

INTERET D'UTILISER DES CHARGES VEGETALES DANS DES MATERIAUX COMPOSITES CO-BROYES

Abdoulaye SEYNI*, Nadine LE BOLAY*, Sonia MOLINA-BOISSEAU**

* Laboratoire de Génie Chimique – UMR CNRS 5503 – INP-ENSIACET

5 rue Paulin Talabot, BP 1301, 31106 Toulouse cedex 01 – France

** CERMAV – Domaine universitaire, BP 53 – 38041 Grenoble cedex 9 – France

Nadine.LeBolay@ensiacet.fr

Résumé. L'article présente les résultats d'une étude visant à montrer l'intérêt de mettre en œuvre une charge végétale, biodégradable, dans les matériaux composites. L'incorporation de la charge constituée d'amidon, dans la matrice polymère a été effectuée par co-broyage, procédé favorisant la dispersion d'un constituant dans l'autre et favorisant ainsi l'homogénéité des propriétés du composite. Le suivi de la taille des particules et de leurs morphologies a permis d'identifier comment le composite est formé. Nous avons pu constater que le co-broyage permet d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau, non seulement de par l'amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice, mais aussi grâce à une modification des propriétés de l'interface.

Mots Clés. Co-broyage, matériaux composites, polymères, charge végétale, propriétés

1. INTRODUCTION

Depuis de nombreuses années, et plus encore dans les années à venir, nous sommes et allons être confrontés à la gestion des déchets plastiques non dégradables. Deux voies sont en développement pour pallier ce problème : le recyclage des polymères synthétiques et la mise en œuvre de matières biodégradables de substitution.

Nous proposons ici une voie qui consiste à combiner des polymères synthétiques et des matériaux biodégradables, ces derniers pouvant renforcer les propriétés des premiers. Plusieurs technologies peuvent être exploitées, comme le mélange de constituants particuliers, la synthèse chimique ou l'extrusion, mais chacune d'elles présente des inconvénients tels qu'une ségrégation, ou une incompatibilité chimique ou thermique.

Ce papier porte sur la production de matériaux composites à charge biodégradable par co-broyage. Ce procédé a fait ses preuves dans la génération de matériaux composites à charge minérale [1], et il a été montré que le co-broyage permettait d'améliorer nettement les propriétés d'usage du matériau composite, par comparaison avec un simple mélange [2]. Les travaux ont été réalisés avec un polymère modèle (le poly (acétate de vinyle)) que nous conserverons lors de cette étude. Compte tenu du fait que l'utilisation de charges minérales conduit à la production de composites polluants difficiles à recycler, dans un contexte de valorisation de la biomasse et du développement des matériaux composites, l'amidon apparaît comme un agent renforçant intéressant. C'est un bio polymère offrant un grand potentiel, un prix bas et une grande disponibilité, ne dépendant pas de ressources fossiles et pouvant s'éliminer facilement. Ce polymère est déjà utilisé sous forme de microcristaux pour remplacer en partie le noir de carbone et la silice dans les pneumatiques [3]. L'utilisation sous forme granulaire demande quant à elle une modification de surface pour améliorer l'interface charge/matrice [4].

L'incorporation d'une telle charge est un challenge. En effet, si les minéraux se fragmentent rapidement par broyage, permettant ainsi de disperser aisément dans la matrice une charge de taille inférieure au micromètre [5], il n'en est pas de même en ce qui concerne l'amidon qui est une macromolécule, et à notre connaissance il n'existe pas de données dans la littérature.

Nous présentons les mécanismes à l'origine de la génération d'un tel matériau composite. Enfin, nous verrons comment les propriétés du matériau peuvent être modifiées.

2. APPAREILLAGES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Le co-broyage en voie sèche a été réalisé à l'aide d'un broyeur à boulets de laboratoire, dont la chambre en céramique a une capacité de 5 litres. La chambre est remplie de boulets en céramique de différents diamètres (5,5 ; 9,5 et 12,5 mm) et des matériaux à broyer. Sa vitesse de rotation est fixée à 100 tr.min⁻¹ (soit 75% de la vitesse critique), afin d'obtenir un mouvement en cataracte des boulets. Ceux-ci remplissent 20% du volume de la chambre, alors que la poudre occupe 10% du volume vide interstitiel des boulets.

Le poly (acétate de vinyle) (PAV) fourni par la société Elotex - Suisse, est constitué d'agglomérats produits par polymérisation en émulsion suivie d'un séchage (photos des figures 1 et 2 – grosses particules de forme sphéroïdale). Sa masse volumique est de 1783 kg/m³. La distribution granulométrique initiale du polymère brut étant très large, celui-ci a été tamisé et la coupe 80-100 µm a été retenue pour cette étude. En ce qui concerne l'amidon, il est issu du maïs cireux (Waxilys - Roquette Frères). La taille initiale moyenne des particules est de 12 µm et la masse volumique est de 1330 kg/m³ (figure 1 – petites particules, plus anguleuses).

La poudre d'amidon est constituée de particules individuelles, ainsi que de quelques agglomérats (photo gauche de la figure 2). Les distributions de taille initiales des deux constituants sont présentées sur la figure 2.

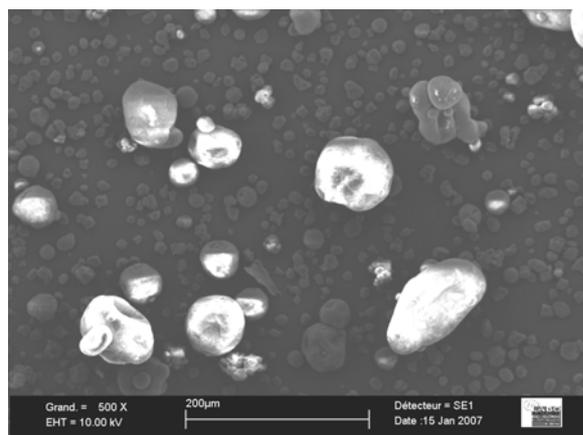


Figure 1 : Photos MEB du polymère et de l'amidon

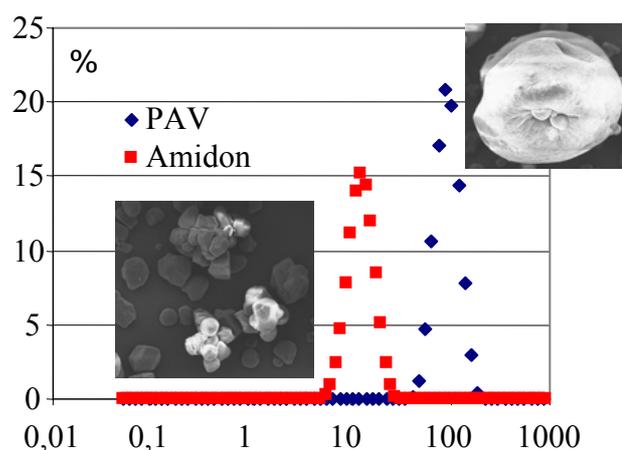


Figure 2 : Distributions de taille initiales

Les produits ont été broyés séparément dans un premier temps afin de caractériser leurs comportements respectifs lors du traitement. Ils ont ensuite été co-broyés pendant différents temps. Les mélanges sont constitués de 75 % massique de polymère et 25 % massique d'amidon. Dans une étude antérieure réalisée avec une charge de carbonate de calcium [2], nous avons montré que ces proportions permettaient d'améliorer nettement les propriétés mécaniques. C'est pourquoi nous avons conservé ce taux de charge.

Des échantillons de poudre ont été prélevés en différentes zones de la chambre de broyage afin d'être analysés. Des échantillons de poudre ont été prélevés en très petite quantité au cours du broyage. La distribution de taille des particules a été mesurée au moyen d'un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000. La taille moyenne, d_{50} , correspondant à une fraction volumique cumulée de 50 %, a été calculée à partir des distributions de taille. Certains échantillons ont également été observés au microscope électronique à balayage (LEO 435 VP).

Les propriétés mécaniques des composites ont été déterminées sur des éprouvettes de dimensions 10 mm x 5 mm x 0,3 mm. A cet effet, des films ont été réalisés par pressage de la poudre sous une presse à plateau de type Carver à une température de 150°C pendant 5 minutes sous une pression d'environ 45 bars. Le temps de chauffe a été fixé à 10 minutes. Les films ont ensuite été refroidis par trempage dans l'azote liquide. Ils ont été découpés à l'aide de ciseaux pour l'analyse mécanique. Le comportement aux grandes déformations a été déterminé en utilisant un appareil Instron 4301 à température ambiante. Les tests ont été réalisés avec une vitesse de traverse de 5 mm.min⁻¹. L'appareil donne accès à la force F en fonction de l'allongement $(L-L_0)$ où L_0 est la longueur initiale de l'éprouvette. 5 éprouvettes ont été testées par échantillon.

La déformation et la contrainte ont été respectivement calculées par les équations suivantes :

$$\varepsilon = (L-L_0) \cdot 100 / L_0$$

$$\sigma = F/S_0 \text{ où } S_0 \text{ est la section initiale}$$

Les énergies de surface ont été déterminées à l'aide d'un tensiomètre à goutte posée Digidrop GBX. Des mesures d'angles de contact ont été effectuées entre le solide à analyser et une goutte de liquide de propriétés connues déposée à sa surface. Pour chaque échantillon, des pastilles de poudre ont été fabriquées en utilisant une presse de laboratoire Carver et un moule cylindrique de diamètre 8 mm. Une pression de 4 tonnes a été appliquée à la surface des pastilles. Trois solvants, dont les propriétés sont regroupées dans le tableau 1, ont été utilisés.

	ρ (kg.m ⁻³)	μ (Pa.s)	γ_L (mJ.m ²)	γ^{LW} (mJ.m ²)	γ^{AB} (mJ.m ²)	γ^+ (mJ.m ²)	γ^- (mJ.m ²)
1-Bromonaphtalène	1484	4,89.10 ⁻³	44,4	44,4	0	0	0
Formamide	1130	4,55.10 ⁻³	58	39	19	2,28	39,6
Eau	1000	1.10 ⁻³	72,8	21,8	51	25,5	25,5

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques à 20°C des trois solvants utilisés

3. PHENOMENES MIS EN JEU LORS DU CO-BROYAGE

3.1. Mécanisme basé sur les analyses granulométriques et morphologiques

Nous avons tout d'abord étudié la variation de la taille des particules, ainsi que de leur morphologie afin de caractériser les phénomènes de fragmentation et d'agglomération mis en jeu lors du broyage et du co-broyage.

La figure 3 montre l'évolution, au cours du temps, de la taille moyenne des particules de polymère et d'amidon broyés indépendamment, ainsi que celle du mélange polymère – amidon co-broyé. Quant à la figure 4, elle montre l'évolution des distributions de taille du mélange.

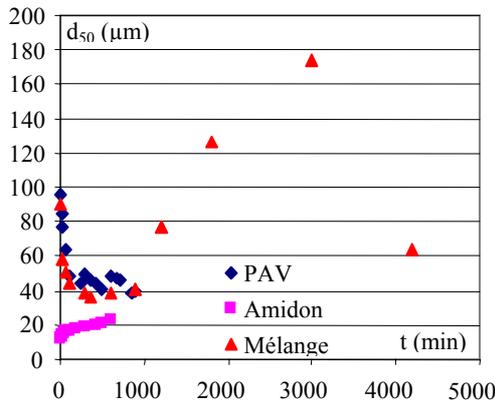


Figure 3 : variation de la taille moyenne des particules

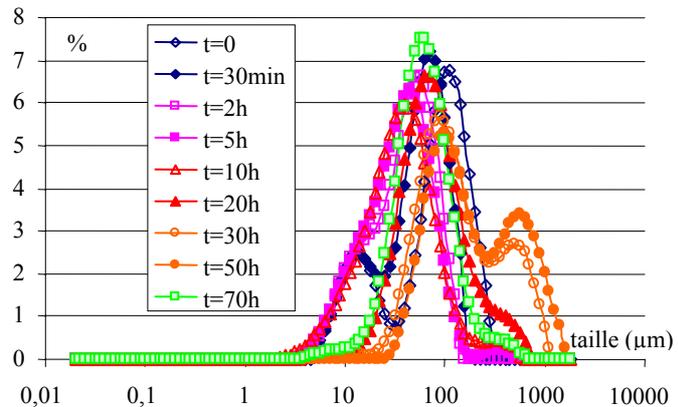


Figure 4 : Evolution de la distribution de taille du mélange

En ce qui concerne le poly (acétate de vinyle), sa taille moyenne diminue rapidement pendant les 120 premières minutes. En effet, les particules de polymère sont initialement constituées de grains obtenus par émulsion, qui agglomèrent lors du séchage pour constituer des éléments de forme sphéroïdale dont la partie centrale est creuse. Sous l'effet des boulets, la couche externe granulaire des particules est fragmentée (figure 5). Après ce temps, la taille moyenne stagne en raison d'une compétition entre fragmentation et agglomération des fragments de polymère.

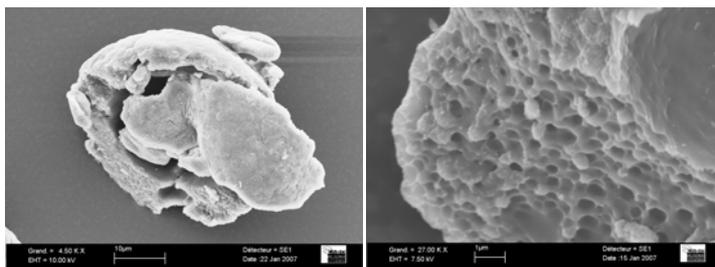


Figure 5 : Photos MEB du PAV fragmenté (échelles = 10 et 1 μm)

Les données obtenues lors du broyage de l'amidon sont différentes car la taille moyenne initiale des particules est inférieure à la valeur limite, de quelques dizaines de micromètres, pouvant être atteinte lors du broyage en voie sèche de particules constituées de macromolécules [6]. C'est pourquoi la taille moyenne augmente légèrement par agglomération des particules.

Enfin, pour ce qui est des particules de mélange, de même que pour le polymère qui est majoritaire, la taille moyenne diminue rapidement pendant les 2 premières heures. La distribution de taille initiale est bimodale, avec le pic des particules de polymère centré vers 100 μm et celui de l'amidon vers 10 μm . Le pic de l'amidon évolue peu, pour les raisons de petite taille évoquées précédemment. Les agglomérats initiaux d'amidon se dissocient, mais ceux-ci sont en proportion suffisamment réduite pour ne pas modifier le pic à 10 μm de manière significative. C'est donc majoritairement la fragmentation du polymère qui engendre une réduction de la taille moyenne de l'ensemble. Ainsi, après 1 heure, les particules de PAV sont partiellement cassées (figure 6.a). On note également que quelques particules d'amidon commencent à adhérer sur les fragments de PAV, mais le phénomène reste modéré à ce stade du traitement. La fragmentation des particules de PAV est pratiquement achevée après 2 heures. Après 5 heures de traitement, on note l'apparition d'un pic d'agglomérats aux environs de 300 μm . Celui-ci résulte de l'agglomération de certaines petites particules d'amidon sur les fragments de PAV (figure 6.b). Ce pic reste néanmoins en faible proportion dans l'ensemble de la poudre jusqu'à 10 heures. D'ailleurs la partie gauche des distributions de taille (petites tailles) varie peu, signe que peu de petites particules ont été agglomérées. La taille moyenne ne varie pratiquement pas entre 2 et 10 heures. Il y a donc peu d'interactions entre les particules des deux matériaux. A partir de 20 heures, la proportion du pic d'agglomérats augmente nettement, et les distributions de taille se décalent vers la droite, c'est-à-dire vers les tailles plus élevées. La vue d'ensemble d'un échantillon prélevé après 20 heures (figure 6.c) montre la présence de nombreux agglomérats, dont on peut voir sur la figure 6.d qu'ils sont constitués de plusieurs particules agglomérées. Alors que le traitement se poursuit, la taille et la proportion des agglomérats augmentent très nettement comme le montre les distributions de taille à 30 et 50 heures, sur lesquelles on peut voir que certains agglomérats ont une taille comprise entre 500 et 1000 μm . En outre, les particules d'amidon, initialement libres dans le mélange, ne sont plus visibles sur la figure 6.e puisque l'on ne note plus sur la photo d'éléments de taille voisine de 10 μm . Enfin, après 70 heures, la taille moyenne de l'échantillon rediminue, car l'action des boulets

conduit d'une part à un compactage des particules (figure 6.f) et d'autre part à une fragmentation des agglomérats relevée sur la distribution de taille correspondante. Les agglomérats constitués de fragments de poly (acétate de vinyle) enrobés d'amidon se sont donc agglomérés entre eux pour constituer de gros agglomérats à 30 et 50 heures, puis ces gros agglomérats se sont refragmentés ensuite. On peut conclure de ces observations que l'amidon s'est parfaitement intégré au sein des agglomérats et est bien dispersé dans la matrice.

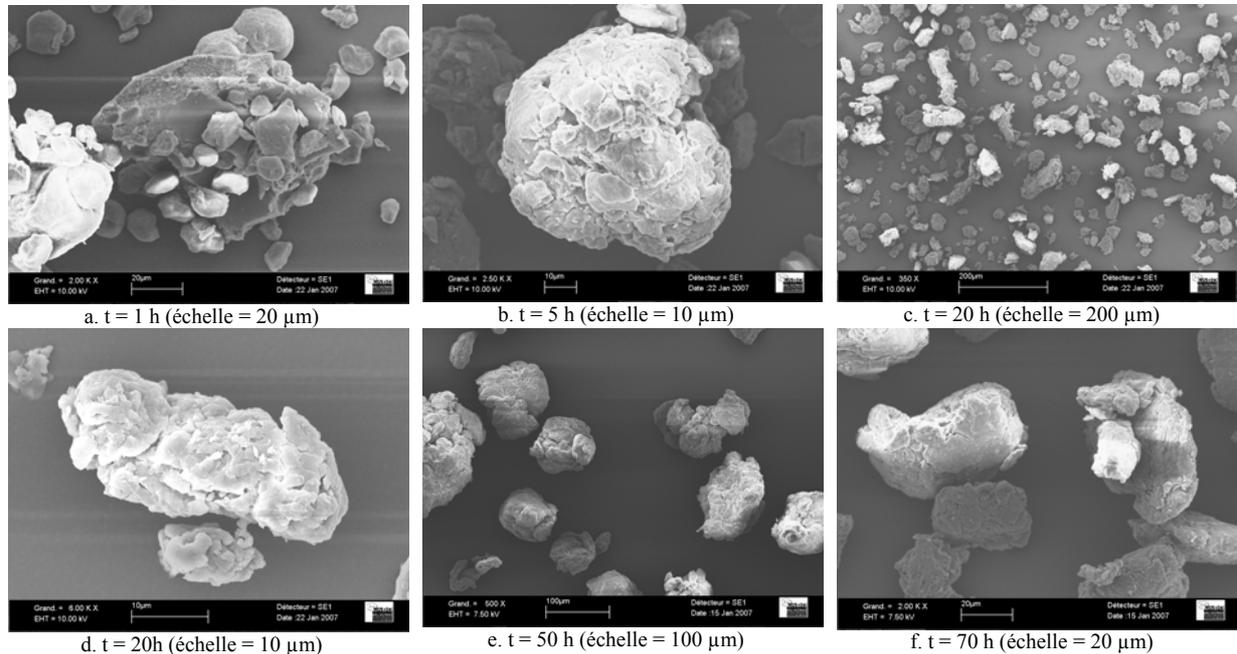


Figure 6 : photos MEB de particules de mélange PAV – amidon broyées différents temps

3.2. Analyse des propriétés de surface

Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la synthèse du matériau composite par co-broyage, nous avons étudié l'évolution de la mouillabilité des particules de polymère et de mélange au cours de leur broyage. Selon Van Oss [7], les forces mises en jeu dans les phénomènes interparticulaires sont au nombre de deux : les forces de Van der Waals et les forces acide - base de Lewis. Lorsque l'on dépose une goutte de liquide à la surface d'un solide, un équilibre s'établit, défini par l'énergie minimale entre les phases en présence. La goutte forme alors un angle θ avec la surface du solide. Cet angle caractérise la mouillabilité du solide par le liquide. Cet équilibre se traduit en utilisant les énergies interfaciales :

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \gamma_L = \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}$$

En utilisant des solvants de propriétés connues, polaires comme l'eau et le formamide, et apolaire comme le 1-Bromonaphtalène, et en résolvant l'équation ci-dessus, il est possible de déterminer les composantes polaire et apolaire du système solide. Les analyses de mouillabilité ont été réalisées sur les pastilles de polymère et d'amidon broyés seuls et de mélange co-broyé.

La figure 7a présente l'évolution de l'énergie totale et de ses deux composantes polaire et dispersive (ou apolaire) en fonction du temps de broyage, alors que la figure 7b présente la décomposition de Van Oss de la composante polaire des systèmes particuliers. En ce qui concerne l'amidon, les composantes énergétiques ont été déterminées avant broyage et après 900 minutes de broyage. Elles sont répertoriées dans le tableau 2.

temps (min)	γ_s (mJ.m ²)	γ^{AB} (mJ.m ²)	γ^{LW} (mJ.m ²)	γ^+ (mJ.m ²)	γ^- (mJ.m ²)
0	54,2	10,7	43,5	0,5	53,6
600	56,6	13,1	43,5	1,7	25,7

Tableau 2 : Composantes énergétiques de l'amidon

Pour ce qui est du poly (acétate de vinyle) broyé seul, l'énergie totale, γ_s , diminue tout d'abord puis se stabilise. Cette diminution est liée à celle de la composante polaire, γ^{AB} , caractéristique des forces acide - base de Lewis, tandis que la composante apolaire, γ^{LW} , relative aux forces de Van der Waals, évolue peu.

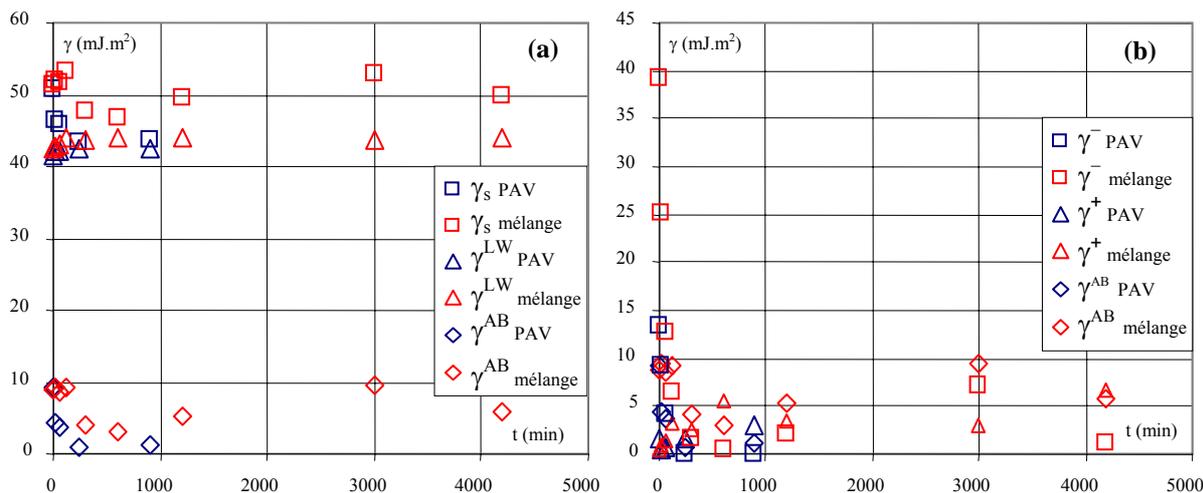


Figure 7 : Evolution des composantes énergétiques du polymère et du mélange en fonction du temps de broyage.

Cette tendance traduit le comportement du solide à devenir moins polaire. La diminution de la composante polaire, résulte d'une amorphisation du polymère initialement semi-cristallin, c'est-à-dire à une destruction des cristallites, mais aussi de la chute du paramètre donneur d'électrons γ^- , signe d'une diminution du caractère basique. Le paramètre γ^- est attribué aux effets mésomère et inductif dus à la présence du groupement acétate qui provoque une dissymétrie dans la répartition des charges électroniques. Lors du broyage du polymère, non seulement les particules sont fragmentées, mais les chaînes moléculaires sont coupées, ce qui entraîne une désorganisation de la répartition des énergies de surface, et réduit la dissymétrie de répartition des charges électroniques au sein du polymère. Les effets mésomère et inductif sont alors atténués, conduisant à la diminution du paramètre donneur d'électrons γ^- jusqu'à une valeur proche de zéro. En ce qui concerne l'amidon, constitué de plusieurs dizaines de milliers d'unités glucose, la présence de la fonction alcool provoque également une dissymétrie des charges, engendrant une très forte valeur initiale du paramètre donneur d'électrons. Si le broyage ne permet pas de fragmenter les particules d'amidon de taille inférieure à la valeur limite de fragmentation de ce type de matériau, il affecte les chaînes moléculaires, induisant la diminution du paramètre donneur d'électrons, alors que les autres paramètres énergétiques évoluent peu.

Pour ce qui est du mélange, les valeurs des composantes énergétiques sont supérieures à celles du polymère seul. Ceci résulte de la présence de l'amidon, dont les composantes sont plus élevées que celles du polymère. La différence entre les énergies globales des échantillons non chargés et chargés en amidon ne provient pas des forces de Van der Waals, mais des forces acide – base de Lewis, et plus précisément du caractère donneur d'électrons dont les valeurs pour l'amidon sont bien plus importantes que celles du polymère. Nous allons donc étudier en détail la variation de cette composante. On peut noter deux étapes :

- jusqu'à 10 heures de co-broyage, nous avons constaté, par observation des distributions granulométriques et des photos MEB, que chacun des matériaux se comporte essentiellement de manière individuelle, puisqu'il y a peu d'agglomération. L'amidon se trouvant en proportion minoritaire dans le mélange, la surface des pastilles utilisées pour le dépôt des gouttes de solvants est constituée en grande partie de polymère et, à un degré moindre, d'amidon. La composante γ^- du mélange diminue comme celle du polymère car les chaînes des deux matériaux se cassent, mais avec des valeurs supérieures en raison de la présence de particules d'amidon à la surface des pastilles ;
- après 10 heures de broyage, l'agglomération entre les deux constituants se fait plus forte, et les fragments de polymère sont de plus en plus enrobés d'amidon. C'est donc ce dernier matériau qui est majoritairement présent à la surface des pastilles. Or comme son caractère donneur d'électron est plus prononcé que celui du polymère, on peut observer une augmentation de γ^- pour le mélange, et ceci jusqu'à 3000 minutes. A ce temps, toutes les particules d'amidon ont adhéré aux fragments de PAV (ce qui a été confirmé par analyse MEB) et les enrobent complètement. Cependant, la valeur de γ^- reste modérée de par une dégradation partielle des chaînes d'amidon. Entre 3000 et 4200 minutes, le caractère donneur d'électrons diminue. Cela peut résulter de deux phénomènes : d'une part la dégradation des chaînes d'amidon peut se poursuivre, et d'autre part, nous avons noté une réduction importante de la taille des particules entre ces deux temps provoquée par la fragmentation des agglomérats formés. Or cette fragmentation peut donner accès au cœur des agglomérats, c'est-à-dire à la partie polymère de ceux-ci. La surface des pastilles peut alors à nouveau comporter des zones de polymère dont le niveau énergétique est plus faible que celui de l'amidon. Le second phénomène est

probablement prépondérant car à 4200 minutes, γ' est faible. Il n'est toutefois pas nul comme cela est le cas pour le polymère seul dès 900 minutes car la surface des pastilles comporte tout de même de l'amidon.

L'étude de la variation des caractéristiques énergétiques des matériaux broyés seuls d'une part, et co-broyés d'autre part corrobore les résultats obtenus par analyses granulométriques et morphologiques.

4. CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANIQUES DU COMPOSITE

Les propriétés mécaniques aux grandes déformations des films de poly (acétate de vinyle) ainsi que des composites renforcés par 25% d'amidon ont été déterminées par des tests de traction à température ambiante. La figure 8 montre les courbes contrainte - élongation pour les matériaux obtenus à deux temps de co-broyage (4h et 10h).

La matrice non chargée présente un comportement linéaire élastique jusqu'à atteindre un maximum considéré comme l'écoulement plastique suivi d'un plateau s'étendant sur des élongations importantes avant la rupture. La rupture se fait par déchirement du film de polymère. Cette courbe est classique pour les polymères thermoplastiques.

Le polymère chargé à 25% ne présente plus d'écoulement plastique mais se comporte comme un matériau fragile. On observe une augmentation du module d'Young et de la contrainte à la rupture, et une diminution de l'élongation à la rupture. Ce résultat est la conséquence de la présence d'agrégats dans le composite qui accentuent la fragilité du matériau, et la rupture a lieu quasi spontanément.

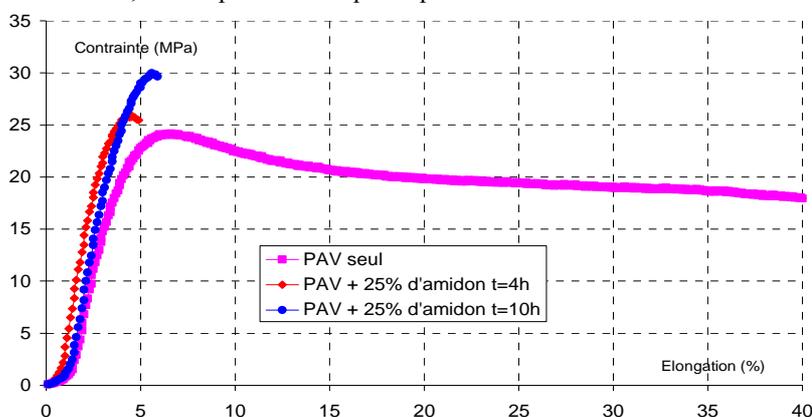


Figure 8 : Courbes contrainte - déformation du polymère non chargé et chargé

Le temps de cobroyage semble avoir une influence sur les propriétés mécaniques puisque après 10h de fragmentation, la contrainte à la rupture passe de 25 MPa à 30 MPa et l'élongation à la rupture de 4 à 6%. Cela peut être lié aux premiers phénomènes d'agglomérations observés à 10 heures. Nous pouvons espérer obtenir une évolution plus importante pour des temps de broyage supérieurs à 20h, temps au-delà duquel on observe non seulement un phénomène d'agglomération entre l'amidon et le polymère, mais aussi une agglomération entre eux des fragments de polymère enrobé. L'amidon est alors parfaitement incorporé dans la matrice.

CONCLUSIONS

Le co-broyage a été mis en œuvre pour incorporer une charge d'amidon dans un polymère (du poly (acétate de vinyle)). Le mécanisme de production du matériau composite a été expliqué en s'appuyant d'une part sur des analyses granulométriques et morphologiques, et d'autre part sur l'étude des propriétés de surfaces. On note ainsi que les particules de polymère se fragmentent dans un premier temps, alors que celles d'amidon semblent rester intactes. Parallèlement, le niveau énergétique du mélange, et plus particulièrement le caractère donneur d'électrons, décroît en raison d'une perte de cristallinité du polymère et d'une coupure des chaînes moléculaires des deux matériaux. Par la suite, l'amidon enrobe les fragments de polymère et confère donc progressivement à l'ensemble son niveau énergétique plus élevé que celui du polymère, tandis que la taille moyenne des particules augmente. Après un long traitement, les agglomérats se fragmentent et le niveau énergétique de l'ensemble rediminue, sans doute de par le fait que le polymère situé au cœur des agglomérats redevient accessible. L'addition d'amidon à la matrice engendre une augmentation du module d'Young et de la contrainte à la rupture, mais dans un premier temps une réduction de l'élongation à la rupture. Dans un second temps, un broyage un peu plus long permet d'augmenter légèrement l'élongation à la rupture.

NOMENCLATURE

d50	Diamètre moyen volumique des particules (μm)
F	Force (N)
L	Longueur de l'éprouvette (m)
L ₀	Longueur initiale de l'éprouvette (m)
S ₀	Section (m ²)
T	temps (min)
γ	Energie interfaciale (mJ.m ²)
γ_L	Tension superficielle du liquide (mJ.m ²)
ρ	Masse volumique (kg.m ⁻³)
μ	Viscosité (Pa.s)

Indices

L	Liquide
S	Solide

Exposants

AB	Composante Acide-Base de Lewis (polaire)
LW	Composante Lifshitz Van Der Waals (apolaire ou dispersive)
+	Paramètre accepteur d'électrons d'après la décomposition de Van Oss
-	Paramètre donneur d'électrons d'après la décomposition de Van Oss

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le CIRIMAT (et plus particulièrement A. Lamure) où les mesures d'angle de contact ont été réalisées.

REFERENCES

- [1] LE BOLAY N., On agglomeration phenomena in ball mills: application to the synthesis of composite materials, *Powder Technology*, 130, 450-455 (2003)
- [2] ZAPATA C., FRANCES C., LE BOLAY N., MOLINA – BOISSEAU S., Production of small composite particles by co-grinding in a media mill – Characterization of the granulometric and the mechanical properties, *Trans. IChemE, Part A, Chem. Eng. Res. Des.*, 82 (A5), 631-636 (2004).
- [3] MATERNE T., CORVASCE F., LEITZ P., Preparation of starch reinforced rubber, vulcanised rubber tire and article of manufacture EP995775A1 (2000)
- [4] AVELLA M., ERRICO M.E., LAURIENZO P., MARTUSCELLI E., RAIMO M., RIMEDIO R., preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites, *Polymer*, 41, 3875-3881 (2000)
- [5] ZAPATA – MASSOT C., FRANCES C., LE BOLAY N., On the use of scanning electron microscopy for the modelling of co-grinding kinetics in a tumbling ball mill, *Powder Technol.*, 143-144, 215-229 (2004).
- [6] SCHÖNERT K., Size Reduction (Fundamentals) – Chap 1, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. B2: Unit operations I, p. 5.1-5.14. Ed: Vch Verlagsgesellschaft mBh Weinheim (1988)
- [7] VAN OSS C.J., Forces interfaciales en milieux aqueux, Masson, Paris (1996)