



**HAL**  
open science

# Durabilité de composites bois - polymers biodégradables Durability of Wood - biodegradable Polymer Composites.

Solène Gaudin, Sophie Commerceuc, Vincent Verney, René Guyonnet,  
Alexandre Govin

## ► To cite this version:

Solène Gaudin, Sophie Commerceuc, Vincent Verney, René Guyonnet, Alexandre Govin. Durabilité de composites bois - polymers biodégradables Durability of Wood - biodegradable Polymer Composites.. Matériaux & Techniques, 2007, 95, pp.143-148. 10.1051/mattech:2007039 . hal-00518945

**HAL Id: hal-00518945**

**<https://hal.science/hal-00518945>**

Submitted on 17 Sep 2010

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

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

## Durabilité de composites bois – polymers biodégradables

## Durability of Wood – biodegradable Polymer Composites.

**GAUDIN SOLÈNE<sup>(1)</sup>, COMMEREUC SOPHIE<sup>(1)</sup>, VERNEY VINCENT<sup>(1)</sup>, GUYONNET RENÉ<sup>(2)</sup>, GOVIN ALEXANDRE<sup>(2)\*</sup>**

<sup>(1)</sup> LPMM, UMR CNRS 6505, Université Blaise Pascal, 63177 Aubière cedex, France

<sup>(2)</sup> Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Centre SPIN – Département PMMC ; LPMG -UMR CNRS 5148, 158 Cours Fauriel - 42023 Saint-Étienne Cedex 2, France

### Résumé:

Cette étude porte sur la photodurabilité de matériaux entièrement biodégradables : des composites bois – polymères biodégradables. Les matrices polymères sont le poly(acide lactique), l'Ecoflex® et l'Ecovio®. Les charges sont différentes farines de peuplier dont certaines ont subi un traitement thermique appelé réтификаtion, visant à diminuer leur hygroscopicité et ainsi leur biodégradabilité. Ces mélanges (50/50) sont analysés par rhéométrie à l'état fondu et par analyse enthalpique différentielle (DSC) afin de caractériser leurs propriétés initiales. Ils sont ensuite soumis à un photovieillissement naturel et accéléré en enceinte et analysés de la même façon afin d'évaluer leur durabilité face à la lumière solaire. En effet, des mesures rhéologiques et thermiques vont nous permettre d'observer les changements intervenant au niveau moléculaire au cours de la dégradation et ainsi de proposer des mécanismes de photodégradation.

### Mots clés :

*Biocomposites ; bois rétififié ; photodégradation ; rhéologie*

### Abstract:

The topic of the study is the photoageing of completely biodegradable composites: Wood–biodegradable Polymer Composites. The polymer matrices are poly (lactic acid), Ecoflex® and Ecovio®. The fillers are different poplar flours. Some of them have undergone a retification process: a thermal treatment. This process leads to chemical modification of wood which results in higher hydrophobicity and thus to greater resistance against biodegradation. These blends (50/50) were analysed by melt rheological measurements and by Differential Scanning Calorimetry (DSC) to characterize their initial properties. In a second time, natural and artificial photoageing of these blends were carried out. Rheological and DSC measurements permit to find out their durability under UV-visible light. Indeed, these analyses allows us to observe molecular changes during degradation and therefore to determine photodegradation mechanism at work.

### Keywords:

*Biocomposites; retified wood; photoageing; rheology*

### I. Introduction

Le domaine des biocomposites motive actuellement des intérêts de développement pour des raisons environnementales. Mais l'effort de recherche concerne particulièrement l'aspect biodégradabilité. Or, dans le cas d'une application extérieure, l'aspect photodégradabilité est

---

\* Auteur à qui la correspondance peut être adressée : [govin@emse.fr](mailto:govin@emse.fr)

tout aussi important. C'est pourquoi l'objectif de cette étude est d'évaluer la photodurabilité de plusieurs composites bois-polymères biodégradables. Dans ce but, nous avons choisi trois matrices polymères : le poly(acide lactique) (PLA), l'Ecoflex® (un poly(butylène adipate/téréphtalate)) et un mélange des deux précédents (45/55) : l'Ecovio® ; ces deux derniers sont commercialisés par BASF. Ces matrices polymères sont mélangées avec plusieurs farines de peuplier, dont certaines sont rétifées. La réтификаction est un traitement thermique visant à améliorer la résistance à l'humidité du bois. Les matrices et tous les différents mélanges seront tout d'abord caractérisés par mesures rhéologiques et DSC et suivis ensuite, de la même manière, au cours des irradiations.

## **II. Partie expérimentale**

### **II.1. Matériaux**

Les matrices polymères sont caractérisées sous leur forme initiale : en granulés, et sont pressées en film d'épaisseur comprise entre 70 et 100  $\mu\text{m}$  avant d'être soumises au photovieillissement. Les composites sont caractérisés sous forme de mélanges et sont ensuite pressés en film de 100 à 130  $\mu\text{m}$  pour l'étude de la photodégradation.

Les farines de bois, fournies par le centre SPIN de l'École des Mines de Saint-Étienne, proviennent de deux espèces de peuplier qui diffèrent par leurs propriétés mécaniques. Le traitement thermique est effectué au centre SPIN, sur le bois à l'état massif qui est ensuite broyé, les poudres sont tamisées de manière à obtenir une granulométrie inférieure à 0,25 mm. Le principe de la rétificaction consiste à réaliser une pyrolyse ménagée sous atmosphère inerte, à température et pression contrôlée. Ce traitement engendre des modifications physico-chimiques intrinsèques au bois : craquage des hémicelluloses et modification de la lignine. Le bois devient alors un matériau plus hydrophobe et plus rigide [1, 2].

Les mélanges polymères biodégradables bois sont réalisés dans un mélangeur interne de type Haake dans les proportions 50 % en poids de matrice et 50 % en charges. Les températures de mélangeage sont de 170 °C pour le PLA, 150 °C pour l'Ecoflex® et 180 °C pour l'Ecovio®.

### **II.2. Analyse enthalpique différentielle (AED)**

L'appareillage d'analyse enthalpique différentielle (DSC en anglais) est le modèle DSC 822<sup>e</sup> commercialisé par Mettler-Toledo. Les échantillons ont une masse de quelques milligrammes et sont placés dans des capsules en aluminium munies de couvercles et serties à l'aide d'une presse. Les couvercles sont percés pour permettre le balayage d'un flux constant d'azote à la surface de l'échantillon.

Dans le cas où la mesure ne nécessitait pas une importante descente en température, un système par bain de refroidissement a été utilisé. Les enthalpies et températures de transition sont mesurées en utilisant un cycle de température. La première étape de chauffe apporte des renseignements sur le matériau en tenant compte de son passé thermique et mécanique. Le refroidissement donne des informations sur la cristallisation. Et la deuxième chauffe permet la détermination des paramètres de transition du matériau proprement dit. Les échantillons purs ou mélangés sont chauffés et refroidis à 10 °C/min<sup>-1</sup> de 30 à 220 °C pour le PLA, de -60 à 160 °C pour l'Ecoflex® et de -30 à 220 °C pour l'Ecovio®.

### **II.3. Rhéologie dynamique à l'état fondu**

Les essais sur les matrices seules sont réalisés à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée de type ARES (TA instruments) équipé d'une géométrie plan d'un diamètre de 8 mm. L'entrefer est fixé à 0,5 mm et la gamme de fréquences utilisées pour nos mesures varie de 100 à 0,05 rad/s<sup>-1</sup>. Pour les mélanges, les mesures sont réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée de type Stresstech (Reologica Instruments). La géométrie est identique. L'entrefer est fixé à 1mm et la rampe de fréquence s'étend de 310 à 0,06 rad/s<sup>-1</sup>. La déformation et la contrainte imposée sont choisies afin de maintenir les mesures pour chaque polymère dans leur domaine de viscoélasticité linéaire. Pour les plus basses fréquences, le couple appliqué étant faible et difficilement mesurable, certains des points réalisés ont été supprimés.

### **II.4. Dispositifs de vieillissement**

Les irradiations sont réalisées dans des enceintes SEPAP 12-24 ( $T = 60^{\circ}\text{C}$ ) permettant de reproduire et d'accélérer les processus du photovieillissement naturel [3]. Les différents échantillons sont également placés en extérieur pour relier les résultats du vieillissement extérieur avec ceux du vieillissement accéléré en enceinte

## II.5. Exploitation des mesures rhéologiques

Le principe de superposition temps/température permet la construction de courbes maîtresses. Leur intérêt est de prédire les performances d'un matériau en dehors de la plage d'accessibilité d'un instrument donné. Les paramètres rhéologiques mesurés pour plusieurs températures d'essai sont translatés vers ceux d'une température de référence afin d'obtenir une courbe unique. En considérant que le comportement des matériaux suit une loi d'Arrhénius (1), l'évolution du facteur de translation  $a_T$  en fonction de la température permet d'évaluer l'énergie d'activation thermique  $E_a$ .

$$\ln a_T = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (1)$$

La représentation de la viscosité dans le plan complexe (Schéma 1) permet d'avoir une vision claire de l'évolution de la structure moléculaire.

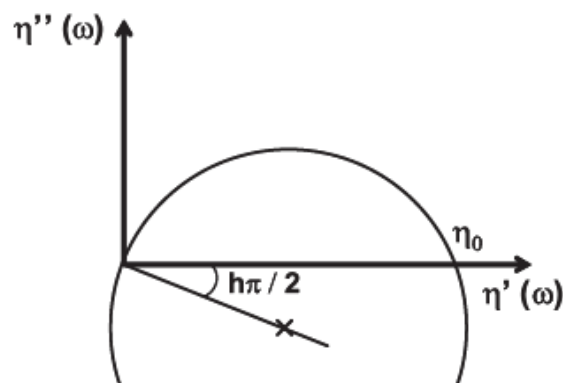


Schéma 1. Représentation de Cole-Cole.

Scheme 1. Cole-Cole representation.

Deux paramètres facilement obtenus à partir d'une représentation Cole-Cole servent ici à l'exploitation des résultats. Le premier est la viscosité newtonienne  $\eta_0$  : point d'intersection entre le cercle et l'axe des réels. Celle-ci est, selon l'équation (2), proportionnelle à la masse moléculaire à la puissance  $a$ . Ainsi de faibles différences de masse moléculaire se manifestent par d'importants changements de viscosité.

$$\eta_0 = K \times (M_w)^a \quad (2)$$

Le second paramètre, calculé à partir de l'angle que fait le rayon du cercle passant par l'origine et l'axe des réels, donne une idée de la distribution des masses moléculaires. Plus celui-ci est grand, plus la distribution des masses est large.

## III. Résultats et discussion

### III.1. Caractérisation initiale des matériaux

#### III.1.1. Comportement thermique

Des mesures en AED sur des films ont permis d'observer le comportement thermique de chaque matrice polymère. Les trois thermogrammes donnés sur la Figure 1 sont obtenus lors du premier balayage en température.

Le tableau 1 répertorie les paramètres de transition obtenus au cours d'un cycle entier. Les points d'interrogation indiquent des phénomènes observables où les paramètres ne sont pas mesurables.

Les paramètres des matrices pures, mesurés au cours des deux chauffe sont similaires. Cela montre que le passé thermique et mécanique n'influe pas sur le comportement thermique des trois polymères, ni dans le cas présent ici des granulés, ni dans le cas des films. L'Ecovio® étant un mélange en proportions pratiquement équivalentes de PLA et d'Ecoflex®, ses températures de transitions vitreuses doivent correspondre à celles de ses deux composants. En effet deux sauts de chaleur spécifique ( $C_p$ ) indiquent deux transitions vitreuses correspondant à la première  $T_g$  de l'Ecoflex® et à celle du PLA. Et un léger saut de  $C_p$ , également visible aux environs de 50°C, peut correspondre à la seconde  $T_g$  de l'Ecoflex®. Les thermogrammes montrent trois comportements différents. Dans le cas du PLA, seule une fusion, transition endothermique, est observée lors de la chauffe. Dans le cas de l'Ecoflex®, une cristallisation lors du refroidissement, et une fusion lors de la chauffe, sont visibles. Et pour l'Ecovio®, une cristallisation froide s'ajoute à ces deux phénomènes. L'enthalpie de cristallisation seule pour l'Ecoflex®, et ajoutée à celle de la cristallisation froide pour l'Ecovio®, est supérieure à l'enthalpie de fusion. Cet écart est probablement dû au fait que les signaux de cristallisation et de fusion sont convolués, ce qui entraîne des erreurs de calcul d'enthalpie.

Globalement, l'ajout des farines ne change pas la nature des transitions de chaque polymère, intervenant au cours d'un cycle en température. Cependant cet ajout modifie les températures. Cela entraîne la diminution de la  $T_f$  du PLA et l'augmentation des  $T_c$  et  $T_{cc}$  de l'Ecoflex® et de l'Ecovio®. Le comportement des mélanges contenant les différentes farines est identique. La seule différence visible est la supériorité des enthalpies de fusion des farines rétifées dans le cas du PLA. Le traitement aurait pour effet de favoriser la phase cristalline aux dépens de la phase amorphe.

### III.1.2. Caractérisation initiale des matériaux par rhéométrie

La rhéologie dynamique à l'état fondu a également permis de caractériser initialement les différents matériaux. Après vérification du domaine linéaire de chaque polymère et mélange, des essais rhéologiques ont été réalisés en balayant en fréquence pour quatre températures différentes supérieures aux températures de fusion déterminées par AED. Une courbe maîtresse a été générée pour chaque matériau. La comparaison de ces courbes, présentées sur les Figures 2a, 2b et 2c, permet d'observer les changements de comportement viscoélastique entraînés par l'ajout des différentes farines de bois.

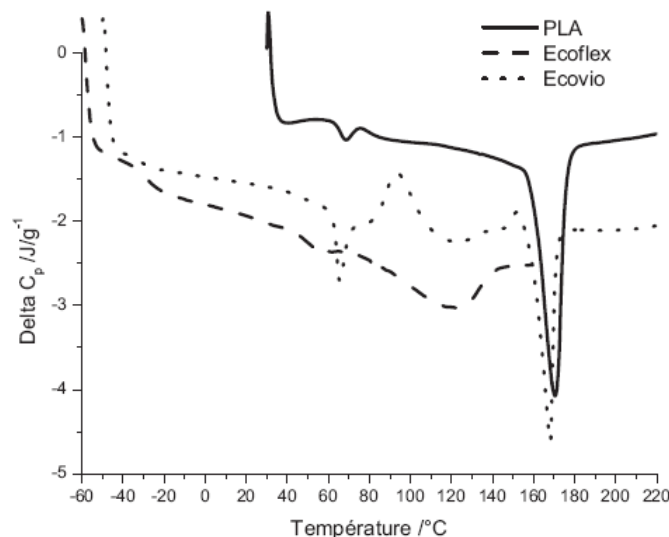


Figure 1 : Thermogrammes des matrices.

Figure 1. Polymer matrices thermograms.

Tableau 1 : Paramètres de transition des polymères purs et mélangés aux farines de bois d'espèce A et B naturelles ou rétifées.

Table 1 : Transition parameters of polymer matrices and of woof flour-reinforced polymer composites.

		PLA					Ecoflex					Ecovio				
		pur	A nat.	A rét.	B nat.	B rét.	pur	A nat.	A rét.	B nat.	B rét.	pur	A nat.	A rét.	B nat.	B rét.
1 <sup>er</sup> balayage	$T_g$ /°C	63	60	60	61	60	-27 49	-32 41	-31 42	-32 43	-32 42	-31 62	?	?	?	?
	$T_{cc}$ /°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	94	104	104	105	105
	$\Delta H_{cc}$ /J/g <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11	4	4	4	4
	$T_f$ /°C	170	152	152	151	152	122	?	?	?	?	168	166	166	166	166
	$\Delta H_f$ /J/g <sup>-1</sup>	-3	-1	-9	-3	-10	-22	?	?	?	?	-17	-8	-7	-7	-7
refroidis.	$T_g$ /°C	55	54	52	52	50	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
	$T_c$ /°C	-	-	-	-	-	64	81	82	84	84	55	70	67	76	68
	$\Delta H_c$ /J/g <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	20	6	8	6	7	11	6	8	7	7
2 <sup>nd</sup> balayage	$T_g$ /°C	61	59	59	60	60	-28 ?	-30 ?	-30 ?	-31 ?	-30 ?	-29 59	?	?	?	?
	$T_{cc}$ /°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	111	?	?	?	?
	$\Delta H_{cc}$ /J/g <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13	?	?	?	?
	$T_f$ /°C	165	152	152	151	152	121	129	126	125	125	159 165	?	?	?	?
	$\Delta H_f$ /J/g <sup>-1</sup>	-1	-0,4	-2	-2	-1	-15	-5	-6	-4	-5	-15	?	?	?	?

Dans les trois cas, la différence de plus d'une décade entre les modules de conservation des matrices non chargées (×) et ceux des mélanges (•▼○▽), met clairement en évidence les propriétés de renfort des charges incorporées. Si l'on s'intéresse maintenant à la nature des farines de bois, la comparaison des courbes des deux mélanges contenant les farines non traitées (A : • et B : ▼) montre les propriétés mécaniques supérieures de la farine d'espèce B. Cette supériorité semble conservée suite au traitement, puisque l'écart est également visible pour les courbes des deux mélanges contenant les farines rétifées (A : ○ et B : ▽). Le seul cas des deux mélanges Ecoflex® farines non traitées (Figure 2b : •▼) est différent, en effet le module G' de l'espèce B est inférieur à celui de l'espèce A.

### III.2. Étude de la photodégradation des matrices

Le suivi des différents matériaux par mesures rhéologiques au cours des vieillissements aide à proposer des mécanismes de photodégradation. En effet, la rhéologie dynamique est un outil qui permet de détecter des changements minimes au niveau moléculaire. Ainsi les éventuelles coupures ou recombinaisons des chaînes ayant lieu au cours de la dégradation photochimique seront facilement décelées. Un balayage en fréquence a été réalisé entre chaque période de vieillissement, à 160°C pour le PLA, à 140°C pour l'Ecoflex® et à 170°C pour l'Ecovio®. Les résultats concernant les matrices sont répertoriés sur les Figures 3a, 3b et 3c. La Figure 3a montre une diminution de la viscosité newtonienne  $\eta_0$ . Cette chute est synonyme d'une perte de masse moléculaire indiquant des coupures de chaînes macromoléculaires. De plus, la constance du paramètre de distribution  $h$  pour tous les temps d'irradiation, permet de préciser que les coupures se font de façon statistique. Ces résultats s'accordent avec le mécanisme donné dans la littérature [6, 7]. En revanche, dans le cas des autres polymères : Ecoflex® (Figure 3b) et Ecovio® (Figure 3c), une perte de la forme en arc de cercle est visible pour les temps d'irradiation les plus longs. Cela traduit une augmentation de la viscosité vers une valeur infinie. Ce résultat exprime la formation au cours de la photodégradation d'un réseau tridimensionnel.

## IV. Conclusion

Le comportement thermique différent de chaque matériau a été caractérisé par AED. Ces mesures ont permis d'observer les trois transitions vitreuses de l'Ecovio® correspondant à



celles des deux autres polymères le composant. Elles ont également permis de constater les effets de l'incorporation des charges et les effets du traitement des farines mélangées au PLA. Des courbes maîtresses ont été tracées par superposition temps-température pour le PLA, l'Ecoflex® et l'Ecovio® ainsi que pour tous leurs mélanges. Les énergies d'activation ont été calculées à partir de la loi d'Arrhénius. Ces résultats permettent d'avoir une description complète du comportement rhéologique de ces matériaux à l'état initial. Les propriétés renforçantes des farines de peuplier sont bien mises en évidence.

Des études rhéologiques sur les matrices soumises à un photovieillissement montrent un mécanisme de dégradation différent pour chaque polymère. En effet, des coupures statistiques de chaînes macromoléculaires sont envisagées pour le PLA. À l'inverse, un mécanisme de réticulation est proposé pour l'Ecoflex® et l'Ecovio®.

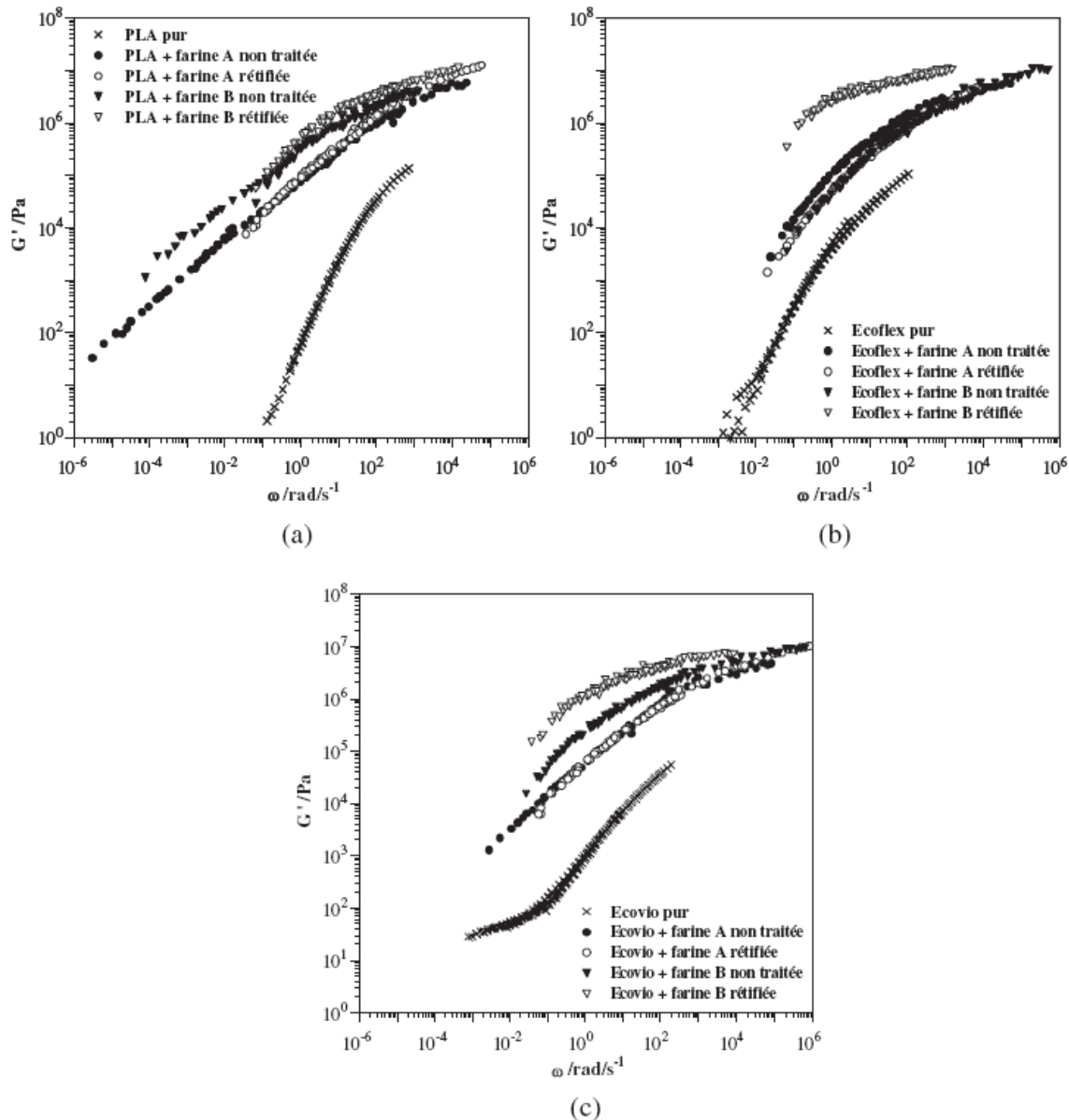


Figure 2 : Comparaison des courbes maîtresses des matrices avec celles des mélanges pour une température de référence : (a) 180 °C pour le PLA, (b) 160 °C pour l'Ecoflex® et (c) 190 °C pour l'Ecovio®.

Figure 2: Mastercurves of polymer matrices and of wool flour-reinforced polymer composites at reference temperature of: (a) 180 °C for PLA, (b) 160 °C for Ecoflex® and (c) 190 °C for Ecovio®.

Ces travaux sur les matrices polymères sont actuellement poursuivis pour des temps d'irradiation plus longs, afin de valider les hypothèses concernant l'évolution au niveau macromoléculaire de ces matériaux durant le photovieillement. L'étude du vieillissement accéléré des mélanges est actuellement en cours, mais les premiers résultats ne permettent pas encore de distinguer un mécanisme de dégradation. Il en est de même pour l'exposition naturelle, commencée au printemps 2006.

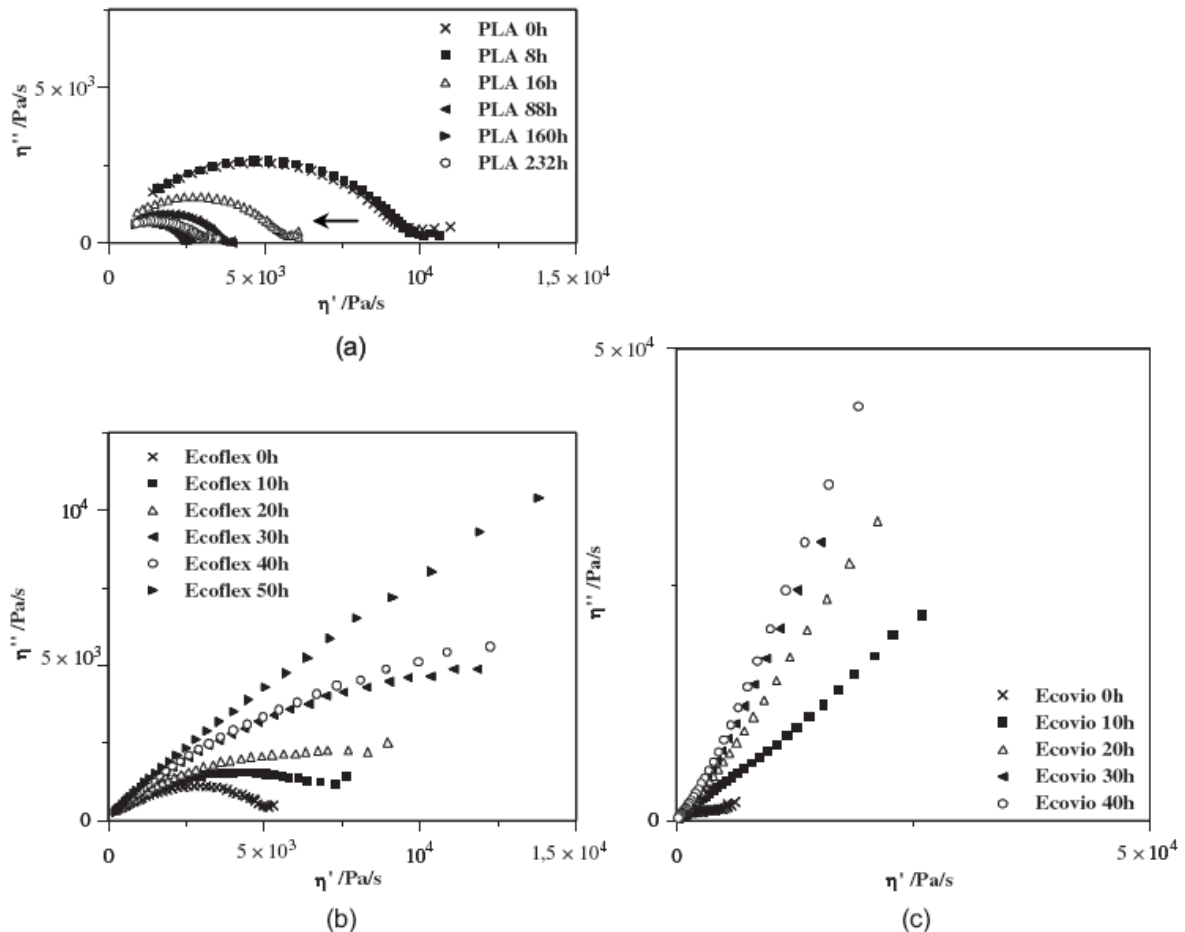


Figure 3 : Diagramme de Cole-Cole durant les irradiations en enceinte Sepap 12-24 pour un film de : (a) PLA, (b) Ecoflex® et (c) Ecovio®.

Figure 3: Cole-Cole representation during irradiation carried out in Sepap 12-24 unit for film of: (a) PLA, (b) Ecoflex® and (c) Ecovio®.

## Références

- [1] R. Guyonnet, J. Bourgois, Procédé de fabrication d'un matériau lignocellulosique par traitement thermique et matériau obtenu par ce procédé, FR Patent 2 604 942, 1985
- [2] M. Jaziri, J.F.May, J. Bourgois, R. Guyonnet, *Angew. Makromol. Chem.* **155** (1987) 67-81
- [3] J.L. Philipart, C. Sinturel, J.L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.* **58** (1997) 261-268
- [4] D.H.S. Ramkumar, M. Bhattacharya, *Polym. Eng. Sci.* **38** (1998) 1426-1435
- [5] J.J. Cooper-White, M.E. Mackay, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **37** (1999) 1803-1814
- [6] H. Tsuji, Y. Echizen, Y. Nishimura, *Polym. Degrad. Stab.* **91** (2006) 1128-1137
- [7] H. Tsuji, Y. Echizen, S.K. Saha, Y. Nishimura, *Macromol. Mater. Eng.* **290** (2005) 1192-1203