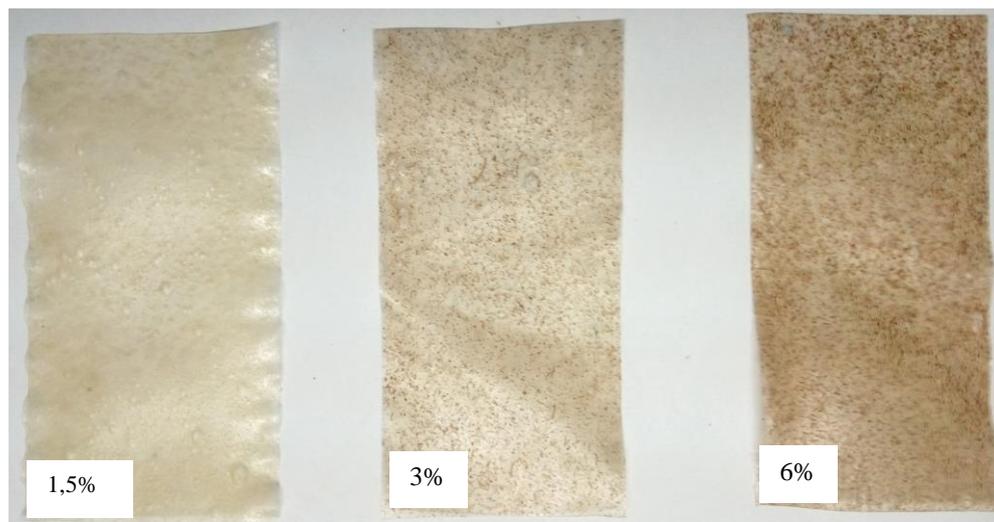
Il est reconnu que les phases de bioplastique présentent une sensibilité à l'hygrométrie. En effet, selon l'hygrométrie de l'environnement, ces matériaux absorbent l'eau, ce qui modifie localement les phases, induisant une hétérogénéité qui les fragilise. La chaux, de par ses propriétés chimiques est une barrière à ce phénomène d'absorption de l'eau.

Dans le présent travail, la matrice en conception a été étudiée vis-à-vis de l'absorption de l'eau. Des travaux préliminaires entrepris ont consisté à déterminer le taux de la chaux adéquat. A cet effet, nous avons utilisé la matrice B retenue précédemment pour l'élaboration des films. Les proportions de chaux ajoutés sont ramenées à la quantité d'eau ayant servi à la formulation. Six échantillons de teneur en chaux de 0,12 ; 0,16 ; 0,24 ; 0,32 ; 0,36 et 0,4% ont été produits. Ces échantillons ont été exposés à l'air à la température de 27°C, pour une hygrométrie de 78% pendant 14 jours pour séchage. Puis, après séchage, ils sont pesés à intervalle de temps pour déterminer la prise de masse qui serait due à l'absorption d'eau.

On observe que les films avec les proportions de 0,12 ; 0,16 et 0,24% ne présentent aucune amélioration du comportement hydrophile du composite. Avec les teneurs de 0,36 et 0,4% les échantillons sont cassants, donc beaucoup fragiles. La trop forte teneur en calcium en est à l'origine puisqu'il durcit l'interface. Cependant, le taux massique de 0,32% présente un résultat probant. Les comparaisons sont faites par immersion dans l'eau.

E. Renforcement de matrice

Le renforcement a été effectué avec cette formulation pour des taux de renfort de 1,5 ; 3 et 6% par rapport à la masse d'amidon. Il ressort que le taux massique de 3% porte satisfaction car le film présente un bon comportement aux sollicitations mécaniques manuellement apprécié (traction, torsion). Cependant, pour les pourcentages de 1,5 % et de 6 %, les échantillons sont beaucoup mous et cassants, respectivement (*Photo II.5*).



Photos II-5 : Photos des films avec différentes fractions massiques de fibres à 45 % de glycérol

Le **Tableau II.3.** récapitule les différentes proportions retenues pour la formulation finale.

Tableau II.3. Proportions finales des intrants retenues pour la formulation du film

Intrants	Eau /(eau +Amidon)	Amidon /(eau +Amidon)	Glycérol /Amidon	Fibres /Amidon	Chaux /eau	Anti-mousse /(eau +Amidon)
Pourcentages Massiques (%)	90	10	45	3	0,32	4

I.1.3. METHODES DE CARACTERISATION

Afin de définir au mieux le comportement des films obtenus, nous allons utiliser plusieurs outils de caractérisation portant sur les points suivants :

A. Teneur en eau

On définit la teneur en eau comme la masse d'eau contenu par unité de masse de l'échantillon. Cette valeur a été déterminée selon la norme AOAC (1990) (Association of Official Analytical Chemists) [119]. Le test étant répété six fois, des films de dimensions identiques ont été utilisés. A cet effet, des échantillons de 0,5 g pour les dimensions de 10 mm de côté et 1mm d'épaisseur sont conçus et séchés dans une étuve sous vide à 70 °C, sur du chlorure de calcium, jusqu'à atteindre un poids constant (*Photo II-6*).



Photo II-6 : Présentation de l'étuve avec les moules contenant les échantillons

La teneur en eau est donnée par :

$$TE = \frac{M_{Ech} - M_{Finale}}{M_{Ech}} \times 100 \quad (II-2)$$

où M_{Ech} et M_{Finale} sont les masses de l'échantillon respectivement avant et après évaporation d'eau en g. Le résultat rapporté représente la moyenne sur six échantillons avec l'écart-type inclus. Les échantillons avaient pour dimension 10 mm x 10 mm x 1 mm. Cette fraction en eau correspond à l'eau résiduaire ayant servi à la solubilisation de l'amidon et celle produite par réaction de polymérisation avec le glycérol.

B. Absorption en eau / Coefficient de diffusion

Les films de 10 mm de côté et 1 mm d'épaisseur sont découpés et sont exposés, chacun, à une température comprise entre 20 et 25°C sous différentes humidités relatives $HR = 72$ et 98% . Chaque échantillon est ensuite retiré à des intervalles de temps t pour être pesé ; on obtient pour chaque temps, une masse M_t . Le taux d'absorption en eau a pour expression :

$$TA = \frac{M_t - M_i}{M_i} \times 100 \quad (II-3)$$

La masse d'eau absorbée à l'instant t , $M_f - M_i$, peut se calculer comme suit [120-121] :

$$\frac{M_t - M_i}{M_\infty} = \frac{2}{L} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (II-4)$$

où M_∞ est la masse à l'équilibre en g, M_t est la masse à l'équilibre à l'instant t en g, L la moitié de l'épaisseur du film polymère en mm, π est l'angle que fait la demi-sphère de diffusion, D le coefficient de diffusion et n le nombre d'échantillons ayant subis le test. La représentation du taux d'absorption en fonction du temps permet de déterminer le coefficient d'absorption. D'autre part, de l'équation (II-4), nous obtenons l'expression du coefficient de diffusion :

$$D = \frac{\pi L^2}{4t} \left(\frac{M_t - M_s}{M_\infty} \right)^2 \quad (\text{II-5})$$

Le processus d'absorption peut être matérialisé à la **Figure II.2**.

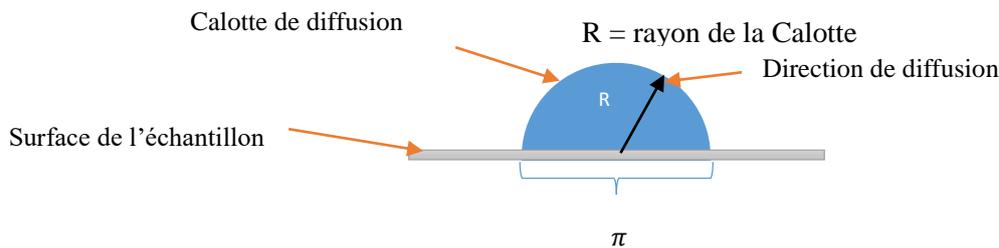


Figure II.2. Représentation de la calotte de diffusion

C. Masse volumique

Pour la détermination de la masse volumique, six échantillons de masse M_i ($i = 1, \dots, 6$) ont été prélevées. Chaque échantillon est introduit dans un bécher contenant préalablement un volume V_0 d'eau. Le volume V du bécher contenant l'échantillon est relevé. La variation de volume $V_i = V - V_0$ correspond alors à celui de l'échantillon de masse M_i de l'échantillon.

On détermine alors pour chaque échantillon i sa masse volumique élémentaire : $\rho_i = \frac{m_i}{v_i}$.

La masse volumique de l'échantillon est donnée par la moyenne :

$$\rho = \frac{\sum_{N=1}^{N=i} n_i \rho_i}{N} \quad (\text{II-1})$$

Où ρ_i est la masse volumique élémentaire en g/cm^3 , N le nombre des valeurs de ρ_i . Le résultat est donné avec une dispersion exprimée par un écart-type. Les mesures sont effectuées au laboratoire avec une humidité relative de 78% HR et une température égale à 27°C.

D. Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. C'est donc une analyse quantitative. Elle permet de mettre en évidence les phénomènes chimiques, physiques ou physicochimiques qui se produisent, sous l'effet de la température, sous atmosphère contrôlée, à partir de la variation de masse de l'échantillon investigué. La variation de masse de l'échantillon est déterminée par une thermo balance en fonction de la température ou de la durée du traitement sous atmosphère contrôlée (Azote ou gaz inerte Argon ou Hélium) pour des essais à haute température ou, sous atmosphère oxydant de dioxygène. La thermogravimétrie est donc le fait de quatre acteurs :

- l'échantillon ;
- la masse ;
- la durée ;
- l'environnement.

L'objectif est de caractériser les matériaux par mesure directe de leur variation de masse par l'interprétation du thermogramme qui correspond à la dégradation du matériau, ici le polymère, et donc à la libération de phase. Elle permet également de déterminer les paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation (E_a) [112]. La plage de température d'essai est de 100 °C à 950 °C et chaque échantillon a une masse égale à 10 mg. (**Figure II.3.**)

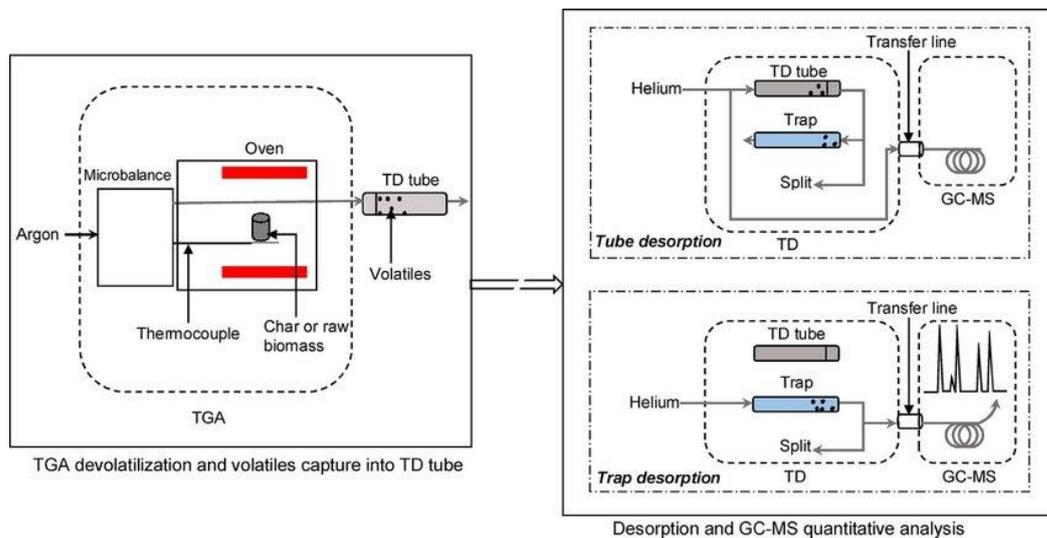


Figure II.3. : Schéma de principe de l'analyse thermogravimétrique

De façon générale, la dégradation des polymères solides peut être traduit par :



avec A le matériau de départ, B le matériau après perte de fonction ou de molécules et C le gaz rejeté suite au traitement thermique. Les mesures ont été effectuées avec l'analyseur TA/Séries STD 2960 sous atmosphère d'argon.

E. Analyse calorimétrique différentielle (ACD)

L'ACD permet d'étudier les transitions thermiques des matériaux, afin d'en déterminer les particularités telles que la transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c) ou la température de fusion T_f . La **Figure II.4.** donne son schéma de principe.

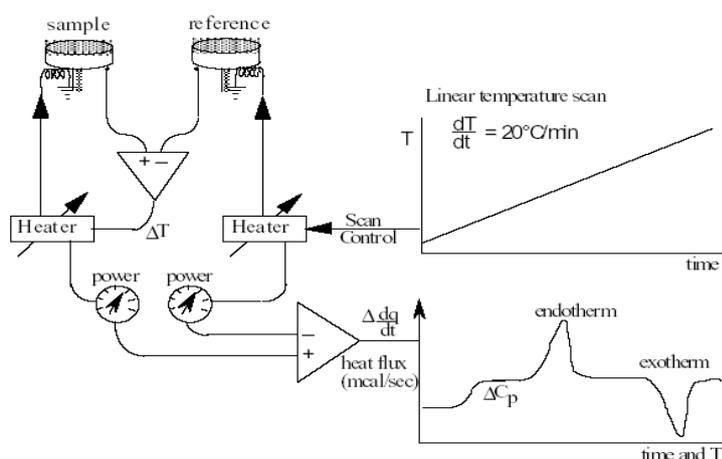


Figure II.4. : Schéma de principe d'une analyse ACD (Perkin Elmer DSC)

Cette technique est souvent utilisée sur des matériaux organiques (plastiques, médicaments, adhésif, aliments), mais peut aussi être très utile pour les substances inorganiques (alliages, cristaux liquides, etc...). En plus de permettre de vérifier la pureté d'un polymère, la DSC sert également à mesurer son degré de cristallinité. Cette propriété est importante car elle affecte directement plusieurs caractéristiques physiques telles la perméabilité, la densité ou la température de fusion.

De plus, la DSC peut donner des indications sur la dégradation d'un polymère, qui se traduit habituellement par une baisse de sa température de fusion. Cela consiste à mesurer la quantité d'énergie requise pour chauffer un échantillon en fonction de la température, par rapport à une référence. On parle également de mesure d'enthalpie (ou flux de chaleur) en fonction de la température. L'appareil ajuste donc la quantité d'énergie transmise à l'échantillon afin que sa température demeure identique à celle de la référence. Une analyse DSC se fait en principe sous gaz inerte (azote ou argon) pour éviter une réaction de l'échantillon avec l'air de la chambre. L'analyse a été effectuée à l'aide d'une unité DSC Perkin Elmer DIMOND.

Les mesures sont effectuées à l'atmosphère sur 2 à 5g d'échantillon du polymère pesé dans des bacs en aluminium soumis à une vitesse de chauffage de $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ sur la plage de température allant de -100 à 250°C .

F. Stabilité chimique

Les différents échantillons élaborés ont été mis dans des conditions d'environnement chimiques différentes à savoir : dans l'eau distillée, en solution acide, en solution basique et en solution saline. Les solutions acides ont été réalisées à partir d'une solution d'acide chlorhydrique 1M, la solution basique par dissolution de pastilles de soude dans de l'eau distillée et la solution saline par dissolution de 1g de chlorure de sodium dans 100 ml d'eau soit une salinité de 10g/L.

Les valeurs de pH des solutions acides et basiques ont été fixées respectivement à $\text{pH} = 2$ pour les acides et $\text{pH} = 9$ pour les solutions basiques. Les valeurs de pH ont été déterminées à l'aide d'un pH-mètre de marque TACCUSSEL. Le choix de ces valeurs de pH est celle de produits de consommations courantes. Les boissons telles que les jus d'ananas, d'orange et de citron ont un pH qui oscille entre 2 et 4. Les solutions de salinité inférieures à 10g/litre sont en cohérence avec la diététique qui assure la prévention contre les maladies causées par la consommation d'aliments de salinités élevées.

L'étude a consisté à la mesure de la variation de masse des échantillons pendant une durée de 75 jours au cours de laquelle les échantillons ont été en contact continu avec ces solutions. Cette durée qui correspond à 2 mois deux semaines pourrait correspondre à celle d'un produit depuis sa conception jusqu'à sa fin de vie.

G. Comportement mécanique

La résistance mécanique a été évaluée par l'essai de traction. Elle consiste à soumettre un échantillon à un allongement longitudinal à vitesse constante. Un diagramme représentant l'évolution de l'allongement en fonction de la force, renseigne sur les propriétés mécaniques de l'échantillon. On peut déduire de celles-ci des paramètres tels que :

- le module de Young ;
- la résistance à la limite élastique ;
- la contrainte à la rupture;

- l'allongement à la rupture qui correspond à la déformation de la zone utile atteinte lors de la rupture ;
- le coefficient de Poisson qui caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué, ou encore le coefficient de striction qui correspond à la réduction de section de la zone de localisation de la déformation lors de la rupture.

L'essai a été effectué avec un équipement universel (Hounsfield, H 100K-S, England) équipé d'une cellule de charge de 250N, 5kN et 100kN suivant la procédure ASTM D638 [30].

H. Adhérence et Angle de contact

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur la surface des films par mouillage. La méthode consiste à mesurer l'angle entre la tangente du profil d'une goutte déposée sur le film, avec la surface de ce dernier. L'angle de contact (θ) est un paramètre important utilisé pour évaluer le mouillage. Il a été mesuré au moyen d'un goniomètre. La mesure de l'angle de contact a permis la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-film. On a pu ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface de l'échantillon.

Nous avons, comme bon nombre d'auteurs, utilisé la terminologie illustrée par la **Figure II.5.**

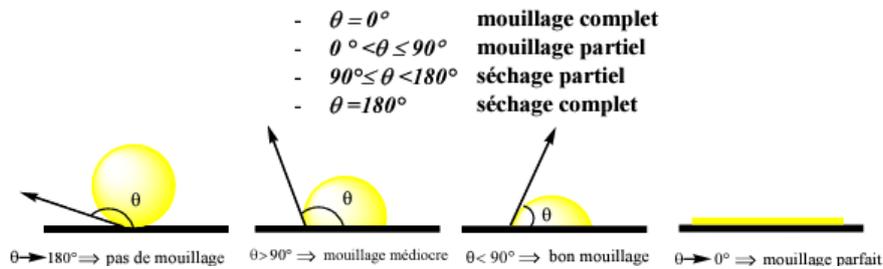


Figure II.5.: Différentes formes de mouillage

Dans le cas extrême d'un angle de contact de 180° , on parle généralement de séchage complet, ce qui revient à dire que la phase gaz mouille complètement le substrat. L'adhérence du film est évaluée par le test de bande (ASTM D 3359-78).

II.2.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous présentons ici les résultats obtenus sur la détermination des propriétés physiques, thermo-physiques et mécaniques des films. Nous en ferons des analyses et des interprétations

II.2.1. RESULTATS

A. Masse volumique et Transparence

La **Photo II-7** présente le film composite obtenu. La transparence est mise en évidence par la bonne observation de l'écriture à travers le composite. Sa masse volumique est de $1,31 \text{ g/cm}^3$ avec un écart-type égale à 3%. L'épaisseur du film est de 1 mm . On constate également que le film a la propriété de fixer les molécules chromophores et peut donc servir de support de communication.



Photo II-7 : Photo du film

Les mesures expérimentales sont renseignées en *Annexe 1*

B. Absorption en eau / Coefficient de diffusion

La **Figure II.6.** présente l'évolution du taux d'absorption en fonction du temps et du taux d'humidité (*Annexe 2 : mesures expérimentales*) de films à base d'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcés par les fibres de mésocarpes de coco.

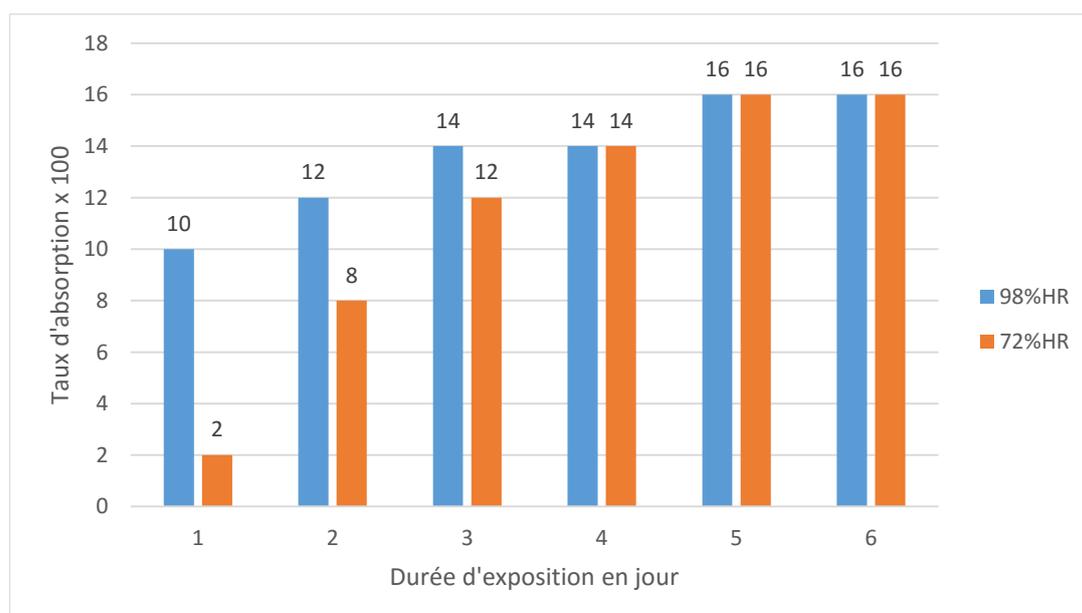


Figure II.6. : Evolution du taux d'absorption en fonction du temps et du taux d'humidité

Dans un premier temps, la quantité maximale de liquide qui peut être absorbée par l'échantillon sans que ses propriétés mécaniques soient dégradées par le contact avec l'atmosphère d'exposition réelle d'utilisation est déterminée.

La **Figure II.6.** montre que les taux d'absorption les plus élevés sont observés le premier et le deuxième jour qui sont respectivement égaux à 2% et 6% pour les humidités relatives respectives de 98% et 72%. On note également qu'au bout de cinq jours, le taux d'absorption est identiquement égal à 16% sous les deux atmosphères d'exposition. Le phénomène d'absorption semble atteindre un plafonnement après cinq jours.

A partir du quatrième jour, les deux échantillons présentent le même taux d'absorption ; pour atteindre l'équilibre le cinquième jour à TA de 14%

La diffusivité de l'eau ou coefficient de diffusion D dans le matériau à base d'amidon a été estimée en utilisant l'équation (II.4). On trace le graphe de la quantité $(M_t - M_s)/M_\infty$ en fonction de $t^{1/2}/L$ (**Figure II.7**).

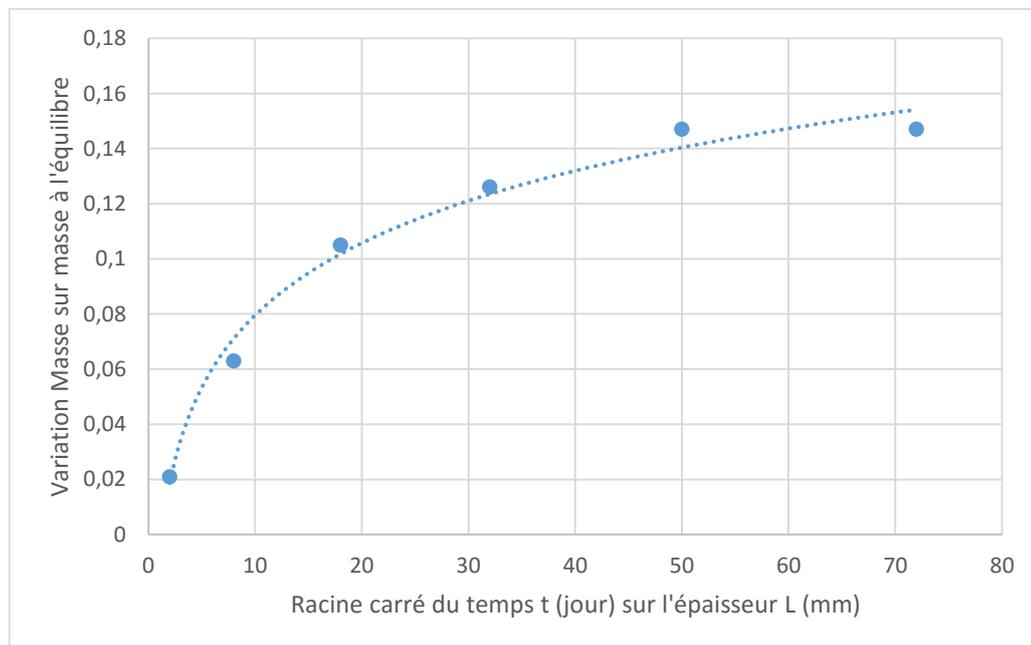


Figure II.7 Variation de $(M_t - M_s)/M_\infty$ en fonction de $t^{1/2}/L$

A partir de cette représentation, nous avons utilisé deux méthodes qui ont abouti, chacune, à la même valeur du coefficient de diffusion : $D = 0,723.10^{-3} \text{ mm}^2/\text{j}$ (*Annexe 3 : Détermination du coefficient de diffusion*).

C. Teneur en eau

L'opération de détermination est reprise six fois. La valeur de la teneur moyenne en eau du film est de $29 \pm 0,9\%$; soit de l'ordre de 30%.

D. Analyse calorimétrique différentielle à balayage

La **Figure II.8.** présente les thermo-grammes DSC en fonction de l'humidité relative de l'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les microfibrilles de coco. Les valeurs thermodynamiques trouvées sont renseignées dans le **Tableau II-4.**

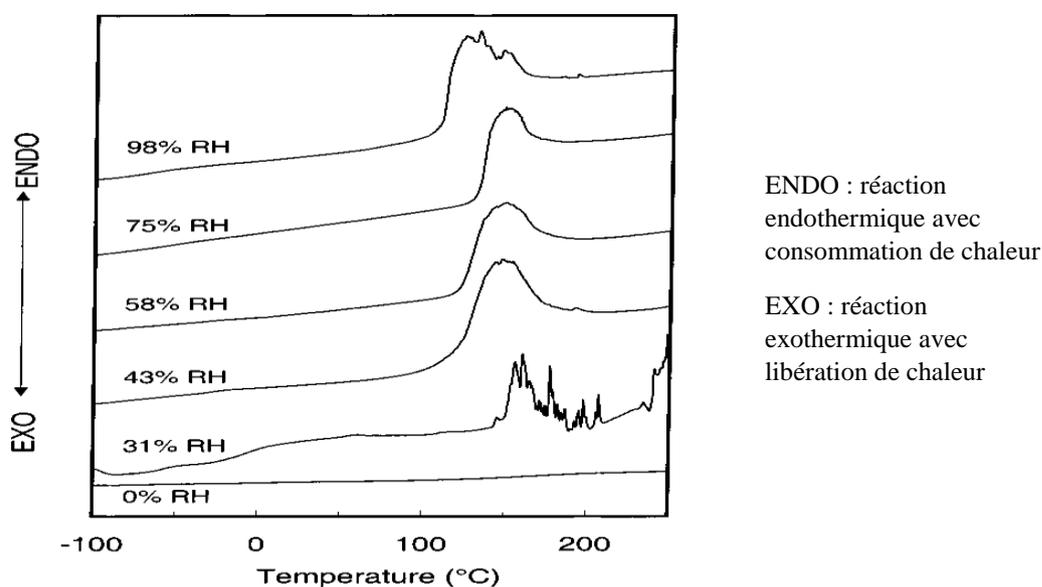


Figure II.8. : Thermo-grammes et Influence de l'humidité relative de l'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les microfibrilles de mésocarpes de coco.

Tableau II-4: Impactes de l'humidité relative sur les transitions thermiques déterminées à partir des courbes DSC.

HR (%)	TE (%)	T_g (°C)	ΔC_p ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)	T_m (°C)	ΔH_m ($J \cdot g^{-1}$)
0	3,7	11,1	0,42		
31	14,6	6,7	0,34	146,2	132
43	19,6	-33,8	0,43	137,4	879
58	23,3	-38,3	0,65	131,8	987
75	26,2	-59,4	0,73	126,6	852
98	32,1	-63,2	0,52	125,4	876

TE : teneur en eau

L'analyse est effectuée par exposition sous six atmosphères d'humidités relatives différentes (98% ; 75% ; 58% ; 43% ; 31% et 0%) afin de tenir compte de l'effet (plastifiant) de l'eau sur les caractéristiques thermodynamiques du matériau. Nous observons une diminution de la T_g quand l'humidité (donc la teneur en eau) augmente.

On note une forme aplatie du thermogramme pour une hygrométrie relative de 0%. A une humidité relative de HR de 30% et aux températures élevées, le thermogramme présente une succession de pics étroits en forme de raie. Quand l'humidité relative passe de 31% à 43%, la température de fusion T_f diminue de $146,2^{\circ}\text{C}$ à $137,4^{\circ}\text{C}$. Les valeurs les plus élevées de la chaleur de fusion se situent au-delà d'une hygrométrie relative de 31%. Cependant, elle se stabilise à partir de 75%. De plus, pour une humidité relative au voisinage de 53%, la teneur en eau est estimée à 20,1% avec une T_g approximativement égale à $37,2^{\circ}\text{C}$.

E. Analyse Thermogravimétrique

Les *Figures II.9.* donnent les courbes de l'analyse thermogravimétrique ATG (a) et de sa dérivée (DTG) des films à base d'amidon de manioc plastifié par le glycérol à vitesse de chauffage de $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$

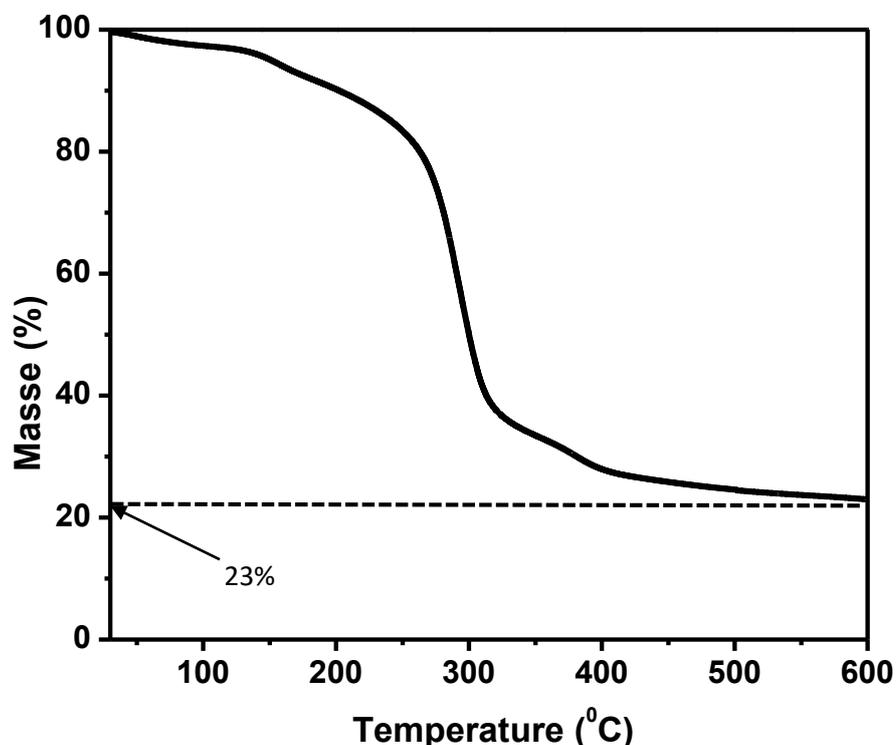


Figure II.9.a : Courbe ATG à vitesse de chauffage de $20^{\circ}\text{C.min}^{-1}$

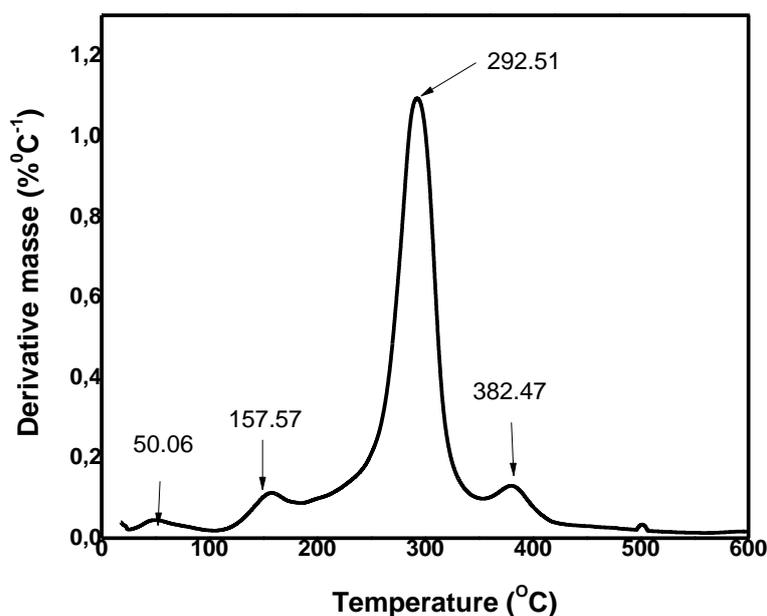


Figure II.9.b : Courbe DTG à vitesse de chauffage de 20°Cmin⁻¹

La courbe ATG (Figure II.9.a) présente une décroissance rapide jusqu'au voisinage du pourcentage massique égal à 23 % où elle admet une asymptote horizontale.

La courbe DTG (Figure II.9.b) indique quatre étapes principales de décomposition du matériau. La première étape va de 25 à 100 °C, la deuxième de 100 à 200 °C, la troisième de 200 à 360 °C et la dernière de 360 à 600 °C.

A la première étape, la faible perte de masse est due à la présence d'eau résiduaire contenue dans le film compte tenu de l'hygrométrie d'exposition. Avec l'élévation de la température dans le composite à la phase suivante, l'évaporation de l'eau et la rupture des liaisons polymères favorisent une perte de plus en plus grande que précédemment. Cette augmentation devient plus remarquable de 200 °C jusqu'à un maximum atteint pour 292,51 °C. Après ce pic, la proportion de composite restante est considérablement réduite ; ce qui engendre une diminution progressive de la perte de masse jusqu'à 600 °C.

F. Stabilité chimique

Les *Tableaux II-5* illustrent la stabilité chimique du film composite à base d'amidon de manioc plastifié par le glycérol après 75 jours d'exposition dans des milieux différents : milieux acide, basique, salin et eau distillée.

Tableau II-5-1 : Echantillons de film sans fibres et sans chaux

	Milieu acide pH = 2	Milieu basique pH = 9	Milieu salin 10g/L	Eau distillée
Perte de masse en % massique	56,2	60,7	35,1	42

Tableau II-5-2 : Echantillons de film avec chaux et sans fibres

	Milieu acide pH = 2	Milieu basique pH = 9	Milieu salin 10g/L	Eau distillée
Perte de masse en % massique	17,3	55,1	9,4	14,2

Tableau II-5-3 : Echantillons de film avec chaux et fibres

	Milieu acide pH = 2	Milieu basique pH = 9	Milieu salin 10g/L	Eau distillée
Perte de masse en % massique	≈ 2	53,4	≈ 1,1	≈ 1,7

Le **Tableau II-5-1** montre que le film non renforcé et sans ajout de la chaux ont un fort taux de perte de masse dans la solution basique (60,7%) comparativement aux autres où les taux de dissolution sont moindres. Par exemple, nous avons une valeur de 35,1% dans la solution saline

Lorsqu'on ajoute de la chaux (**Tableau II-5-2**), les taux de pertes massiques baissent considérablement dans les solutions acide (17,3%), saline (9,4%) et l'Eau distillée (14,2%) contrairement au milieu basique (55,1%).

Cependant, les pertes restent dans le même ordre. Enfin, le **Tableau II-5-3** précise l'effet des fibres de coco lorsqu'elles sont incorporées dans le composite. En effet, pour les films renforcés, le taux de pertes massiques devient très faible dans les solutions acide (2%), saline (1,1%) et dans l'Eau distillée (1,7%), tandis que la résistance chimique dans le milieu basique reste indésirable (53,4%).

G. Comportement mécanique

La **Figure II.10.** présente la courbe de résistance à la traction du film composite à base d'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les fibres de mésocarpes de coco.

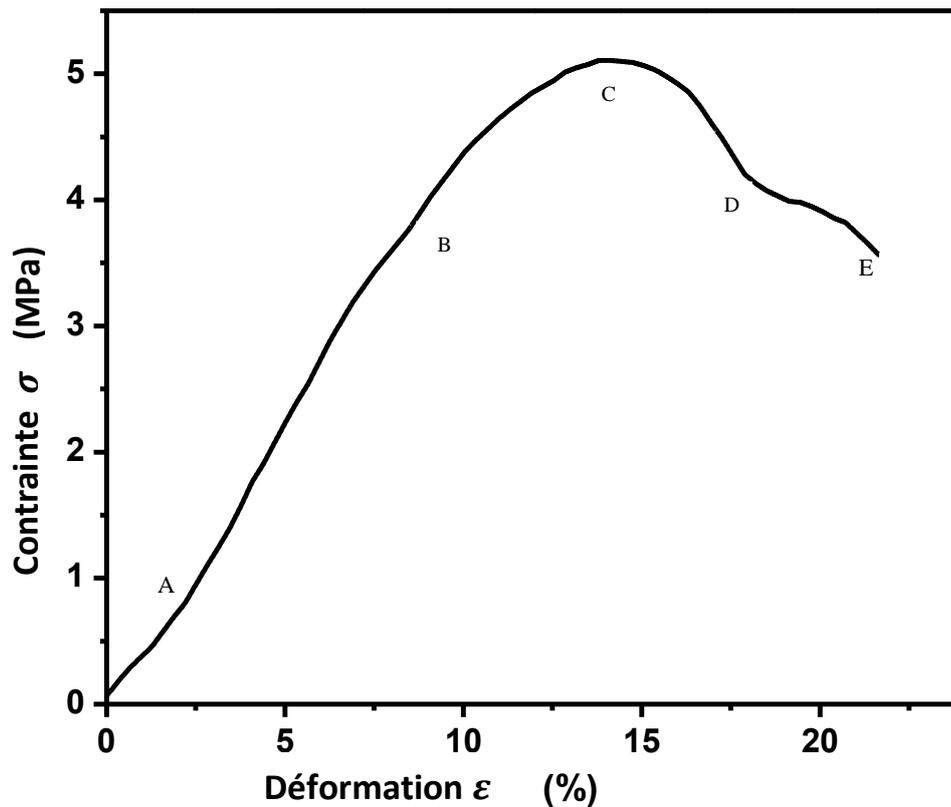


Figure II.10. : Courbe de résistance à la traction de film à base d'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les fibres de coco

On distingue principalement cinq zones : de 0 à A, de A à B, de B à C, de C à D et de D à E. Entre 0 et A, la contrainte croît linéairement avec l'élongation. Il en est de même de A à B mais avec pente plus grande. De B à C, la courbe prend l'allure d'un arc pour atteindre un maximum en C ; ce qui montre une augmentation de la contrainte. Elle décroît uniformément jusqu'en E, avec un point d'inflexion en D, pour indiquer une diminution de la contrainte.

H. Adhérence et Angle de contact

Le **Tableau II-6** présente les propriétés physiques du film.

Tableau II-6 : Propriétés physiques de l'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les microfibrilles de mésocarpes de coco

Adhérence (%)	Angle de contact (°)
100	87,31

L'adhérence et l'angle de contact ont respectivement pour valeur 100% et 87,31°. La **Photo II.8.** et la **Figure II.11** présente respectivement le mouillage du film et l'angle de contact.

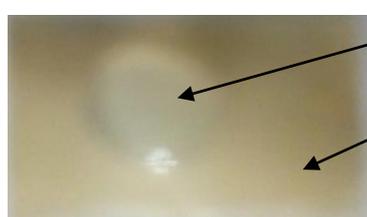


Photo II.8. Mouillage du film

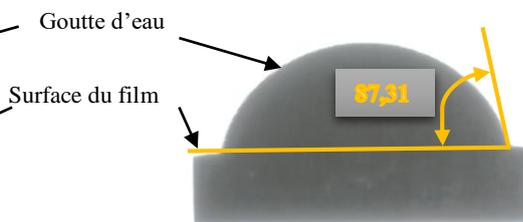


Figure II.11. Angle de contact

II.2.2. DISCUSSION

A. Masse volumique (*Photo II.7.*)

La masse volumique du film renforcé est trouvée égale à 1,31 g/cm³ avec un écart-type de 3%. Ceci traduit la bonne dispersion de la matière ; avec une bonne homogénéité de la phase. Le matériau est alors plus dense que l'eau.

Ce film est de même bien plus dense que le polyéthylène haute densité ($\approx 0,95$ g/cm³), le polyéthylène basse densité ($\approx 0,92$ g/cm³) et le polyester ($\approx 1,11$ g/cm³) [30] utilisés dans la plasturgie. Cette valeur est, d'une part, influencée par la masse volumique de la poudre d'amidon qui est préalablement mesurée égale à 1,8 g/cm³ contre 1,26 g/cm³ et 0,99 g/cm³ respectivement pour le glycérol et l'eau à 25 °C pour une hygrométrie relative de 72%. La valeur trouvée est en accord avec les masses volumiques des intrants et leur quantité respective.

D'autre part, le caractère hydrophile des matériaux amyliques explique bien cette valeur due également à la teneur en eau déterminée dans le paragraphe suivant. Ceci montre que le film est un candidat éligible à la biodégradabilité comparativement aux matériaux d'origine fossile précités.

B. Absorption en eau / Coefficient de diffusion (*Figures II.6. et 7.*)

La différence entre les taux d'absorption le premier et le deuxième jour est due à la plus grande absorption de la vapeur d'eau sous 98%HR (TA = 2%) que sous 72%HR (TA = 6%) par les films. Ce fort taux d'absorption est le fait des vides créés par le plastifiant entre les

chaînes polymères qui vont être comblés par la vapeur d'eau avec le temps [111]. Les allures montrent qu'il y a une cinétique d'absorption. Celle-ci est bien proportionnelle à l'hygrométrie.

L'égalité des taux d'absorption (16%) au bout de cinq jours sous les deux atmosphères d'exposition (72%HR, 98%HR) a essentiellement pour cause la nature botanique de la matrice et la présence de renforts dans le matériau composite. Ceci est confirmé dans les travaux d'Andréa S. D. [30] où une valeur d'environ 15% est obtenue avec l'amidon expansé renforcé successivement par des fibres naturelles (paille de blé, chanvre, cellulose et linter de coton). C'est l'état de saturation du composite. Les vides ont été comblés par la vapeur d'eau.

Anglès M. N. et Al. [60], travaillant sur les films vierges à base d'amidon de manioc, ont trouvé une valeur plus grande égale à 62% due à l'absence de renfort. En effet, la présence des fibres créent les chemins tortueux entre les chaînes polymères empêchant la pénétration des molécules d'eau dans le composite.

La valeur du coefficient de diffusion qui est de $0,723 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{j}$ est influencée par la présence de la chaux qui s'oppose totalement à la pénétration de vapeur d'eau. Elle est quelque peu plus faible que celle trouvée par Anglès M. N. et Al. [60] qui était de $15,206 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{j}$. Cela est favorisé par la nature de la matrice et surtout par les fibres utilisées dans le cas de nos travaux. D'autre part, cela s'explique par la présence de la chaux hydraulique que contient l'argile [3].

C. Teneur en eau

Dans les travaux de Nancy L. Garcia et Al. [34] portant sur les propriétés physico-chimiques des films vierges d'amidon de manioc, un résultat du même ordre de grandeur a été trouvé soit ; $30 \pm 1,1\%$, pour $29 \pm 0,9\%$ dans le cas de notre étude. Ceci s'explique par la présence de chaux contenue dans l'argile [122] et qui constitue une barrière à l'eau [123], selon les conditions atmosphériques, ainsi le caractère hydrophobe de notre bioplastique.

La plastification par le glycérol induit la polymérisation de la phase. En effet par la solubilisation de l'amidon par l'eau, les chaînes d'amylose et d'amylopectine sont libérées. Le glycérol par réactions avec les hydroxydes de ces chaînes réagit pour établir des pontages entre ces polymères ; ce qui assure la plastification de la phase. Cette réaction entre les chaînes d'amylose et d'amylopectine conduit à la libération de molécules d'eau.

De ce fait, l'eau présente dans le matériau peut avoir pour origine la formulation ou alors être issue de la plastification par l'intermédiaire du glycérol. Au vu de ces explications, les travaux de *Müller et Al.* [98], pour un taux massique de glycérol égal à 25%, la teneur en eau était de $15 \pm 1\%$ pour les films non renforcés. Cette faible valeur indiquerait que l'eau de la formulation par rapport à la quantité d'amidon serait faible. Une partie importante de l'eau résiduaire serait consécutive à la libération de l'eau au cours de la plastification par le glycérol.

A la lumière de ce qui précède, *Bélibi P. C* [4] dans ses travaux de thèse a obtenu $41,1 \pm 1,5\%$ pour les films non renforcés à base d'amidon de manioc (*Manihot Esculenta*) pour un taux de glycérol de 45%. La teneur en eau résiduaire à comparer à nos valeurs, indiquerait que pour la même proportion de glycérol qui conduirait à la même quantité d'eau de plastification, l'excès proviendrait de la formulation n'ayant pas servi à la solubilisation de l'amidon. Ainsi, à la différence des matériaux d'origine pétrolifère, le composite contient de l'eau qui assure sa biodégradabilité.

D. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (Figure II.8. ; Tableau II.4.)

La diminution de la T_g quand l'humidité (donc la teneur en eau) dans l'environnement augmente est due à l'effet plastifiant qui entraîne un ramollissement du film [24, 91, 124]. En effet, lors du stockage, si l'échantillon reçoit de la chaleur δq , pour garder donc son état d'énergie interne U , il va fournir un travail δW tel que :

$$dU = \delta q + \delta W \quad (\text{II.7})$$

C'est ce travail, qui va conduire au réarrangement des chaînes d'amidon amorphe, et conduire à la formation de domaines cristallins par les chaînes d'amylopectine. Cette diminution de la T_g quand le taux d'humidité augmente, pour les films à base d'amidon de manioc plastifié au glycérol et renforcés, reste valable pour les films non renforcés conformément aux rapports de *Adriana P. D.* [103] et *Garcia et Al.* [105]. Au cours de ce processus le glycérol peut être expulsé hors des zones cristallines ; augmentant le rapport de plastifiant dans les parties amorphes.

A la suite de la plastification, les régions amorphes augmentent et par conséquent la T_g diminue. Inversement, au cours de cette diminution, les chaînes d'amylopectine deviennent plus mobiles entraînant une cristallinité plus accrue lors du stockage. Les domaines cristallins

fonctionnent comme des liaisons croisées et freinent la relaxation des parties amorphes de l'amylopectine favorisant l'augmentation de la température de transition vitreuse T_g .

La forme aplatie du thermogramme à 0% HR indique une structure amorphe de l'amidon de manioc plastifié [60]. Aussi, à la différence des films vierges [103], à une humidité relative de 30% et aux températures élevées, le présent thermogramme présente une succession de pics étroits en forme de raie indiquant la présence de fibres qui créent une hétérogénéité thermique au sein du matériau. Les valeurs plus basses de la température de fusion T_f , quand la teneur en eau augmente, sont liées à deux phénomènes qui coexistent à savoir : la réorganisation et la cristallisation des molécules dues à l'effet. En effet, pour les films non renforcés, lorsque l'humidité relative passe de 31,4% à 41,7%, la température de fusion baisse de 131°C à 116°C [103]. Pour les films renforcés de la présente étude, quand l'humidité relative passe de 31% à 43%, cette température T_f diminue de 146,2°C à 137,4°C. On peut constater que pour des valeurs de l'humidité relative approximativement égales, la fusion a lieu pour des températures plus élevées pour les films renforcés par rapport aux films vierges.

Ainsi, la très grande mobilité des chaînes amorphes fait apparaître de grandes zones cristallines pour des températures de fusion T_f plus élevées qui diminuent lorsque l'humidité relative augmente. Avec l'augmentation des zones cristallines, les chaînes amorphes deviennent moins mobiles. Cela conduit à un renforcement du réseau par la formation de liaisons transversales physiques et la stabilisation du phénomène de rétrogradation. Cette diminution est due à une plastification plus accrue à haute humidité relative.

L'apparition des valeurs les plus élevées de la chaleur de fusion se situent au-delà de 31%HR s'explique par la formation de domaines cristallins avec une augmentation de la teneur en eau et la présence des chaînes amorphes plus mobiles. Cependant, elle se stabilise à partir de 75%HR montrant la diminution de la mobilité des zones amorphes au profit des régions cristallines. Pour les films non renforcés, on observe deux transitions à partir d'une humidité relative égale à HR =14,6% [103], tandis que pour les thermo-grammes du présent travail, ce même phénomène a lieu, mais seulement à 31%HR.

Ces observations s'expliquent par la présence des fibres brunes de coco qui ont une bonne résistance à la chaleur et présente un faible taux de dégradation [125]. Avec les valeurs de la T_f déterminée (Tableau II-4), on constate que dans les conditions ordinaires de températures d'utilisation, le matériau ne peut pas atteindre un état de fusion quel que soit l'humidité relative.

De plus, pour une humidité relative au voisinage de 53% HR, la teneur en eau est estimée à 20,1% avec une T_g approximativement égale à 37,2 °C. Cette valeur de l'humidité relative est propice aux conditions d'usage du matériau relatives à la teneur en eau et à la température.

E. Analyse Thermogravimétrique (Figures II.9.)

La plus grande décomposition apparaît à la troisième étape (de 200 à 360 °C). La première étape (de 25 à 100 °C) de décomposition correspond à l'évaporation de l'eau contenue dans l'échantillon. La deuxième étape (de 100 à 200 °C) indique la décomposition du polymère réticulé et la troisième est due à la décomposition du polymère réticulé plus stable formé à la deuxième étape. La dernière étape (360 à 600 °C) montre la volatilisation résiduelle des restes de l'échantillon n'ayant pas réagi [91, 126]. Ainsi, dans les conditions ambiantes, le matériau ne se décompose pas sous l'effet de la chaleur car la décomposition a effectivement lieu à des températures beaucoup plus élevées que la température ordinaire.

En outre, dans les travaux de *Garcia L., Lucia F. et Al.* [34], le spectre ATG de l'amidon de manioc plastifié avec le glycérol sans ajout de renfort a été représenté. En comparaison avec celui-ci, le spectre du présent travail montre un taux massique résiduel du composite plus élevé égale à 23% alors que celui de la matrice non renforcée est de 9% environ [34-35]. Cette augmentation est confirmée par le rapport de *Garcia L., Ribba L. et Al.* [35] qui trouve un taux d'environ 17% de résidus massique avec les nano-cristaux de maïs comme renforts. Ce taux de résidus est dû à la présence des fibres de coco, donc à la nature des renforts, qui ont une bonne résistance à la chaleur et un faible taux de dégradation [91].

F. Stabilité chimique (Tableaux II.5.)

Après 75 jours d'exposition des échantillons dans les différents milieux chimiques, on trouve que le matériau a une bonne résistance chimique dans les solutions acide, salin et dans l'eau distillée. Il a un comportement à faible résistance chimique dans la solution basique. Cette faible résistance est due à la présence de l'amidon qui est hydrolysable [112, 127-128]. Ces résultats montrent que les films de par leur origine subissent l'attaque des milieux dans lesquels ils sont exposés. Dans ce qui suit, nous faisons des propositions pour expliquer le processus de dissolution du composite dans les différents milieux.

En milieu aqueux, on constate que la perte de masse des échantillons sans chaux ni renforts est très élevée soit 42% pour passer à 14,2% après l'ajout de la chaux. La chaux est une

phase minérale : CaO. En milieu organique tel que celui du film, elle serait expulsée du réseau vers la surface de l'échantillon. Par réaction avec l'eau, elle formerait l'hydroxyde de calcium : $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Cette molécule serait orientée de manière à ce que les hydroxydes -OH soient dirigés vers l'extérieur tandis que les calcium de susceptibilité positive $+\delta$ seraient en interaction avec les doublets libres des hydroxydes à l'intérieur de la matrice (*Figure II.12.*) :

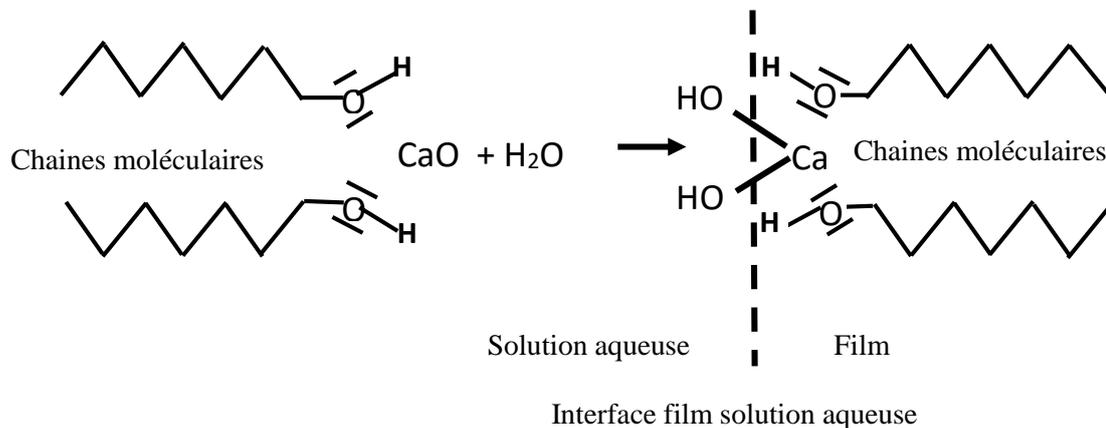


Figure II.12. : Schéma de la formation d'hydroxyde à l'interface sous l'action de la chaux

La disponibilité des groupements hydroxydes à la surface baisserait le gradient de l'eau à l'interface entre le film et l'eau. Avec l'absence de chaux dans la matrice, la diffusion de l'eau serait favorisée. L'eau qui pénètre dans le film y produirait un gonflement qui entrainerait le détachement de plan de film causant ainsi une perte importante. Avec les renforts, on introduit une barrière supplémentaire à la diffusion de l'eau. Le processus de gonflement s'en trouverait encore réduit et les pertes baissent de manière drastique à moins de 1,7% après 75 jours de contact.

En milieu salin, 10 g/L, on constate une perte moindre à comparer à l'eau lors du contact avec la matrice : 35,1% par rapport à 42%. Une barrière s'est d'évidence formée limitant le processus constaté dans l'eau distillée. Si en solution les ions sodium Na^+ sont solvatés, les ions chlorures Cl^- quant à eux le sont moins du fait de leur taille importante. Ces ions mal solvatés s'accumuleraient à l'interface en créant des pont-hydrogènes avec les protons des groupements hydroxydes à l'interface, réduisant quelque peu le gonflement et le détachement des films (*Figure II.13.*).

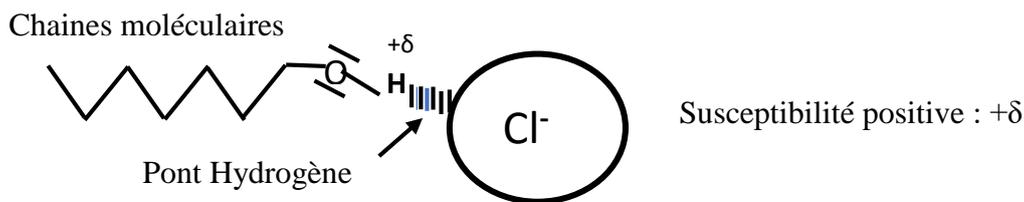


Figure II.13. : Pont hydrogène entre l'ion chlorure et les hydrogènes à l'interface film solution saline

Avec l'ajout de la chaux, les deux phénomènes conjugués conduisent à une amélioration de la stabilité pour atteindre 9,4% de perte quand elle est de 14,2% dans l'eau distillée. La stabilité du film devient naturellement meilleure avec la présence de renforts puisqu'ils réduiraient la diffusion de l'eau. La perte de masse s'en trouve plus faible : 1,1%.

En solution basique pH = 9, la perte est très importante quel que soit l'échantillon. Si elle semble plus importante que dans l'eau distillée, 60,7%, les pertes restent cependant du même ordre pour les échantillons contenant de la chaux et les renforts : 55,1% et 53,4%. Les solutions basiques caractérisées par les ions hydroxydes OH^- en seraient donc responsables. Cependant, ces valeurs sont à ramener au cas de l'eau distillée. En effet, le phénomène de perte de masse ici serait la somme de la perte due à l'eau qui est le solvant. La différence de perte de masse serait donc due à l'agression des films par les hydroxydes soit ici 18,7%. Les ions hydroxydes pourraient attaquer les carbones en position α plus électropositif et causer la destruction du film. Cette éventualité est illustrée sur le modèle du D-glucose : **Figure II.14**. Dans de telles conditions, les fibres qui sont de la cellulose seraient de même attaquées annulant tout effet de barrière à la destruction.

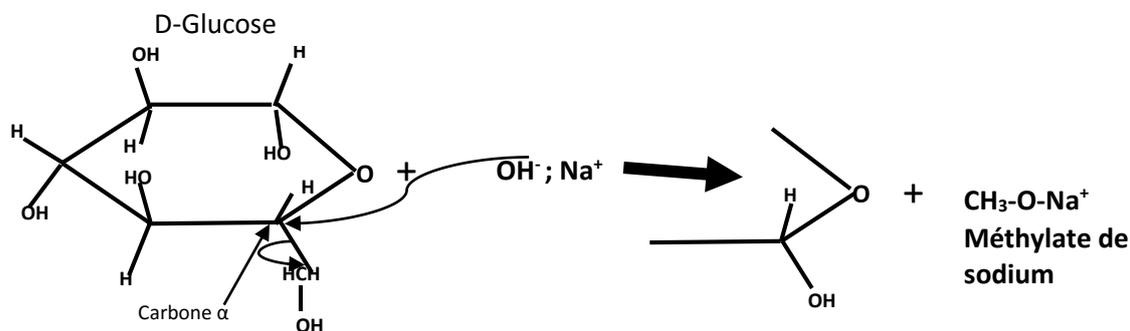


Figure II.14. : Processus de dissolution des films en milieu basique

L'ion hydroxyde attaquerait le carbone α de susceptibilité $+\delta$. L'électron du carbone du groupement $\text{CH}_2\text{-OH}$ lui serait rétrocedé pour conduire l'espèce transitoire $^-\text{CH}_2\text{-OH}$ avec un

carbanion C^- . L'anion se réarrangerait en ion méthylate CH_3-O^- , qui formerait avec l'ion sodium le méthylate de sodium qui se dissout dans la solution, ce qui causerait la perte de masse.

Dans le cas du milieu acide avec la matrice uniquement, comme dans le cas de la solution basique, l'effet de l'eau qui conduit à une perte par gonflement est également existant. La perte de masse qui serait due à l'acidité du milieu est donc de 14,2%. L'action des protons H^+ pourrait être illustrée par la protonation des hydroxydes en surface conduisant à la formation de molécules d'eau qui entraînerait la perte d'un groupement OH et la formation d'un carbocation stabilisé par l'ion chlorure (*Figure II.15.*).

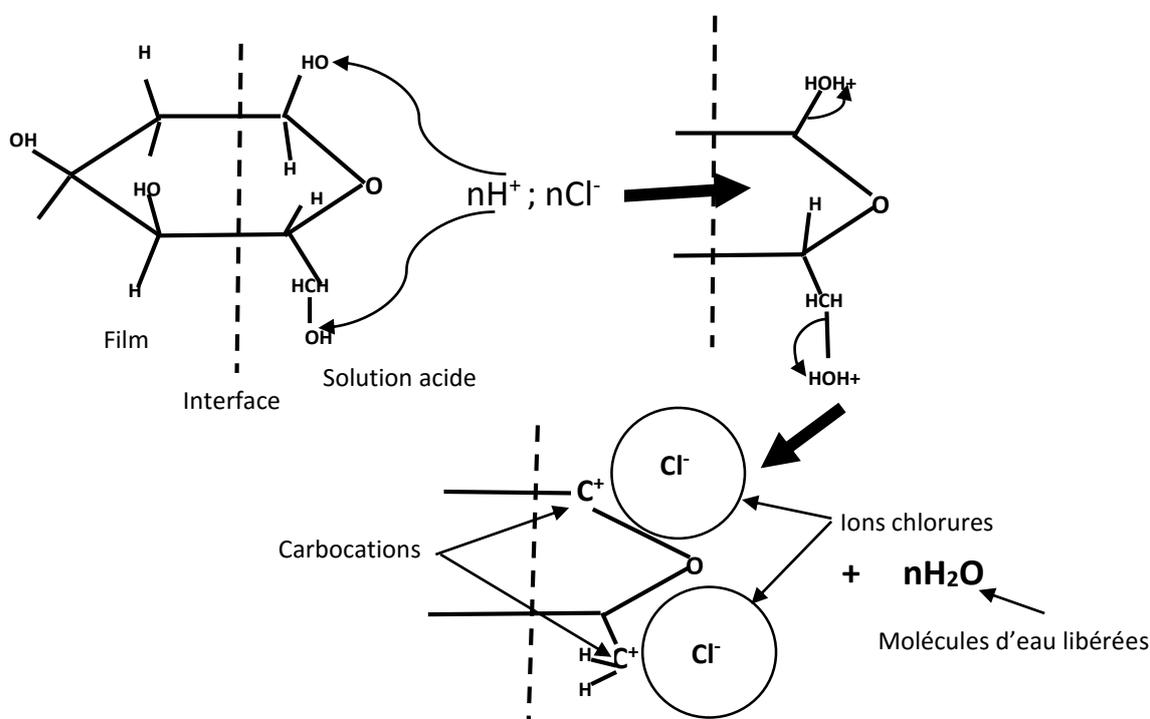


Figure II.15.: Perte de masse par libération d'eau en milieu acide

La taille des ions chlorures étant très importante à comparer à celle du carbone, leur adsorption induirait une obstruction de la surface du film réduisant par la même occasion l'accès aux molécules d'eau et qui y auraient causé le gonflement et la perte de matière.

Avec les échantillons contenant de la chaux, les groupements OH des calcium qui pointent seraient eux également protonés, libérant un site positif sur le calcium qui, en réaction avec une molécule, d'eau restaurerait le proton consommé et remettrait en place l'hydroxyde

perdu. De ce fait, aucune perte de masse ne devrait être attribuable à l'action des protons. La perte de masse de 17,3% serait donc due à l'eau. Toutefois, les ions chlorures qui occupent tout ou partie de la surface réduirait nettement cet effet (*Figure II.16.*)

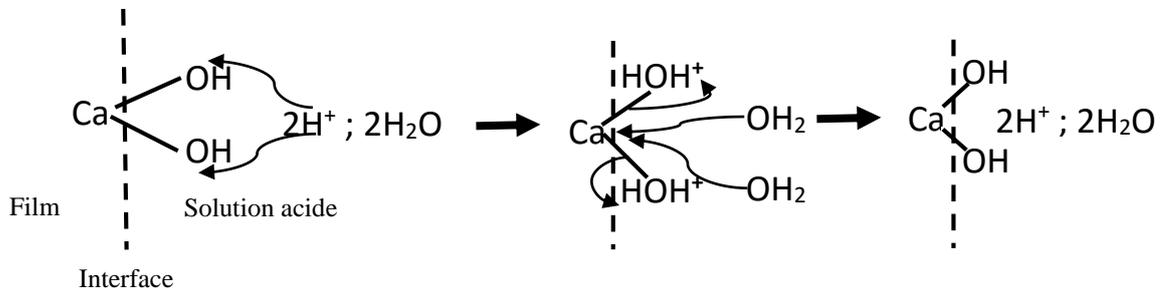


Figure II.16. : Stabilité de l'interface en milieu acide pH = 2

En présence de renfort, la perte de masse n'est plus que de l'ordre de 2%. Le caractère de barrière noté dans les cas de l'eau et solution saline interviendrait ici pour réduire la pénétration de l'eau dans le matériau. Qui plus est, l'état fibreux des renforts les rendrait plus stable vis-à-vis de l'attaque des protons. Ces observations donnent des informations sur l'utilisation possible de ce matériau pour la conservation de produits. Ainsi, les phases dont l'acidité est de l'ordre de $\text{pH} = 2$, de salinité de l'ordre de 10g/L pourraient être conservées dans les composites traités à la chaux. A contrario, les solutions basiques n'y seront pas conservables puisque l'emballage connaîtra une détérioration très importante jusqu'à une perte de masse de plus de moitié.

Ce composite dont la stabilité hydrique est avérée pourrait de même servir d'emballage pour les produits secs tels que les légumineuses (haricots et pois chiche), les biscuits, les cacahuètes, et les amandes de cajou salées. Cependant, pour la conservation de phases alimentaires, une étude de toxicité devra être entreprise.

Les pertes de masses déterminées dans le cadre de ces expérimentations concernent des échantillons de 1 cm de côté pour une épaisseur de 1 mm, pour un volume de $0,1 \text{ cm}^3$; soit donc en tenant compte de la masse volumique apparente d'une masse originelle de 13 mg pour chaque échantillon. Toutefois, seules les surfaces subissent les pertes de masse. Puisque les pertes de masse se font au contact avec les interfaces, ces pertes en seraient donc reliées. C'est donc une quantité de matière perdue par unité de surface par unité de temps qui induirait ces pertes. Ces valeurs déterminées sont présentées dans les tableaux ci-après :

Tableau II.7. : Perte de masse en mg des échantillons par solution

	pH = 2	pH = 9	NaCl	Eau distillée
Matrice	7,306	7,891	4,563	5,460
Matrice + 0,32% chaux	2,249	7,163	1,222	1,846
Matrice + 0,32% chaux 3% fibres	0,260	6,942	0,143	0,221

Tableau II.8 : Coefficient de perte de masse en $mg.mm^{-2}.j^{-1}.10^4$ en fonction des solutions.

	pH = 2	pH = 9	10g NaCl	Eau distillée
Matrice	4	4,3	2,53	3
Matrice + 0,32% Chaux	1,2	3,98	0,678	1
Matrice + 0,32% Chaux + 3% Fibres	0,144	3,85	0,0795	0,127

Les échantillons de par leur dimension disposent de deux faces de 1 cm^2 chacune et quatre surfaces de $0,10\text{ cm}^2$. La surface totale et homogène en contact avec les solutions étant donc de $2,4\text{ cm}^2$. Les pertes étant considérées proportionnelles aux surfaces, la répartition de celles-ci se ramenant aux surfaces, la perte supportée par les deux faces de 2 cm^2 serait de 83,33% de la perte de masse quand celle des quatre surfaces de $0,4\text{ cm}^2$ serait de 16,66%.

Pour chaque surface, la perte massique M , se traduit par une intégration sur l'épaisseur perdue, soit :

$$M = -\rho \int_0^e S dx \quad (\text{II.8.})$$

Avec ρ la masse volumique, S la surface en contact avec les solutions, dx la variation de l'épaisseur. L'exploitation de ces équations donne accès à l'épaisseur finale, donc des dimensions finales des échantillons après le séjour dans les différentes solutions.

Cas de l'eau distillée : La perte totale de masse étant de 42%, celle ramenée à la masse initiale M_0 de 13 mg est $M_{\text{perte}} = 5,46\text{ mg}$. Cette perte se répartirait donc sur les surfaces à raison de 4,55 mg sur les 2 cm^2 et donc de 0,91 mg sur les $0,4\text{ cm}^2$. L'application de cette formule établit une diminution de l'épaisseur de 0,175 mm au bout de 75 jours de contact dans l'eau. L'épaisseur du film e_f est alors de 0,825 mm. Cette dissolution aurait donc causé une perte de 17,5%. Ainsi la phase étant homogène, cette perte serait identique pour la longueur qui passe donc à 8,25 mm. Avec l'ajout de la chaux, la perte passant à 14,2% conduirait à une perte de

1,846 mg. La perte en épaisseur serait de 0,071 mm pour donc une épaisseur finale de 0,929 mm. La longueur des côtés du fait de l'homogénéité connaîtrait la même décroissance pour atteindre 9,29 mm.

Considérant la solution basique de $\text{pH} = 9$, dont la perte massique est de 60,7%, et considérant notre approche qui suppose qu'il y a addition de deux modes indépendants de dissolution, nous déterminerons que les variations des dimensions seraient dues à cette dissolution. La masse M_{perte} serait égale à 7,891 mg. Avec les mêmes approches, on ramènera cette masse perdue aux surfaces et donc les surfaces de 2 cm^2 assumeraient 83,33% ; soit 6,575 mg. L'application de l'expression établirait une diminution de l'épaisseur de 0,253 mm. Elle passerait donc à 0,747 mm soit donc une perte de 25,3%. Ainsi, les côtés passeraient de 10 mm à 7,47 mm.

G. Comportement mécanique (Figure II.10.)

Le matériau est constitué de trois différents types de molécules que sont : l'amylose, l'amylopectine et le glycérol. Chacune de ces molécules dispose d'un coefficient de raideur qui traduit son élasticité. Cette particularité apparaît entre les points 0, A et B (Figure II.10.Bis)

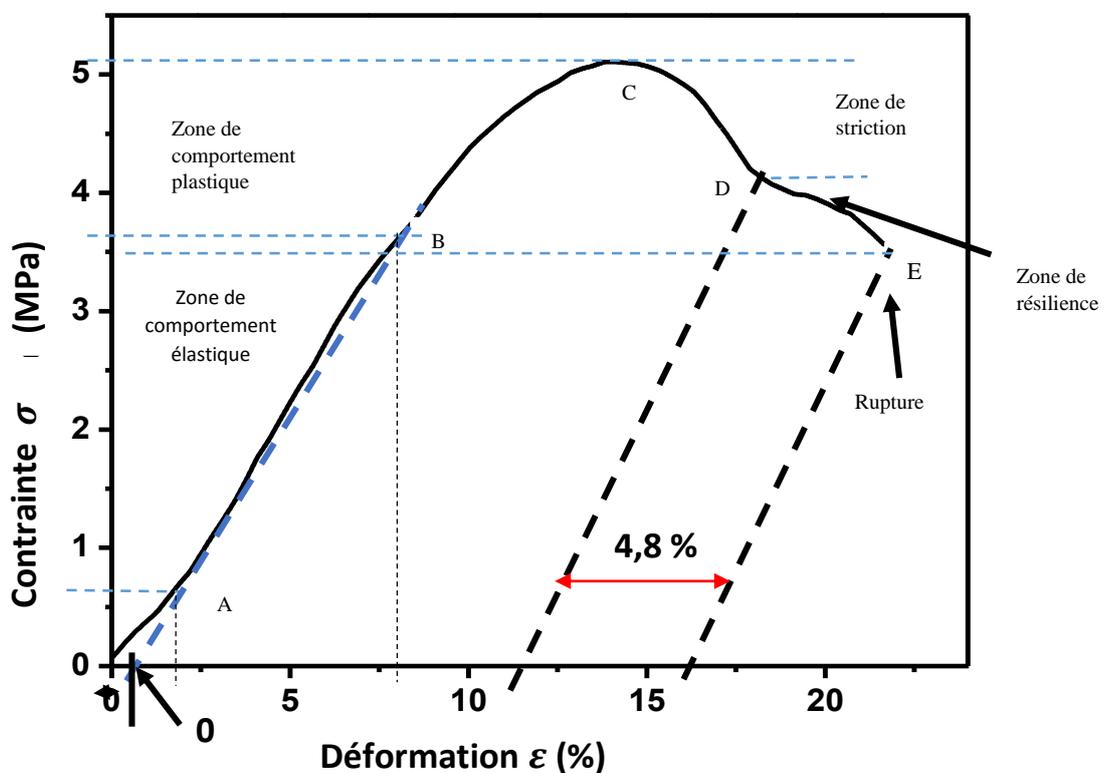


Figure II.10.Bis : Courbe de traction du film à base d'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les fibres de coco

- De 0 à A, nécessite une correction de pied de courbe. En effet, la très grande plasticité du matériau induit des instabilités pour des contraintes faibles. L'élongation dans ce domaine est donc le fait d'un stade transitoire de montée en charge progressive avant d'atteindre le régime de montée élastique linéaire. A partir de la montée linéaire, on porte la correction sur les valeurs d'élongation ε par le déplacement du zéro. La valeur de la correction à porter à la déformation est de 0,83%.
- De A à B, nous sommes dans le domaine d'élasticité du matériau. Avec pour pente le module d'élasticité E qui s'étend de la contrainte de 0,75 MPa à 3,7 MPa.
- De B à C, la courbe prend l'allure d'un arc pour atteindre un maximum en C. B-C est le domaine de plasticité du matériau. La déformation est irréversible. Les molécules qui constituent le matériau ont perdu toute leur élasticité. L'allongement est le fait de leur déplacement les unes par rapport aux autres jusqu'à atteindre le maximum d'étirement en C. Le domaine de plasticité qui s'étend d'une contrainte de 3,7 MPa à 5,2 MPa offre des possibilités de traitement mécanique tel que le plaquage avec un autre matériau. Ainsi, il serait possible d'y plaquer une feuille d'aluminium alimentaire et réaliser ainsi des emballages.
- De C à D, nous sommes dans le domaine de striction du matériau. Les fibres de biopolymère ont perdu en résistance, le matériau se déforme pour des contraintes plus faibles que la contrainte maximale.
- De D en E, c'est le domaine de résilience. Le matériau supporte quelque peu les contraintes. Ce comportement est à relier aux fibres de coco qui amortissent l'effet des sollicitations et ce jusqu'au point E où le matériau rompt.

Les propriétés sont reportées dans le **Tableau II-9** :

Tableau II-9: Caractéristiques mécaniques des films à base d'amidon de manioc renforcés aux fibres de Coco

E[MPa]	ε_B [%]	$R_e(\sigma_B)$ [MPa]	ε_C [%]	$R_m(\sigma_C)$ [MPa]	A [%]	σ_E [MPa]
49,33	7,5	3,7	14	5,2	22	3,5

(E) Module de Young, (ε_B) Allongement relatif à la limite élastique en B, (R_e) Limite élastique, (ε_C et $R_m(\sigma_C)$) Allongement relatif et contrainte maximale de traction au point de striction C, (A%) et σ_E) Allongement et contrainte au point de rupture E.

La valeur de la résistance élastique est élevée. L'élasticité de ce matériau permet de le soumettre à des contraintes telles que la réalisation de couture sur ces échantillons. Il serait donc

possible de concevoir des poches ou des sacs avec ce matériau. Dans la même veine, le domaine de plasticité qui part de 3,7 MPa à 5,2 MPa permettrait de réaliser des plaquages avec d'autres matériaux.

Dans le domaine de comportement élastique, le film subit une déformation homogène et instantanément réversible et une contrainte proportionnelle à la déformation. Ce comportement élastique linéaire est caractérisé par le module d'Young de 49,33 MPa. Cependant, cette valeur reste inférieure à celle du polyéthylène basse densité (PEBD) et du polyéthylène haute densité (PEHD) qui sont respectivement comprises entre 200 et 500 MPa, et entre 800 et 1100 MPa. Notre matériau est donc beaucoup plus élastique. En effet, la forme en bateau des chaînes d'amylose et d'amylopectine polymérisées par le glycérol, permet un dépliement possible de ces chaînes jusqu'à un changement de configuration ; passant donc à la structure en bateau de plus grande envergure.

Toutefois, dans leurs travaux, *Muller et al* [98] et *Souza et al* [99] ont travaillé sur l'amidon vierge plastifié au glycérol et sans renfort. Ils ont établi respectivement des modules d'Young de 16 MPa et 42 MPa, quand *Bélibi P. C.* [4] dans ses travaux de thèse a obtenu un module d'élasticité de $46,3 \pm 12$ MPa ; valeur proche de la nôtre. Le module que nous avons établi indique alors que notre matériau, du fait de ses renforts deviendrait moins élastique. En effet, les fibres de coco étant plus rigide, augmenterait le module d'élasticité le rendant donc moins élastique. L'objectif d'améliorer le comportement mécanique par l'ajout du renfort est donc atteint quant à l'amélioration de la rigidité. Le comportement plastique qui part de la contrainte mécanique de 3,7 MPa à 5,2 MPa, provient donc de déplacement colinéaire de phase d'amylose polymérisée et entièrement étirée ainsi que d'amylopectine dont la polymérisation du fait de sa structure, aurait conduit à des zones de forte cristallinité. C'est donc ces différentes formes en déplacements sous l'effet de la traction qui assurent la plasticité du matériau.

Lourdin D et Al. [92], dans leurs travaux sur les films à base d'amidon de manioc sans renforts, ont montré que l'allongement à la rupture augmente à partir de 12% en poids de glycérol tandis que la contrainte maximale à la rupture diminue dans le même domaine. Ceci est en accord avec le fait que le glycérol réagit avec les polymères par pontage ; ce qui augmente l'élasticité de la phase, tout en favorisant dans le même temps la cristallisation et ce, du fait du rapprochement des chaînes moléculaires par pontage réduisant alors la contrainte à la rupture. Pour les films sans renfort, *Müller et Al.* [98] ont montré, avec un taux massique de glycérol de

25%, que la contrainte mécanique était égale à 0,96 MPa, tandis que dans les travaux de *Souza A. et Al.* [99], on trouve une valeur de 4,51 MPa pour une teneur de glycérol de 15%.

Notre résultat s'il semble meilleur à celui de *Muller et al.*, du point de vu de la contrainte mécanique, il faudrait pour ce faire savoir les formulations originelles. En effet, la teneur en eau reste un paramètre qui impacte ces grandeurs. Il en est de même pour les résultats de *Souza et al* dont, la valeur pour une teneur en glycérol nettement basse à comparer à notre formulation conduit à une valeur moins différente. Si la teneur en eau est élevée, la contrainte maximale s'en trouve baissée.

La contrainte maximale que nous enregistrons pour notre échantillon de 5,2 MPa, si elle reste inférieure à celle des films d'origine fossile, reste quelque peu proche des valeurs basses du polyéthylène basse densité et basse densité linéaire pour lesquels ces valeurs sont respectivement de 8 MPa et 9 MPa ; (**Tableau I.1.**). Cette amélioration est nécessairement le fait du renfort. Le composite de la présente étude doit l'amélioration de sa résistance maximale à la présence des fibres de mésocarpes de coco. Ceci montre qu'il existe des forces interfaciales fibres/chaînes polymères qui résistent à la relaxation des chaînes lors de l'application de la charge. L'allongement à la rupture, indiqué par la contrainte à la rupture $\sigma_r = 3,5 \text{ MPa}$ est bien plus basse que ceux du polyéthylène basse densité et du polyéthylène haute densité qui sont respectivement compris entre 10 et 13 MPa, et 24 et 30 MPa. Toutefois, on note la résilience du matériau à la rupture qui entraîne une augmentation de l'allongement à la rupture de 5,25% ; amélioration non négligeable. Cette amélioration de l'allongement à la rupture suite à la résilience est nécessairement le fait des renforts.

En définitive, les renforts ont permis d'améliorer le module d'*Young* en rendant le matériau moins élastique donc quelque peu rigide, d'augmenter la résistance du matériau et de le rendre résilient. Ces améliorations si elles n'amènent pas le matériau à la hauteur des films d'origine fossile, les domaines d'utilisation de ces plastiques d'origine fossile n'impliquent pas leurs limites mécaniques. Ceci dit, à la valeur de résistance mécanique du composite ici élaboré qui est de 5,2 MPa, il est possible de réaliser l'emballage d'un kilogramme de céréale dans un sachet de 250mm/160mm ; cas d'un sachet de riz conditionné. Une telle charge correspondrait à une contrainte à plat du sachet de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}$. En tenant debout le sachet, et en négligeant les contraintes latérales, considérant que la charge serait entièrement supportée par la base qui est de 20.000 mm^2 , la contrainte serait de $5 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}$. Ainsi donc, le matériau serait apte à des applications dans le domaine d'un tel emballage.

Ces comportements élastiques et plastiques pourraient s'expliquer au niveau moléculaire. En effet, la solubilisation de l'amidon est assurée par l'eau. Les chaînes d'amylose et d'amylpectine sont séparées et distribuées dans la solution. Les molécules de glycérol réagissent pour former des pontages entre ces polymères (*Figure II.17.*).

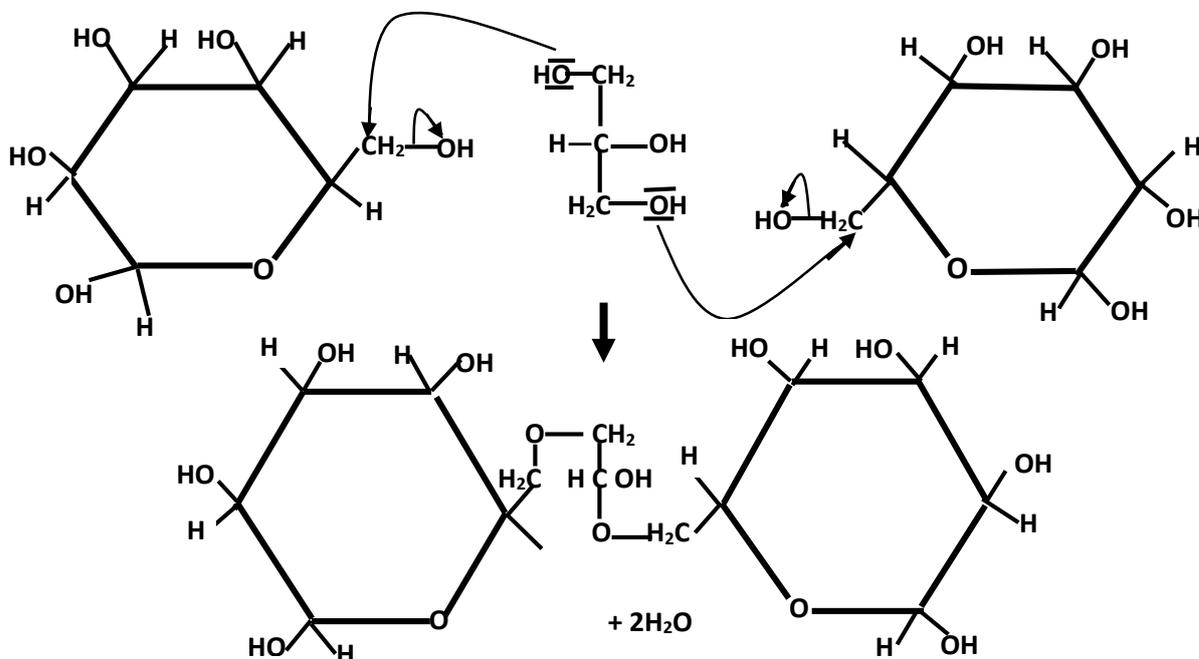


Figure II.17. : Pontage des chaînes de D-glucose par réaction avec le glycérol qui confère le caractère élastique et plastique aux polymères pontés

L'élasticité constatée proviendrait de la déformation réversible des formes en chaise des unités de D-glucose reliées par les pontages avec le glycérol. La déformation deviendrait irréversible lorsque les molécules de D-glucose adoptent la position bateau (*Figure II.18.*) :

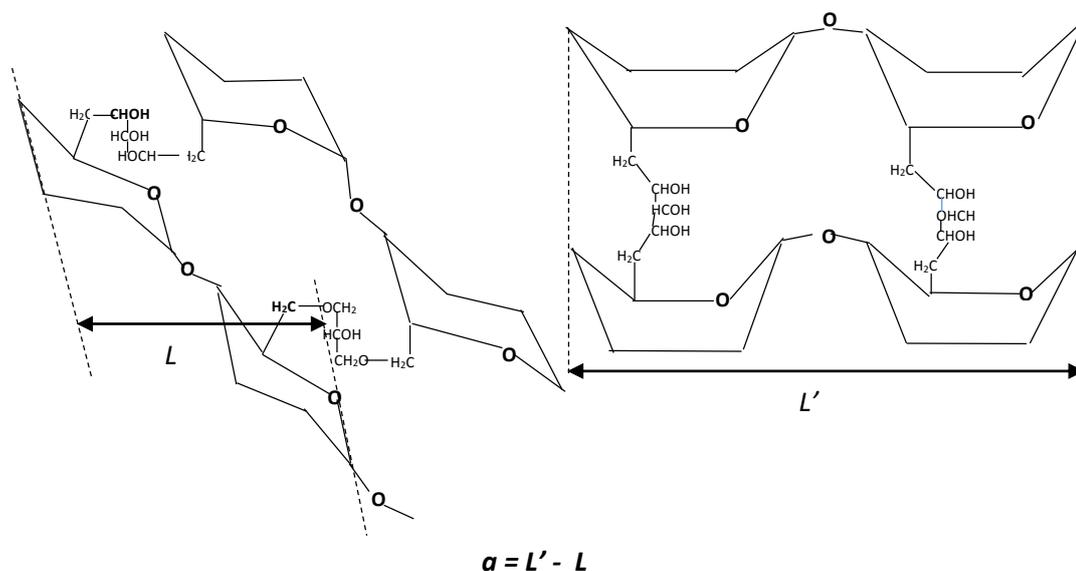


Figure II.18. : Allongement dû au passage de la forme chaise à la forme bateau

Le domaine de plasticité serait dû alors aux déplacements de ces chaînes en forme bateau les uns par rapport aux autres sous l'effet de la traction, de même que les formes plus globulaires de l'amylopectine à tendance cristalline. La déformation serait alors irréversible puisque ces déplacements seraient dirigés jusqu'à la contrainte maximale. La striction intervient dans le plan médian où la distribution de la contrainte est plus élevée sur les bords où la densité de matière est plus faible que dans le matériau. Cette striction s'installerait jusqu'à ce que la contrainte soit de l'ordre de l'énergie de cohésion des renforts. La réponse de ces renforts à la contrainte minimiserait l'énergie reçue par le matériau ; c'est la résilience. Cette résilience affaiblirait les renforts puisqu'ils perdent en énergie au cours de leur réponse à la contrainte, alors intervient la rupture.

H. Adhérence et Angle de contact (*Figure II.11. ; Photo II.8.*)

L'angle contact de $87,76^\circ$ indique un mouillage de moindre qualité puisque pour avoir un bon mouillage cet angle doit être le plus faible possible [129]. Ce moindre mouillage est dû à la formulation de ce composite. Pour baisser son hydrophilie, on a utilisé la chaux comme barrière à l'absorption [130]. Ainsi, le moindre en serait relié. Entre autre, le coefficient de diffusion qui a été déterminé est de $4,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur confirme que l'utilisation de la chaux permet de réduire l'absorption.

Cependant la surface de contact entre le composite et la goutte d'eau indique une bonne adhérence. Ceci traduit une faible valeur de la tension interfaciale entre le composite et l'eau [131]. En effet, outre la chaux, le matériau contient l'amylose et l'amylopectine, du glycérol et de l'eau résiduaire. Toutes ces molécules ont en commun des hydroxydes autant que l'eau. De même, les fibres de coco qui sont de la cellulose, contiennent de l'oxygène. Tout ceci concourt donc à une bonne reconnaissance moléculaire avec l'eau conduisant à une faible tension interfaciale $\sigma_{\text{eau/composite}}$. Ainsi, la surface de contact S n'est pas négligeable puisque l'énergie d'adhérence est faible :

$$E_{\text{adhésion}} = \sigma_{\text{eau/composite}} \cdot S . \quad (II.9)$$

CONCLUSION

Du point de vue mécanique, comparativement aux films sans renfort, l'usage des microfibrilles de mésocarpe de coco et de la chaux hydraulique naturelle qui limite l'absorption d'eau, donne des résultats probants pour la résistance mécanique. Le matériau dispose d'un domaine de plasticité qui permet de le solliciter dans les domaines tels que la réalisation de plaquage par étirement, il présente de la résilience qui améliore l'allongement à la rupture.

Pour la stabilité chimique, si ce matériau présente des faiblesses dans les milieux basiques, il présente une nette stabilité en milieu acide et salin. La durée de la mise en contact qui est de 75 jours indique qu'il serait possible de conserver les produits dont la limite de stockage est en deçà de cette durée et cela sans aucun problème.

Le coefficient de diffusion qui est $0,723 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{j}$ met en évidence une stabilité du matériau vis-à-vis de l'hygrométrie. La formulation qui contient de la chaux est donc très bénéfique pour le matériau.

L'analyse calorifique différentielle à balayage montre que les températures de transitions thermiques à savoir la température de transition vitreuse et la température de fusion sont fonction de l'humidité relative. Le matériau deviendrait plus amorphe aux humidités relatives élevées. De plus, l'analyse thermogravimétrique a indiqué que la présence de fibres réduit considérablement le taux de dégradation thermique du composite à cause de la résistance thermique de celles-ci selon des travaux antérieurs qui ont montré que la capacité calorifique est élevée. Un tableau récapitulatif de ces résultats expérimentaux comparés aux travaux antérieurs est donné en *Annexe 4*.



CHAPITRE III

MODELISATION ET SIMULATION DU COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE

Dans nos travaux précédents, nous avons élaboré et caractérisé un matériau composite à base d'amidon de manioc renforcé par les fibres de mésocarpe de coco. Des essais nous ont permis de déterminer ses propriétés mécaniques et physico-chimiques. L'objectif de la présente étude est de modéliser, de simuler et de comprendre son comportement thermoélastique. Pour cela, nous partons de la loi de Hooke pour établir un modèle de comportement afin d'évaluer le module de Young de chaque phase (matrice et fibres) en fonction de la température. Celui-ci est ensuite utilisé dans différents modèles d'homogénéisation de Voigt et de Mori-Tanaka pour approximer le comportement thermomécanique du composite. Le type de comportement obtenu sera confronté avec les résultats expérimentaux et d'autres résultats généraux antérieurs sur les matériaux. Elle contient les deux derniers sous-chapitres III.1. et III.2. :

- *Le premier (III.1.) traite de la modélisation du comportement du composite ;*
- *Et le dernier (III.2.) dans lequel il est question de la simulation et l'analyse du comportement thermomécanique du matériau.*

TABLE DES MATIERES

<i>CHAPITRE III : MODELISATION ET SIMULATION DU COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE</i>	91
<i>Table des matières</i>	93
<i>Mise au point</i>	94
III.1. MODELISATION DU COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE	95
III.1.1. Loi de comportement thermomécanique	96
III.1.2. Modèles d'homogénéisation	98
A. <i>Méthodologie</i>	98
B. <i>Modèle de Mori-Tanaka (MT)</i>	99
C. <i>Modèle de Voigt (VT)</i>	100
<i>Conclusion</i>	103
III.2.. SIMULATION DU COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE	104
III.2.1. Introduction	105
III.2.2. Résultats et Discussion	107
A. <i>Résultats</i>	107
A.1. <i>Effets de la température sur le comportement mécanique de l'amidon plastifié sans renfort</i>	108
A.2. <i>Effets de la température sur le comportement mécanique des fibres</i>	108
A.3. <i>Effets de la température sur le comportement mécanique du composite</i>	109
A.4. <i>Effets de la fraction volumique des fibres sur le comportement mécanique du composite</i>	111
A.5. <i>Comparaison des modèles</i>	112
A.5.1. <i>A température constante ($T = 50^{\circ}\text{C}$)</i>	112
A.5.2. <i>A fraction volumique de fibre fixée</i>	113
A.6. <i>Comparaison avec les valeurs expérimentales</i>	114
B. <i>Discussion</i>	115
<i>Conclusion</i>	116

MISE AU POINT

Ce chapitre fait suite aux travaux précédents. Il était question d'élaborer et de caractériser un matériau composite à base d'amidon de manioc renforcé par les fibres de coco. Plusieurs essais ont été effectués. Les résultats ont montré que la température a une influence sur la structure du composite. Cela affecte ses propriétés mécaniques. Dans cette étude, nous établissons une méthode de prédiction du comportement mécanique du matériau en fonction de la température. Le composite étant bi-phasique (matrice + renfort), la fraction volumique de chaque phase a une influence sur la tenue à une charge mécanique du matériau. Nous allons également simuler l'effet de la variation de la contribution volumique de chaque constituant sur ledit comportement. Un modèle de comportement conçu à partir de la loi de Hooke permet de déterminer le module d'élastique de chaque phase en fonction de la température. Les modèles d'homogénéisation de *Mori-Tanaka* [133] et de *Voigt* [134], permettront d'approximer le module d'élasticité afin de prédire le comportement thermomécanique du composite.

III.1

MODELISATION DU COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE

Le but de cette section est de donner la loi de comportement et d'exposer les méthodes d'homogénéisation qui nous permettront dans le chapitre suivant de simuler le comportement thermomécanique du composite.

III.1.1. LOI DE COMPORTEMENT THERMO-ELASTIQUE

Le comportement à la tenue à la charge des composites à matrice polymère est caractérisé par une très grande diversité apparente. Cela s'explique par la variation de certaines de ses propriétés ou simplement ses conditions d'utilisation.

Leurs propriétés mécaniques, comme nombre de familles de matériaux, sont traitées avec les outils de la mécanique des milieux continus. Les hypothèses de ce domaine masquent la réalité physique qui est que la réponse du matériau met en jeu des processus élémentaires de déformations discrets et discontinus.

C'est bien ces processus élémentaires qui singularisent les matériaux tels que les polymères en induisant des comportements macroscopiques (milieu continu équivalent) fort différents.

Déformer un composite signifie donc, à un niveau local, déplacer ses éléments constitutifs. Son hétérogénéité lui confère un comportement qui n'est pas simplement la juxtaposition de celui de chacune de ses phases.

De plus, avec une variation de température, un matériau se trouve être le siège de transitions de comportement qui se traduisent par une diminution du module de Young.

Pour un matériau homogène et isotrope, s'il est soumis à la fois à des sollicitations mécaniques et thermiques, la contrainte résultante s'écrit :

$$\sigma = \sigma^{méca} + \sigma^{ther} \quad (\text{III-1})$$

avec $\sigma^{méca}$ la contrainte mécanique en GPa

et σ^{ther} la contrainte thermique en GPa.

D'autre part, la loi de *Hooke* donne la relation entre la contrainte mécanique $\sigma^{méca}$ et la déformation ε dans le domaine de comportement élastique :

$$\sigma^{méca} = E\varepsilon \quad (\text{III-2})$$

où E est le module d'élasticité ou module de *Young* du matériau en GPa.

En tenant compte de (1) et (2), on a :

$$\sigma - \sigma^{ther} = E\varepsilon \quad (\text{III-3})$$

D'où :

$$\varepsilon = \frac{\sigma - \sigma^{ther}}{E} \quad (\text{III-4})$$

Par définition :

$$\sigma^{ther} = E_0 \alpha_{ther} \Delta T \quad (\text{III-5})$$

avec $\Delta T = T - T_0$

où T_0 est la température initiale (ordinaire) en °C, T est la température à l'instant actuel en °C, E_0 est le module d'élasticité à la température T_0 , et α_{ther} est le coefficient de dilatation thermique du matériau.

Dans notre publication précédente, la courbe de traction (contrainte-déformation), montre que le matériau adopte un comportement élastique tant que la contrainte est inférieure à une valeur maximale σ_e (appelée résistance à la limite élastique ou limite élastique R_e) déterminée expérimentalement [135].

La plus grande contrainte que puisse supporter le matériau en restant élastique est cette valeur [136]. A la limite, nous posons :

$$\sigma = R_{pe} \quad (\text{III-6})$$

Avec

$$R_{pe} = \frac{R_e}{C_s} \quad (\text{III-7})$$

où R_{pe} est la résistance pratique à l'extension en GPa et C_s est le coefficient de sécurité.

En tenant compte des équations (4), (5) et (6), il vient que :

$$\varepsilon = \frac{1}{C_s E} (R_e - C_s E_0 \alpha_{ther} \Delta T) \quad (\text{III-8})$$

où :

$$E = \frac{1}{C_s \varepsilon} (R_e - C_s E_0 \alpha_{ther} \Delta T) \quad (\text{III-9})$$

En admettant les conditions initiales suivantes :

à T_0 : $E = E_0$ et $\varepsilon^{ther} = \alpha_{ther} (T_0 - T_0) = 0$ (*déformation thermique nulle*),

on obtient :

$$\varepsilon = \frac{R_e}{C_s E_0} \quad (\text{III-10})$$

Enfin, les équations (9) et (10) donnent :

$$E = E_0 \frac{R_e - C_s E_0 \alpha_{ther} \Delta T}{R_e} \quad (\text{III-11})$$

Nota Bene : L'équation (III-11) permet de déterminer le module d'élasticité de chaque phase du composite en fonction de la température.

III.1.2. MODELES D'HOMOGENEISATION

A. Méthodologie

Le but de la démarche d'homogénéisation est de prédire le comportement mécanique du matériau hétérogène par utilisation des informations reliées à la microstructure.

Il est question de montrer l'influence de la température et de certains paramètres comme la fraction volumique du renfort sur le comportement global du matériau.

Le composite est composé :

- d'une matrice, dénotée par l'index 'M'

- et d'inclusions (renforts) dénotées par l'index 'r'.

L'expression du tenseur de rigidité C du matériau est donnée par [137] :

$$C = \sum_{r=0}^n f^r C^r A^r \quad (\text{III-12})$$

où f^r est la fraction volumique de la phase r ,

C^r est le tenseur de rigidité moyen de r ,

n est le nombre de sous-familles d'inclusions

et A^r est appelé le tenseur de localisation des déformations.

La connaissance de A^r suffit pour déterminer les approximations suivantes :

B. Modèle de Mori-Tanaka (MT)

Cette approximation considère une fraction volumique F^r d'inclusions de même forme et de même orientation dans la matrice.

La fraction volumique F^r d'inclusions peut être subdivisée en n sous-familles f^r de constantes d'élasticité C^r différentes telles que :

$$\sum_{r=1}^n f^r = F^r \quad (\text{III-13})$$

Le principe d'approximation du module d'élasticité effectif du matériau par ce modèle consiste à considérer, pour chaque phase, une inclusion unique équivalente, dans la phase matrice supposée infinie, en supposant que cette inclusion est soumise à l'infini à un champ de déformation homogène égale au champ moyen dans la matrice.

Les tenseurs retenus dans cette approximation sont ceux établis par *Bourgeois* [138] :

$$C_{MT} = C^M \{ I + (\sum_{r=1}^n f^r Q^r) [I + \sum_{r=1}^n f^r (S^{Esh} - I) Q^r]^{-1} \}^{-1} \quad (\text{III-14})$$

$$\text{avec } Q^r = [(C^M - C^r) S^{Esh} - C^M]^{-1} (C^r - C^M) \quad (\text{III-15})$$

où S^{Esh} est le tenseur d'Eshelby et I est le tenseur unité d'ordre quatre.

Dans ce modèle, la déformation moyenne de la matrice est égale à la déformation macroscopique corrigée par un terme de perturbation due aux fibres.

Les expressions des différentes composantes du tenseur d'*Eshelby* sont tirées du livre de *Mura* [139].

C. Modèle de Voigt (VT)

L'approximation de Voigt suppose que la déformation dans chaque phase est identique à la déformation macroscopique appliquée, donc homogène [134].

C'est une approche qui conduit à un encadrement du tenseur des contraintes effectives C_{VT} du composite.

On maintient les index 'M' et 'r' précédents relatif à la matrice et au renfort.

Si on soumet le composite à une déformation de composantes E_{ij} , on aura :

$$E_{ij} = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon_{ij}(x) dv \quad (\text{III-16})$$

où

$$V = V^M + V^r \quad (\text{III-17})$$

avec V le volume du composite (matrice + renfort), V^M volume de la matrice, V^r volume du renfort

et $\varepsilon_{ij}(x)$ la déformation microscopique au point x .

De même, de l'application de E_{ij} résulte une contrainte Σ_{ij} qui est la moyenne volumique des contraintes locales $\sigma_{ij}(x)$ dans le matériau :

$$\Sigma_{ij} = \frac{1}{V} \int_V \sigma_{ij}(x) dv \quad (\text{III-18})$$

La loi de *Hooke* généralisée donne :

$$\Sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III-19})$$

avec C_{ijkl} les coefficients homogénéisés du module d'élasticité qui reste à déterminer.

En appliquant la loi des mélanges aux équations (16) et (18),

il vient que :

$$E_{ij} = \frac{V^r}{V} \varepsilon_{ij}^r + \frac{V^M}{V} \varepsilon_{ij}^M \quad (\text{III-20})$$

$$\Sigma_{ij} = \frac{V^r}{V} \sigma_{ij}^r + \frac{V^M}{V} \sigma_{ij}^M \quad (\text{III-21})$$

En définissant le rapport :

$$f^r = \frac{V^r}{V} \text{ (fraction volumique du renfort dans le composite),} \quad (\text{III-22})$$

Les équations (20) et (21) deviennent :

$$E_{ij} = f^r \varepsilon_{ij}^r + (1 - f^r) \varepsilon_{ij}^M \quad (\text{III-23})$$

$$\Sigma_{ij} = f^r \sigma_{ij}^r + (1 - f^r) \sigma_{ij}^M \quad (\text{III-24})$$

Le tenseur A^r de composantes A_{ijkl}^r défini dans l'équation (12) permet d'écrire que :

$$\varepsilon_{ij}^r = A_{ijkl}^r E_{kl} \quad (\text{III-25})$$

La loi de comportement au niveau local est :

$$\sigma_{ij}^r = C_{ijkl}^r \varepsilon_{kl}^r \quad (\text{III-26})$$

Les équations (25) et (26) donnent :

$$\sigma_{ij}^r = C_{ijkl}^r A_{klmn}^r E_{mn} \quad (\text{III-27})$$

La loi de comportement de la matrice est :

$$\sigma_{ij}^M = C_{ijkl}^M \varepsilon_{kl}^M \quad (\text{III-28})$$

En tenant compte des équations (23) et (25), on obtient :

$$\varepsilon_{ij}^M = \frac{1}{(1-f^r)} (E_{ij} - f^r A_{ijmn}^r E_{mn}) \quad (\text{III-29})$$

Des équations (28) et (29), il vient que :

$$\sigma_{ij}^M = \frac{1}{(1-f^r)} C_{ijkl}^M (I - f^r A_{ijmn}^r) E_{mn} \quad (\text{III-30})$$

avec I le tenseur unité d'ordre quatre.

On remarque donc qu'à partir des équations (24), (27) et (30), et après simplification, on aboutit à :

$$\Sigma_{ij} = [C_{ijmn}^M + f^r (C_{ijkl}^r - C_{ijkl}^M) A_{klmn}^r] E_{mn} \quad (\text{III-31})$$

En identifiant les équations (19) et (23), on trouve l'expression de C_{ijkl} :

$$C_{ijkl} = C_{ijmn}^M + f^r (C_{ijkl}^r - C_{ijkl}^M) A_{klmn}^r \quad (\text{III-32})$$

On obtient le modèle de Voigt avec l'hypothèse :

$$[A_{ijkl}^r] = I \quad (\text{III-33})$$

dans l'équation (32) :



$$C_{ijkl}^{VT} = C_{ijmn}^M + f^r (C_{ijkl}^r - C_{ijkl}^M) \quad (\text{III-34})$$

CONCLUSION

Nous avons établi la loi de comportement thermoélastique issue de la loi de *Hooke* qui nous permettra d'évaluer le comportement mécanique des différents constituants en calculant pour chacun le module de *Young*.

Avec celui-ci, nous allons déterminer le module d'élasticité du composite par utilisation des différents modèles d'homogénéisation que sont celui de Mori-Tanaka et de Voigt. Les modèles seront également comparés.

Ces deux méthodes nous permettront ensuite d'évaluer, dans le sous-chapitre suivant, la résistance mécanique du composite en fonction de :

- la fraction volumique de fibres d'une part
- et de la température d'autre part.

III.2.

SIMULATION DU COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE

Ce sous-chapitre est consacré aux simulations du comportement thermomécanique des différentes phases d'une part et du composite d'autre part. Nous ferons des analyses et des interprétations de ces résultats.

III.2.1. INTRODUCTION

Pour les simulations, les comportements élastiques des deux phases sont déterminés à partir de la loi de comportement établie (Equation III-11). Les modules de *Young* obtenus sont ensuite introduits dans chaque modèle (Equations III-14 et III-15, Equation III-34) selon le cas pour approximer le module effectif du composite. Cela nous permet de prédire le comportement élastique du matériau. Cette prédiction se fera séparément en fonction de la température et de la fraction volumique de fibres. Pour chaque modèle, un paramètre varie alors que l'autre est considéré constant. Au cours des travaux de l'élaboration et la caractérisation, nous avons déterminé les propriétés de l'amidon plastifié (sans renfort) et des fibres nécessaires à la simulation.

Les coefficients de dilatation thermiques des fibres et de l'amidon plastifié non renforcé ont été déterminés par l'analyse thermomécanique (en anglais : *thermomechanical analysis*, TMA). Elle permet de mesurer les variations dimensionnelles de l'échantillon en fonction de la température.

L'analyseur utilisé est le TMA/SDTA2⁺ (SDTA : mesure simultanée des effets thermiques). Le schéma de principe du dispositif est représenté à la **Figure III.1.**

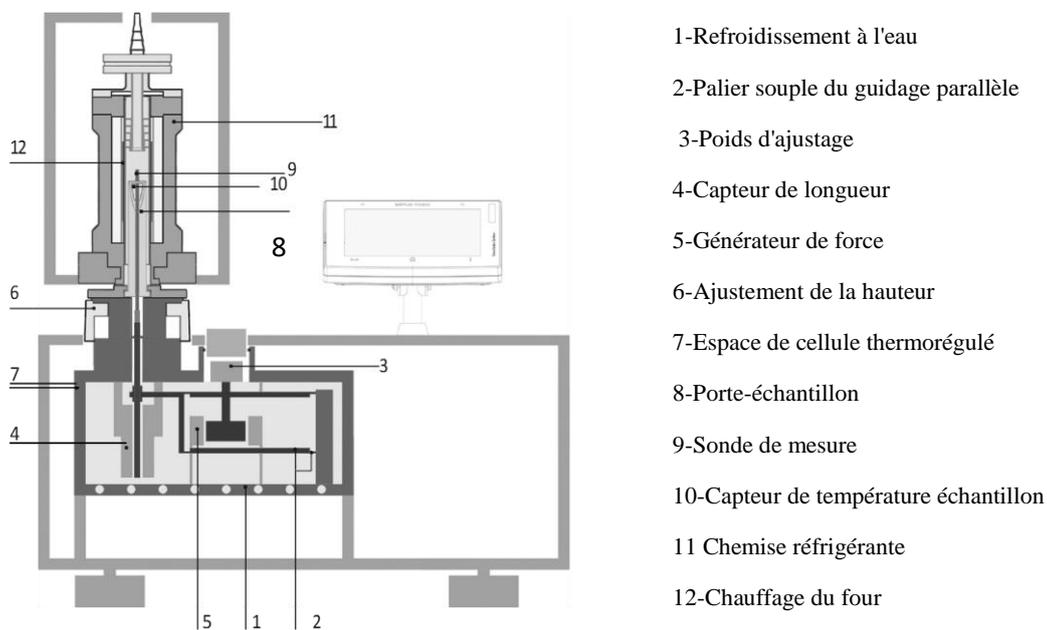


Figure III.1. : Schéma de principe de l'analyseur TMA/SDTA2⁺

Il permet d'avoir la différence de température (ΔT) (entre la température de référence calculé et la température mesurée de l'échantillon) et la longueur du film ou de la fibre (ΔL).

Il peut être utilisé en différents modes de sollicitations. Le choix adapté aux films et aux fibres est le mode de traction (**Figure III.2**).



Figure III.2. : Portes-échantillons pour a) le film d'amidon plastifié et b) la fibre de coco

L'échantillon est soigneusement mis dans le porte-échantillon à l'aide de pinces pour fibres ou pour films afin de permettre des mesures de températures et de longueur sous des sollicitations de traction à l'aide des capteurs. Tous les échantillons étudiés ont suivi la même procédure c'est-à-dire un chauffage de -20 °C à 80 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C/min et avec une résolution de 0,5 nm. Les dimensions initiales des échantillons sont données dans le **Tableau III.1.** :

Tableau III.1. : Dimensions initiales des échantillons

Fibre de coco		Amidon plastifié non renforcé		
Diamètre	Longueur L _{oFibre}	Epaisseur	Largeur	Longueur L _{oAmidon}
18 microns	10 mm	≈ 1 mm	10 mm	15 mm

L'acquisition des données est faite par une unité munie d'un logiciel. Celle-ci enregistre la longueur en fonction de la température. Le coefficient de dilatation thermique $\alpha \left(\frac{\Delta L}{L_0} (\%) = \alpha \Delta T \right)$ est obtenu à partir de ces mesures. Les mesures sont obtenues in situ.

Remarque : Des exemples typiques de courbes dilatométriques et les coefficients de dilatation thermiques de trois différents matériaux obtenus de l'analyseur TMA/SDTA2⁺ sont présentés en Annexe 5.

Les valeurs sont données dans le **Tableau III.2**.

Tableau III-2 : Propriétés de la matrice (amidon plastifié sans renfort) et des fibres

Propriétés	Matrice	Fibres de coco
Module d'élasticité à 25°C, E (GPa)	0,037	4,500
Résistance à la limite élastique, R_e (GPa)	0,0021	0,175
Coefficient de dilatation thermique, α_{ther} ($^{\circ}C^{-1}$)	137.10^{-6} .	$4,7.10^{-6}$
Coefficient de Poisson	0,51	

Le coefficient de sécurité est pris égale à :

$$C_s = 2/3 \quad (III-36)$$

Et pour la suite, on pose

$$f^r = f \quad (III-37)$$

III.2.2. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Résultats

Nous avons choisi de présenter les résultats sous la forme de graphes pour bien montrer l'évolution du comportement mécanique en fonction de la température et de la fraction volumique des fibres.

Pour la suite, les valeurs des propriétés des différentes phases regroupées dans le tableau précédent (*Tableau I*) sont utilisées dans les différents modèles pour le tracé des graphes.

Avant d'évaluer les caractéristiques mécaniques du composite, nous allons donner une représentation du comportement de chaque phase en utilisant le modèle de comportement établi à partir de la loi de *Hooke* (*Equation III-11*).

A.1. Effets de la température sur le comportement mécanique de l'amidon plastifié sans renfort

La **Figure III-3** représente la variation du module de *Young* de l'amidon plastifié sans renfort (matrice) en fonction de la température.

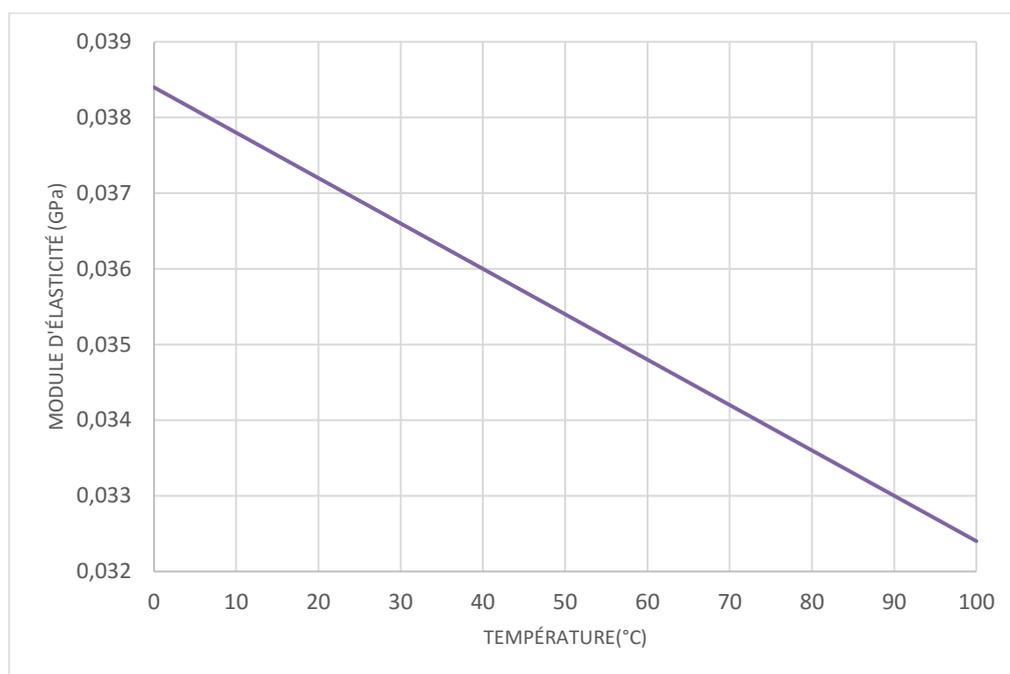


Figure III-3 : Variation du module d'élasticité de l'amidon plastifié (sans renfort) en fonction de la température

Le module de *Young* diminue quand la température augmente. Cette évolution se fait de manière linéaire.

Dans la plage de température de 0 °C à 100 °C, le module d'élasticité chute de 0,038 GPa à environ 0,032 GPa.

A.2. Effets de la température sur le comportement mécanique des fibres

La **Figure III-4** représente la variation du module de *Young* des fibres de mésocarpes de coco en fonction de la température.

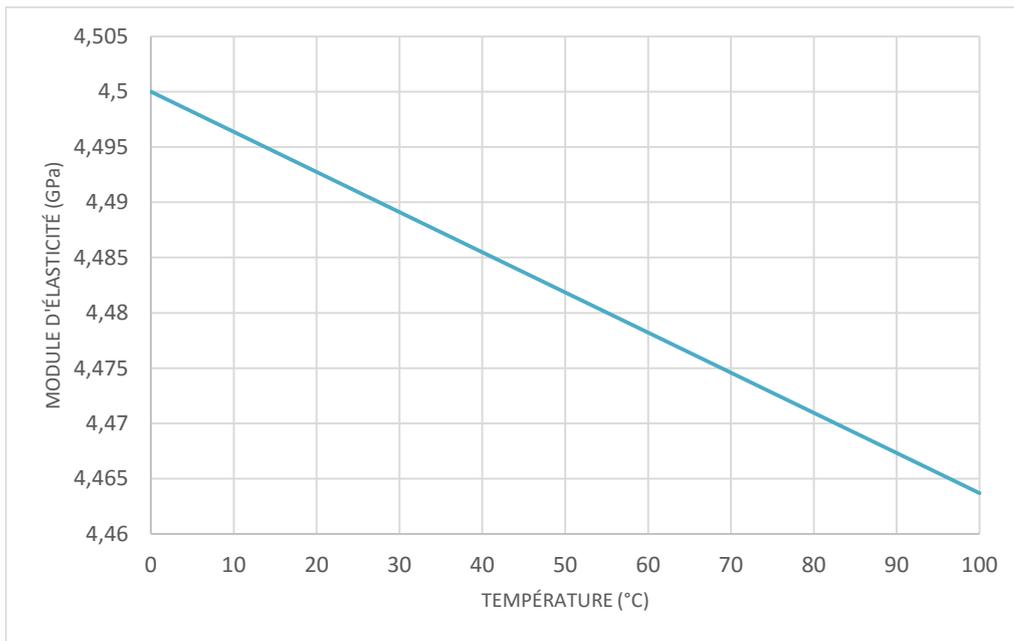
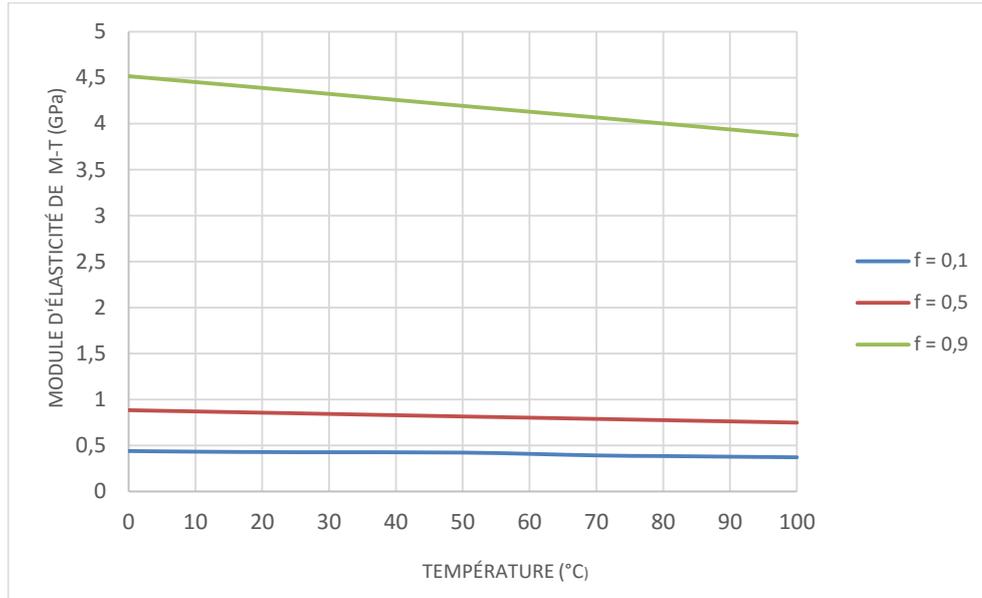


Figure III-4 : Variation du module d'élasticité des fibres de coco en fonction de la température

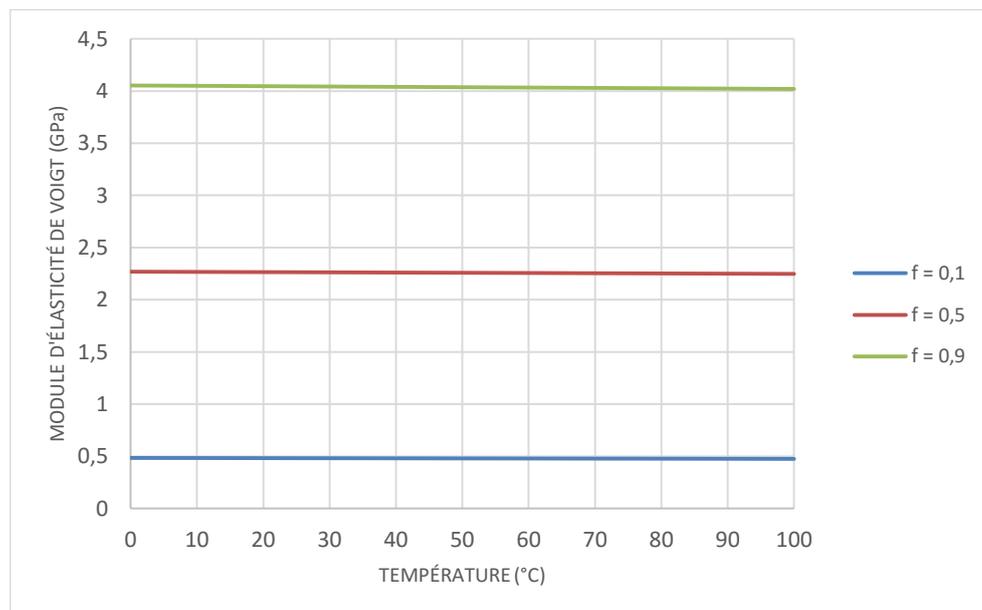
Comme pour la matrice, ce graphe (*Figure III-4*) montre que le module de Young des fibres (renforts) diminue quand la température augmente. Il baisse d'environ 4,51 GPa à environ 4,46 GPa quand la température passe de 0 °C à 100 °C.

A.3. Effets de la température sur le comportement mécanique du composite

Nous utilisons les différents modèles pour évaluer le module de Young du composite (matrice + renforts) en fonction de la température à des fractions volumiques de fibres fixées (*Figures III-5 et 6*).



Figures III-5 : Variation du module d'élasticité de Mori-Tanaka du composite en fonction de la température

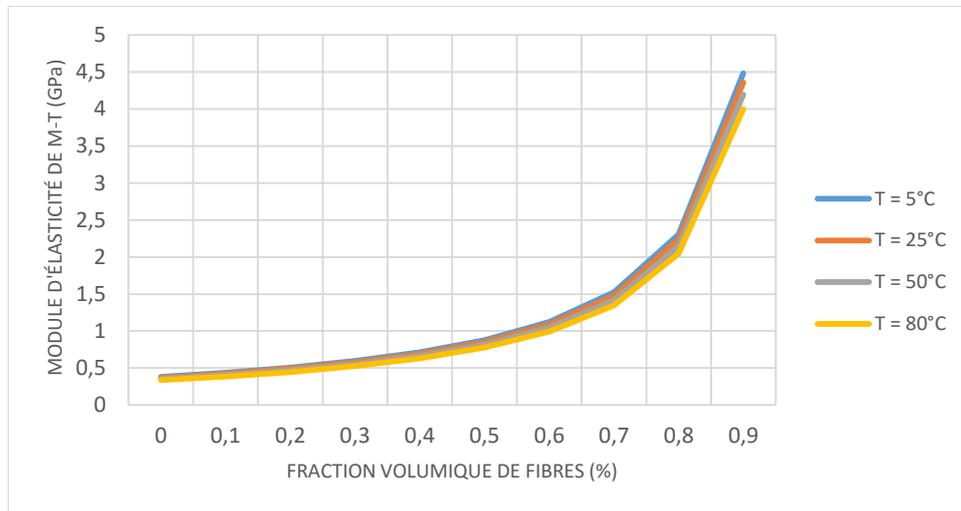


Figures III-6 : Variation du module d'élasticité de Voigt du composite en fonction de la température

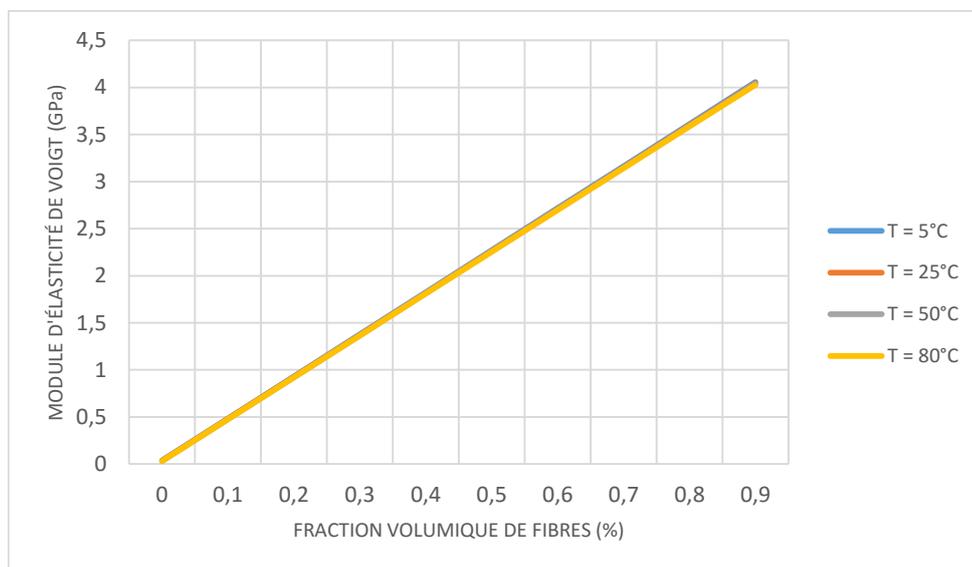
Ceci permet de prédire le comportement élastique du matériau en fonction de la température. Les deux modèles présentent la même allure générale. En effet, le module d'élasticité diminue quand la température augmente quel que soit la fraction volumique de fibres. Cependant, cette diminution est plus remarquable pour le modèle de *Mori-Tanaka*.

A.4. Effets de la fraction volumique des fibres sur le comportement mécanique du composite

Nous avons également déterminé le module d'élasticité du composite en fonction de la fraction volumique des fibres pour des valeurs données de température (*Figures III-7 et III-8*).



Figures III-7 : Variation du module d'élasticité de Mori-Tanaka du composite en fonction de la fraction volumique des fibres



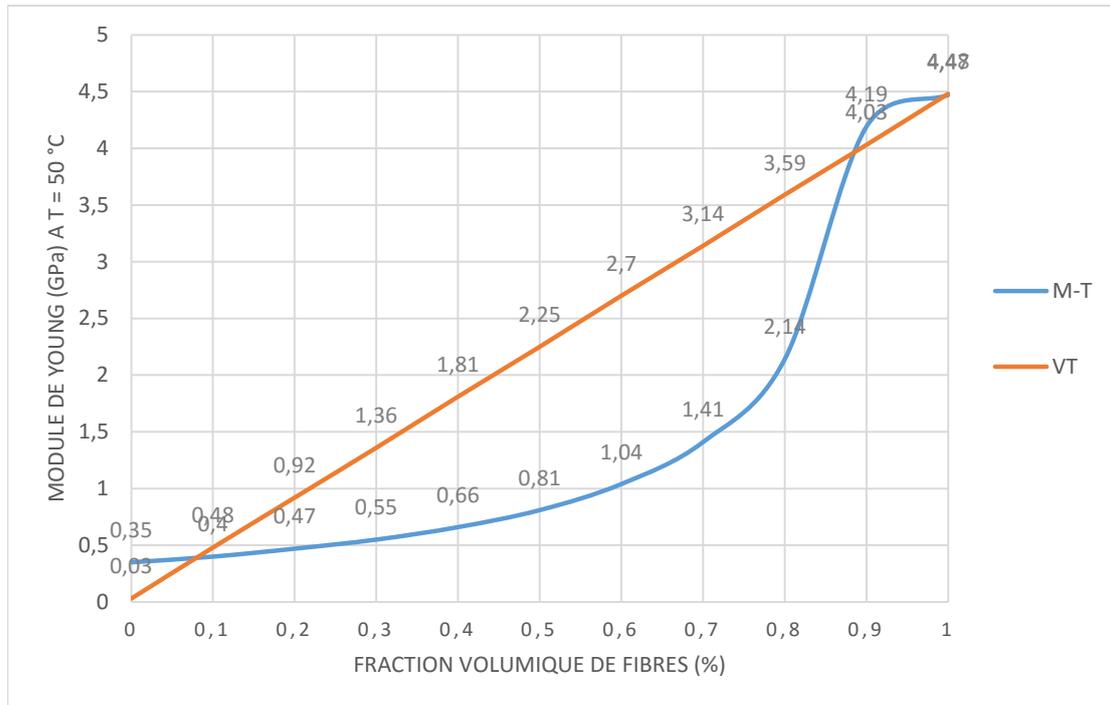
Figures III-8 : Variation du module d'élasticité de Voigt du composite en fonction de la fraction volumique des fibres

Ces graphes nous permettent d'évaluer le comportement mécanique du composite en fonction de la fraction volumique des fibres. A température fixée, la valeur du module de Young devient de plus en plus grande quand la fraction volumique augmente.

A.5. Comparaison des modèles

A.5.1. A température constante ($T = 50\text{ °C}$)

La **Figures III-9** présente la comparaison des modèles de *Voigt* et de *Mori-Tanaka* en fonction de la fraction volumique de fibres à température fixée à 50 °C .



Figures III-9 : Comparaison des modèles de *Voigt* et de *Mori-Tanaka* en fonction de la fraction volumique de fibres à température fixée à 50 °C

Les courbes montrent qu'une augmentation de la fraction volumique des fibres augmente également le module de *Young*. Cependant, les deux modèles ne présentent pas la même allure. En effet, pour des fractions volumiques inférieures à 0,08 (environ), les modules de *Mori-Tanaka* ont des valeurs plus élevées.

Cet ordre change jusqu'en $f \approx 0,88$ où les modules de *Voigt* évoluent de manière linéaire. Pour $f = 1$, les deux modèles donnent la valeur du module de *Young* des fibres. A partir de la fraction volumique égale à $f = 0,88$, les modules de *Mori-Tanaka* sont supérieurs à ceux de *Voigt*.

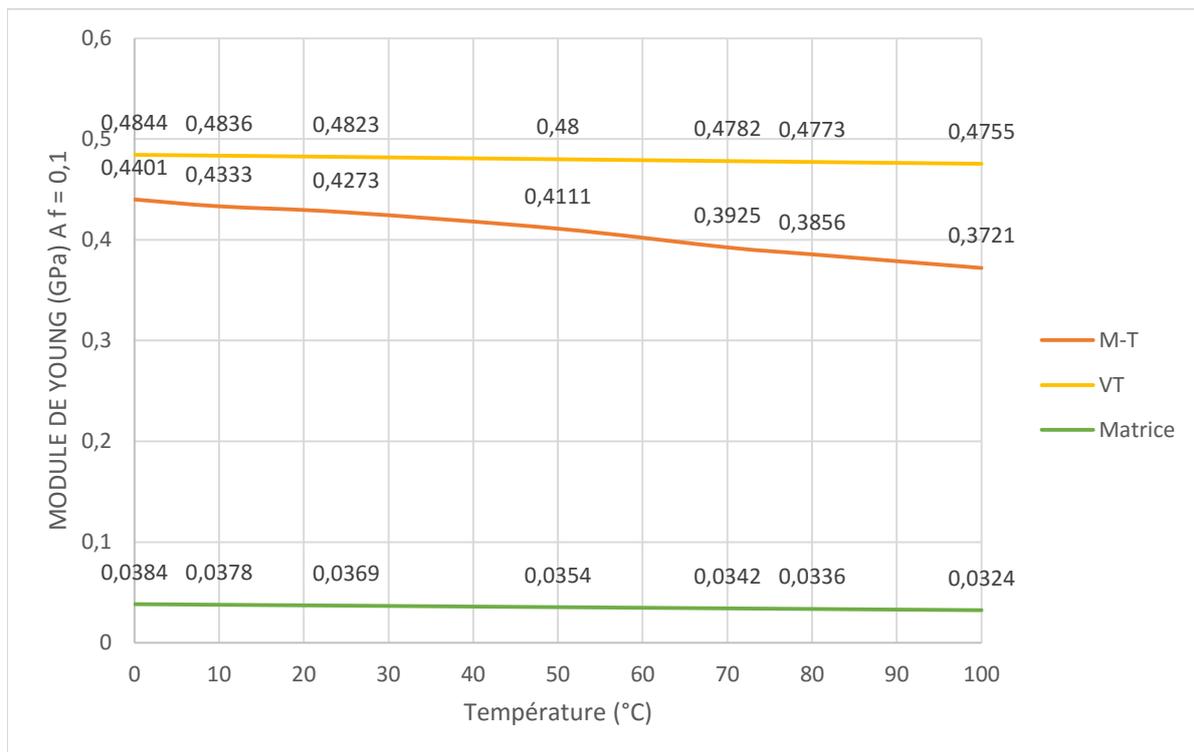
Les caractéristiques de dispersion des deux distributions entre 0 °C et 100 °C sont données dans le **Tableau III.3**.

Tableau III-3 : Caractéristiques de dispersion à $T = 50\text{ °C}$

	Mori-Tanaka	Voigt
Valeur moyenne (GPa)	1,49	2,25
Etendue (GPa)	4,12	4,45
Ecart-type E-T (GPa)	2,03	1,97

A.5.2. A fraction volumique de fibre fixée

La **Figures III-10** présente la comparaison des modèles de *Voigt* et de *Mori-Tanaka* en fonction de la température à fraction volumique de fibres fixée à $f = 0,1$



Figures III-10 : Comparaison des modèles de Voigt et de Mori-Tanaka en fonction de la température à fraction volumique de fibres fixée à $f = 0,1$

Tous les graphes montrent que l'élévation de la température fait baisser le module de *Young*. Pour la matrice, la valeur de celui-ci reste très inférieure à celles des deux modèles (du composite).

Il est aussi observé que les modules de *Mori-Tanaka* sont toujours inférieurs à ceux de *Voigt* avec une décroissance plus rapide de 0,44 GPa à 0,37 GPa.

Les caractéristiques de dispersion sont renseignées dans le **Tableau III.4**.

Tableau III-4 : Caractéristiques de dispersion à $f = 0,1$

	Mori-Tanaka	Voigt
Valeur moyenne (GPa)	0,41	0,48
Etendue (GPa)	0,068	0,009
Ecart-type E-T (GPa) $\times 10^{-6}$	583,91	9,77

A.6. Comparaison avec les valeurs expérimentales

Le **Tableau III.5**. présente les valeurs du module de Young du composite des deux modèles et celles issues d'essais, obtenues lors des travaux précédents, pour les fractions volumiques de fibres égales à : 1,5%, 3%, 6% et 10% à 25 °C.

Tableau III.5 . : Comparaison des modèles avec l'expérience à 25°C

Fraction volumique de fibres (%)		1,5	3	6	10
Module d'Young (GPa)	<i>Mori-Tanaka</i>	0,3710	0,3810	0,3920	0,4000
	<i>Voigt</i>	0,0370	0,0497	0,0871	0,4819
	<i>Valeurs expérimentales</i>	0,0360	0,0493	0,0791	0,452

On constate, des deux modèles, que les valeurs du module d'Young de *Voigt* sont plus proches de celles données par l'expérimentation. Par exemple, pour la fraction volumique de renforts égale à $f = 0,03$, le modèle de *Voigt* donne un module d'élasticité égale à 0,0497 GPa pour une valeur de 0,0493 GPa obtenue par essai.

B. Discussion

Tous les graphes montrent que le module d'élasticité diminue avec l'augmentation de la température. Cela est conforme aux résultats trouvés dans les travaux d'autres auteurs [136, 140-141]. Ils précisent que le module de *Young* d'un matériau diminue avec la température.

En effet, tout apport d'énergie d'origine thermique provoque l'agitation des atomes entraînant leur éloignement les uns des autres : les forces interstitielles diminuent. Cela signifie qu'une élévation de la température conduit à une diminution de la rigidité mécanique du matériau. La conséquence est la baisse du module de *Young* [142].

De plus, on constate que cette variation en fonction de la température est linéaire dans la zone de comportement élastique. Ceci est conforme aux résultats de *Zhonghao J. et Al.* [143] qui ont montré que la variation du module d'élasticité est en générale linéaire dans la zone élastique du matériau. Nous retrouvons ici les résultats obtenus des analyses thermiques dans le Chapitre II de cette étude.

Le comportement mécanique du composite évolue avec la fraction volumique de fibres. Notre étude précédente dans laquelle, nous avons montré que l'apport de fibres améliore le comportement mécanique du composite confirme bien cela.

Cependant, tandis que le module de *Young* de *Voigt* varie linéairement, celui de *Mori-Tanaka* évolue de façon parabolique. Cela est dû au fait que ce modèle est polynômial de degré 2 en f . Nous pouvons donc dire que plus la quantité de fibres augmente, plus le comportement mécanique du composite s'améliore.

Par exemple, pour la température de 25 °C, le module d'élasticité en GPa est approximé à 0,42, 0,85 et 4,35 respectivement pour les fractions volumiques de 0,1 , 0,5 et 0,9. Le module de *Young* du film tend vers celui des fibres lorsque la fraction volumique de celles-ci tend vers l'unité. A une valeur de la fraction volumique voisine de cette limite, les films deviennent beaucoup trop rigides, et donc cassants.

Les étendues des valeurs des deux modèles sont respectivement 4,12 GPa et 4,45 GPa quand la fraction volumique varie à température constante (à $T = 50$ °C). Cela montre que le modèle de *Voigt* offre plus une large plage de valeurs du module du composite. Cependant, les mesures de *Mori-Tanaka* sont plus dispersées. Ceci est justifié par les différents écarts-types ($E-T_{MT} = 2,03$ GPa, $E-T_{VT} = 1,97$ GPa).

Lorsque la température varie à fraction volumique de renfort fixée ($f = 0,1$), on observe un comportement mécanique différent, par rapport aux variations des modules, du cas précédent. En effet, les caractéristiques de dispersion, dans ce cas, précisent que les mesures des modules de *Young* du modèle de *Mori-Tanaka* sont beaucoup plus étalées, dispersées, que celles de *Voigt* dans l'intervalle de température donné. A l'analyse de la dispersion des modèles, celui de *Voigt* prédit avec plus de précision le comportement du matériau.

De plus, la comparaison avec les valeurs expérimentales nous permet de valider le modèle de *Voigt* pour décrire au mieux le comportement mécanique du composite.

Cependant, les deux modèles décrivent et prédisent le même phénomène de changement de comportement mécanique du composite quand la température ou la fraction volumique des fibres de mésocarpes de coco varie. En effet, ils précisent tous que :

- toute variation de la température modifie le comportement mécanique du composite et en particulier le dégrade quand celle-ci augmente,
- l'apport de fibres améliore le comportement à la tenue à la charge du composite.

CONCLUSION

Dans cette étude, à partir de modèles, nous avons déterminé le comportement élastique du matériau en fonction de la température d'une part et de la fraction volumique de fibres d'autre part en évaluant le module de *Young* des renforts, de la matrice et du composite.

Pour tous les matériaux (fibres, amidon plastifié sans renforts, le composite), une diminution du module d'élasticité avec la température a été observée. Cela révèle que toute élévation de la température entraîne la dégradation des propriétés mécaniques des films.

Le module d'élasticité augmente aussi avec la fraction volumique. Sa valeur tend vers une limite égale à celle des fibres.

Les caractéristiques de dispersion et une comparaison faite avec les résultats issus d'essais permettent de valider le modèle de *Voigt*.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que l'apport de fibres améliore le comportement du film à la tenue à la charge mécanique, tandis que toute élévation de la température en dégrade les propriétés.



CONCLUSION GENERALE

L'étude entreprise dans ces travaux de thèse a conduit à des résultats d'intérêt. Ainsi, une formulation pour la plastification de l'amidon a été établie. Celle-ci contiendra de l'eau comme solubilisant, le glycérol comme polymérisant pour assurer la plastification de la phase aqueuse obtenue, un antimoussant qui permet d'éviter la formation de bulles dans la phase au cours de la réaction de plastification et la chaux hydraulique de type NHL-3,5 qui stabilise la teneur en eau de la phase plastifiée. Le renforcement de ces phases est assuré par les fibres de mésocarpe de coco de taille moyenne égale à 0,5 mm.

Les conditions expérimentales de l'élaboration de la phase indiquent que la polymérisation est totale à la température de 80°C; température à laquelle la phase devient entièrement plastifiée. La polyaddition entre des molécules d'amylose et d'amylopectine par l'intermédiaire du glycérol s'effectue pour donner le biopolymère.

La phase plastique ainsi obtenue présente des propriétés de transparence de même qu'elle fixe les chromophores, donc peut être teinte. Cette particularité permet de porter une esthétique aux objets ainsi élaborées, de même que d'offrir des espaces publicitaires ou de présentation des contenus.

Du point de vue mécanique, les résultats de cette étude établissent que la présence des fibres de coco améliore les caractéristiques du composite. Ainsi, la valeur de module d'Young déterminée est de 49,33 MPa indiquant que ce matériau composite reste élastique à comparer au polyéthylène haute densité dont le module d'Young est supérieur à 800 MPa. Le polyéthylène haute densité est utilisé pour l'élaboration des sacs d'emballage, des réservoirs ainsi que les chaises en plastique qui sont des objets sujets à de fortes contraintes.

Il faut indiquer que bien que les films fossiles présentent des caractéristiques mécaniques plus élevées, certains domaines d'application nécessitent des valeurs moindres. Des possibilités d'utilisation de ce matériau restent très probantes. Comme il a été mis en évidence plus haut, les caractéristiques mécaniques permettraient de produire des sachets de conditionnement avec des contraintes très inférieures à la limite mécanique de ce matériau. Un tel matériau pourrait servir de matériau de préemballage pour les céréales avant leur mise en carton ; cas des corn flakes et autres céréales chocolatés de même que d'emballage pour les barres de céréales chocolatés et ou aux fruits. Les dates de péremption des produits pourraient de même permettre une meilleure appréciation de la durée de conservation à comparer à la stabilité du matériau dans les conditions des différents environnements.

De même, le comportement mécanique se prête bien aux techniques de plaquage tant à froid qu'à chaud. Il est donc possible de réaliser le plaquage avec un film d'aluminium et concevoir ainsi des feuillets qui par découpage et collage donnerait des récipients d'emballage tels que les bricks pour la conservation et la commercialisation de boissons et autres produits liquides de consommation ; le feuillet d'aluminium garantissant l'isolation biologique.

La température de plastification qui est de 80°C permet l'application des procédés de plasturgie que sont l'injection, l'injection soufflage et l'injection gonflage pour l'élaboration d'articles. Une étude d'ingénierie qui adapterait une unité de plastification de la formulation à celle de la mise en forme serait à envisager. La mise au point d'une telle technologie permettra de produire des articles tels que les bouteilles, les bocaux ainsi que des récipients que sont les assiettes et des films. Ainsi, il serait à concevoir une ingénierie qui associe les différentes étapes qui partirait de la production de la phase polymérisée à la mise en forme selon les différents procédés plasturgiques.

L'étude de la stabilité chimique établie que les solutions d'acidité de l'ordre de pH 2 seraient conservables dans des conteneurs en ce composite. Ainsi donc, les breuvages tels que les jus d'orange, d'ananas et de citron pourraient être commercialisés dans des bouteilles en ce composite. De même, la purée de moutarde et mayonnaise qui sont acides pourraient également être conditionnées dans des bocaux élaborés dans ce composite. Ceci implique la nécessité d'une étude microbiologique qui établirait la stabilité des contenus et du contenant.

Ce composite a montré de même une bonne stabilité vis-à-vis des solutions salées. Conformément au processus qui stabilise l'interface, cette stabilité augmenterait avec la teneur en salinité. Ainsi donc la conservation en milieu salé tel que les olives en solution pourrait être envisagée dans les bocaux comme il existe à ce jour.

Les essais de sertissage à chaud n'ont pu être réalisés. Cependant, au vu de l'élasticité de ce composite, il est possible de réaliser le sertissage par couture. Ces tests qui se sont révélés concluants permettraient de projeter la conservation dans des sachets, de produits secs tels que les haricots, les pois chiches, les biscuits, les cacahuètes et les amandes de cajou salées.

Cependant, son comportement mécanique reste surtout influencé par la température et la fraction volumique des fibres. Ceci est corroboré par les modèles d'homogénéisation de *Mori-Tanaka* et de *Voigt* utilisant une loi de comportement issue de la loi de *Hooke*. Ils permettent de prédire le comportement thermomécanique du composite. Une comparaison avec



les données expérimentales montre que le modèle de *Voigt* décrit mieux le comportement du composite.

En sus, du point de vue chimique, des études comparatives devront être entreprises sur les phases uniquement d'amylose et d'amylopectine ou alors des phases dans différents rapports afin d'établir leurs influences sur les différents comportements investigués ici.

L'application d'autres procédés d'investigation tels que la modélisation et la simulation du comportement d'endommagement apporteront plus d'informations quant aux conditions d'utilisation des emballages et objets élaborés dans ce matériau.

Une étude de l'impact environnemental et socio-économique quant à la mise en place d'une unité industrielle de production de ce matériau devra être effectuée. Celle-ci permettra d'estimer l'apport économique au niveau de la production agricole en terme d'emplois créables, la nécessité de la mise en place d'une formation qualifiante pour le personnel de production industrielle depuis l'élaboration de l'amidon à la production du matériau et à l'élaboration des divers articles d'utilité.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] <https://www.planetoscope.com/petrole/989-production-mondiale-de-plastique.html> (consulté le 12/05/2019)
- [2] Brundtland Gro Harlem, Notre avenir à tous, Rapport de la Commission mondiale sur l'environnement et le développement , page 51, 1988.
- [3] Mbey J. A., Thèse de Doctorat, Films composite amidon de manioc-kaolinite : Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films, spécialité : géosciences, Université de Lorraine, 2013.
- [4] Bélibi P. C., Thèse de Doctorat, Elaboration et caractérisation de biofilms à base d'amidon de manioc renforcés par des charges minérales bi et tri-dimensionnelles, Spécialité : Sciences des Matériaux, Université de Yaoundé I, 2013
- [5] Schwach E., Thèse de Doctorat, Etude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié : relations structure-propriétés, approche de la compatibilisation, Discipline : Chimie des Matériaux, Université de Reims-Champagne-Ardenne, 2004.
- [6] Narayan R., Biobased and biodegradable polymer materials : rational, drivers and technology exemplars. Chapter 18, 282-306 In Degradable polymers and Materials. ACS Symposium Series, Vol 939, 2006
- [7] Work W. J., Horie K., Hess M. and Stepto R. F. T., Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric Materials (IUPAC Recommendations 2004), *Pure and Applied Chemistry*, 76(11), 1985–2007, 2004.
- [8] Ministère de l'agriculture de Côte d'Ivoire, Annuaire des statistiques de l'agriculture, 8^e étage Caisse stab., Edition février 2008
- [9] "Polymère" Microsoft® Encarta® 2007. [CD].Microsoft Corporation.
- [10] Tomalia D. A., Fréchet J. M. J., Dendrimers and other Dendritic Polymers; *Wiley*, New York, 2001.
- [11] Séyni A., Thèse de Doctorat, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradables produits par co-broyage, Discipline ou spécialité : Génie des Procédés et Environnement, Université de Toulouse, 2008.
- [12] "Différents types de matières plastiques" [http:// : cap-sciences.net/upload/differents_plastiques](http://cap-sciences.net/upload/differents_plastiques). (consulté le 04/06/2016).
- [13] http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymeres.pp6. (consulté le 12/02/2017).

- [14] Fontanille M., Vairon P.; Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; A3 040.
- [15] Jouenne S., Thèse de Doctorat, Option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, 2005
- [16] San Diego Plastics (SDP) (2010). Plastics Definitions and Terms. In San Diego Plastics. Plastics Definitions and Terms : <http://www.sdplastics.com/plasdefs.html> (consultée le 1er février 2016).
- [17] Chemistry Encyclopedia (2007). Plastic. In Chemistry Daily. Chemistry — Plastic. http://www.chemistrydaily.com/chemistry/Plastic#Price_and_the_future (consultée le 1er février 2016).
- [18] Lower, S. (2009). Polymers and Plastics: an Introduction. In Chem1 Virtual Textbook. States of Matter. <http://www.chem1.com/acad/webtext/states/polymers.html> (consultée le 17 mars 2017).
- [19] Cantor K. et Watts P., Plastics Materials. In Kutz, M., Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials , chapitre 1, pages 3-5, Oxford, Elsevier, Collection PDL Handbook Series, 2011.
- [20] Olivier M., Notions de base sur les matières plastiques. Courrier électronique à Laurent Gélinas le 7 février 2013, adresse destinataire : laurent.gelinas@usherbrooke.ca
- [21] <https://www.britannica.com/science/polyethylene-terephthalate> (Consulté le 26/05/2016)
- [22] Reyne M., Les plastiques. Paris, PUF. 125 pages, 1998.
- [23] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Poly%C3%A9thyl%C3%A8ne> (Consulté le 12/06/2016)
- [24] Trommsdorff U. and Tomka I., Structure of amorphous starch. 2. Molecular interaction with water, *Macromolecules*, 28(18), 6138-6150, 1995.
- [25] Bathias C. et coll., Matériaux Composites, Ed. L'Usine Nouvelle Dunod, 2^e éd., 2005.
- [26] Hert M., Propriétés physiques et mécaniques des Polyéthylènes, Chapitre II, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, 1982.
- [27] Berthlot J.-M., Matériaux composites, comportement mécanique et analyse des structures, Ed. TecAndDoc, 4^e éd., Lavoisier, 2005.
- [28] Van d. Z. M., Stoutjesdijk J.H., Feil H. and Feijen J., Relevance of aquatic tests for predicting degradation of polymeric materials during biological solid waste treatment, *Chemosphere*, 36(3), 461-473., 1998.
- [29] Delphine R., Dubois R., Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?, *Chimie Nouvelle*, N° 86 , 66-74, 2004.
- [30] Davidovic A. S., Thèse de Doctorat, Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles — Application à l'emballage alimentaire, Université du Sud Toulon et du Var, Provence-Alpes-Côte d'Azur, 2006.

- [31] Rutot D., Dubois Ph., Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain?, *Chimie Nouvelle*. N° 86, 66-75, 2004.
- [32] Decriaud-Calmont A., Bellon-Maurel V., Silvestre F., Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials, *Adv. Polym. Sci.*, 135, 207-226, 1998
- [33] Alix Sauget, Thèse de Doctorat, Développement de matériaux composites fibreux hautes performances à matrice bio-sourcée, Université de Lorraine, 2004.
- [34] Garcia N. L., Lucia F., Dufresne A., Mirta A., Silvia G., A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches, *Food Rech. Inter*, 42, 976-982, 2009.
- [35] Garcia N. L., Ribba L., Dufresne A., Aranguren M., Goyanes S., Physico mechanical properties of biodegradable starch nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 294, 169–177, 2009
- [36] Cuq B., Gontard N., Aymard C., Guilbert S., Relative humidity and temperature effects on mechanical and water vapor barrier properties of myofibrillar protein-based films, *Polymer Gels and Networks*, 5(1), 1–15, 1997
- [37] Rhim J. W., Perry K.W., Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4), 411-433, 2007
- [38] Greener D. I., Fennema, O., Edible films and coatings; characteristics, formation, definitions, and testing methods. In J. M. Krochta, E. A. Baldwin, et M. Nisperos-Carriedo. Edible coatings and films to improve food quality (pp. 1-24). Lancaster: Technomic, 1994
- [39] Santacruz I., Ferrari B., Nieto M. I. et Moreno R., Graded ceramic coatings produced by thermogelation of polysaccharides, *Materials Letters*, 58(21), 2579-2582, 2004
- [40] Podczec F., Jones B., *Pharmaceutical Capsules Second Edition*. London: Pharmaceutical Press. Preservation, theory and practice, Mathlouthi M. (Ed.), *Elsevier Applied Science*, London, 2004.
- [41] Shellhammer T.H., Krochta J.M., Whey protein emulsion film performance as affected by lipid type amount, *Journal of Food Science*, 62(2), 390 – 394, 1997
- [42] Rindlav-Westling A., Stading M., Hermansson A.-M., Gatenholm P., Structure, mechanical properties of amylose and amylopectin films, *Carbohydr. Polym.*, 36, 217-224, 1998
- [43] Akbari B., Bagheri R., Deformation mechanism of epoxy/clay nanocomposite, *European Polymer Journal*, 43, 782 – 788, 2007
- [44] Tang X.Z., Alavi S., Herald T.J., Effects of plasticizers on the structure and properties of starch-clay nanocomposite films, *Carbohydrate Polymers*, 74(3), 552–558, 2008

- [45] Alves V.D., Mali S., Beléia A., Grossmann M. V. E., Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties, *Journal of Food Engineering*, 78(3), 941–946, 2007
- [46] Van Soest J.J.G., Knooren N., Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64(7), 1411-1422, 1997
- [47] Forssell P.M.; Hulleman S.H.D., Myllärinen P.J., Moates G.K., Parker, R., Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches, *Carbohydr. Polym.*, 39(1), 43-51, 1999
- [48] Soest V., Hulleman J., De Wit D., Vliegenthart J., Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity, *Carbohydrate Polymers*, 29(3), 225 – 232, 1996
- [49] Rindlav A., Hulleman S.H.D., Gatenholm P., Formation of starch films with varying crystallinity, *Carbohydr. Polym.*, 34(1/2), 25-30, 1997
- [50] Avérous L., Fringant C., Moro L., Plasticized starch–cellulose interactions in polysaccharide composites, *Polymer*, 42(15), 6565-6572, 2001
- [51] Arvanitoyannis I., Biliaderis C. G., Ogawa H., Kawasaki N., Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1., *Carbohydrate Polymers*, 36, 89 –104, 1998a
- [52] Avérous, L. et Fringant, C., Association between plasticized starch and polyesters: Processing and performance of injected biodegradable systems, *Polymer Engineering Science*, 40, 727–734, 2001
- [53] De Carvalho A. J. F., Curvelo A. A. S., Agnelli J. A. M., A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin, *Carbohydrate Polymers*, 45, 189-194, 2001
- [54] Arvanitoyannis I., Nakayama A., Aiba S. I., Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water, *Carbohydrate Polymers*, 36, 105–119, 1998b
- [55] Curvelo A. A. S., Carvalho A. J. F., Agnelli J. A. M., Thermoplastic starchcellulosic fibers composites: Preliminary results, *Carbohydrate Polymers*, 45, 183–188, 2001
- [56] Fishman M. L., Coffin D. R., Konstance R. P., Onwulata C. I., Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol, *Carbohydrate Polymers*, 41, 317–325, 2000
- [57] Dufresne A., Vignon M. R., Improvement of starch films performances using cellulose microfibrils, *Macromolecules*, 31, 2693–2696, 1998
- [58] Dufresne A., Dupeyre D., Vignon M. R., Cellulose microfibrils from potato cells: Processing and characterization of starch/cellulose microfibrils composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 2080–2092, 2000

- [59] Martins I. M. G., Magina S. P., Oliveira L., Freire C. S. R., Silvestre A. J. D., Neto C. P., Newbiocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose, *Composites Science and Technology*, 69, 2163–2168, 2009
- [60] Anglès M. N., Dufresne A., Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: 1. Structural analysis, *Macromolecules*, 33, 8344–8353, 2000
- [61] Anglès M. N., Dufresne A., Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: 2. Mechanical behaviour, *Macromolecules*, 34, 2921–2931, 2001
- [62] Chang P. R., Jian R., Zheng P., Yu J., Ma, X., Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites, *Carbohydrate Polymers*, 79, 301–305, 2010a
- [63] Angellier H., Molina-Boisseau S., Dole P., Dufresne A., Thermoplastic starch–waxy maize starch nanocrystals nanocomposites, *Biomacromolecules*, 7, 531–539, 2006
- [64] Viguié J., Molina-Boisseau S., Dufresne, A., Processing and characterization of waxy maize starch films plasticized by sorbitol and reinforced with starch nanocrystals, *Macromolecular Bioscience*, 7, 1206–1216, 2007
- [65] Cyras V. P., Manfredi L. B., Ton-That M-T., Vázquez A., Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite film, *Carbohydrate Polymers*, 73, 55 – 63, 2008
- [66] Kampeerapappun P., Ahtong D., Pentrakoon D., Srikulkit K., Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film, *Carbohydrate Polymers*, 67(2), 155–163, 2007
- [67] Wilhelm H. M., Sierakowski M. R., Souza, G. P., Wypych F., The influence of layered compounds on the properties of starch/layered compound composites, *Polymer International*, 52(6), 1035–1044, 2003b
- [68] Almasi H., Ghanbarzadeh B., Entezami A. A., Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films, *International journal of biological macromolecules*, 46(1),1–5, 2010
- [69] Chung Y-L., Ansari S., Estevez L., Hayrapetyan S., Giannelis E. P., Lai H-M., Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 79, 391–396, 2010
- [70] Y. Chen, X. Cao, P. Chang, M. Huneault, *Carbohydr. Polym.* 73, 8, 2008
- [71] Elevina P., Zlurina G. P., Fonctionnal properties of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) Starch modified by physical methods, *Starch /starke*, 49 (1997) Nr. 2. S. 49-53 VCH verlagsgesellschaft mbH, d-69451 Weinheim, 1997 FAO ; Archives (amidon), 1998

- [72] Sidibé D., Sako A., Agbo N'. G., Etude de quelques propriétés physico-chimiques des amidons de cinq (5) variétés de manioc (Attiéké Mossi1, Attiéké Mossi2, Agbablé1, Kétévie et TA(S)) cultivées en Côte-d'Ivoire, *Sciences et Medecine, Rev. CAMES - Série A*, Vol. 05, 2007
- [73] Moorthy S. N., Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches : A review, *Starch-Stärke*, 54, 559-592, 2002
- [74] Boursier B., Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires, *Technique de l'ingénieur Dossier F4690*, 22P, 2005
- [75] Gallant D. J., Bouchet B., Baldwin P.M., Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization, *Carbohydrate Polymers*, 32 : 177-191, 1997
- [76] Levèque E., Haye B., Belarbi A., L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, Collection Bio Campus, *Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS*, Page 14, 2000
- [77] Jenkins P.J., Donald A. M., Gelation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study, *Carbohydrate Research*, 308, 133-147, 1998
- [78] Mbougueng Pierre Désiré, Thèse de Doctorat, Influence des amidons natifs ou acétyles de manioc ou de pomme de terre sur les propriétés physico-chimiques et texturales du paté de bœuf (*Bos indicus*), Spécialité : Procédés Biotechnologiques et Alimentaires, Université de Ngaoundéré, 2009
- [79] Buléon A., Caractéristiques structurales des amidons, *Formation Adria des 21 et 22 mars 2001* à Nantes (France), 2011
- [80] Banks W., Greenwood C. T., Starch and its components. Ed. W. Banks et C.T. Greenwood, *Edinburgh University Press*, 1975.
- [81] Atkin N. J., Cheng S. L., Abeysekera R. M., Robards A.W., Localisation of amylose and amylopectin in starch granules using enzyme-gold labelling, *Starch/Stärke*, 51, 163-172, 1999
- [82] Nara S., On the water sorption in starch granules, *Journal of japanese society of Starchscience*, 28(1), 24-32. 1981.
- [83] Levine, H., Slade, L., Influence of the glassy and rubbery states on the thermal, mechanical, and structural proprieties of doughs and baked products, Page 157 in: *Dough Rheology and Baked product Texture*. H. Faridi, and J. M. Faubion, eds. Van Nostrand Reinhold: New York, 1990
- [84] Morris V. J., Starch gelation and retrogradation, *Trends in food science and technology* 7, 2-6, 1990
- [85] Van S. J. J. G., Vliegthart J.F.G., Cristallinity in starch plastics: consequences for material properties, *TIBTECH*, 15, 208-213. 1997.

- [86] Rey. A., Le nouveau petit Robert de la langue française 2007. Paris, *Dictionnaires Le Robert*. 2837 p.
- [87] Tomka I., Thermoplastic starch. *Adv. Exp. Med. Biol.*, 302, 627-637, 1991
- [88] Van S. J. J. G., PhD *thesis*, Starch plastics: structure-property relationships. University of Utrecht (Netherlands), 1996
- [89] Poutanen K., Forssell P., Modification of starch properties with plasticizers, *TRIP*, 4, 128-132, 1996
- [90] Hulleman S.H.D., Janssen F.H.P., Feil H., The role of water during plasticization of native starches, *Polymer*, 39(10), 2043-2048, 1998
- [91] Van S. J. J. G., De Wit D., Tournois H., Vliegthart J.F.G., The influence of glycerol on structural changes in waxy maize starch as studied by FTIR spectroscopy, *Polymer*, 35(22), 4722-4727, 1994
- [92] Lourdin D., Coignard L., Bizot H., Colonna P., Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials, *Polymer*, 38(21), 5401-5406, 1997
- [93] Lourdin D., Della V. G., Colonna P., Poussin D., Mise en oeuvre et propriétés de l'amidon, *Caout. Plast.*, 780, 39-42, 1999
- [94] Van Soest J. J. G., Tournois V. H., De Wit D. & Vliegthart J. F. G., Shortrange structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy, *Carbohydrate Research*, 279, 201–214, 1995
- [95] Gontard N., Guilbert S., Cuq J.L., Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film, *J. Food Sci.*, 58, 206-211, 1993
- [96] Avérous L., Moro L., Dole P., Fringant C., Properties of thermoplastic blends : starch-polycaprolactone, *Polymer*, 41, 4157-4167, 2000a
- [97] Avérous L., Fauconnier N., Moro L., Fringant C., Blends of thermoplastic starch and polyesteramide : processing and properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 1117-1128, 2000b
- [98]] Mali S., Grossmann M. V. E., Garcia M. A., Martino M. M., Zaritzky N. E., Microstructural characterization yam starch films, *Carbohydrate Polymers*, 50, 379–386, 2002
- [99] Müller C.M.O., Laurindo J.B., Yamashita F., Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based film, *Industrial Crops and Products*, 33, 605 – 610, 2011
- [100] Souza A. C., Benze R., Ferrão E. S., Ditchfield C., Coelho A. C. V., Tadini C. C., Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature, *LWT – Food Science and Technology*, 46(1), 110 – 117, 2012



- [101] Yu J., Yang J., Liu B., Ma X., Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO carboxymethylcellulose sodium nanocomposites, *Bioresource technology*, 100(11), 2832–2841, 2009
- [102] He Y., Kong W., Wang W., Liu T., Liu Y., Gong Q., Gao J., Modified natural holloysite /potato starch composites films, *Carbohydrate Polymers*, doi:10.1016/j.carbpol.2011.11.057, 2011
- [103] Adriana Pulido Díaza, Denis Lourdinb, Guy Della Valleb, Alejandro Fernández Quinteroa, Hernán Ceballosc Thierry Tranc, Dominique Dufourc, Thermomechanical characterization of an amylose-free starch extracted from cassava (*Manihot esculenta*, Crantz), *Carbohydrate Polym.*, 157, 1777–1784, 2017
- [104] Donovan, J. W., Phase transitions of the starch-water system, *Biopolymers*, 18(2), 263–275, 1979
- [105] Garcia V., Colonna P., Lourdin D., Buleon A., Bizot H., and Ollivon M., Thermal transitions of cassava starch at intermediate water contents, *Thermal Analysis*, 47, 1213–1228, 1996
- [106] Biliaderis C. G., Page C. M., Mauric, T. J. and Juliano B. O., Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transitions of granular starch, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 34(1), 6–14, 1986
- [107] Abi K.; Diplôme d'Etude Approfondie, Propriétés physico-chimiques, nutritionnelles et fermentescibles de cocoassié (*dioscoréa cayenensis*), Université de Côte d'Ivoire, 1993
- [108] Dadié A.T., Diplôme d'Etude Approfondie, Etude de quelques propriétés physico-chimiques de l'amidon et de la farine de patate douce (*ipomea batatas*), Université nationale de Côte d'Ivoire, 1993
- [109] Gnakri D., Thèse de doctorat d'état ès sciences naturelles, Valorisation du fruit de Plantin (*Musa sp.*). 1- caractérisation physico-chimiques de l'amidon. 2- étude nutritionnelle, métabolique et physiologique des aliments dérivés: Foutou et Foufou, Option : biochimie-nutrition, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 1993
- [110] P. Combette, Physique des polymères, Structure, fabrication, emploi, I. Ernoult, Paris, 2005
- [111] Amani N. G.; Aboua F.; Gnakri D., Kamenan A., Etude des propriétés physico-chimiques de l'amidon de Taro (*xanthosoma sagittifolium*), *IAA.P3*, 136 et 143, 1993
- [112] Assanvo E. F., Thèse de Doctorat, Modification of Ricinodendron Heudelotii oil for bio-based coating, CSIR-North East Institute of Science and Technology, Jorhat 785006, Assam, India, 1995
- [113] García N.L., Ribba L., Dufresne A., Aranguren M., Goyanes, S., Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals, *Carbohydrate Polymers*, 84, 203–210, 2011

- [114] Famá L., Flores S. K., Gerschenson L., Goyanes, S., Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures, *Carbohydrate Polymers*, 66, 8–15, 2006
- [115] Kechichian V., Ditchfield C., Veiga-Santos P., Tadini C. C., Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch, *LWT Food Science and Technology*, 43(7), 1088–1094, 2010
- [116] Talja R. A., Helén H., Roos Y.H., Jouppila, K., Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films, *Carbohydrate Polymers*, 67(3), 288–295, 2007
- [117] López O.V., Lecot C.J., Zaritzky N.E., García, M. A., Biodegradable packages development from starch based heat sealable films, *Journal of Food Engineering*, 105(2), 254–263, 2011
- [118] Wu H., Liu C., Chen J., Chang P. R., Chen Y., Anderson, D. P., Structure and properties of starch/ α -zirconium phosphate nanocomposite films, *Carbohydrate Polymers*, 77(2), 358–364, 2009
- [119] AOAC : : Association of Official Analytical Chemists, *Official methods of analysis* 3ème Ed., Washington DC, 1990
- [120] M. Neus Anglès and Alain Dufresne, Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis, *Macromolecules*, 33, 8344-8353, 2000
- [121] Aji P. Mathew and Alain Dufresne, *Biomacromolecules*, 3, 609-617, 2002
- [122] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Chaux_\(mati%C3%A8re\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Chaux_(mati%C3%A8re)) (consulté le 02 Février 2018)
- [123] Oprea S., Doroftei F., *International Biodeterioration and Biodegradation*, 65 (3), 533-538, 2011
- [124] Mathew A. P., Dufresne A., *Biomacromolecules*, 3 1101 – 1108, 2002
- [125] <http://www.fao.org/economic/futurefibres/fibres/coir/fr/> (Consulté le 26/08/2016)
- [126] Konwar D., Shachi S. D. B., ASSANVO E. F., *Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 1995–2003, 2015
- [127] Suresh S. N., Xiaohua K., Leila H., *Biomacromolecules*, 10, 884 -891, 2009
- [128] Dutta N., Karak N., Dolui S. K., *Prog. Org. Coat.*, 49, 146–152, 2004
- [129] Assanvo E. F., Baruah S. D., *Prog. Org. Coat.*, 86, 25–32, 2015
- [130] Kong X., Liu G. Q. H., Kirtus J. M., *Prog. Org. Coat*, 76, 1151–1160, 2013
- [131] Assanvo E. F., Dolui S. K., Gogoi P., Baruah S. D., *Industrial Crops and Products*, 65 293–302, 2015
- [132] P.V.A. Bergo, P.J.A. Sobral, J.M. Prison, Physical Properties of Cassava Starch Films Containing Glycerol, *Gene Conserve* . Apr-Jun2009, Vol. 8 Issue 32, p1-6. 6p. 5



- [133] Mori T., Tanaka K., Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions, *Acta Metallurgica*, 21(5), 571-574, 1973
- [134] Voigt W., *Wied Ann Mech*, Vol 38, 573-587, 1889.
- [135] Dour G., Durand F., Bréché Y., *Mater. Sci. Eng*; vol 5, 275-288, 1997
- [136] Dorlot J.-M., Baion J.-P., Massounave J., *Des Matériaux*, 2th Ed. Ecole Polytech. De Montréal, p3, p178-196, 1980
- [137] Jean-François G., *Tenseurs, variations et milieux continus, Formulations locale et variationnelle de la mécanique des milieux continus élastiques*, Technosup, 184-211, Paris, 2003
- [138] Bourgeois N., *Thèse de Doctorat, Caractérisation et modélisation micromécanique du comportement et de l'endommagement d'un composite à matrice métallique : Al/SiCp''*, Ecole Centrale de Paris, 1994
- [139] Mura T., *Micromechanics of defects in solids*, 2th Ed. Springer, 1982.
- [140] Michel D., *Aide-mémoire science des matériaux*, Dunod, 89-130, Paris, 2004
- [141] Namiko Y., Guzman R. V., Wardle B. L., *Comp. Sci. Tech*; 72, 1961-2032, 2012
- [142] Gutierrez J., Le Lay F., *Face au risque. CNPP.*, 338, 16-24, 1997
- [143] Zhonghao J., Xianli L., Hanzhuo Z., Guangyue L., Jianshe L., *Comp. Sci. Tech.*, 65, 1176-1194, 2005



ANNEXES

**ANNEXE 1 : Valeurs expérimentales pour la détermination de la masse volumique**

Masse échantillon (g)	1,20	1,33	1,51	2,25	3,10	3,60
Volume échantillon (cm³)	0,92	1,01	1,14	1,70	2,40	2,80
Masse volumique (g/cm³)	1,304	1,316	1,324	1,323	1,291	1,285

ANNEXE 2 : Valeurs expérimentales pour la détermination du taux d'absorption et du coefficient de diffusion

Durée d'exposition t (jour)		1	2	3	4	5
Masse après évaporation d'eau M_s (g)		0,41	0,41	0,41	0,41	0,41
Masse au jour t M_t (g)	72%	0,42	0,44	0,46	0,47	0,48
	98%	0,45	0,46	0,47	0,47	0,48
Masse à la saturation M_∞ (g) = 0,48						

L = 0,5 mm

ANNEXE 3 : Détermination du coefficient de diffusion

Nous avons utilisé deux méthodes différentes qui ont abouti au même résultat.

Méthode 1

1) Valeurs expérimentales

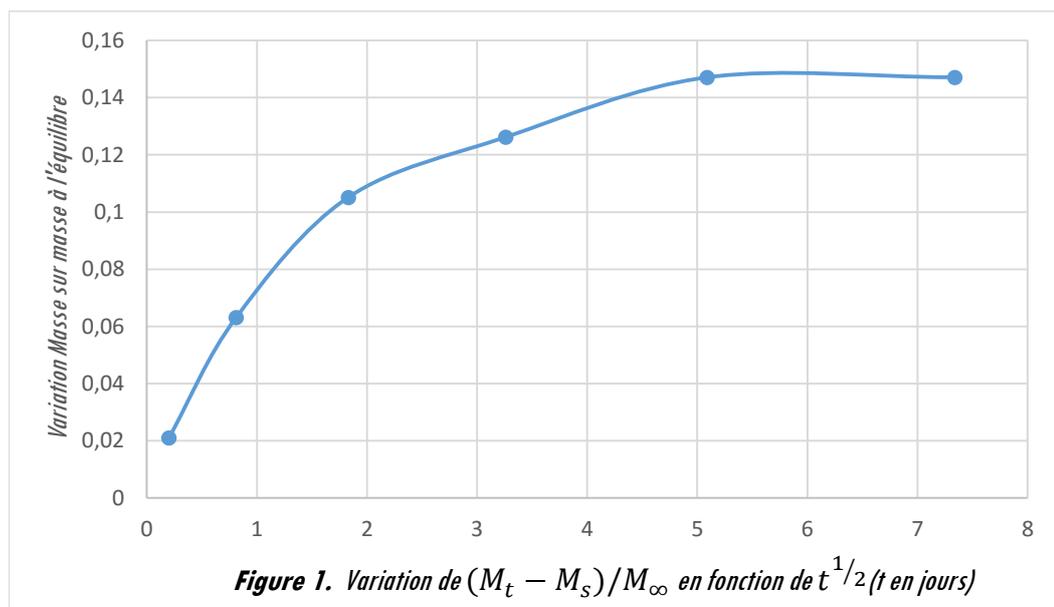
Remarque 1 : Le temps est, effectivement, enregistré en heures avant d'être converti en jour pour construire le nuage de points.

Remarque 2 : Nous choisissons ici de représenter la variation de la masse $(M_t - M_s)/M_\infty$ en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$ (t en jour)). Par exemple, pour $\frac{t^{1/2}}{L} = 8$ (avec $l = 0,5\text{mm}$), nous aurons, ici, $t = 16$ heures = 0,6666 jour

Tableau 1. : Valeurs expérimentales

<i>t(heures)</i>	<i>1</i>	<i>16</i>	<i>81</i>	<i>256</i>	<i>625</i>	<i>1296</i>
<i>t (jours)</i>	<i>0,0416</i>	<i>0,6666</i>	<i>3,3760</i>	<i>10,6666</i>	<i>26</i>	<i>54</i>
<i>t^{1/2} (t en jour)</i>	<i>0,203</i>	<i>0,812</i>	<i>1,837</i>	<i>3,264</i>	<i>5,090</i>	<i>7,34</i>
<i>(M_t - M_s)/M_∞</i>	<i>0,02102</i>	<i>0,06307</i>	<i>0,10513</i>	<i>0,1262</i>	<i>0,1471</i>	<i>0,1471</i>

2) Courbe obtenue avec les valeurs expérimentales



3) Choix et recherche de la fonction d'approximation

3.1. Fonction-type descriptive

Par observation, nous constatons, objectivement, que la courbe a , entre autre, l'allure d'une fonction puissance. Le phénomène décrit pourrait donc être modélisé par une fonction de la forme :

$$y = bt^a + A ; a, b, A \in \mathbb{R} \quad (1)$$

$$\text{Pour } t = 0, M_t = M_0 = M_s. \quad (2)$$

La courbe passe par le point de coordonnées $(0, 0)$. Elle s'écrit donc sous la forme :

$$y = bt^a ; a, b \in \mathbb{R} \text{ (avec } A = 0) \text{ (conséquence de (2))} \quad (3)$$

3.2. Linéarisation de l'équation (3)

$$y = bt^a \quad (3)$$

$$\ln(y) = \ln(bt^a) \quad (4)$$

$$\ln(y) = \ln(b) + \ln(t^a) \quad (5)$$

$$\ln(y) = \ln(b) + a \ln(t) \quad (6)$$

En posant :

$$Y = \ln(y), B = \ln(b) \text{ et } X = \ln(t) \text{ (changement de variables)} \quad (7)$$

l'équation (3) devient :

$$Y = B + aX \quad (8)$$

3.3. Détermination des paramètres a et b

$$a = \frac{6 \sum X_i Y_i - \sum X_i \sum Y_i}{6 \sum X_i^2 - \sum X_i \sum X_i} \quad (9)$$

$$B = \bar{Y} - a\bar{X} \quad (10)$$

$$b = e^B \quad (11)$$

Tableau 2 : Valeurs de détermination des paramètres a et b

t_i (jours)	$(M_t - M_s)/M_\infty$	$X_i = \ln(t_i)$	$Y_i = \ln\left(\frac{M_t - M_s}{M_\infty}\right)$	X_i^2	$X_i Y_i$
0,0416	0,02102	-3,180	-3,862	10,1124	12,2812
0,6666	0,06307	-0,406	-2,763	0,1648	1,1218
3,3760	0,10513	1,216	-2,252	1,4787	-2,7390
10,6666	0,12620	2,366	-2,069	5,5979	-4,8953
26	0,1471	3,258	-1,916	10,6145	-6,2423
54	0,1471	3,989	-1,916	15,9121	-7,6429
Somme		7,243	-14,7785	43,8804	-8,116604

On trouve :

Valeurs moyennes :

$$\bar{X} = 1,2071 \text{ et } \bar{Y} = -2,4631 \quad (12)$$

$$\text{Paramètres : } a = 0,28 \text{ et } b = 0,060 \text{ avec } B = -2,8010 \quad (13)$$

4) Retour à l'équation d'approximation

a et *b* étant déterminés, l'équation (3) devient :

$$y = 0,0607t^{0,28} \quad (14)$$

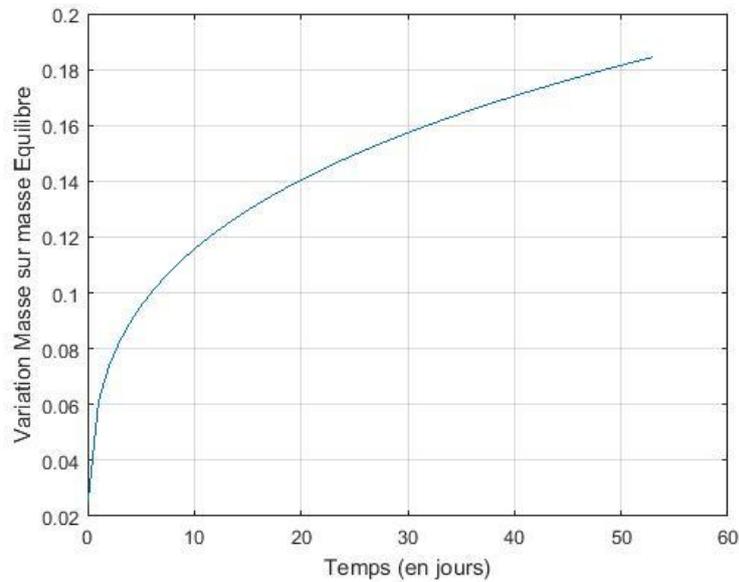


Figure 2 : Courbe de la fonction approximative

5. Equation issue de la littérature

$$\frac{M_t - M_s}{M_\infty} = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi L^2}} t^{1/2} \quad (16)$$

6. Détermination du coefficient de diffusion

En tenant compte des erreurs résiduelles sur *a* et *b*, l'équation (15) pourrait approximer l'équation (16).

Il vient :

$$0,0607 = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi L^2}} \quad \text{Avec } L = 0,5 \text{ mm}$$

On tire : $D = 0,723 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2 / \text{j}$

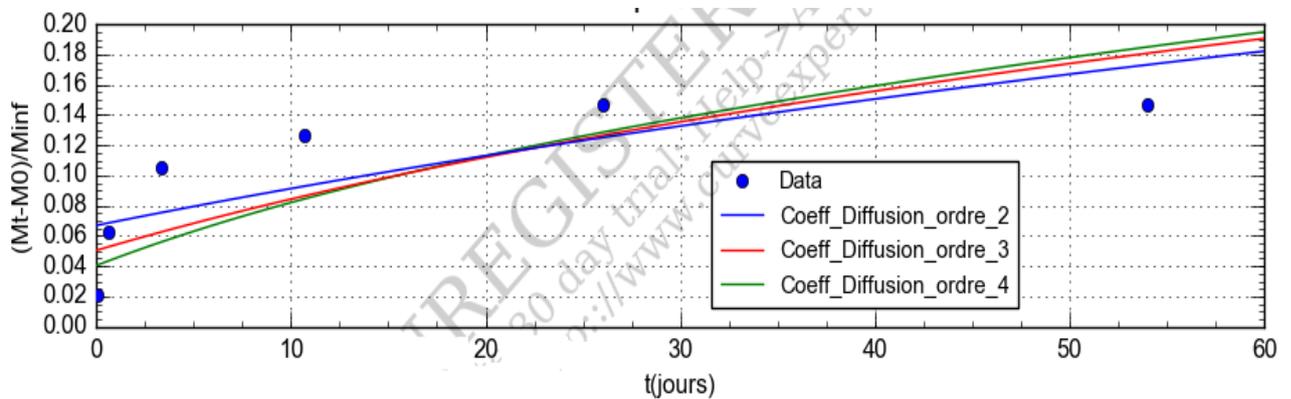
Méthode 2

La représentation de $\frac{M_t - M_0}{M_\infty} = f(t)$ est donnée par l'expression ci-dessous :

$$\frac{M_t - M_0}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L}\right) \quad (1)$$

Sur le schéma ci-dessous, sont présentés les résultats obtenus pour les ordres $n=2, 3$ et 4 . Le coefficient de détermination le plus élevé est obtenu pour $n=4$ ($0,583$). Pour $n=1$, $r^2 = 0,358$.

On peut donc conclure que pour une bonne convergence de l'équation (1), il faudra choisir un ordre très élevé ($n \rightarrow \infty$), ce qui demande un programme de calcul plus robuste.



Il est dès lors judicieux d'opter pour la forme simplifiée de l'équation (1) obtenue pour des valeurs de t très faibles :

$$\frac{M_t - M_0}{M_\infty} = \frac{2}{L} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} t^{1/2} \quad (2)$$

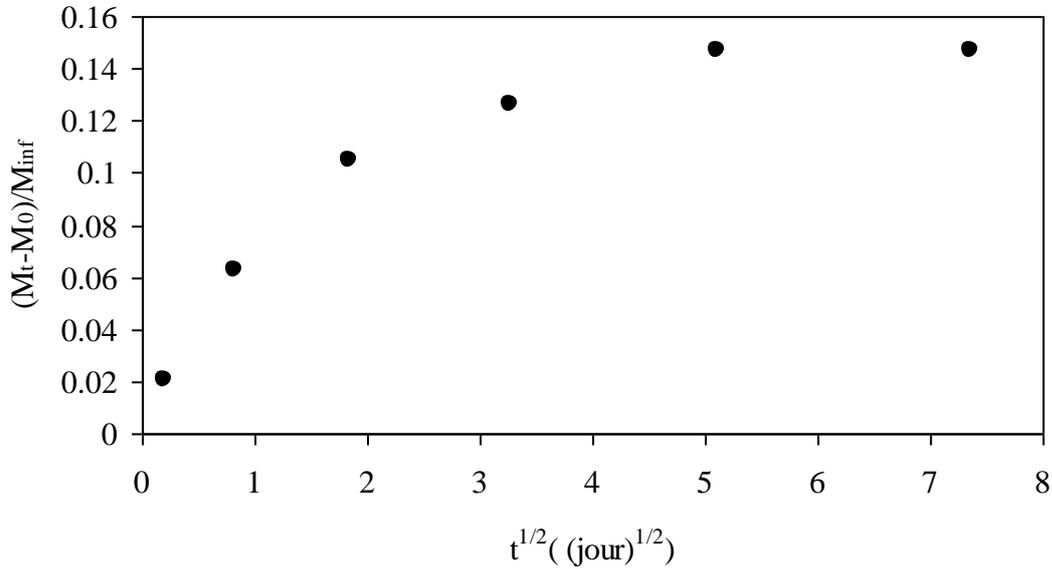
Le problème ici à résoudre est de déterminer l'intervalle de temps dans lequel, l'équation (2) est valide. En faisant le changement de variable $t^{1/2} = x$, on aboutit à l'équation ci-dessous :

$$\frac{M_t - M_0}{M_\infty} = \frac{2}{L} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} x \quad (3)$$

La représentation de $\frac{M_t - M_0}{M_\infty} = f(x)$ devra conduire à une droite passant par l'origine ayant

pour pente: $\frac{2}{L} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2}$.

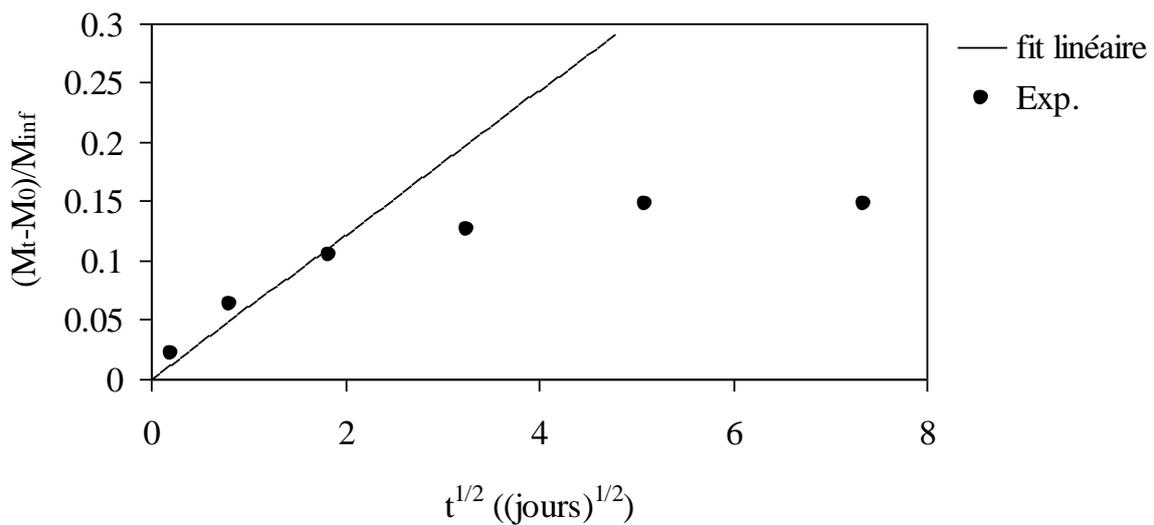
La représentation graphique des valeurs expérimentales de $\frac{M_t - M_0}{M_\infty}$ en fonction de $t^{1/2}$ donne le graphe ci-dessous.



La détermination de D doit se faire dans la partie linéaire, c'est-à-dire dans l'intervalle de temps $[0 - 81]$ h soit $[0 - 3,375]$ jours.

L'optimisation effectuée à l'aide du logiciel SigmaPlot conduit au résultat suivant :

$D = 7,293.10^4 \text{ mm}^2/\text{j}$ avec un écart-type de $1,179.10^4 \text{ mm}^2/\text{j}$ ($r^2 = 0,9544$).





En conclusion :

Le résultat de $0,723.10^3 \text{ mm}^2/\text{j}$ est bien confirmé.

En tenant compte de l'incertitude, il s'écrit

$D = (0,0007 \pm 0,0001) \text{ mm}^2/\text{j}$ pour $t \in [0; 3,4]$ jours.



ANNEXE 4 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux comparés aux travaux antérieurs

Nature du renfort	Taux renfort/am (%)	Taux gly./Am. (%)	HR (%)	TE (%)	TA (%)	D (mm ² /j)x10 ⁻³	T _f (°C)	T _g (°C)	TR (%)	E (MPa)	σ _m (MPa)	ε _r (%)	Références
Sans renfort	0	25		15±1%									[99]
Sans renfort	0	33,3		31±1,13%									[34]
Sans renfort	0	45		41,1±1,5%									[4]
Fibres de coco	3	45		29±0,92%									Films actuels
Sans renfort	0	33	98		62								[60]
Pailles de blé	10		75		15								[30]
Fibres de coco	3	45	78		16								Films actuels
Sans renfort	0	33	98			15,206							[60]
Fibres de coco	3	45	78			0,723							Films actuels
Sans renfort	0	-	31,4				131						[103]
			41,7				116						
Fibres de coco	3	-	31				146,2						Films actuels
			43				137,4						
Sans renfort	0	53,8						-20,1					[96]
Sans renfort	0	45						-58,8					[132]
Fibres de coco	3	45						-59,4					Films actuels
Sans renfort	0	-							9				[34, 35]
Nano-cristaux de maïs	2,5	-							17				[35]
Fibres de coco	3	-							23				Films actuels
Sans renfort	0	25								16			[99]
Sans renfort	0	30								46,3±12%			[4]
Sans renfort	0	53,8								11			[96]
Sans renfort	0	45								14			[4]
Na-bentonite (ND)	3	25								42			[99]
Fibres de coco	3	45								49,33			Films actuels
Sans renfort	0	15									4,51		[100]
Sans renfort	0	25									0,96		[99]
Fibres de coco	3	45									5,1		Films actuels
Sans renfort	0	15										113,6	[100]
Sans renfort	0	25										63,3	[99]
Sans renfort	0	53,8										60,4	[96]
Fibres de coco	3	45										22	Films actuels

Gly. : glycérol ; Am. : amidon ; HR : humidité relative ; TE : Teneur en eau ; TA : taux d'absorption ; D : coefficient de diffusion ; T_f : température de fusion ; T_g : température de transition vitreuse ; TR : taux de résidus ; E : module de Young ; σ_m : contrainte maximale ; ε_r : allongement à la rupture ; ND : non dispersé.

ANNEXE 5 : Exemples de courbes dilatométriques et les coefficients de dilatation thermiques du cristal de quartz, de l'invar et du verre Duran

La **Figure 1** montre des exemples typiques de courbes dilatométriques et les coefficients de dilatation thermiques de trois différents matériaux obtenus à l'aide de l'analyseur thermomécanique TMA/SDTA2⁺: le cristal de quartz, l'invar et le verre Duran (verre borosilicate).

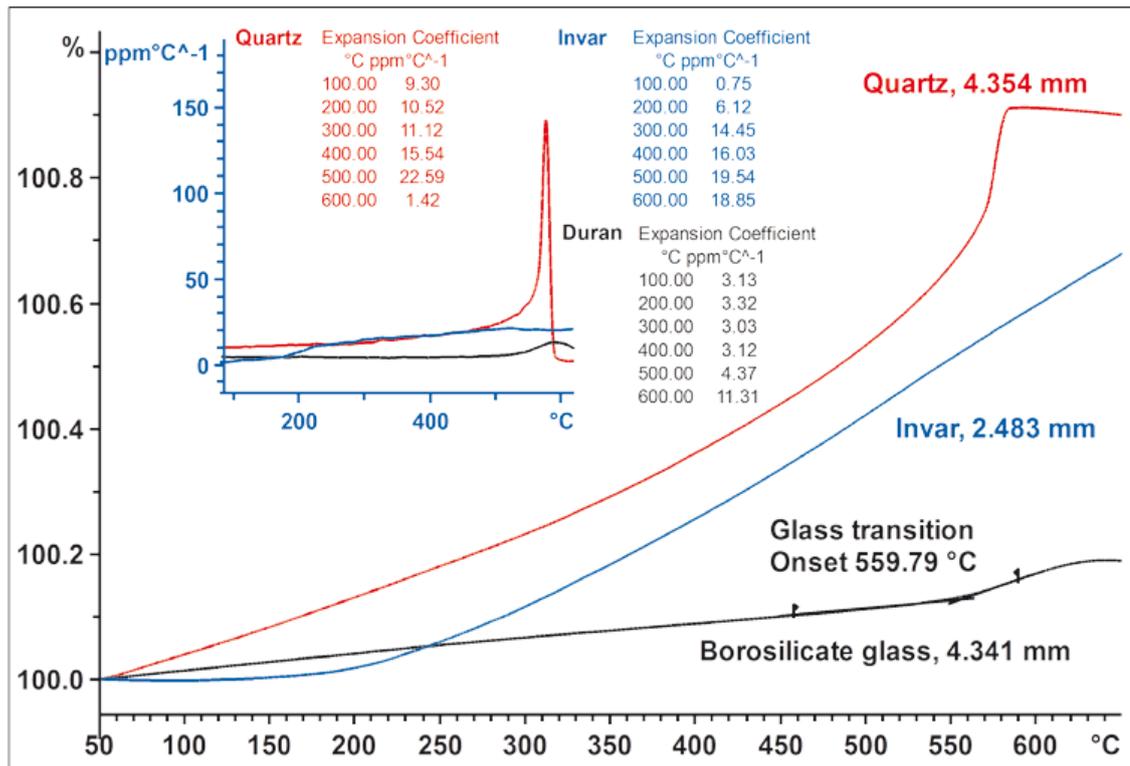


Figure 1 : Courbes typiques dilatométriques et les coefficients de dilatation thermiques du cristal de quartz (rouge), de l'invar (bleu) et du verre Duran (noir)

Dans les trois cas, l'expansion n'est pas uniforme dans la plage de température. Par exemple, l'invar ne présente presque pas d'expansion à des températures inférieures à 150 °C, donc à la température ambiante. Quant au verre Duran, il a un très faible coefficient de dilatation thermique pour des températures inférieures à sa température de transition vitreuse. Enfin pour le cristal de quartz, l'expansion reste constante jusqu'à la transition solide-solide (de l'état amorphe à l'état cristallin) à environ 575 °C où le matériau commence à se contracter.