



# Etude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables

Solène Gaudin

► **To cite this version:**

Solène Gaudin. Etude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables. Chimie théorique et/ou physique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2008. Français. <NNT : 2008CLF21868>. <tel-00730997>

**HAL Id: tel-00730997**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00730997>**

Submitted on 11 Sep 2012

**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.

N° d'Ordre : D.U. 1868

Université Blaise Pascal  
U.F.R. Sciences et Technologies

École doctorale des Sciences Fondamentales  
N° 586

## THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

**Docteur d'Université**

Spécialité : chimie-physique

Par **GAUDIN Solène**

Master 2 Chimie : Élaboration, Caractérisation et Durabilité des Matériaux

## ÉTUDE DE LA DURABILITÉ PHOTOCHEMIQUE DE COMPOSITES BOIS - POLYMÈRES BIODÉGRADABLES

Soutenue publiquement le 29 octobre 2008, devant la commission d'examen

Alexis BEAKOU	Professeur, Président	LaMI - UBP - IFMA, Clermont-ferrand
Christophe BALEY	Professeur, Rapporteur	L2PIC - UBS, Lorient
Philippe CASSAGNAU	Professeur, Rapporteur	LMPB - UCB - ISTIL, Lyon
René GUYONNET	Directeur de Recherche	Centre SPIN - EMSE, Saint-Étienne
Vincent VERNEY	Chargé de Recherche CNRS	LPMM - UBP, Clermont-Ferrand
Sophie COMMEREUC	Professeur	LPMM - UBP - ENSCCF, Clermont-Ferrand

---

# REMERCIEMENTS

*DE NOMBREUSES PERSONNES ONT PARTICIPÉ DE PRÈS OU DE LOIN À CE TRAVAIL, QUE CE SOIT POUR DES ASPECTS SCIENTIFIQUES, TECHNIQUES, PRATIQUES OU PLUS HUMAINS.*

*EN PREMIER LIEU, JE REMERCIE VINCENT VERNEY ET SOPHIE COMMEREUC, MES DEUX DIRECTEURS DE THÈSE, QUI M'ONT GUIDÉE DURANT CES TROIS ANNÉES, QUI M'ONT FAIT PARTAGER LEUR VISION, LEUR EXPÉRIENCE ET SURTOUT LEUR MOTIVATION POUR LA RECHERCHE.*

*J'ADRESSE ÉGALEMENT MES REMERCIEMENTS À CLAIRE RICHARD, DIRECTRICE DU LABORATOIRE DE PHOTOCIMIE MOLÉCULAIRE ET MACROMOLÉCULAIRE, POUR M'AVOIR ACCUEILLIE POUR MON STAGE DE DEA PUIS POUR CE TRAVAIL DE THÈSE.*

*JE TIENS ENSUITE À EXPRIMER MA RECONNAISSANCE À CHRISTOPHE BALEY ET À PHILIPPE CASSAGNAU POUR AVOIR ACCEPTÉ D'ÊTRE RAPPORTEURS DE CETTE THÈSE, ET À CEUX QUI M'ONT FAIT L'HONNEUR DE JUGER MON TRAVAIL : ALEXIS BÉAKOU, VINCENT VERNEY ET SOPHIE COMMEREUC.*

*CE PROJET N'AURAIT PAS AVANCÉ SANS COLLABORATION. JE REMERCIE DONC RENÉ GUYONNET POUR SES ÉCHANTILLONS ET SON ENTHOUSIASME VIS-À-VIS DE CE TRAVAIL, ET ALEXANDRE GOVIN POUR SON INVESTISSEMENT ET SON SAVOIR COMPLÉMENTAIRE AU NOTRE. J'EN PROFITE ÉGALEMENT POUR REMERCIER PAULINE BESSET POUR LE COURAGE ET LA MINUTIE DONT ELLE A FAIT PREUVE POUR CARACTÉRISER LES DIFFÉRENTES FARINES DE BOIS.*

*LES NOMBREUSES TECHNIQUES UTILISÉES LORS DE CETTE THÈSE M'ONT PERMIS DE RENCONTRER DE NOMBREUSES PERSONNES ET DE PROFITER DE LEUR SAVOIR-FAIRE DANS LE DOMAINE. MERCI À LAURENT FREZET, POUR SON AIDE ET SA DISPONIBILITÉ, EN PARTICULIER POUR LES ANALYSES ARDUES DU PLA EN SEC, ET AUSSI POUR TOUTES LES CONVERSATIONS, PAS QUE SCIENTIFIQUES, QUE NOUS AVONS EUES. MERCI À PHILIPPE CASSAGNAU POUR L'UTILISATION DU HAAKE, À FLAVIEN MELIS POUR SES EXPLICATIONS, SON AIDE AU « RÉCURAGE » ET SA BONNE HUMEUR. MERCI À JOËL CELLIER POUR SES MESURES DRX. MERCI À GENEVIÈVE CHADEYRON POUR LE TEMPS QU'ELLE A PASSÉ À M'EXPLIQUER LA GRANULOMÉTRIE LASER. MERCI À L'ÉQUIPE DE MALVERN INSTRUMENTS ET EN PARTICULIER À GILLES DERAISON, LAURENT LACHMANSKI, STÉPHANE ROUQUETTE, CHRISTOPHE LASNE ET MICHEL TERRAY POUR LEURS CONSEILS POUR L'EXPLOITATION DES RÉSULTATS DE GRANULOMÉTRIE LASER ET SURTOUT POUR L'ANALYSE D'IMAGE DE MES ÉCHANTILLONS DE BOIS ET LA JOURNÉE PASSÉE EN LEUR COMPAGNIE. MERCI À ALEXIS BÉAKOU ET À ARNAUD POUR LES ESSAIS DMA SUR LES COMPOSITES. MERCI À MICHEL BOUQUEY ET À BADI TRIKI POUR LA RÉALISATION DE MÉLANGES PLA-BOIS. MERCI À MARIE-CLAUDE BARTHOLIN ET À HENRY BESSET POUR RESPECTIVEMENT DES ANALYSES GRANULOMÉTRIQUES « DE CONFIRMATION » ET DES BROYAGES.*

*JE REMERCIE L'ENSEMBLE DU PERSONNEL DU LPMM, ET EN PARTICULIER SANDRINE, ELISABETH, YAËL, AGNÈS, PASCAL ET CÉLINE POUR LEUR SYMPATHIE. UNE DÉDICASSE SPÉCIALE À JEAN-PHILIPPE (POUR TES CONSEILS) ET GUILLAUME POUR LEUR BONHOMIE ET LEUR COMPAGNIE TOUJOURS AGRÉABLE.*

*ET MAINTENANT : LES ÉTUDIANTS DU LABO. L'AMBIANCE A CHANGÉ TOUT AU LONG DE CES PRESQUE QUATRE ANS, CHAQUE PERSONNAGE A APPORTÉ SON GRAIN DE SABLE... PREMIÈRE ANNÉE : INITIATION PAR SYLVAIN, JOHNNY,*

*PIERRE-OLIVIER, JOHAN, ALFONSO ET FRED. MERCI. ENSUITE DÉPARTS ET NOUVELLES ARRIVÉES : RENOUVELLEMENT D'ATMOSPHÈRE AVEC TOUJOURS SYLVAIN MAIS AUSSI FREDDY, PUIS MATTHIEU, PUIS ANTOINE ET ENFIN DENIS, ALORS LÀ : AMBIANCE CULMINANTE. MERCI, CELA AURAIT ÉTÉ TRÈS DUR SANS VOUS VOIR IMPOSSIB'... LE LABO EST ÉGALEMENT UN CENTRE CULTUREL À SA FAÇON PUISQUE J'Y AI FAIT DE TRÈS JOLIES RENCONTRES : JANA, BRANO, HAROUT, MICHAL ET LUBOMIR. MERCI POUR MON OUVERTURE D'ESPRIT !!*

*MÊME SI LA CHIMIE DU BOIS OU DES POLYMÈRES N'EST PAS SON FORT, IL Y A UNE PERSONNE QUE JE TIENS À REMERCIER C'EST CARO QUI M'A TRADUIT TOUTES MES PROSES EN ANGLAIS ET QUI M'A ENTRAÎNÉE POUR MA PRESTATION EN HONGRIE. MERCI AUSSI POUR M'AIDER À PRENDRE CONFIANCE EN MOI.*

*MERCI ÉGALEMENT À NICOCO, MANIK, ALEX, NOMIE, GUILLAL, ELODIE, DÉDELLE, AURÉLIEN, PASCAL, STEPH ET ROMAIN POUR TOUTES LES SOIRÉES PASSÉES À NE PAS TRAVAILLER.*

*MERCI À MON PAPA, SANS QUI JE N'AURAI QU'UN DUT... ET MAMAN AUSSI POUR PARLER D'AUTRE CHOSE DANS LES GRANDS MOMENTS DE DOUTE.*

*ET ENFIN, FRED, PRÉSENT TOUT LE TEMPS, POUR TOUT...*



# SOMMAIRE



<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>4</b>
I. A. Les matrices polymères biodégradables .....	5
I. A. 1. Généralités sur la biodégradation .....	5
I. A. 2. Généralités sur les polymères biodégradables .....	7
Polymères issus de ressources fossiles .....	7
Polymères issus d'agro-ressources .....	8
Polymères issus d'origine microbienne .....	8
Polymères issus des biotechnologies .....	8
I. A. 3. Le PLA .....	9
I. A. 3. a. Obtention du PLA .....	9
L'acide lactique .....	9
Voies de synthèse des PLAs .....	10
I. A. 3. b. Les différents PLAs .....	12
Homopolymères .....	12
Copolymères .....	12
Mélanges .....	13
I. A. 3. c. Propriétés des PLAs commerciaux .....	13
Morphologie et Structure des PLAs .....	14
Propriétés physiques et thermiques des PLAs .....	14
I. A. 3. d. Dégradation des PLAs .....	14
Biodégradation .....	14
Photodégradation .....	15
I. A. 3. e. Applications des PLAs .....	15
I. A. 4. Ecoflex : copolyester aliphatique aromatique .....	16
I. A. 4. a. Synthèse .....	16
I. A. 4. b. Propriétés .....	17
Morphologie et Structure de l'Ecoflex .....	17
Propriétés physiques et thermiques de l'Ecoflex .....	17
I. A. 4. c. Dégradation .....	17
Biodégradation .....	17
Photodégradation .....	18
I. A. 4. d. Applications .....	18
I. A. 5. Ecovio : mélange PLA/PBAT .....	18
I. B. La charge bois .....	19
I. B. 1. Généralités sur le bois naturel .....	19
I. B. 1. a. Structure .....	19
I. B. 1. b. Composition chimique .....	19
I. B. 1. c. Propriétés d'usage .....	21
I. B. 1. d. Dégradation .....	21
Biodégradation .....	21
Photodégradation .....	21
I. B. 2. Le traitement thermique de réticulation .....	21
I. B. 2. a. Procédé .....	22
I. B. 2. b. Impact sur le matériau bois .....	22
Modifications des propriétés d'usage .....	22
Modifications chimiques .....	23

I. C. Les composites bois - polymères biodégradables.....	24
I. C. 1. Généralités .....	24
I. C. 2. Adhésion charges - matrice .....	25
Modifications chimiques visant à améliorer l'adhésion .....	25
I. C. 3. Effet du renfort fibreux .....	26
I. C. 4. Durabilité.....	27
Biodégradation .....	27
Photodégradation .....	27
<b>CHAPITRE II : DISPOSITIFS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES .....</b>	<b>28</b>
II. A. Matériaux utilisés.....	29
II. A. 1. Matrices polymères.....	29
II. A. 2. Farines de bois .....	29
II. B. Méthodes utilisées pour caractériser les matériaux polymères .....	30
II. B. 1. Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	30
II. B. 2. Rhéologie dynamique .....	32
II. B. 2. a. Présentation générale de la rhéologie .....	32
II. B. 2. b. Type d'essais dynamiques réalisés .....	35
Balayages en température.....	35
Détermination du domaine linéaire .....	37
Balayages en fréquence à l'état fondu.....	38
Balayages en temps .....	38
II. B. 2. c. Exploitation des essais .....	39
Principe de Superposition Temps - Température (TTS) .....	39
Représentation de Cole-Cole .....	40
II. B. 3. Mesure du pouvoir rotatoire .....	41
II. C. Méthodes utilisées pour caractériser les farines de bois .....	41
II. C. 1. Mesure du taux d'humidité relative .....	42
II. C. 2. Évaluation de la composition chimique.....	42
II. C. 2. a. Détermination du taux d'extractibles.....	43
II. C. 2. b. Détermination du taux de lignines de Klason.....	43
II. C. 2. c. Détermination du contenu en lignines solubles.....	43
Principe.....	43
Procédure .....	44
Étalonnage .....	44
II. C. 2. d. Détermination du taux de sucres issus des polysaccharides.....	44
II. C. 3. Granulométrie laser .....	45
II. C. 4. Analyse d'image .....	46
II. D. Outils utilisés pour la mise en œuvre .....	48
II. D. 1. Mélangeur interne.....	48
II. D. 2. Presse hydraulique manuelle.....	49
II. E. Dispositifs de photovieillissement.....	49
II. E. 1. Enceinte de photovieillissement accéléré .....	49
II. E. 2. Dispositif de photovieillissement naturel .....	50
<b>CHAPITRE III : CARACTÉRISATION INITIALE DES MATRICES POLYMÈRES.....</b>	<b>51</b>
III. A. Propriétés des PLAs.....	52
III. A. 1. Paramètres de transitions thermiques.....	52

III. A. 1. a. Analyses DSC.....	52
III. A. 1. b. Balayages dynamiques en température.....	55
III. A. 2. Stabilité thermique des PLAs .....	59
III. A. 2. a. Balayages en fréquence successifs à l'état fondu sous différentes atmosphères ...	59
III. A. 2. b. Stabilité des propriétés viscoélastiques au cours du temps.....	64
III. A. 3. Viscoélasticité à l'état fondu des PLAs.....	65
III. A. 4. Stéréochimie des chaînes macromoléculaires des PLAs.....	71
III. B. Propriétés de l'Ecoflex.....	72
III. B. 1. Paramètres de transitions thermiques.....	72
III. B. 2. Viscosité à l'état fondu de l'Ecoflex.....	73
III. C. Propriétés de l'Ecovio.....	76
III. C. 1. Paramètres de transitions thermiques .....	76
III. C. 1. a. Analyses DSC .....	76
III. C. 1. b. Balayages dynamiques en température .....	78
III. C. 2. Viscosité à l'état fondu de l'Ecovio.....	78
III. D. Conclusions du chapitre.....	81
<b>CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION INITIALE DES FARINES DE BOIS.....</b>	<b>84</b>
IV. A. Humidité relative .....	85
IV. B. Analyse chimique.....	86
IV. B. 1. Extractibles.....	86
IV. B. 2. Lignines.....	88
IV. B. 3. Polysaccharides .....	89
IV. C. Étude de la taille des particules .....	92
IV. C. 1. Granulométrie.....	92
IV. C. 2. Analyse d'image .....	95
Diamètre CE.....	95
Élongation.....	99
Circularité .....	100
Convexité.....	101
IV. D. Conclusions du chapitre.....	102
<b>CHAPITRE V : CARACTÉRISATION INITIALE DES COMPOSITES BOIS - POLYMÈRES BIODÉGRADABLES .....</b>	<b>104</b>
V. A. Mélanges et paramètres les différenciant .....	105
V. B. Comportement thermique .....	106
V. B. 1. Analyses DSC .....	106
V. B. 1. a. PLAs.....	108
V. B. 1. b. Ecoflex .....	110
V. B. 1. c. Ecovio.....	111
V. B. 2. Balayages dynamiques en température sous faible déformation.....	112
V. C. Rhéologie à l'état fondu .....	115
V. C. 1. Influence de la matrice polymère.....	117
V. C. 2. Influence de la taille des particules.....	120
V. C. 3. Influence de l'espèce.....	122
V. C. 4. Influence du traitement.....	123
V. D. Conclusions du chapitre.....	125

---

<b>CHAPITRE VI : ÉTUDE DU PHOTOVIEILLISSEMENT DES MATRICES POLYMÈRES ET DES COMPOSITES .....</b>	<b>128</b>
VI. A. Photovieillissement accéléré des matrices en enceinte .....	129
VI. A. 1. Vieillissement accéléré du PLA 4042D .....	130
VI. A. 2. Vieillissement accéléré de l'Ecoflex .....	132
VI. A. 3. Vieillissement accéléré de l'Ecovio .....	133
VI. B. Photovieillissement naturel des matrices .....	134
VI. B. 1. Photovieillissement naturel du PLA 6202D .....	134
VI. B. 2. Photovieillissement naturel de l'Ecoflex .....	136
VI. B. 3. Photovieillissement naturel de l'Ecovio .....	138
VI. C. Photovieillissement accéléré en enceinte des composites PLAs - bois .....	139
VI. C. 1. Influence de l'espèce de bois .....	142
VI. C. 2. Influence du traitement thermique .....	142
VI. C. 3. Influence de la taille des charges .....	145
VI. D. Photovieillissement naturel des composites .....	146
VI. D. 1. Photovieillissement naturel des composites PLAs .....	146
VI. D. 1. a. Influence de l'espèce de bois .....	147
VI. D. 1. b. Influence du traitement thermique .....	148
VI. D. 1. c. Influence de la taille des particules .....	149
VI. D. 2. Photovieillissement naturel des composites Ecoflex et Ecovio - bois .....	149
VI. D. 2. a. Influence de l'espèce de bois .....	150
VI. D. 2. b. Influence du traitement thermique .....	151
VI. D. 2. c. Influence de la taille des particules .....	152
VI. E. Conclusions du chapitre .....	154
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>156</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>160</b>
<b>LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX .....</b>	<b>166</b>

## LISTE DES ABBRÉVIATIONS

$[\alpha]_D^{25}$  : Pouvoir rotatoire mesuré à 25°C pour la raie D de sodium

ADEME : Agence de L'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie

ASTM : American Society for Testing and Materials

aT : Facteur de translation horizontale pour le principe de superposition temps - température

bT : Facteur de translation verticale pour le principe de TTS

CEN : Comité Européen de Normalisation

C/N : Rapport de la masse de Carbone sur la masse d'Azote

D[3, 2] : Diamètre moyen pondéré en surface ou diamètre de Sauter

D[4, 3] : Diamètre moyen en volume

D[n, x] : Diamètre dérivé en nombre

D[v, x] : Diamètre dérivé en volume

DMA : Analyse Mécanique Dynamique

DSC : Analyse Enthalpique Différentielle

Ea : Énergie d'activation de l'écoulement

EVA : Copolymère éthylène acétate de vinyle

G : Module de rigidité

G\* : Module complexe

G' : Module de conservation ou élastique

G'' : Module de perte ou visqueux

G<sub>0</sub><sup>N</sup> : Module au plateau caoutchoutique

GPC : Chromatographie en phase gazeuse

h : Paramètre de distribution des masses moléculaires

H : Taux d'humidité

HPLC : Chromatographie liquide à haute performance

PBAT : Poly(butylène adipate téréphtalate)

PC : Poly(carbonate)

PDLA : Poly(D-lactide)

PE : Poly(éthylène)

PET : Poly(éthylène téréphtalate)

PLA : Poly(lactide) ou poly(acide lactique)

PLLA : Poly(L-lactide)

PP : Poly(propylène)

PS : Poly(styrène)

SEPAP : Système d'Étude du Photovieillissement Accéléré des Polymères

Tangente  $\delta$  : Tangente de l'angle de perte

$T_c$  : Température de cristallisation

$T_{cc}$  : Température de cristallisation froide

$T_f$  : Température de fusion

$T_g$  : Température de transition vitreuse

TTS : Superposition temps - température

$\gamma$  : Déformation

$\Delta C_p$  : Saut de chaleur spécifique

$\Delta H_c$  : Enthalpie de cristallisation

$\Delta H_{cc}$  : Enthalpie de cristallisation froide

$\Delta H_f$  : Enthalpie de fusion

$\Delta W$  : Saut de flux de chaleur

$\eta$  : Viscosité

$\eta^*$  : Viscosité complexe

$\eta'$  : Viscosité réelle

$\eta''$  : Viscosité imaginaire

$\eta_0$  : Viscosité newtonienne

$\sigma$  : Contrainte

$\omega$  : Pulsation

---

# INTRODUCTION

---

Le marché des WPC ou composites bois - polymères est en croissance à l'échelle internationale. Toutefois c'est aux États-Unis que le développement de ces produits a pris le plus d'ampleur. Ce sont des matériaux fabriqués à partir d'un mélange de fibres de bois et d'un polymère thermoplastique, dans le but d'obtenir une matière présentant certaines caractéristiques de ces deux ressources soit, entre autres, l'apparence du bois et les performances du plastique en milieu humide. Ces WPC sont principalement utilisés dans quatre secteurs : les matériaux de construction qui comptent pour 75% de la production, les produits industriels et de consommation représentant 10% de ce marché, les véhicules automobiles qui occupent 8% de ce secteur et enfin les autres applications concernant principalement les infrastructures municipales et les applications marines.

Actuellement des efforts scientifiques et technologiques importants portent sur la minimisation des impacts environnementaux liés à l'utilisation des matériaux polymères. Or l'utilisation de ces WPC pose un problème lors de leur fin de vie. Les filières de recyclage actuelles ne sont pas du tout adaptées à ce type de matériaux. Et l'incinération reste pour l'instant la meilleure solution. C'est pourquoi l'attention se porte de plus en plus sur les matériaux dits « ecofriendly », tels les composites à base de polymères biodégradables qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique, et de charges comme l'amidon, les fibres végétales ou les farines de bois. En ce qui concerne les WPC à base de matrice biodégradable, les systèmes les plus étudiés jusqu'alors, sont les composites à base de PLA. De nombreuses études traitent de leurs propriétés mécaniques et de l'ajout de différents additifs afin d'améliorer l'effet de renfort des charges. Si l'on envisage actuellement l'utilisation de ces biocomposites dans des applications à très courtes durées de vie, le challenge consiste à allonger ces dernières pour étendre l'usage de ces matériaux à des champs d'applications plus spécifiques. La connaissance de la durabilité de ces systèmes composites est alors nécessaire. Or si les aspects de biodégradabilité sont relativement bien étudiés, l'aspect photovieillissement reste à considérer.

Les études portant sur les composites bois - polymères, biodégradables ou non, référencent plusieurs inconvénients provenant de l'incompatibilité des charges et de la matrice polymère due à leur nature respectivement hydrophile et hydrophobe. La nature hydrophile des bois augmente largement les cinétiques de dégradation des composites. Ce caractère intrinsèque du bois peut être amélioré par différentes techniques dont des traitements thermiques. L'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne a breveté un de ces procédés, appelé réтификаtion, visant à augmenter les propriétés hydrophobes du bois. L'ajout de farines de bois rétififiées dans une matrice polymère peut donc améliorer les durées de vie des composites.

Le but de cette étude était donc de mettre en œuvre différents composites bois - polymère biodégradables afin d'évaluer tout d'abord leur propriétés à l'état initial puis leur durabilité photochimique. De plus, sachant qu'une multitude de paramètres peuvent avoir une influence à la fois sur les propriétés premières et sur la stabilité des différents systèmes, nombre d'entre eux ont été étudiés. Nous pouvons citer les paramètres chimiques comme la nature de la matrice polymère ou celle de la charge bois (essence et traitement thermique), les paramètres géométriques (morphologie et taille) des farines de bois et les paramètres mécaniques (mise en œuvre). Après la caractérisation des différents composites, une méthode d'estimation de la photodurabilité de ces matériaux a été testée. L'utilisation d'une enceinte de photovieillissement accéléré et des expositions en conditions extérieures, ainsi que des caractérisations rhéologiques des différents systèmes ont permis d'estimer la validité d'une méthodologie pour évaluer le vieillissement et la durabilité des biocomposites.

Un bref état des lieux portant sur la notion de biodégradation et sur les différents matériaux étudiés et la description dans une partie expérimentale des appareils et des modes opératoires utilisés pour mener cette étude sont détaillés dans les deux premiers chapitres de ce rapport. Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation initiale des trois matrices polymères choisies : le poly (acide lactique) (PLA), l'Ecoflex : un copolyester aliphatique aromatique (PBAT) et l'Ecovio un mélange 45/55 de PLA et d'Ecoflex. Les paramètres de transitions thermiques ainsi que les propriétés viscoélastiques des ces trois matrices ont été obtenues. Le chapitre IV porte sur la caractérisation chimique et géométrique des différentes farines de bois utilisées en renfort. L'influence de l'essence de bois et du traitement thermique sur ces différentes propriétés a été mise en évidence. Ensuite, les propriétés thermiques et viscoélastiques des composites font l'objet du chapitre suivant. Les effets des différents paramètres intrinsèques aux matrices polymères ou aux différentes charges bois ont également été recherchés. Et enfin le dernier chapitre concerne le suivi des différentes propriétés viscoélastiques au cours du photovieillissement des matrices polymères et des composites afin d'évaluer leurs mécanismes de photooxydation et leur durabilité.

---

**CHAPITRE I :**  
**SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

## I. A. Les matrices polymères biodégradables

### I. A. 1. Généralités sur la biodégradation

Face à la hausse du prix du pétrole et la diminution progressive des stocks, le secteur des matériaux plastiques et en particulier celui de l'emballage, dépendant essentiellement des ressources fossiles, doit trouver une alternative à ces matières premières conventionnelles.

Pour tenter de résoudre le problème de la maîtrise des déchets plastiques et de leur pollution, une des solutions a consisté en la mise au point dans les années 1980, et même avant, de plastiques dits « biodégradables ». Ces produits ont été commercialisés sous le label « biodégradable » sans aucun support scientifique et l'expérience a montré que la dégradation de ces matériaux accentuait les problèmes de pollution. À l'heure actuelle, l'intérêt porté aux recherches sur la biodégradation et la biodégradabilité est relancé mais l'échec des années précédentes a entraîné une méfiance vis-à-vis des matériaux véritablement biodégradables. De plus, une vingtaine de normes (européennes et internationales - ISO) concernant la biodégradabilité des matériaux sont dénombrées, selon le milieu de dégradation (eaux douces, mer, sols, compost) et selon le matériau (textile, emballage, plastique, lubrifiant, détergents, médical), ce qui fait que les acteurs participants à la production, la mise en forme, l'utilisation et enfin le traitement de ces matériaux, ne se comprennent pas. Un exemple de ces différents langages est illustré dans le tableau I-1.

**Tableau I-1 - définitions d'un plastique biodégradable [1]**

CEN	Plastique biodégradable Un matériau dégradé pour lequel la dégradation résulte d'une action des micro-organismes et dont les sous-produits sont de l'eau, du dioxyde de carbone et/ou du méthane et de la biomasse.
ISO472	Plastique biodégradable Un matériau fabriqué pour subir une modification significative de sa structure chimique dans certaines conditions expérimentales qui a pour conséquence la perte de certaines propriétés [...]. Ce changement dans la structure chimique est dû à l'action des micro-organismes.

---

**ASTM**    Plastique biodégradable

Un plastique dégradé dont la dégradation résulte de l'action de micro-organismes naturellement présents dans le milieu de dégradation tels que les bactéries ou les champignons...

---

D'une manière générale, un consensus s'est tout de même dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement et la définition suivante semble faire l'unanimité : "un matériau est dit « biodégradable » s'il est dégradé par des micro-organismes. Le résultat de cette dégradation est la formation d'eau, de CO<sub>2</sub> et/ou de CH<sub>4</sub> et, éventuellement, de sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement " [2, 3]. Cette définition se retrouve dans au moins 5 normes en vigueur (ISO, CEN).

Plusieurs milieux sont reconnus pour permettre la biodégradation : sol, compost ou autres milieux aquatiques. Les différents microorganismes (champignons et bactéries) présents dans ces différents milieux, produisent des enzymes susceptibles d'hydrolyser les polyesters.

Le processus de la biodégradation se décrit en deux phases [4]. La première est la détérioration du matériau sous l'influence de diverses actions extérieures : mécaniques comme le broyage, chimiques comme l'irradiation par les ultraviolets ou l'hydrolyse, thermiques comme la phase de pasteurisation en compostage. On parle alors de dégradation abiotique. Durant cette phase, des bactéries, des champignons ou d'autres êtres vivants (vers de terre, insectes) peuvent aussi fragmenter le produit. On parle de biofragmentation. Cette première phase est très utile car elle a pour effet d'augmenter la surface 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 qui sont assimilés par les microorganismes. La dégradation due aux microorganismes est dite biotique. La biodégradation totale ou bioassimilation d'un matériau est sa capacité à se minéraliser. Un bilan carbone permet de quantifier cette faculté.

Les deux phases et les deux types de dégradation peuvent être concomitantes dans la nature. Ces processus sont illustrés sur la figure I-1.

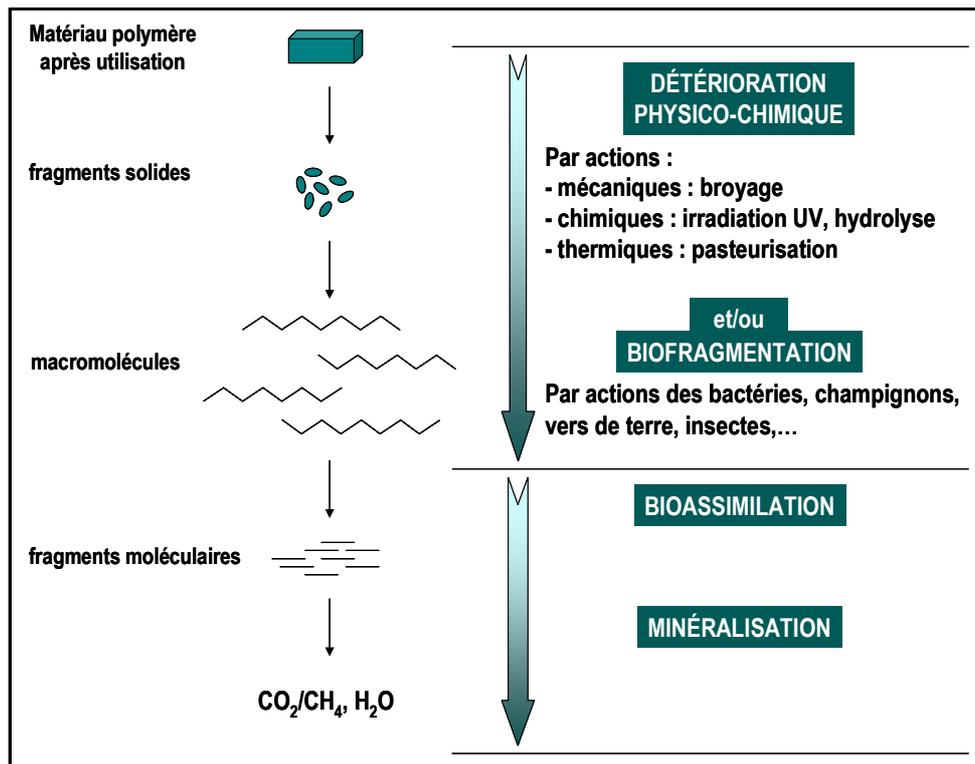


Figure I-1 - Processus impliqués lors de la biodégradation

La biodégradation d'un matériau est influencée par de nombreux paramètres qui peuvent dépendre du milieu ou du polymère lui-même : la flore microbienne, la teneur relative en eau, la température, le pH, le rapport C/N du milieu, la surface de contact spécifique microorganismes/substrat, et le taux de cristallinité, la composition, l'hydrophobie du polymère [5].

### I. A. 2. Généralités sur les polymères biodégradables

Il existe quatre grandes familles de polymères biodégradables [6-8], exposées ci-dessous. Des exemples sont répertoriés dans le tableau I-2.

#### Polymères issus de ressources fossiles

Les polymères d'origine synthétique sont produits à base de ressources fossiles telles que le pétrole. Le principe général consiste à synthétiser un polymère contenant des liaisons labiles (ester ou amide) facilement dégradables dans un compost spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly(butylène succinate adipate) (PBSA) ou le poly(ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT).

### Polymères issus d'agro-ressources

Les polymères issus de ressources renouvelables, aussi appelés agro-matériaux ou biopolymères, sont des macromolécules naturelles compostables et renouvelables. Ils sont issus de plusieurs types d'agrocomposés tels que les polysaccharides, les protéines ou les lignines. Ils sont par nature plutôt hydrophiles. La plupart d'entre eux peuvent être mis en oeuvre à l'état natif ou plastifié, utilisés en tant que charge ou modifiés par des réactions chimiques. Les polysaccharides peuvent être d'origine bactérienne (xanthane...), végétale (cellulose, amidon, pectines, alginates...) ou animale (chitine, chitosane). Les plus courants sont l'amidon et la cellulose, qui sont des macromolécules glucidiques.

### Polymères issus d'origine microbienne

Les polymères d'origine microbienne sont des polyesters synthétisés au cours de la fermentation de matières premières d'origine naturelle et, excrétés ou stockés par les micro-organismes. Cette famille comprend principalement les poly(hydroxyalcanoates) (PHA), un homopolymère, le poly(hydroxybutyrate) (PHB) et différents copolyesters tels que les poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) pour lesquels le rapport hydroxyvalérate/hydroxybutyrate est variable.

### Polymères issus des biotechnologies

Ces polymères sont dits issus des biotechnologies car ils sont obtenus par une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le PLA (Poly(Acide Lactique)) provenant de la polymérisation de molécules d'acide lactique. Le monomère nécessaire à sa synthèse est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables.

**Tableau I-2 - Principaux polymères biodégradables**

Polymères issus de ressources fossiles	Polymères issus d'agro-ressources	Polymères issus d'origine microbienne	Polymères issus des biotechnologies
PCL PBA PBS PES PEA PBSA PBAT	xanthane cellulose amidon chitine chitosane caséine soie laine gluten gélatine lignines	PHB PHBV	PLA

Nous allons dans la suite de ce chapitre, nous intéresser aux trois polymères utilisés en tant que matrice dans les biocomposites étudiés.

### I. A. 3. Le PLA

La formule développée du PLA est illustrée sur la figure I-2 :

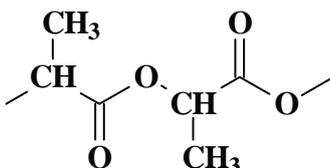


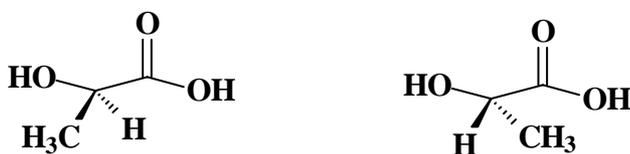
Figure I-2 - Formule chimique du PLA

#### I. A. 3. a. Obtention du PLA

##### L'acide lactique

L'unité monomère du PLA, l'acide lactique, a été isolée à partir du lait en 1780. Commercialisé depuis 1881, il est utilisé en tant qu'acidulant dans de nombreux aliments. Il est naturellement produit par les animaux, les plantes et les microorganismes et peut également l'être par synthèse pétrochimique [9, 10].

L'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque) est l'une des plus petite molécule qui possède un atome de carbone asymétrique. Elle existe donc sous deux configurations optiquement actives, l'isomère L(+) et l'isomère D(-) qui font dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée respectivement vers la gauche ou vers la droite. Ces deux configurations sont illustrées sur la figure I-3.



D-acide lactique

L-acide lactique

Figure I-3 - Stéréoisomères de l'acide lactique

L'acide lactique produit par voie pétrochimique existe sous forme de mélange optiquement inactif, 50/50 de configurations L et D. Au contraire, l'acide lactique dérivant de la fermentation bactérienne existe soit

sous chacune des configurations L ou D soit sous forme d'un mélange des deux configurations [10]. Les sucres principaux issus de ressources renouvelables utilisés dans la fermentation sont le glucose, le maltose et le dextrose issus du maïs ou de la pomme de terre, le sucrose issu de la canne à sucre ou de la betterave et le lactose issu du petit lait.

### **Voies de synthèse des PLAs**

La conversion de l'acide lactique en polymère de haute masse moléculaire se fait par deux voies de polymérisation décrites sur la figure I-4. Les polymères obtenus par polycondensation à partir de l'acide lactique, sont généralement référencés sous le nom de poly(acide lactique) et ceux obtenus par polymérisation par ouverture de cycle du lactide sont dénommés poly(lactide). Les deux sont généralement nommés PLA.

La première voie consiste en une polymérisation par polycondensation de l'acide lactique en un polymère de faible masse moléculaire, cassant et vitreux, inutilisable sans utilisation d'un agent couplant externe pouvant augmenter sa masse moléculaire. Ce polymère peut être composé soit d'une seule configuration d'unités lactyl, soit de combinaisons d'unités L et D dans différentes proportions.

La seconde voie est la polymérisation par ouverture de cycle (en anglais ring opening polymerization ROP), incluant une polycondensation de l'acide lactique, suivie d'une dépolymérisation en un dimère cyclique déhydraté, le lactide, lui-même polymérisé par ouverture de cycle en PLA.

La méthode la moins chère est la polycondensation mais il est difficile d'obtenir de hautes masses moléculaires sans l'ajout de solvant, de plus la nécessité d'agents couplants augmente le prix et la complexité. La polymérisation par ouverture de cycle est la plus utilisée car elle permet un meilleur contrôle de la chimie et des propriétés du PLA résultant.

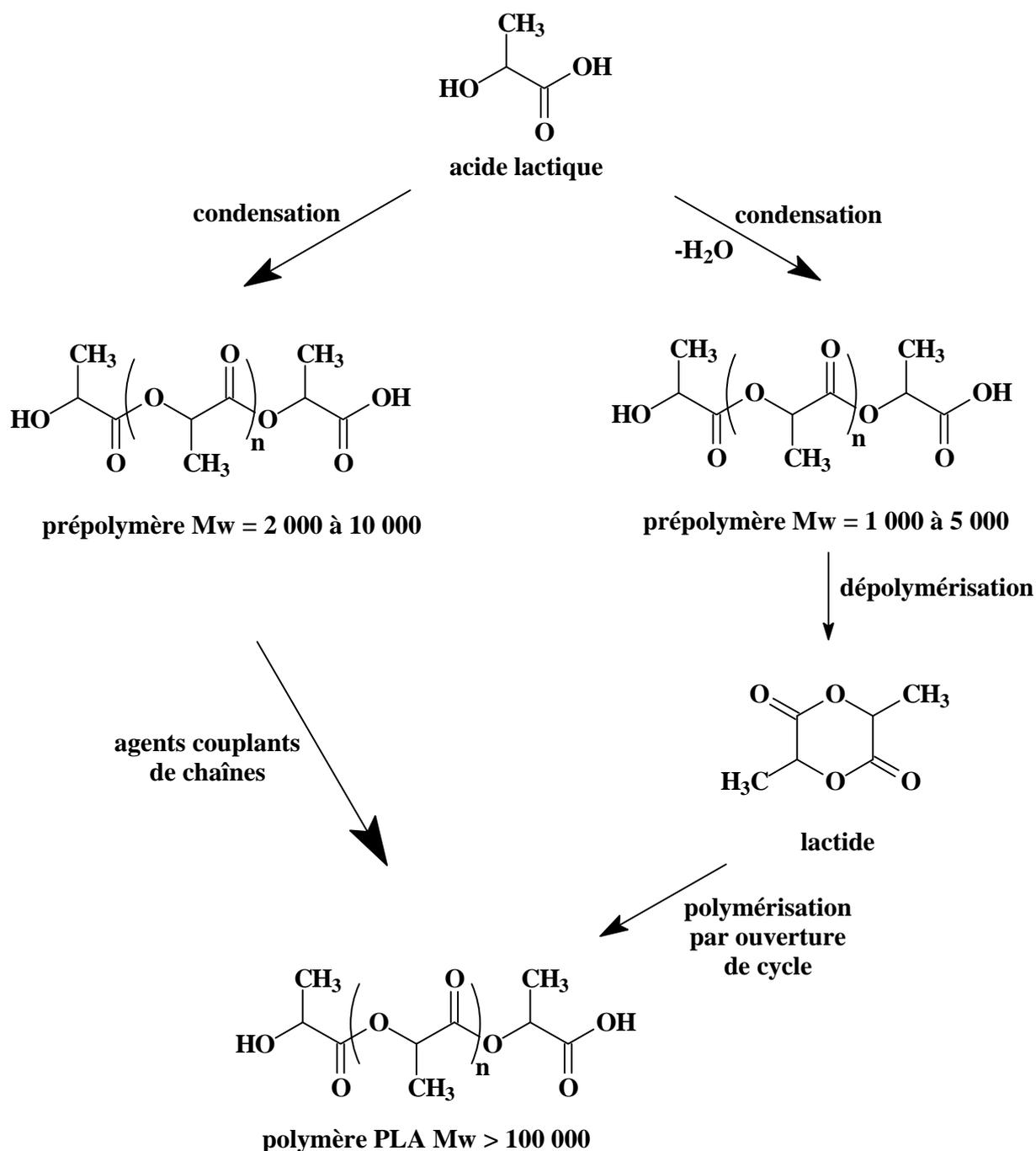


Figure I-4 - Voies de synthèse des PLAs

Cargill Dow a développé un procédé continu, présenté sur la figure I-5, permettant l'obtention de polylactide. Ce procédé breveté [11] commence par la fermentation du dextrose, lui-même obtenu à partir du maïs. L'acide lactique obtenu est condensé afin d'obtenir un prépolymère de basse masse moléculaire. Celui-ci est converti en lactide par réaction de cyclisation intramoléculaire sous basse pression, un catalyseur est utilisé pour augmenter le rendement et la sélectivité de la réaction. Ce mélange de dimère est ensuite purifié par une distillation sous vide. Et enfin, le PLA de haute masse moléculaire est produit par ROP du lactide fondu, le catalyseur utilisé est l'octoate d'étain  $Sn(Oct)_2$ . Ce

Le catalyseur est choisi en raison de sa haute solubilité dans le lactide fondu, de sa haute activité catalytique et de son bas taux de racémisation du polymère. Lorsque la polymérisation est complète, le monomère restant est recyclé au début du procédé.

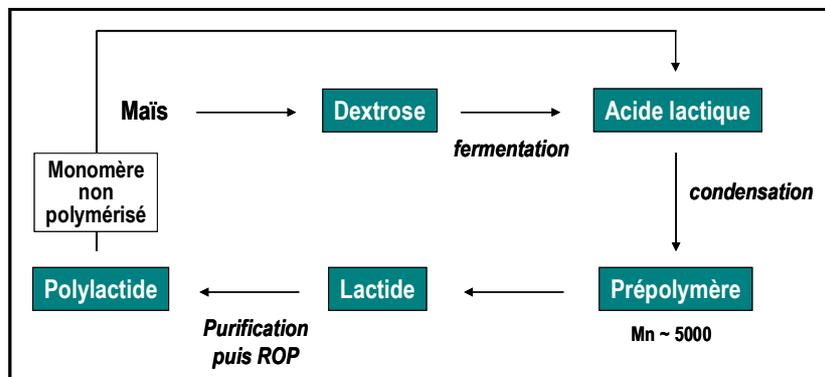


Figure I-5 - Procédé continu utilisé par Cargill Dow pour la synthèse des PLAs Natureworks [12]

Du fait des deux configurations de l'acide lactique, le lactide correspondant existe sous différentes formes : le D,D-lactide, le L,L-lactide, optiquement actifs et le D,L-lactide ou méso-lactide, un ratio équimolaire de lactides D,D et L,L est référé comme étant le lactide racémique.

### I. A. 3. b. Les différents PLAs

Les propriétés physiques des PLAs varient en fonction du ratio et de la distribution des stéréoisomères de l'acide lactique ou du lactide. Une grande variété de PLAs est disponible [12].

#### Homopolymères

Les plus simples des PLAs sont les homopolymères isotactiques où tous les monomères dans la chaîne sont dans la même composition optique, soit le poly(L-lactide) (PLLA) ou son énantiomère opposé le poly(D-lactide) (PDLA).

#### Copolymères

Mais des copolymères optiques peuvent également être synthétisés à partir de différents stéréoisomères. La plupart des PLAs commercialisés sont des copolymères synthétisés par ROP à partir d'une quantité majoritaire de L lactide et une petite quantité de D ou de méso lactide. Bien que ces copolymères soient généralement décrits comme « random », il existe un certain degré de stéréosélectivité, dû principalement au catalyseur. Ce genre de copolymère peut également être synthétisé par condensation d'acide L lactique en proportion majoritaire et de petite quantité d'acide D

lactique. Le comonomère optique introduit des fonctionnalités et des défauts dans la conformation hélicoïdale naturelle du PLA, qui entraînent une diminution de la température de fusion et une réduction du taux et de la vitesse de cristallisation. La pureté optique (OP) est une nomenclature commune pour décrire cette variété de PLAs. En effet celle-ci peut déterminer la nature amorphe ou semi cristalline du polymère puisque la cristallisation est impossible lorsque  $OP < 0,78$ . Nous reviendrons sur le détail de leurs propriétés dans les chapitres suivants puisque ce sont les PLAs que nous avons étudiés.

Il existe aussi le poly (meso-lactide) et le poly(rac-lactide) également appelé PDLLA, deux copolymères random obtenu respectivement à partir du méso-lactide et d'une proportion équimolaire de D- et de L-lactides. Les deux sont atactiques et amorphes.

Des catalyseurs chiraux permettent d'obtenir des structures primaires stéréorégulières. Tout d'abord un PLA syndiotactique synthétisé par ROP du méso-lactide avec un catalyseur chiral qui ouvre sélectivement les cycles du méso-lactide et qui permet une alternance des stéréocentres de lactide le long de la chaîne (-LDLDDL-). Ce matériau a une température de fusion de 152°C.

Le second est un PLA disyndiotactique ou hétérotactique synthétisé de la même façon mais avec un catalyseur racémique qui va ajouter un méso-lactide. Cela entraîne une séquence alternée de deux stéréocentres de lactide (-LLD DLLDDLLDD-). Celui-ci est amorphe et a une  $T_g$  de 40°C.

### **Mélanges**

Les mélanges de copolymères optiques offrent également un grand nombre de propriétés. Un des plus remarquable est le PLA stéréocomplexe obtenu par mélange en fondu ou dans un solvant de PLLA et de PDLA. Les deux forment un stéréocomplexe qui a une température de transition vitreuse de 65-72°C et une température de fusion de 220-230°C [13-15].

### **I. A. 3. c. Propriétés des PLAs commerciaux**

Les propriétés des PLAs à haute masse moléculaire sont déterminées par l'architecture du polymère et sa masse. Cette possibilité de contrôler l'architecture stéréochimique permet d'avoir un contrôle précis de la vitesse de cristallisation et finalement du degré de cristallinité, des propriétés mécaniques et des températures de mise en œuvre du matériau. De plus, le comportement face à la dégradation dépend fortement de la cristallinité de l'échantillon.

## Morphologie et Structure des PLAs

Les polylactides non modifiés sont des macromolécules linéaires, dont la composition stéréochimique détermine l'architecture moléculaire. La distribution initiale de stéréoisomères détermine le potentiel de cristallisation. Le PLA dérivant de plus de 93% d'acide lactique L peut être semi cristallin alors que si ce pourcentage initial est compris entre 50 et 93%, le PLA obtenu sera totalement amorphe. Le D et le méso-lactide induisent des défauts dans l'architecture très régulière du PLLA. Ces imperfections moléculaires sont responsables de cette diminution de vitesse et de degré de cristallisation.

## Propriétés physiques et thermiques des PLAs

Les polylactides commerciaux ont des températures de transition vitreuse de 55-65°C, quelque soit leur pureté optique. En revanche leur température de fusion varie de 150 à 180°C. Leurs propriétés mécaniques découlant de leur structure varient également. Le PLA est souvent comparé à un PS. Même si ce n'est pas rigoureusement exact, ils ont des similitudes. Comme le PS, les grades standard de PLA ont des modules et des contraintes élevés et des valeurs basses de dureté. Le tableau I-3 répertorie les propriétés mécaniques de plusieurs grades commerciaux de chez Cargill Dow. Les grades 2000D et 3010D sont des grades destinés respectivement à l'extrusion / thermoformage et au moulage par injection. Le grade 4040D est destiné à des films étirés selon deux directions, et le 6200D à des fibres.

**Tableau I-3 - Propriétés mécaniques de quelques grades de PLAs Natureworks [16]**

Propriétés	2000D	3010D	4040D*	6200D
Contrainte en tension /MPa	53	48	F 110 T 145	-
Module en tension /GPa	3,5	-	F 3,3 T 3,9	-
Allongement à la rupture /%	6.0	2.5	F 160 T 100	35
Contrainte en flexion /MPa	-	83	-	-
Module en flexion /GPa	-	3,8	-	-

\* Les propriétés du film biétiré du grade 4040D sont données dans le sens frontal (F) et transversal (T).

### I. A. 3. d. Dégradation des PLAs

#### Biodégradation

Dans des conditions de température et d'humidité élevées, comme dans un compost actif, le PLA se dégrade vite et peut se désintégrer en quelques semaines ou mois. Il peut se dégrader en milieu aérobique et anaérobique [12]. Le PLA est biodégradable en raison de ses liaisons esters

sensibles à l'hydrolyse chimique et enzymatique. À l'état massif, il ne peut se dégrader dans les milieux naturels qu'à partir d'un degré avancé de dégradation chimique : lorsque des résidus (oligomères) sont formés [17]. La morphologie ou la taille de l'échantillon à dégrader conditionne directement le mode de dégradation subi. En effet, pour des plaques ou des films suffisamment épais dans des conditions hydrolytiques en milieu liquide [18], l'eau diffuse dans le coeur du matériau et l'hydrolyse des liaisons esters provoque la libération d'oligomères de petites tailles qui peuvent diffuser dans le milieu. Au bout de quelques temps on obtient des structures dites « hollow body » où le bloc de matériau a préservé sa forme générale mais le coeur a subi une dégradation très importante voire une perte de masse. Ce phénomène a également été observé pour la dégradation de plaques extrudées de PLA (0,66 mm) dans du compost [19]. Ce processus particulier pourrait s'expliquer par le fait que la dégradation au coeur du matériau est autocatalysée par les groupements carbonyles qui apparaissent au fur et à mesure des ruptures de liaisons esters provoquées par l'absorption de l'eau. Au contraire, à la surface du matériau ces groupements carbonyles seraient rapidement neutralisés par le milieu liquide tamponné utilisé, empêchant ainsi tout phénomène de catalyse [20]. Des tests de biodégradation dans le compost avec des films de PLA plus fins ont permis de mettre en évidence la minéralisation de ce matériau dans le compost [21].

### Photodégradation

Les publications relatives à la photodégradation des PLAs sont peu nombreuses, Ikada [22] et Tsuji et al [23, 24] référencent un mécanisme de photooxydation prioritaire de Norrish II menant à des coupures des chaînes macromoléculaires. Ce mécanisme est schématisé sur la figure I-6.

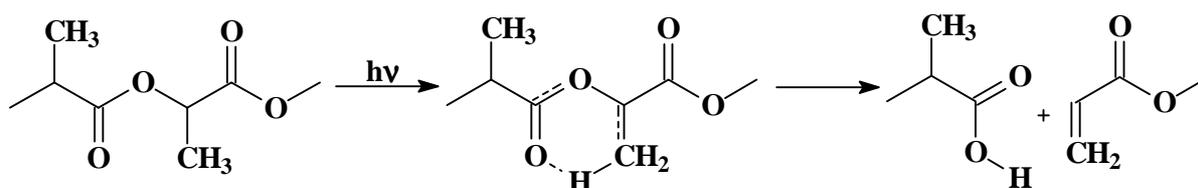


Figure I-6 - Photodégradation du PLA via un mécanisme de Norrish II [22, 23]

### I. A. 3. e. Applications des PLAs

Les recherches sur les PLAs sont très avancées contrairement aux autres polymères biodégradables. La raison est que leur coût élevé de départ n'a jamais été un frein à leur usage puisque ils servent pour des applications à haute valeur ajoutée dans le domaine médical. En effet leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très

importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine. Ils sont utilisés pour les fixations orthopédiques, attaches, vis et broches, ligaments et tendons artificiels, matrice de régénération de tissu galénique. Ils sont actuellement utilisés aussi dans les domaines du textile et de l'emballage. Des bouteilles d'eau et de lait, des gobelets jetables et divers emballages alimentaires sont également produits en PLA [25].

#### **I. A. 4. Ecoflex : copolyester aliphatique aromatique**

Au contraire des polyesters aliphatiques, les polyesters aromatiques comme le poly(éthylène téréphtalate) (PET) et le poly(butylène téréphtalate) (PBT) sont considérés comme résistants aux attaques microbiennes. Cependant, leurs propriétés d'usage sont nettement supérieures à celle des polyesters aliphatiques tel le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) qui a le désavantage d'avoir une température de fusion de 60°C. Des copolyesters contenant des monomères aliphatiques et aromatiques ont donc été synthétisés avec l'intention de combiner à la fois les bonnes propriétés du matériau et sa biodégradabilité.

Plusieurs sortes de copolyesters aliphatiques aromatiques ont donc été synthétisés par des techniques de polycondensation standard, à partir de différents monomères. Ces copolyesters ont été obtenus par l'équipe de recherche de Müller [26], à partir de trois diols différents, deux acides dicarboxyliques aliphatiques et de l'acide téréphtalique : composé aromatique. Au regard des propriétés d'usage, du coût de production et de la disponibilité des matières premières, le copolyester retenu a été le poly(butylène-adipate)-co-(butylène-téréphtalate). BASF a commencé à commercialiser ce matériau en 1998 sous le nom d'Ecoflex. La même année, Eastman Chemical Company a commercialisé l'Estar bio mais depuis 2004, la technologie a été rachetée par Novamont S.p.A.. Le matériau est distribué sous le nom d'Origo Bi.

##### **I. A. 4. a. Synthèse**

Il est produit par réaction de condensation entre le butane-1,4-diol et un mélange d'acide adipique et téréphtalique (avec moins de 25% en diacide aromatique).

### I. A. 4. b. Propriétés

#### Morphologie et Structure de l'Ecoflex

L'Ecoflex est un copolyester commercialisé par BASF dont la formule est représentée sur la figure I-7. C'est un polymère semi-cristallin.

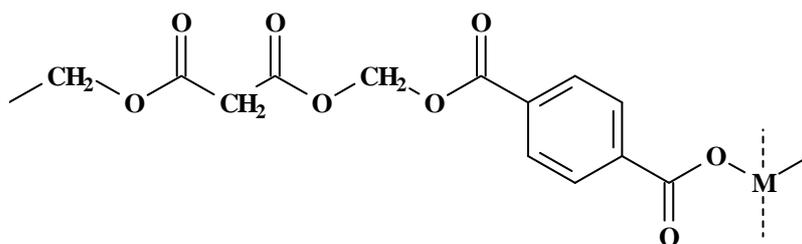


Figure I-7 - Formule chimique de l'Ecoflex

M sont des composés modulaires dont la formule chimique exacte n'est pas connue. BASF indique que ce sont des monomères qui ont pour effet d'allonger ou de brancher les chaînes macromoléculaires.

#### Propriétés physiques et thermiques de l'Ecoflex

Les propriétés mécaniques de l'Ecoflex sont comparées avec celles du PEI<sub>d</sub>. Le tableau I-4 en donne quelques unes [27]. Il est plus flexible et a une elongation à la rupture plus élevée que les autres polyesters biodégradables comme le PLA [28].

Tableau I-4 - Propriétés mécaniques de l'Ecoflex [27]

Propriétés	Ecoflex
Contrainte en tension /GPa	32-36
Allongement à la rupture /%	580-820
Résistance à la propagation de la déchirure /N.mm <sup>-1</sup>	124-236

### I. A. 4. c. Dégradation

#### Biodégradation

La dégradation enzymatique du PBAT a été étudiée par Tsutsumi et al [29]. Onze lipases ont été testées sur ce copolyester et les résultats montrent que la dégradation enzymatique du PBAT est moindre par rapport à d'autres polyesters linéaires, celle-ci est inhibée par l'unité téréphtalate. L'influence de la quantité d'acide téréphtalique sur la dégradation en compost en en sol a été étudié par l'équipe de Witt pour différents copolyesters. Ils ont montré que le pourcentage d'unité téréphtalate

ralentissait la cinétique de biodégradation [30]. La quantité maximum d'acide téréphtalique permettant le compostage des PBAT est estimé par Müller et al, à environ 60% mol par rapport à la quantité d'acide [31]. Witt et al ont également isolé une souche de microorganismes et montré que 99,9% de l'Ecoflex était dépolymérisé après 22 jours [32].

### **Photodégradation**

Kijchavengkul et al ont étudié la photodégradation de l'Ecoflex [33] et ont observé deux mécanismes principaux : des coupures et des recombinaisons de chaînes. Une deuxième étude portait sur l'effet de ces deux mécanismes de photooxydation sur la biodégradation des matériaux. La réticulation diminue la biodégradabilité des films. L'opinion de cette équipe est qu'un taux inférieur d'unité aromatique défavoriserait les recombinaisons de chaînes [34].

## **I. A. 4. d. Applications**

Les applications typiques de l'Ecoflex sont des sacs compostables pour les déchets organiques, des films pour le secteur agricole [6] et pour l'usage domestique. Il est également utilisé en dépôt sur des papiers ou des produits à base d'amidon servant à la restauration rapide, afin d'augmenter leur résistance à l'eau et aux graisses [27].

## **I. A. 5. Ecovio : mélange PLA/PBAT**

L'Ecovio est commercialisé par BASF depuis début 2006, il est composé d'Ecoflex développé à partir de la pétrochimie, ainsi que de PLA extrait du maïs. L'intérêt étant d'augmenter la part de ressource renouvelable du matériau tout en conservant les bonnes propriétés d'allongement de l'Ecoflex. Aucune publication n'est référencée à ce jour sur sa biodégradation, mais le fournisseur certifie l'Ecovio comme étant un matériau compostable en quelques semaines. L'Ecovio est utilisé pour la production de films destinés à la fabrication de sacs ou emballages biodégradables.

## **I. B. La charge bois**

### **I. B. 1. Généralités sur le bois naturel**

Le bois est un matériau complexe produit par le biais de la photosynthèse. Les feuilles produisent du glucose à partir du CO<sub>2</sub> de l'air et de la lumière du soleil. Ce glucose est ensuite transporté jusqu'aux cellules où il sert de nourriture et de matière pour la construction de nouvelles cellules. Cette méthode de synthèse est très sensible aux conditions climatiques, c'est pourquoi le bois est un matériau naturellement très hétérogène.

Les bois se classent en deux catégories d'essences : les feuillus (angiospermes) et les résineux (gymnospermes). Leur composition chimique et leur structure en dépendent fortement.

#### **I. B. 1. a. Structure**

Le bois révèle une structure fibreuse constituée de cellules allongées orientées selon la longueur du tronc. L'anatomie des gymnospermes (résineux) est relativement simple. Ils sont constitués à 95% de trachéides, cellules allongées fermées aux extrémités, qui communiquent entre elles par des ponctuations [35]. Les trachéides assurent le double rôle de conduction de la sève et de support mécanique. Les angiospermes (feuillus) révèlent une organisation cellulaire plus complexe, contenant un nombre d'éléments plus grand avec un agencement plus variable. Le bois est constitué de fibres : cellules allongées à parois épaisses, assurant le maintien mécanique du bois, de vaisseaux permettant la circulation de la sève et de cellules parenchymateuses jouant le rôle de stock en nutriment (amidon).

#### **I. B. 1. b. Composition chimique**

Le bois est principalement constitué de matériaux moléculaires et macromoléculaires : cellulose, hémicelluloses et lignines, qui sont étroitement associés dans les parois cellulaires. La figure I-8 représente les interactions entre les différents constituants chimiques dans une fibre du bois.

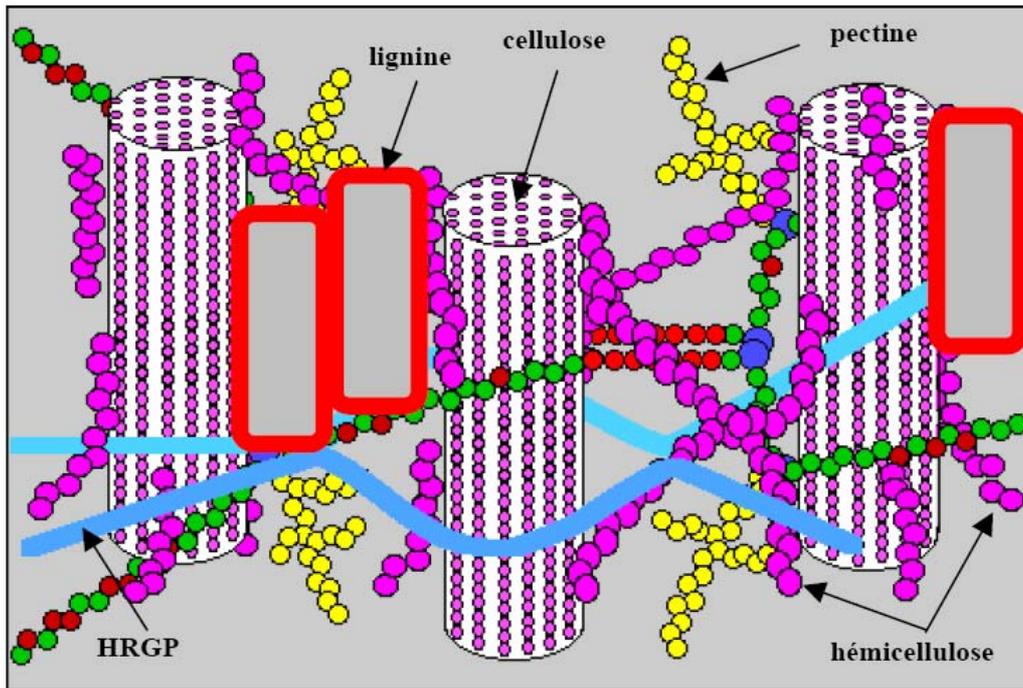


Figure I-8 - Représentation schématique d'une fibre de bois [36]

La cellulose est concentrée à l'intérieur de la fibre, les parois extérieures de la fibre sont composées principalement de lignines et d'hémicelluloses. Les lamelles de jonction inter-fibres sont composées presque uniquement de lignines. À l'état naturel, les fibres sont liées entre elles par une interaction des lignines et des hémicelluloses : la lignine joint les fibres de bois entre elles, les hémicelluloses lient la cellulose et les lignines. Un réseau supplémentaire de pectines augmente la complexité de la matrice. À la fin de la croissance, le réseau polysaccharidique peut être solidifié par un réseau secondaire de protéines HRGP (Hydroxyproline Rich Glyco Proteins).

Une analyse chimique peut conduire à différencier le bois de conifère et le bois de feuillus [35]. La teneur en lignine est plus élevée pour les bois de conifères alors que les bois de feuillus possèdent plus de carbohydrates et de composés extractibles. La proportion générale des macromolécules contenues dans la paroi cellulaire représente en moyenne 95% du matériau bois. Le détail de chaque composé est donné dans le tableau I-5.

Tableau I-5 - Répartition moyenne (% en masse) des composés chimiques dans les bois feuillus et résineux [37].

	Résineux	Feuillus
Cellulose /%	42 ± 2	45 ± 2
Hémicelluloses /%	27 ± 2	30 ± 5
Lignines /%	28 ± 3	20 ± 4
Extractibles /%	3 ± 2	5 ± 4

### **I. B. 1. c. Propriétés d'usage**

Le bois est constitué de fibres orientées dans le sens longitudinal du tronc. Il en résulte que le bois est un matériau anisotrope. Cette anisotropie implique que les propriétés mécaniques sont différentes dans les trois directions : longitudinale, radiale et tangentielle. La résistance mécanique est également fonction du taux d'humidité, c'est pourquoi toutes les mesures sont réalisées à une humidité donnée.

### **I. B. 1. d. Dégradation**

#### **Biodégradation**

Le bois est susceptible de pourrir dans certaines conditions de température et d'humidité. Les quatre principales catégories de pourriture du bois sont les agents de bleuissement, les pourritures brunes, blanches et molles. La durabilité naturelle du bois dépend fortement de l'espèce et de la partie du bois considérée (aubier, cœur, base ou cime de l'arbre). Les extractibles jouent un rôle très important sur la durabilité du bois [38].

#### **Photodégradation**

Le bois comporte des groupements chromophores, notamment dans la lignine, qui absorbent les rayons UV de longueur d'onde comprise entre 250 et 320 nm. La lignine est le premier et le principal composé dégradé. En revanche, la cellulose, absorbe peu de rayonnements UV mais peut-être dégradée en présence d'oxygène. Cette dégradation est lente et provoque la rupture des liaisons C-O, ce qui aboutit à une diminution du degré de polymérisation et à une perte des propriétés mécaniques.

Le principal effet de la photodégradation du bois est un changement de couleur, dû à l'absorption de la lumière par les lignines menant à la formation de radicaux libres et également à la dégradation des extractibles du bois [39-41]. Les effets de la photodégradation sont accélérés par l'eau qui délave les produits de dégradation par lixiviation et permet une dégradation supplémentaire des nouveaux groupements chimiques.

### **I. B. 2. Le traitement thermique de réification**

Pour utiliser le bois en milieu extérieur, des traitements de stabilisation et de préservation ont été développés. Ils consistent généralement, soit à imprégner le matériau de produits chimiques, soit à

le traiter thermiquement. Les produits chimiques de préservation les plus employés sont la créosote, le pentachlorophénol et le CCA (Chrome Cuivre Arsenic). Ces produits choisis pour leur toxicité envers les agents biologiques posent des problèmes environnementaux. Les bois traités avec la créosote et le CCA sont classés en déchets dangereux. En revanche, les procédés mis en oeuvre dans les traitements thermiques du bois sont présentés comme des technologies à faible impact environnemental. Aucun produit intermédiaire toxique n'est utilisé durant le traitement thermique. L'ensemble des opérations de traitement liées aux petites quantités de composés organiques présents dans les vapeurs extraites au cours de la thermolyse, s'effectue aisément par des méthodes d'incinération par réinjection des gaz dans le procédé. Globalement, le bilan écologique est très positif.

L'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne a breveté un procédé de traitement thermique du bois appelé réтификаtion [42]. Le mot réтификаtion est un néologisme issu de la contraction des termes « réticulation » et « torréfaction ». Ce procédé vise à réduire les variations dimensionnelles du bois liées à l'humidité, et à le préserver vis-à-vis des agents de dégradation biologique (pourritures, insectes). Il s'accompagne toutefois d'une baisse de résistance mécanique du matériau.

Aujourd'hui, l'exploitation industrielle de ce procédé est assurée par les sociétés HTI à Soustons (1997), RETIBOIS à Saint-Étienne (1998), RETITECH à la Rochelle (2000), RETIMAC à Rodez (2001) et SEFCO à Granges sur Vologne (2004).

### **I. B. 2. a. Procédé**

Le procédé consiste en une pyrolyse ménagée, sous atmosphère inerte entretenue par l'apport d'azote. La température et la pression sont contrôlées [43]. Ce traitement est applicable aussi bien au matériau massif qu'au matériau fragmenté.

### **I. B. 2. b. Impact sur le matériau bois**

#### **Modifications des propriétés d'usage**

Le traitement entraîne un assombrissement du matériau et ce d'autant plus que les conditions de traitement (temps et température) sont sévères. Les effets du traitement sur la résistance aux attaques fongiques des essences peu durables sont spectaculaires. Par exemple, le peuplier et le pin maritime classés faiblement durables deviennent après traitement, des essences respectivement très durable et durable. Une meilleure résistance aux attaques des insectes xylophages est également conférée au matériau. La réтификаtion n'a pas d'effet sur l'attaque des termites. Parallèlement à

l'augmentation de stabilité et de durabilité, une diminution de la résistance mécanique en flexion est observée. Le bois est traité dans sa masse et il est donc possible de réusiner des pièces sans perte du bénéfice apporté par le traitement.

### Modifications chimiques

Le traitement thermique du bois induit une dégradation des hémicelluloses [44, 45]. Comme celles-ci sont les constituants les plus hydrophiles du bois, la diminution de leur taux est souvent considérée comme la cause principale de la réduction de l'hygroscopicité du bois traité thermiquement. Le traitement a également un effet non négligeable sur les lignines. Un phénomène de réticulation des lignines a été mis en évidence par spectrométrie infrarouge : des liaisons insaturées conjuguées éthyléniques et carbonyles apparaissent [47, 48]. Une étude sur le taux de reprise d'humidité des lignines a montré que celles des bois étaient deux fois plus hygroscopiques après traitement [48]. Plusieurs études portant sur la cristallinité de la cellulose ont montré que celle-ci n'était que peu modifiée par le traitement thermique [38, 44].

En résumé, la réтификаction se passe en trois étapes :

- Première étape : phase endothermique correspondant au séchage (entre 20°C et 150°C).
- Deuxième étape : de 180°C à 250°C, le bois subit d'importantes réactions chimiques. C'est la zone de thermolyse des hémicelluloses. Les sous-produits de la pyrolyse se condenseraient et se polymériseraient alors sur les chaînes de lignines, d'où la notion de réticulation. Ces réactions créent une nouvelle "pseudo-lignine" qui est plus hydrophobe et plus rigide que la lignine initiale.
- Troisième étape : à partir de 250°C, le bois dégage de plus en plus de chaleur attribuée aux réactions exothermiques de la dégradation des lignines puis de la cellulose.

La figure I-9 reprend les différentes modifications chimiques intervenant lors de la réтификаction.

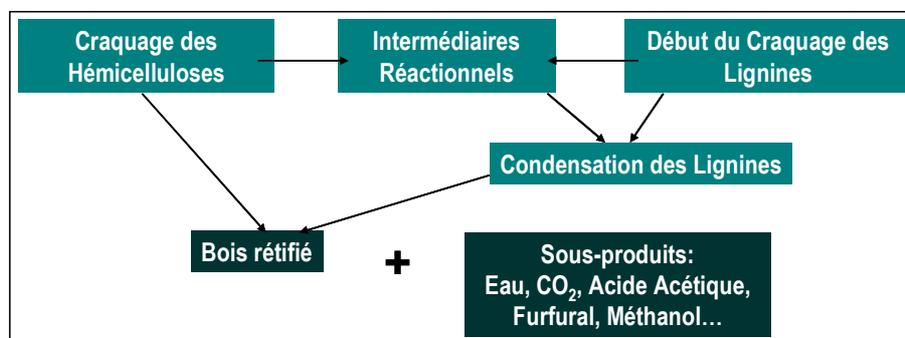


Figure I-9 - Principe de la rétificaction du bois [43]

## **I. C. Les composites bois - polymères biodégradables**

### **I. C. 1. Généralités**

L'ajout de charges d'origine naturelle dans des matrices polymères, apporte de nombreux avantages. Les premiers sont leur nature renouvelable et biodégradable, leurs faibles densités, leurs bonnes propriétés mécaniques et leurs faibles coûts. De plus, les analyses de cycle de vie montrent que le remplacement de fibres minérales ou organiques par des fibres végétales est très avantageux dans le domaine des transports. Également, la consommation énergétique et la participation à l'effet de serre lors de la fabrication d'un composite à base de fibres végétales, sont nettement inférieures à celles du même polymère non chargé ou du composite renforcé par des fibres minérales. Ces fibres permettent aussi de réduire l'usure des machines de mises en forme.

En plus de tous ces avantages, les fibres végétales ont néanmoins quelques inconvénients qui ralentissent encore leur utilisation. Tout d'abord la notion de variabilité des fibres est importante. L'origine botanique, la maturité et le mode d'extraction impliquent des variations de propriétés dimensionnelles et structurales des fibres qui vont influencer leurs propriétés mécaniques et thermiques [49]. Une autre limitation à l'utilisation des fibres végétales dans les composites, est leur nature hydrophile qui est à l'origine du manque de compatibilité avec la matrice plus hydrophobe. Cette incompatibilité provoque une mauvaise dispersion des fibres dans la matrice et la formation d'un matériau hétérogène. Ce caractère hydrophile des fibres peut également être un obstacle pour la mise en œuvre. L'eau peut altérer voir rendre impossible la mise en forme du matériau. Leur faible stabilité thermique est aussi un frein à leur utilisation car celles-ci commencent à se dégrader à 200°C. Les composites doivent donc impérativement être mis en œuvre à des températures inférieures, ce qui limite les applications avec certains polymères techniques. Cependant les paragraphes suivants traitant en détail de l'adhésion fibres - matrice et du renfort apporté par les charges, montreront que certaines limitations dues à la nature des fibres peuvent être diminuée par différentes techniques.

Les matériaux composites à matrice polymère thermoplastique renforcée par des fibres de bois sont internationalement connus sous le sigle WPC de Wood Plastic Composites. Il faut noter que cette dénomination englobe de façon très générale les composites réalisés avec tous les types de polymères et tous les types de fibres végétales. Dans notre cas, nous focaliserons notre attention sur les biocomposites, c'est-à-dire des composites dont la matrice est également biodégradable.

## I. C. 2. Adhésion charges - matrice

L'adhésion entre les fibres et la matrice est sans doute le point le plus important au niveau des caractéristiques des matériaux composites. En effet, leurs propriétés mécaniques chutent si l'adhésion est mauvaise. Dans le cas des biocomposites, certaines matrices naturelles telles que l'amidon et la cellulose sont hydrophiles comme les fibres de bois, ce qui fait que l'affinité entre les deux composants et ainsi la force d'adhésion est généralement bonne. Ce n'est pas le cas dans notre étude car les polyesters utilisés sont hydrophobes et sensibles à l'humidité. Plusieurs techniques comme les traitements de surface, les compatibilisants et les agents de liaison permettent d'améliorer l'interface entre les deux constituants. De nombreuses études ont testé ces techniques sur les composites à base de PLA et PBAT. Yu et al ont montré que le méthylènediphényle diisocyanate (MDI) utilisé comme compatibilisant dans des mélanges PLA/bois montré une bonne adhésion matrice - charges et une bonne dispersion des fibres dans le cas des biocomposites à base de PLA.

### Modifications chimiques visant à améliorer l'adhésion

Diverses méthodes et procédés sont mis en œuvre pour augmenter l'adhésion matrice - charges. Il existe des traitements physiques et chimiques mais les premiers n'ont pas été recensés dans le cas des biocomposites. En revanche les techniques chimiques et en particulier l'ajout d'agents de liaison, ont largement été référencées. Ce sont des molécules permettant d'augmenter l'affinité des fibres de bois avec la matrice. L'utilisation d'un ou plusieurs de ces composés est courante, voire systématique, lorsque la matrice du composite est le PP et le PE. Dans ces derniers cas, on emploie le même polymère greffé avec de l'acide maléique. Huda et al ont comparé des images SEM de mélanges PLA/Érable en proportion 70/30 avec ou sans MAPP. Ils ont remarqué une bonne dispersion des charges dans la matrice dans les deux cas, En revanche l'adhésion des charges avec la matrice est inférieure pour le mélange contenant le MAPP [50]. Ceci s'explique par la polarité supérieure du PLA par rapport à celle du PP. Même si la fonction anhydride crée des liaisons covalentes et hydrogène avec les fibres, l'affinité entre le PP et le PLA n'est pas suffisante. Plackett a fait la même étude sur des mélanges PLA/Épicéa 80/20 contenant du MAPLA. Les images SEM du composite contenant le MAPLA montrent des filaments de polymères qui entourent les fibres, contrairement au composite ne contenant pas de MAPLA. Il conclut donc sur l'efficacité du MAPLA sur l'adhésion PLA - bois [51]. Shah et al ont étudié l'ajout de chitosane dans des composites PLA/Érable 60/40. En effet, le chitosane est un agent de liaison qui comme la chitine, sert pour les mélanges PVC/bois. Leurs conclusions sont que cet agent de liaison n'est pas efficace en raison de son incompatibilité avec le PLA [52]. Pilla et al ont montré que l'ajout de silane dans des mélanges PLA/Pin 60/40 n'apportait pas d'amélioration au niveau de

l'adhésion et des propriétés mécaniques [53]. Lee et Wang ont regardé l'effet de l'ajout de diisocyanate de lysine (LDI) dans des mélanges PLA/Bambou 70/30. Leurs images SEM montrent que la matrice enrobe bien les fibres lorsque le mélange contient du LDI, alors que l'interface est beaucoup moins bonne pour le composite sans LDI [54].

Takatani et al ont ajouté des esters de cellulose pour jouer le rôle de compatibilisants, dans des composites PLA/Épicéa 20/80 et ont remarqué que les propriétés mécaniques des matériaux étaient augmentées [55].

En ce qui concerne les mélanges PLA/PBAT, Ludvik et al ont essayé d'ajouter en plus des charges bois (pin), de la bentonite afin d'aider à leur dispersion. Leurs résultats permettent de dire que c'est une technique efficace et que de plus la résistance à l'humidité du matériau final est améliorée. Cependant les composites étudiés ne comportent que 11% en poids de fibres de bois [56].

### **I. C. 3. Effet du renfort fibreux**

Le renfort apporté par les fibres végétales dépend de trois paramètres : le facteur de forme des fibres, leur taux et leur dispersion ainsi que leur taux d'humidité.

Le premier paramètre est également appelé aspect ratio, il correspond au rapport de la longueur sur le diamètre de la fibre. Plus celui-ci est grand, plus la fibre peut jouer son rôle de renfort. En effet, la mise en forme du composite provoque des contraintes de cisaillement et de traction à l'interface fibre - matrice. Un transfert de charge s'effectue alors de la matrice vers la fibre. Si la fibre est suffisamment longue, celle-ci peut se rompre et jouer pleinement son rôle de renfort. Dans le cas contraire, il y aura rupture à l'interface du système. L'utilisation d'agents de liaison ou de tout autre traitement améliorant l'interface, permet de réduire l'aspect ratio nécessaire à un bon renfort.

Le second paramètre est le taux et la dispersion des fibres. Ces deux variables sont liées puisque l'effet de la dispersion l'emporte sur l'adhésion fibre - matrice qu'à partir d'un certain taux de renfort d'environ 40%. Les agents de liaison permettent aussi une meilleure dispersion des charges dans la matrice.

Et enfin, le troisième paramètre est le taux d'humidité des fibres végétales. Celui-ci va à la fois entraîner, lors de la mise en œuvre, la formation de bulles, une mauvaise adhésion fibres - matrice et une dégradation thermique des composites.

## **I. C. 4. Durabilité**

### **Biodégradation**

Les polymères biodégradables sont insensibles à l'attaque des champignons pouvant dégrader le bois, cependant, mêmes insérées dans une matrice plastique, les fibres de bois ne sont pas entièrement protégées de l'attaque fongique. Placés en extérieur, les composites peuvent facilement se trouver dans les conditions favorables à l'attaque fongique, en particulier le développement de la pourriture brune. Même si le taux de renfort n'a pas d'influence sur la colonisation des champignons en surface de l'échantillon, ce phénomène est favorisé par les fibres non recouvertes par la matrice en contact avec les champignons. Ces fibres deviennent un lieu de colonisation privilégiée ainsi qu'un point d'entrée de la pourriture au sein du matériau si le réseau végétal est continu. En conséquence, la perte de masse du matériau due à l'attaque fongique est d'autant plus importante que le taux de renfort est grand.

### **Photodégradation**

L'association des deux matériaux, polymère et bois, favorise les réactions de dégradation dues aux rayons UV. En effet, la lignine présente à la surface du composite va subir les effets du rayonnement UV. Et la formation des radicaux entraînera la propagation de la dégradation au sein des fibres végétales mais également de la matrice. L'enchaînement de ces réactions provoquera rapidement une fragilisation et une décoloration du matériau [57].

---

**CHAPITRE II :**  
**DISPOSITIFS ET**  
**MÉTHODES EXPÉRIMENTALES**

---

Ce chapitre concerne toutes les techniques et dispositifs utilisés pour cette étude. Une première partie détaille la nature et l'origine des différentes matrices et charges utilisées. Toutes les méthodes de caractérisation utilisées pour les matériaux purs et composites sont expliquées dans une seconde partie. Ensuite le détail est fait sur les techniques de caractérisation des charges. Puis les appareils et conditions de mise en œuvre sont listés dans une quatrième partie. Et enfin les dispositifs de photovieillissement seront décrits dans la dernière partie.

## **II. A. Matériaux utilisés**

Le sujet de thèse portait au départ sur l'étude de composites polymères biodégradables - charges d'origine naturelle. La nature des matrices et des charges n'était pas définie.

### **II. A. 1. Matrices polymères**

Une étude préalable sur quatre matrices a permis de stabiliser notre choix sur les trois matrices suivantes : le poly(lactique acide) (PLA), l'Ecoflex un copolyester aliphatique aromatique et l'Ecovio un mélange de PLA et d'Ecoflex.

Deux grades de PLA Natureworks de chez Cargill Dow ont été étudiés : le PLA 4042D et le PLA 6202D. Les informations relatives à la structure de ces deux PLAs n'étaient pas disponibles. Le PLA 4042D est néanmoins référencé dans une publication scientifique [58], dans laquelle ses caractéristiques sont données : sa masse moléculaire en poids est égale à 74 000 g.mol<sup>-1</sup>, son indice de polydispersité est de 2 et sa densité de 1,25 g.cm<sup>-3</sup>. Il est constitué à 92% d'unités lactide L et à 8% d'unités lactide D. L'Ecoflex et l'Ecovio sont commercialisés par BASF. La formule chimique de l'Ecoflex n'est pas totalement communiquée. Et la nature des PLAs et Ecoflex contenus dans l'Ecovio n'est pas connue.

Ces trois différentes matrices nous ont été fournies sous forme de granulés.

### **II. A. 2. Farines de bois**

Les charges envisagées pour faire partie de cette étude étaient nombreuses : amidon, fibres végétales et particules de bois. Nous nous sommes finalement fixés sur le bois. Le centre des Sciences des Processus Industriels et Naturels (SPIN) de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne nous a fourni des échantillons. Ce centre de recherche travaille actuellement sur le développement d'un traitement thermique du matériau bois, appelé réification, visant à réduire son

hygroscopie, à améliorer sa stabilité dimensionnelle et à augmenter sa résistance aux agents de dégradation [59, 60]. Plusieurs essences et espèces nous ont été fournies à l'état naturel et traité sous différentes conditions. Les bois ont été traités à l'état massif puis broyés à l'aide d'un broyeur à couteaux équipé avec différentes grilles. L'ensemble des échantillons est répertorié dans le tableau II-1.

**Tableau II-1 - Diversité des échantillons de bois fournis**

Essence	Espèce	Traitement thermique	Température de traitement /°C	Temps de traitement /min	Taille de grille / $\mu$ m
peuplier	I214	naturel	-	-	250
peuplier	I214	réfifié	240	5	250
peuplier	I214	réfifié	240	5	150
peuplier	Robusta	naturel	-	-	250
peuplier	Robusta	réfifié	220	5	250
peuplier	Robusta	réfifié	220	5	500
peuplier	Robusta	réfifié	220	60	250
peuplier	Robusta	réfifié	240	5	250
peuplier	Robusta	réfifié	260	5	250
pin sylvestre	-	naturel	-	-	250
pin sylvestre	-	réfifié	220	5	250

## II. B. Méthodes utilisées pour caractériser les matériaux polymères

Cette partie va expliquer pour chaque expérience réalisée lors de cette étude, le principe de la technique utilisée, les caractéristiques de l'appareil ainsi que les conditions de mesures et les protocoles expérimentaux.

### II. B. 1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle est également appelée « Calorimétrie différentielle à balayage » (en anglais DSC). Son principe repose sur la mesure des variations d'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à un corps de référence, nécessaire pour imposer un programme de température contrôlé. Cette technique permet une analyse quantitative des transitions d'un matériau en termes énergétiques.

La DSC est particulièrement bien adaptée à l'étude des polymères semi-cristallins puisqu'elle permet d'obtenir des informations sur :

- la transition vitreuse du polymère
- les « éventuelles » transitions de phases cristallines

- le taux de cristallinité du polymère
- la température de fusion des zones cristallines
- la morphologie des zones cristallines (distribution de taille de cristaux, ségrégation de phases...)

L'appareillage de DSC utilisé est le modèle DSC 822<sup>e</sup> commercialisé par Mettler – Toledo. Il est constitué d'une enceinte (four) équipée de deux plots régulés en température, l'un destiné à supporter l'échantillon à analyser et l'autre la référence. Lors d'une manipulation de DSC réalisée en rampe linéaire de température, on enregistre la différence de puissance électrique  $W(T)$  fournie aux deux plots afin de maintenir en permanence leurs températures identiques.

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 ou d'air d'environ 60 mL.min<sup>-1</sup> à la surface de l'échantillon et éviter les surpressions causées par des dégagements éventuels de produits volatils.

Les enthalpies et températures de transition ont été mesurées en utilisant un cycle de température couramment utilisé pour l'analyse des polymères. L'histoire thermique des échantillons est supprimée par un balayage en température de T1 à T2 (définies dans le tableau II-2) avec une vitesse de +10°C.min<sup>-1</sup>. L'échantillon est alors refroidi jusqu'à T1 avec une vitesse contrôlée avant de subir une nouvelle chauffe jusqu'à T2. Les conditions de température et de vitesse utilisées pour chaque sorte de matériau sont listées dans le tableau II-2. Tous les cycles de température correspondant à cette méthode ont été réalisés sous air. Les trois thermogrammes correspondant à chaque étape de cette méthode ont été enregistrés. La première étape de chauffe apporte des renseignements sur le matériau en tenant compte de son passé thermique et mécanique. Le second segment, c'est-à-dire le refroidissement, donne des informations sur la cristallisation de l'échantillon étudié. Le dernier balayage en température permet la détermination des paramètres de transition du matériau proprement dit après le cycle en température subi.

**Tableau II-2 - Conditions de chauffe et de température utilisées pour l'analyse DSC des différents matériaux**

Matériau	Vitesse de la 1 <sup>ère</sup> chauffe /°C.min <sup>-1</sup>	Vitesse du refroidissement /°C.min <sup>-1</sup>	Vitesse de la 2 <sup>nde</sup> chauffe /°C.min <sup>-1</sup>	Température initiale T1 /°C	Température finale T2 /°C
PLAs purs et mélanges	+10	-10	+10	35	220
	+10	-2	+2	35	220
Ecoflex pur et mélanges	+10	-10	+10	-60	160
Ecovio pur et mélanges	+10	-10	+10	-50	240

La transition vitreuse d'un polymère se manifeste par un saut de chaleur spécifique endothermique. La température de transition vitreuse  $T_g$  est classiquement déterminée au point d'inflexion du saut, et le saut de chaleur spécifique  $\Delta C_p$  (exprimé en  $J.g^{-1}.^{\circ}C^{-1}$ ) associé à la transition est relié au saut de flux de chaleur  $\Delta W$  (exprimé en mW) par la relation :

$$\Delta C_p = \frac{\Delta W}{m.\beta}$$

Où  $m$  est la masse de l'échantillon (en mg) et  $\beta$  est la vitesse de balayage en température (en  $^{\circ}C.s^{-1}$ ).

La fusion des zones cristallines d'un polymère se manifeste par un signal endothermique. Nous noterons  $T_f$ , la température de fusion, définie comme la position du maximum du pic. L'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$ , c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour fondre le matériau est déterminée à partir de l'aire du pic de fusion, normalisée à la masse de l'échantillon.

La cristallisation se manifeste par un signal exothermique apparaissant lors du refroidissement. La température de cristallisation, notée  $T_c$ , est déterminée par le maximum du pic. L'enthalpie de cristallisation est définie à partir de l'aire du pic de cristallisation, normalisée à la masse de l'échantillon. Certains polymères, lorsqu'ils sont refroidis très rapidement depuis l'état fondu, n'atteignent pas un taux de cristallinité optimal à température ambiante. Lors d'une élévation de température, il se produit un phénomène de « recristallisation », ou cristallisation « froide ». Ce phénomène se traduit par un signal exothermique. La position de son maximum correspond à la température de cristallisation  $T_{cc}$  (cold crystallization temperature en anglais). L'enthalpie de cristallisation  $\Delta H_{cc}$  est déterminée à partir de la surface du pic de cristallisation, normalisée à la masse de l'échantillon.

## II. B. 2. Rhéologie dynamique

### II. B. 2. a. Présentation générale de la rhéologie

La rhéologie est la science qui étudie la déformation et l'écoulement des matériaux, qu'ils se présentent sous forme liquide (fondue) ou solide, en terme d'élasticité ou de viscosité des matériaux [61, 62]. Les matériaux répondent à une force appliquée (contrainte) ou un déplacement (déformation) en manifestant un comportement élastique (solide idéal de Hooke) ou visqueux (liquide idéal de Newton), ou plus généralement, une combinaison de ceux-ci appelé comportement viscoélastique. L'étude de la viscoélasticité permet donc d'établir les lois de comportement afin de prévoir la

déformation d'un échantillon sous l'action d'un jeu de forces donné dans des conditions de temps et de température fixées.

L'élasticité est la capacité d'un matériau à stocker de l'énergie de déformation, qui peut s'exprimer plus simplement par sa capacité à reprendre sa forme initiale après avoir été déformé.

La loi de Hooke décrit le comportement d'un solide idéal purement élastique : la contrainte nécessaire à la déformation d'un tel corps est instantanée et proportionnelle à cette déformation. De plus, lorsque cette contrainte est annulée, le corps reprend sa forme initiale ; l'énergie de déformation est totalement restituée. Un tel corps est caractérisé par un module de rigidité  $G$  qui est le rapport entre la contrainte  $\sigma$  et la déformation  $\gamma$ :

$$G = \frac{\sigma}{\gamma}$$

La viscosité est une mesure de la résistance d'un matériau à l'écoulement et reflète le taux de dissipation de l'énergie de déformation du matériau dans l'écoulement.

La loi de Newton est similaire à la loi de Hooke pour les fluides visqueux idéaux : la contrainte nécessaire à la déformation d'un tel corps est proportionnelle à la vitesse de déformation. Après cessation de contrainte, la déformation est permanente ; l'énergie de déformation a été dissipée. Un tel corps est caractérisé par sa viscosité  $\eta$  qui est le rapport entre la contrainte  $\sigma$  et la vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

Une mesure rhéologique dynamique consiste à appliquer au matériau une déformation sinusoïdale  $\gamma^*$  d'amplitude  $\gamma_0$  et de pulsation  $\omega$ , et à mesurer la contrainte sinusoïdale résultante  $\sigma^*$  d'amplitude  $\sigma_0$  qui sera déphasée de  $\delta$  (si le matériau n'est pas purement élastique). Ou inversement d'appliquer une contrainte sinusoïdale et de mesurer la déformation résultante. Il est pratique d'utiliser des grandeurs complexes dans le cas des polymères viscoélastiques. Ainsi les déformations et contraintes seront données respectivement par :

$$\begin{aligned}\gamma^* &= \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \\ \sigma^* &= \sigma_0 \cdot e^{i\omega t + \delta}\end{aligned}$$

Ainsi, le comportement d'un polymère viscoélastique est caractérisé par son module complexe dynamique  $G^*$ , qui est une mesure de la résistance générale du matériau à la déformation et qui s'exprime par la relation :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

Où  $G'$  est la composante réelle appelée module élastique (ou module de conservation) et  $G''$  la composante imaginaire appelée module visqueux (ou module de perte).  $G'$  est le rapport de la contrainte élastique à la déformation, il est en phase avec la déformation.  $G''$  est le rapport de la contrainte visqueuse à la déformation, il est en phase avec la vitesse de déformation.

Le rapport de ces deux composantes est la tangente du déphasage entre la contrainte et la déformation appelé angle de perte  $\delta$ . Ainsi  $\tan \delta = G' / G''$  décrit la capacité d'amortissement du matériau.

La viscosité dynamique complexe est une mesure de la résistance générale du matériau à l'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement. Elle s'exprime selon l'équation :

$$\eta^* = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$$

D'où découlent les relations :

$$\eta' = \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

$$\eta'' = \frac{G'(\omega)}{\omega}$$

$$\tan \delta = \frac{\eta'(\omega)}{\eta''(\omega)}$$

Notre étude a été réalisée à l'aide de deux rhéomètres équipés d'une cellule de mesure plan-plan : un rhéomètre de type ARES (TA Instruments) et un rhéomètre de type STRESSTECH (Reologica Instruments). Le premier est un rhéomètre à déformation imposée, et le second un rhéomètre à contrainte imposée. Le mouvement oscillant imposé est transmis à l'échantillon par l'axe inférieur de l'ARES et par l'axe supérieur du STRESSTECH et la mesure des variables résultantes se fait dans les deux cas par l'axe supérieur.

## II. B. 2. b. Type d'essais dynamiques réalisés

La rhéologie dynamique est un outil qui offre de nombreuses possibilités. Suivant le type d'essai réalisé, cela permet d'obtenir des informations sur les différents états de la matière et sur les comportements du matériau dans diverses conditions.

### Balayages en température

Les balayages en température caractérisent la dépendance à la température des paramètres rhéologiques d'un matériau. Pour les solides, le degré de cristallinité et autres caractéristiques morphologiques peuvent être observés de cette façon. Ce mode d'essai constitue probablement le moyen le plus sensible de mesure de la transition vitreuse et autres transitions secondaires, dont la connaissance peut permettre d'identifier les points de fusion et les plages de températures utiles des matériaux solides.

L'ARES a permis d'effectuer des mesures sur les matrices et les composites en utilisant une cellule de mesure équipée de deux plateaux parallèles de 8 mm de diamètre avec un entrefer fixé à 2 mm. Ce dernier a été modifié au passage de la transition vitreuse afin d'éviter le décollement de l'échantillon de la surface des plateaux. Les échantillons sont fondus à T3 (définie dans le tableau II-3) entre les plateaux parallèles avant d'atteindre l'entrefer désiré. L'échantillon est ensuite refroidi à T4 sans contrôle de la température, permettant ainsi un bon contact par adhésion entre la matière et les disques parallèles. Une mesure est alors exécutée avec une rampe de température croissante à différentes vitesses jusqu'à T5. Puis une seconde mesure est exécutée avec une rampe de température décroissante jusqu'à T4 à différentes vitesses. Les conditions de déformation ont été optimisées de manière à obtenir une bonne réponse de l'appareil dans la gamme de mesure du capteur sur toute la rampe de température. La fréquence a été fixée à 1 rad.s<sup>-1</sup>.

**Tableau II-3 - Conditions de chauffe, de refroidissement et de températures limites utilisées durant les balayages dynamiques en température des différents échantillons**

Matériau	Température de mise en place T3 /°C	Température maximale T4 /°C	Température minimale T5 /°C	Vitesse de la chauffe /°C.min <sup>-1</sup>	Vitesse du refroidissement /°C.min <sup>-1</sup>
PLA pur	170	220	35	+10	-10
PLA pur	170	220	35	+5	-5
PLA pur	170	220	35	+2	-2
PLA mélanges	180	220	35	+2	-2
Ecovio	180	220	-50	+2	-2

Les modules dynamiques élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  ainsi que la tangente  $\delta$  sont tracés en fonction de la température à une fréquence de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ . La figure II-1 montre l'aspect général d'une courbe obtenu pour un polymère semi-cristallin.

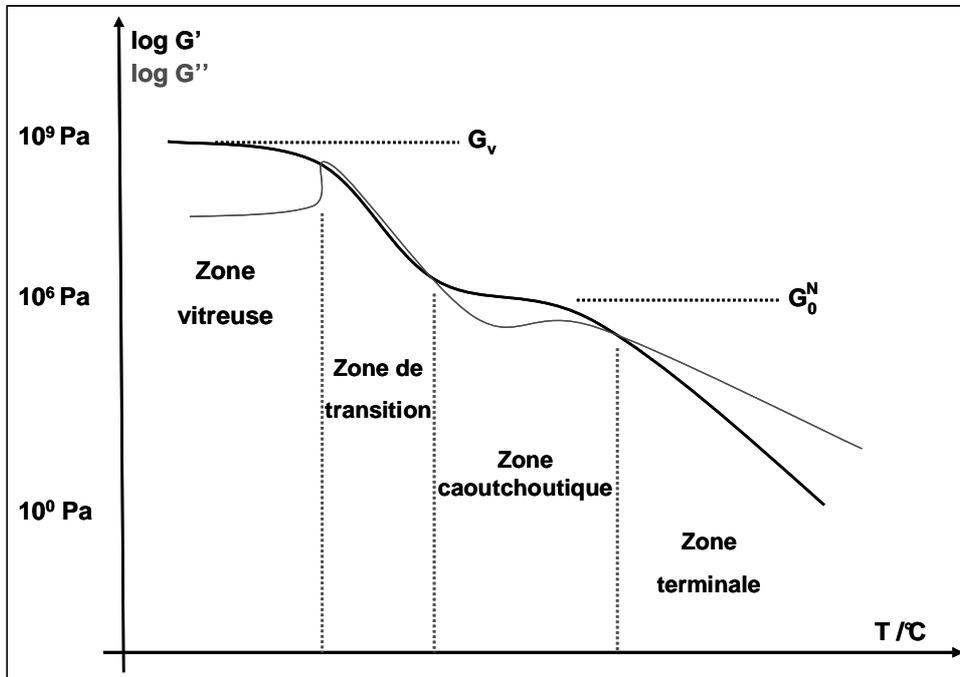


Figure II-1 - Courbe de comportement caractéristique d'un polymère semi-cristallin

Quatre régions principales sont distinguées au cours de l'étude viscoélastique du polymère [61].

La première région correspond à l'état vitreux. A basse température, la composante élastique l'emporte sur la composante visqueuse : le comportement du polymère est proche de celui d'un solide. Le module d'élasticité est de l'ordre de  $10^9 \text{ Pa}$ , indépendamment de la nature chimique du polymère. Les mouvements portent sur des distances très courtes et se limitent à la vibration, voire à la rotation d'éléments locaux de la chaîne.

La deuxième région est celle de la transition vitreuse. La température à laquelle intervient cette transition dépend de la nature chimique de la chaîne macromoléculaire. Le module  $G'$  décroît d'un facteur  $10^3$  pour une variation de  $20$  à  $30^\circ\text{C}$  : la région de la transition vitreuse peut être qualitativement définie comme celle où apparaissent des mouvements coordonnés sur de longues distances.

La troisième région de viscoélasticité est celle du plateau caoutchoutique. Le polymère présente le comportement typique d'un caoutchouc avec des mouvements coordonnés sur de longues distances. Le module d'élasticité  $G_0^N$  prend des valeurs de l'ordre de  $10^6 \text{ Pa}$  et le plateau caoutchoutique est d'autant plus étendu que les chaînes sont longues.

La quatrième et dernière région est celle de l'écoulement. À des températures plus élevées encore, l'énergie fournie permet aux chaînes de serpenter à travers les enchevêtrements et de s'écouler. La composante visqueuse l'emporte sur la composante élastique : le comportement du polymère est proche de celui d'un liquide.

### Détermination du domaine linéaire

D'un point de vue physique, le concept de viscoélasticité linéaire sous entend que l'état du système observé n'évolue pas au cours de la déformation ; on suppose, en particulier, que les effets d'orientation des chaînes macromoléculaires sont négligeables et ne modifie pas les propriétés du milieu. Cela revient en fait à dire qu'on observe le comportement moléculaire du matériau en ne modifiant pas significativement la position des molécules par rapport à l'équilibre.

Les mesures doivent donc impérativement être effectuées dans ces conditions. La détermination du domaine linéaire s'effectue par l'observation de l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  lors d'une augmentation de la déformation (ou de la contrainte) dans les conditions de température, de géométrie et d'entrefer que l'on souhaite utilisées pour la mesure. Une diminution des modules dynamiques indique la limite de déformation (ou de contrainte) acceptable. Ce domaine dépend de la fréquence et sa détermination devrait donc être menée à chaque fréquence de travail ; toutefois son étendue augmente lorsque la fréquence diminue ; aussi, un domaine déterminé à haute fréquence est valable à basse fréquence. D'autre part et de façon antagoniste, la sensibilité du capteur contraint souvent l'utilisateur à augmenter la déformation (ou la contrainte) pour maximiser les couples mesurés. Pour concilier ces deux exigences, on effectue généralement la détermination du domaine linéaire à un certain nombre de fréquences types, puis on ajuste la déformation (ou la contrainte) au cours des mesures en balayages en fréquence.

La détermination du domaine linéaire de chaque matériau a été réalisée dans les conditions répertoriées dans le tableau II-4.

**Tableau II-4 - Conditions de mesure du domaine de viscoélasticité linéaire des différents matériaux**

Matériau	Rhéomètre utilisé	Diamètre des plateaux /mm	Entrefer /mm	Fréquences /rad.s <sup>-1</sup>	Déformations ou contraintes imposées
PLAs (T ≤ 180°C), Ecoflex, Ecovio	Ares	8	0,5	0,1 ; 1 ; 10 ; 50 ; 100	0,1 à 100%
PLAs (T > 180°C)	Ares	25	2	0,1 ; 1 ; 10 ; 50 ; 100	0,1 à 100%
Mélanges PLAs, Ecoflex, Ecovio	Stresstech	10	1	0,6 ; 6,3 ; 63 ; 188 ; 314	10 à 500 Pa

### Balayages en fréquence à l'état fondu

Le comportement viscoélastique des polymères à l'état fondu est en fait la traduction des mouvements des chaînes entières, intervenant au sein du matériau lors de la sollicitation. Étudier les propriétés viscoélastiques des polymères à l'état fondu permet donc d'obtenir des informations sur l'architecture des macromolécules : masse moléculaire, distribution des masses moléculaires et taux de branchements. De plus, la rhéologie dynamique à l'état fondu est un outil qui peut permettre de suivre une réaction chimique modifiant la longueur des chaînes macromoléculaires et donc d'envisager de mesurer les coupures de chaînes ou la réticulation qui peuvent intervenir au cours d'une dégradation photochimique.

Les échantillons à l'état fondu, placés dans l'entrefer des plateaux parallèles, subissent un écoulement rotationnel de cisaillement simple. Les conditions opératoires sont données dans le tableau II-5 pour tous les polymères et mélanges étudiés. Les valeurs des déformations et contraintes imposées ne sont pas listées mais ont été définies de façon à rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

**Tableau II-5 - Conditions de mesures en balayages en fréquence des différents matériaux**

Matériau	Rhéomètre utilisé	Températures d'essai /°C	Diamètre des plateaux /mm	Entrefer /mm	Rampe de fréquences /rad.s <sup>-1</sup>
PLAs purs	Ares	120, 130, 140, 160, 170, 180	8	0,5	0,05 - 100
PLAs purs	Ares	200, 220	25	2	0,05 - 100
Ecoflex pur	Ares	140, 160, 180, 200	8	0,5	0,05 - 100
Ecovio pur	Ares	170, 190, 210, 230	8	0,5	0,05 - 100
Mélanges PLAs	Stresstech	160, 180, 200, 220	10	1	0,06 - 314
Mélanges Ecoflex	Stresstech	140, 160, 180, 200	10	1	0,06 - 314
Mélanges Ecovio	Stresstech	170, 190, 210, 230	10	1	0,06 - 314

### Balayages en temps

La stabilité chimique, thermique ou mécanique d'un matériau peut être évaluée précisément au cours d'un balayage en temps en mesurant simplement les modules ou la viscosité, à fréquence, déformation et températures constantes, dans une atmosphère sélectionnée et sur une longue période de temps.

Nous avons soumis les deux PLAs à une déformation périodique de 10%, pour une température de 180°C, et une fréquence de 50 rad.s<sup>-1</sup> pendant 3600s.

## II. B. 2. c. Exploitation des essais

### Principe de Superposition Temps - Température (TTS)

Il existe une équivalence entre le temps de sollicitation et la température pour un matériau viscoélastique. En effet, il est facile de concevoir que des mouvements moléculaires se produisant dans des temps finis à une température fixe seront favorisés à plus haute température par l'agitation thermique et que les échelles de temps auxquelles ils se produisent soient diminuées. En conséquence, il est possible de générer des « courbes maîtresses » qui permettent d'obtenir les caractéristiques viscoélastiques du polymère sur une gamme de temps (ou de fréquence) considérablement élargie par rapport aux possibilités de mesure des rhéomètres.

Les paramètres rhéologiques mesurés pour plusieurs températures d'essai sont translatés par une translation horizontale d'un facteur  $\log a_T$ , vers ceux d'une température de référence afin d'obtenir une courbe unique. Ce facteur  $a_T$  est appelé facteur de translation thermique ; il dépend seulement de la température  $T$  et de la température de référence  $T_{ref}$ . Le module  $G'$  peut s'écrire :

$$G'(\omega, T_{ref}) = G' \left( \frac{\omega}{a_T}, T \right) \frac{\rho(T_{ref})T_{ref}}{\rho(T)T}$$

Où  $\rho$  est la masse volumique. Le terme multiplicatif du second membre tient compte de la variation du volume avec la température ; il est nommé facteur de translation vertical et noté  $b_T$  tel que :

$$b_T = \frac{\rho(T_{ref})T_{ref}}{\rho(T)T}$$

Les facteurs de translation obtenus sont les mêmes quelle que soit la quantité rhéologique considérée. Ceci est d'ailleurs une nécessité pour valider le principe de superposition temps - température [63, 64]. Deux autres conditions sont nécessaires : les tronçons de courbe translatés (suivant le temps ou la fréquence) doivent se superposer parfaitement à leurs extrémités. Et la dépendance en température du facteur de translation  $a_T$  doit suivre les équations d'Arrhénius ou de WLF.

Appliquant ce principe sur des mesures réalisées dans la zone d'écoulement, nous considérons que la variation des facteurs de translation peut se décrire par une loi d'Arrhénius [65], introduisant une notion d'énergie d'activation apparente  $E_a$  pour l'écoulement :

$$\log a_T = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfaits.

### Représentation de Cole-Cole

La représentation de Cole-Cole, visualisée sur la figure II-2 est une représentation dans le plan complexe ( $\eta''(\omega)$  en fonction de  $\eta'(\omega)$ ). Cette courbe présente une forme en arc de cercle passant par l'origine et décentré par rapport à l'axe des abscisses.

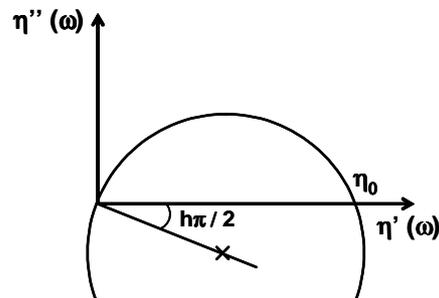


Figure II-2 - Représentation de Cole-Cole

Deux paramètres peuvent être facilement obtenus à partir de cette représentation. Le premier est la viscosité newtonienne  $\eta_0$  : point d'intersection entre le cercle et l'axe des réels. Celle-ci est proportionnelle à la masse moléculaire à la puissance  $a$  comme le montre la relation :

$$\eta_0 = K \cdot (M_w)^a$$

Ainsi de faibles différences de masse moléculaire se manifestent par d'importants changements de viscosité.

Le second paramètre appelé  $h$  est un indicateur de la largeur de la distribution des masses moléculaires. Il caractérise l'excentricité par rapport à l'axe des réels et peut être déterminé par l'angle entre l'axe des abscisses et le rayon de l'arc de cercle passant par l'origine ; cet angle vaut en fait  $h\pi/2$ . Le paramètre  $h$  intervient dans l'expression analytique de la viscosité dynamique proposée par K.S. Cole et R.H. Cole :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{1 + (j\omega\lambda_m)^{1-h}}$$

Où  $\lambda_m$  est le temps de relaxation moyen ; il correspond à l'inverse de la fréquence pour laquelle :

$$\eta' = \frac{\eta_0}{2}$$

### II. B. 3. Mesure du pouvoir rotatoire

Une substance chirale a pour propriété de dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée. La rotation spécifique calculée ou pouvoir rotatoire d'un échantillon s'expriment de la façon suivante :

$$[\alpha_D^T] = \frac{\alpha}{l.c}$$

Où  $[\alpha_D^T]$  est la rotation spécifique à une température T, pour une longueur d'onde déterminée de la lumière employée (par exemple la raie D d'une lampe à vapeur de sodium).

$\alpha$  est la rotation observée, exprimées en degrés.

c est la concentration en g.cm<sup>-3</sup> pour une solution.

Et l la longueur du trajet que traverse la lumière dans l'échantillon exprimée en dm.

Les mesures ont été réalisées avec un polarimètre sur des solutions PLA/CHCl<sub>3</sub> de concentration 10<sup>-3</sup> g.cm<sup>-3</sup>.

### II. C. Méthodes utilisées pour caractériser les farines de bois

Les propriétés des composites obtenues ne pourront être réellement étudiées qu'après une caractérisation approfondie des charges. Le bois étant un matériau très sensible aux variations d'humidité, le taux de reprise en eau de chaque farine a été mesuré. L'évaluation de la composition chimique et une étude de la taille de chaque particule de bois ont également été menées.

### II. C. 1. Mesure du taux d'humidité relative

Le taux d'humidité  $H$  d'un échantillon de bois s'exprime en pourcentage. Il est égal à la masse d'eau comprise dans l'échantillon par rapport à la masse anhydre.

$$H = \frac{m_h - m_a}{m_a} \times 100$$

où  $m_h$  est la masse de l'échantillon à l'ambiante et  $m_a$  la masse de l'échantillon anhydre.

La norme française (NF B 51-004 février 1942) préconise de mesurer la masse anhydre d'un échantillon après séchage à  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  jusqu'à obtention d'une masse constante.

### II. C. 2. Évaluation de la composition chimique

La mesure de la composition chimique s'effectue sur les particules de bois tamisées entre 180 et 560  $\mu\text{m}$ . On pèse exactement environ 2 g de bois préalablement rendu anhydre par étuvage à  $103^\circ\text{C}$ . Le principe du dosage de chacun des constituants du bois est schématisé sur la figure II-3.

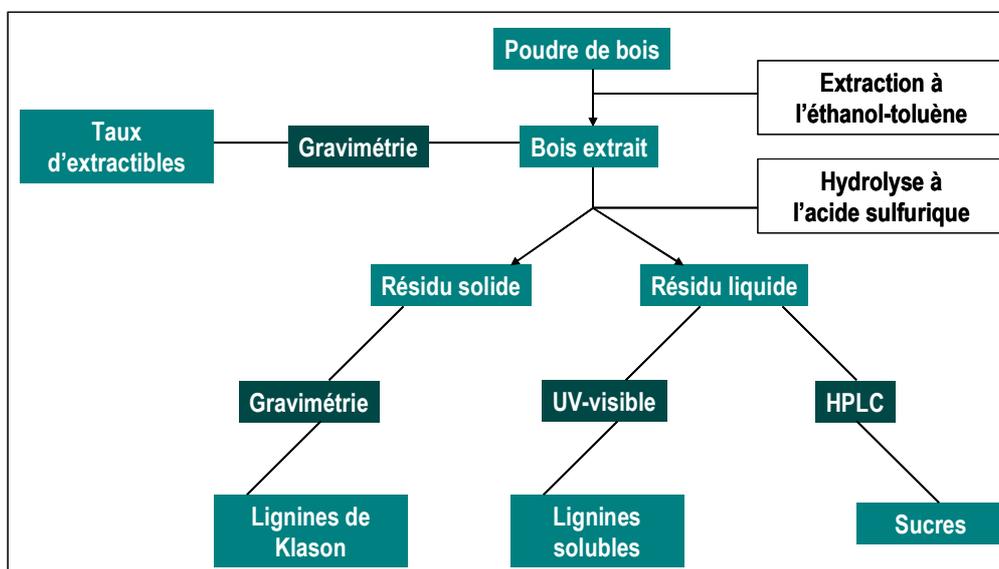


Figure II-3 - Schéma de principe du dosage des différents constituants des farines de bois

Le bois est d'abord extrait pour déterminer le taux d'extractibles. Une fois extrait, le bois est soumis à une hydrolyse acide qui attaque les polysaccharides (cellulose et hémicelluloses). Le résidu solide de cette attaque acide est la lignine de Klason. Le résidu liquide (filtrat) contient une partie de lignine

soluble et surtout les sucres résultant de l'hydrolyse de la cellulose et des hémicelluloses. Ce liquide est analysé par spectrophotométrie UV-visible pour déterminer la quantité de lignines solubles, et par chromatographie liquide à haute performance HPLC pour déterminer la quantité des différents sucres présents.

### **II. C. 2. a. Détermination du taux d'extractibles**

Le taux d'extractibles est déterminé simplement par gravimétrie. La procédure suivie est celle de la norme ASTM D1107-96. Les échantillons de poudre de bois sont extraits avec un mélange d'éthanol - toluène (2/1 vol/vol) dans un soxhlet pendant environ 7h. Le bois extrait est ensuite séché en étuve à 103°C jusqu'à masse constante, puis refroidi au dessiccateur. La différence de masse entre le bois naturel anhydre et le bois extrait anhydre permet de calculer les taux d'extractibles.

### **II. C. 2. b. Détermination du taux de lignines de Klason**

Le taux de lignines de Klason est déterminé suivant la norme ASTM D1106-96, qui consiste à hydrolyser le bois à l'acide sulfurique à 72%. 1 g de bois extrait est précisément pesé à l'état anhydre, rincé dans 400mL d'eau chaude pour une durée de 3h, rincé à l'éthanol et séché à l'air. Ensuite ce gramme de bois est mélangé avec 15mL d'acide sulfurique à 72% dans un bécher. Le mélange est régulièrement homogénéisé par agitation mécanique, puis dilué dans 490mL d'eau distillée. L'hydrolyse est poursuivie à température d'ébullition pour une durée de 4h. La solution est ensuite filtrée. La partie solide est séchée en étuve, refroidie au dessiccateur, puis pesée. La masse obtenue donne la quantité de lignines de Klason de l'échantillon en pourcentage massique de bois extrait anhydre.

Le filtrat est complété jusqu'à 500mL de solution avec de l'eau distillée. Il contient les lignines solubles, ainsi que les sucres simples résultant de l'hydrolyse des polysaccharides. Il est donc récupéré et neutralisé à l'hydroxyde de baryum pour les analyses ultérieures.

### **II. C. 2. c. Détermination du contenu en lignines solubles**

#### **Principe**

La méthode de détermination des lignines solubles est une méthode semi-quantitative, qui permet de doser les phénols totaux. Le résultat de ce test ne donne pas un résultat en pourcentage massique de lignines solubles dans le bois. Il donne seulement une évaluation des phénols totaux par

comparaison à un composé phénolique donné (la catéchine). Il permettra de comparer les échantillons entre eux. Afin de totaliser les différents composés phénoliques issus des lignines, on mélange en milieu tamponné basique (pH 10-10,5) la solution à analyser avec du réactif de Folin-Ciocalteu (constitué d'acide phosphomolybdique et phosphotungstique). Ce dernier est réduit par les phénols en un composé de couleur bleue. Ce composé peut être dosé par spectrophotométrie visible à 740 nm (dans le rouge).

### **Procédure**

La procédure consiste à prélever 2 mL de solution à analyser, à laquelle on ajoute 10mL de carbonate de calcium à 10% (mas/vol). On place le tout dans une enceinte à 38°C durant 20 min. Ensuite on ajoute le réactif (Folin-Ciocalteu/eau à 1/2 vol/vol). Après 10 min, à température ambiante, l'absorbance est mesurée à 740nm avec un spectrophotomètre UV-visible CARY 300 de Varian [66, 67].

### **Étalonnage**

L'étalonnage a été réalisé avec des solutions de catéchine à différentes concentrations. L'équation de la droite d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en catéchine de la solution obtenue est  $y = 0,0051x + 0,0063$  et son coefficient de corrélation est  $R^2 = 0,99$ .

## **II. C. 2. d. Détermination du taux de sucres issus des polysaccharides**

La détermination des différents sucres peut s'effectuer par HPLC, après neutralisation (pH entre 6,5 et 7,5) à l'aide d'hydroxyde de baryum. La solution est centrifugée, filtrée puis injectée dans un système HPLC WATERS, comprenant un contrôleur (WATERS 600S) qui commande une pompe (WATERS 616 pump) dotée d'une boucle d'injection de 10  $\mu$ L, ainsi que de deux détecteurs : une barrette de diodes UV-visible (PDA WATERS 996) et d'un réfractomètre (WATERS 2410). La colonne de séparation est une Supelcogel Pb maintenue à 80°C au cours de l'analyse. Le débit est régulé à 0,5 mL.min<sup>-1</sup>. L'éluant est de l'eau déionisée dégazée en ligne.

Les différents produits de l'hydrolyse des polysaccharides détectés sont par ordre d'élution : l'acide glucuronique, la cellobiose, le glucose, le xylose, le galactose, l'arabinose et le mannose. Les temps de rétention sont donnés dans le tableau II-6. L'étalonnage réalisé à partir de trois solutions étalons

encadrant la gamme de concentrations des filtrats à analyser a permis d'obtenir les équations des droites d'étalonnage qui sont répertoriées dans le tableau II-6.

**Tableau II-6 - Étalonage HPLC pour la mesure des produits de dégradation de la cellulose et des hémicelluloses dans le filtrat résultant de l'hydrolyse acide du bois. y est la valeur de l'intégration du pic HPLC en u.a\*s. x est la concentration en sucre de la solution en mg.L<sup>-1</sup>**

Sucre	Temps de rétention moyen /min	Droite d'étalonnage	Coefficient de corrélation (R <sup>2</sup> )
Acide glucuronique	7,2	$y = 5,279.10^{-7} x A + 6,783.10^{-3}$	0,99
Cellobiose	12,3	$y = 5,202.10^{-7} x A + 5,804.10^{-3}$	0,99
Glucose	15,0	$y = 5,374.10^{-7} x A + 6,605.10^{-3}$	0,99
Xylose	16,1	$y = 5,927.10^{-7} x A + 3,419.10^{-2}$	0,99
Galactose	17,4	$y = 6,242.10^{-6} x A$	0,90
Arabinose	18,9	$y = 1,199.10^{-6} x A - 1,654.10^{-3}$	0,99
Mannose	20,2	$y = 1,030.10^{-6} x A + 9,974.10^{-3}$	0,98

Les droites d'étalonnage donnent la valeur de l'intégration du pic d'élution d'un sucre donné en unité arbitraire (u.a\*s) en fonction de la concentration en sucre dans la solution en mg.L<sup>-1</sup>. La quantité de sucre dans le filtrat peut ainsi être déterminé en pourcentage massique de bois anhydre.

### II. C. 3. Granulométrie laser

Une étude granulométrique des particules de bois a été réalisée par granulométrie de diffraction laser [68, 69]. La distribution granulométrique est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau laser incident. Les logiciels commerciaux pour granulomètre intègrent généralement deux modèles mathématiques. Le modèle le plus complet est basé sur la théorie de la diffusion de Mie. Il prend en considération l'ensemble des phénomènes optiques liés à la diffusion des particules (diffraction, réfraction, réflexion). Le calcul de l'image de diffusion dépendra dans ce cas non seulement de la distribution granulométrique théorique considérée, mais également de la nature du matériau diffusant, par l'intermédiaire de ses propriétés optiques. L'approximation de Fraunhofer implique des simplifications importantes de la théorie de Mie. Les particules sont considérées par l'algorithme comme des disques plats et opaques : seule la diffraction est prise en compte et la connaissance de la nature du matériau et de ses propriétés optiques n'est pas nécessaire. L'emploi du modèle de Mie se justifie lorsque l'on désire caractériser la distribution de taille d'un matériau constitué de particules microniques.

Le granulomètre utilisé est un MASTERSIZER S (Malvern Instruments) dont la gamme de mesure s'étend de 0,02 à 2000  $\mu\text{m}$  avec un système de dispersion sèche SIROCCO. Les échantillons ont été dispersés avec une pression de 3,5 bars avec une amplitude de vibration de la trémie de 70%.

Les résultats obtenus sont des distributions en volume. Le pic de la courbe de distribution donne le diamètre modal : le diamètre de particule le plus fréquent. Les statistiques de la distribution sont calculées d'après les résultats en utilisant les diamètres dérivés  $D[m,x]$ .  $D[v, 50]$ ,  $D[v, 10]$  et  $D[v,90]$  sont des mesures standard. Le  $D[v, x]$  est la taille de particule à laquelle x% de l'échantillon a une taille inférieure. Le cas du  $D[v, 50]$  est particulier, il correspond à la taille à laquelle 50% de l'échantillon a une taille inférieure et 50% a une taille supérieure à cette taille. Cette valeur est également connue sous le nom de diamètre médian ou MMD (Mass Median Diameter). Le  $D[4, 3]$  est le diamètre moyen en volume et le  $D[3, 2]$ , le diamètre moyen pondéré en surface, connu sous le nom de diamètre de Sauter. Le span est la mesure de la largeur de la distribution. Plus cette valeur est faible, plus la distribution est étroite. Elle se calcule selon la formule :

$$\frac{D(v,90) - D(v,10)}{D(v,50)}$$

#### II. C. 4. Analyse d'image

Afin d'en savoir plus sur les caractéristiques morphologiques (taille et forme) des particules de bois, nous les avons étudiées par analyse d'images [70]. L'avantage de cette technique est qu'elle prend en compte 2 dimensions de la particule contrairement à la granulométrie laser qui n'en prend qu'une en compte.

Les appareils utilisés sont les MORPHOLOGI G2 et G3 (Malvern Instruments). Ce sont des microscopes automatisés qui permettent d'enregistrer une image digitale pour chacune des particules de l'échantillon (figure IV-17). Leur logiciel d'exploitation permet ensuite de classer les différentes particules selon plusieurs paramètres de forme expliqués ci-dessous. La principale différence entre le G2 et le G3 est le système de dispersion. Celui du G2 disperse l'échantillon en le projetant sur une bille d'acier et celui du G3 disperse l'échantillon en appliquant une pression sur une capsule d'aluminium, contenant la poudre, pour la faire éclater.

Les paramètres obtenus sont nombreux, ceux que nous allons exploiter sont :

- le diamètre CE (Circle Equivalent) est le diamètre du cercle ayant la même surface que l'image 2D de la particule.

- L'élongation est définie par la formule suivante, où  $l$  est la largeur et  $L$  la longueur de la particule.

$$1 - \frac{l}{L}$$

- La circularité quantifie la différence de forme entre la particule et le cercle de même surface. Elle est définie par la formule suivante, où  $C_{CE}$  est la circonférence du cercle équivalent et  $P$  le périmètre de la particule.

$$\frac{C_{CE}}{P}$$

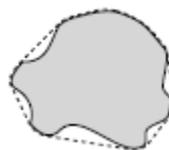
Plusieurs définitions de la circularité peuvent être utilisées mais pour plus de précision, le logiciel donne la circularité HS (High Sensitivity) qui se calcule par la formule suivante, où  $A$  est l'aire de la particule et  $P$  son périmètre :

$$\frac{4\pi A}{P^2}$$

- La convexité est une mesure de la rugosité de surface des particules. Elle se calcule par la formule suivante, où  $P_1$  est le périmètre de la particule et  $P_2$  le périmètre « convex hull ».

$$\frac{P_1}{P_2}$$

Pour mieux comprendre, il suffit d'imaginer un élastique passant autour de la particule comme le montre la figure II-4.  $P_2$  correspond au périmètre de l'élastique représenté en pointillé.



**Figure II-4 - Schéma permettant de comprendre le calcul de convexité**

Toutes ces valeurs sont exprimées sans dimension et comprises entre 0 et 1. Afin de mieux visualiser les informations données par ces différents paramètres, le tableau II-7 indique leur valeur pour des particules de différentes formes.

**Tableau II-7 - Exemples de valeurs d'élongation, de circularité et de convexité pour des particules de différentes formes**

Forme \ Paramètre						
<b>Élongation</b>	0	0,82	0	0,79	0,24	0,83
<b>Circularité</b>	1	0,47	0,89	0,52	0,47	0,21
<b>Convexité</b>	1	1	1	1	0,70	0,73

Tous ces paramètres peuvent ensuite être utilisés pour tracer des courbes de distribution en nombre et les différents diamètres dérivés  $D[m,n]$  décrits dans le paragraphe précédent peuvent être appliqués à chacun d'entre eux. Par exemple le « Circularité  $D[n,50]$  » est la circularité à laquelle 50% de l'échantillon en nombre a une circularité inférieure à cette circularité.

## II. D. Outils utilisés pour la mise en œuvre

Ce paragraphe va décrire les différents mélangeurs utilisés pour fabriquer les composites et les moyens techniques de préparation des échantillons.

### II. D. 1. Mélangeur interne

Le mélangeur interne utilisé est de type HAAKE RHEOCORD R600 avec le système d'exploitation HAAKE PolyLab. Les conditions de mise en œuvre sont une température de 170°C pour les mélanges PLAs, 150°C pour les mélanges Ecoflex et 190°C pour les mélanges Ecovio. La vitesse de rotation est fixée à 100 rpm pendant 10 min. Les mélanges ont été réalisés en proportion 50/50 : 25 g de matrice et 25 g de charges ont été introduits dans la chambre de mélange.

## **II. D. 2. Presse hydraulique manuelle**

Les films de polymère et de composite sont obtenus par compression entre deux feuilles de téflon à l'aide d'une presse hydraulique manuelle. La température de mise en œuvre est de 175°C pour tous les échantillons à base de PLA, 150°C pour ceux à base d'Ecoflex et 180°C pour ceux à base d'Ecovio. L'échantillon est placé entre les plateaux pendant 1 min 30 avant d'être pressé à 100 bars pendant une minute. Les films obtenus sont refroidis à température ambiante.

## **II. E. Dispositifs de photovieillissement**

Le photovieillissement des matériaux a été effectué en conditions accélérées et en conditions naturelles, les dispositifs utilisés sont décrits ci-dessous.

### **II. E. 1. Enceinte de photovieillissement accéléré**

Les irradiations ont été effectuées dans une enceinte de photovieillissement artificiel accéléré de type SEPAP 12-24 de marque Atlas, à des longueurs d'onde supérieure à  $300 \pm 5$  nm afin que le vieillissement soit représentatif du comportement en exposition naturelle.

L'enceinte SEPAP 12-24 a été conçue par le Laboratoire de Photochimie. C'est une enceinte parallélépipédique à base carrée qui comporte quatre lampes à vapeur de mercure moyenne pression de 400 W donnant un spectre de raies présenté sur la figure II-5. Les lampes sont disposées à chacun des angles de l'enceinte. Ces enceintes SEPAP (Service d'Étude du Photovieillissement Accéléré des Polymères) ont été décrites dans plusieurs publications [71, 72].

L'enveloppe des lampes en verre borosilicaté (pyrex) filtre les radiations inférieures à 300 nm. Une tourelle cylindrique animée d'un mouvement de rotation circulaire uniforme (quatre tours par minute) est placée au centre de l'enceinte. Sur cette tourelle peuvent être fixés jusqu'à 48 échantillons. La distance des lampes aux surfaces des échantillons est de 20 cm. La température à la surface des échantillons est contrôlée et régulée à l'aide d'une sonde de platine (Pt100) en contact avec un film de polyéthylène. La sonde commande le fonctionnement de trois ventilateurs placés sur les parois de l'unité SEPAP 12-24. Dans notre cas la température est régulée à 60°C.

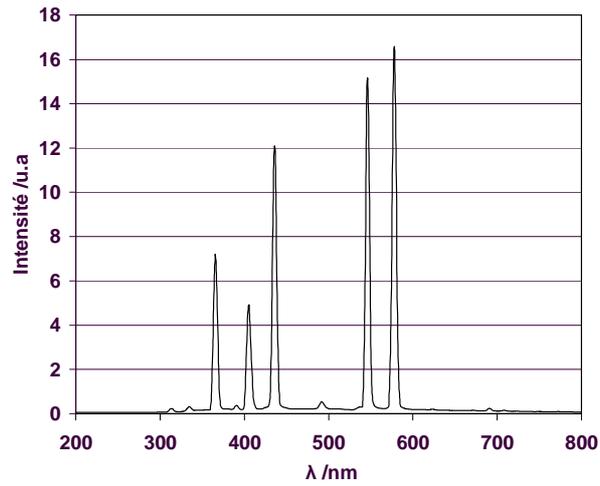


Figure II-5 - Courbe de distribution spectrale de l'unité SEPAP 12-24

## II. E. 2. Dispositif de photovieillissement naturel

Les échantillons sont vieillis à Clermont-Ferrand (latitude +46° et longitude +3° par rapport au méridien de Greenwich). Ils sont placés en direction du sud avec un angle de 45° par rapport au sol.

---

***CHAPITRE III :***  
**CARACTÉRISATION INITIALE**  
**DES MATRICES POLYMÈRES**

---

Trois matrices biodégradables ont été utilisées lors de cette étude : le poly(lactide) (PLA), l'Ecoflex : un poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT) et l'Ecovio un mélange des deux précédents. Toutes sont des produits commerciaux qu'il a fallu caractériser initialement au préalable. Deux grades de PLA proviennent de Cargill Dow, et l'Ecoflex et l'Ecovio sont commercialisés par BASF.

### **III. A. Propriétés des PLAs**

Nous avons tout d'abord cherché les paramètres de transitions thermiques des deux PLAs par DSC et par des mesures de rhéologie dynamique lors de balayages en température. Nous avons également évalué leur stabilité thermique puis leur comportement viscoélastique à l'état fondu. Afin de mieux comprendre leur comportement de cristallisation nous avons ensuite cherché des informations sur la stéréochimie de leurs chaînes macromoléculaires en mesurant le pouvoir rotatoire.

#### **III. A. 1. Paramètres de transitions thermiques**

##### **III. A. 1. a. Analyses DSC**

Une analyse DSC a permis de définir les paramètres de transitions thermiques des deux grades de PLA. Les échantillons ont subi un premier balayage en température à  $+10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , de  $35^{\circ}\text{C}$  à  $220^{\circ}\text{C}$ , servant à effacer l'histoire thermique et mécanique du granulé. Ils ont ensuite subi un refroidissement suivi d'une seconde chauffe à  $\pm 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  ou à  $\pm 2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les thermogrammes des deux PLAs obtenus pour une première chauffe à  $+10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , un refroidissement à  $-2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et une seconde chauffe à  $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , permettant de mieux observer leurs aptitudes à la cristallisation, sont représentés sur la figure III-1.

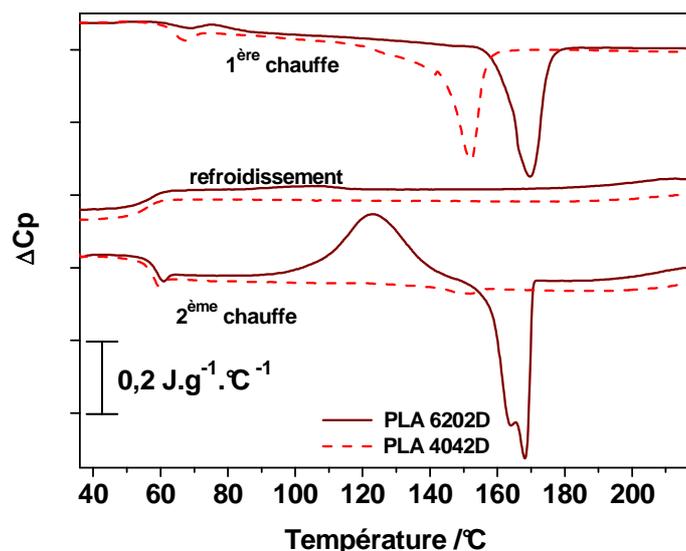


Figure III-1 - Thermogrammes des granules de PLA 4042D ( ---- ) et 6202D ( — ) obtenus lors d'une première chauffe à  $+10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , d'un refroidissement à  $-2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et d'une seconde chauffe à  $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Les températures de transition vitreuse sont déterminées à partir du point d'inflexion de la variation de chaleur spécifique. Les deux grades de PLA ont des  $T_g$  semblables d'environ  $60^{\circ}\text{C}$ .

Les températures et les enthalpies de fusion et de cristallisation obtenues lors des deux chaufes à différentes vitesses, sont répertoriées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 - Températures et enthalpies de fusion et de cristallisation observées sur les thermogrammes des chaufes des PLAs.

Vitesse / $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	1 <sup>ère</sup> chauffe				2 <sup>ème</sup> chauffe							
	+10				+10		+2		+10		+2	
	$T_{cc}$ / $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{cc}$ / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_f$ / $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_f$ / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_{cc}$ / $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{cc}$ / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_{cc}$ / $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{cc}$ / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_f$ / $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_f$ / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_f$ / $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_f$ / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
PLA 4042D	120	-	152	-29	-	-	-	-	150	-	150	-1
PLA 6202D	117	0,5	170	-35	127	-	123	40	164	-2	(163) 168*	-42

\* Les  $T_f$  entre ( ) indiquent un épaulement.

Les PLAs étudiés sont semi-cristallins mais ont un comportement à la cristallisation différent. Leurs thermogrammes obtenus lors de la première chauffe, présentent un très faible signal exothermique, non visible sans zoom, avec un maximum vers  $116^{\circ}\text{C}$  pour le grade 6202D et vers  $121^{\circ}\text{C}$  pour le 4042D. Dans le cas de ce dernier, le signal est convolué avec celui de la fusion. Ce signal correspond au phénomène de cristallisation froide ( $T_{cc}$ ) : organisation des chaînes nécessitant un apport de chaleur [73]. Un signal endothermique de fusion est ensuite observé avec un maximum ( $T_f$ ) à  $152^{\circ}\text{C}$  pour le grade 4042D et à  $170^{\circ}\text{C}$  pour le 6202D.

Les thermogrammes de refroidissement montrent les  $T_g$  égales pour les deux grades à  $56^\circ\text{C}$ . Aucune cristallisation n'est observée à  $-10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . En revanche, de faibles signaux exothermiques, également non visibles sans zoom, sont détectés vers  $107^\circ\text{C}$  sur les thermogrammes des deux PLAs, mais visibles à  $-2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Aucun signal de cristallisation froide n'est ensuite détecté lors de la seconde chauffe pour le PLA 4042D quelle que soit la vitesse. Son signal endothermique à  $150^\circ\text{C}$  est donc minime. Une enthalpie de fusion différente de  $-1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  est tout de même mesurée pour la chauffe à  $+2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . En revanche, pour le PLA 6202D chauffé à  $+10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , un faible signal exothermique de cristallisation froide apparaît à  $127^\circ\text{C}$  avec une enthalpie de transition de  $0,5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , suivi du signal correspondant à la fusion à  $164^\circ\text{C}$ . L'enthalpie de fusion égale à  $-1,8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , est du même ordre de grandeur que l'enthalpie de cristallisation froide définie juste avant. Lors de la chauffe à  $+2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , le PLA 6202D cristallise beaucoup plus. En effet une cristallisation froide est observée à  $123^\circ\text{C}$  avec une enthalpie de  $40 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Le comportement différent de cristallisation des PLAs est également observable par la forme du signal de fusion. Celui du 4042D montre un signal simple ( $150^\circ\text{C}$ ) alors que celui du 6202D montre un pic principal à  $168^\circ\text{C}$  et un épaulement à  $163^\circ\text{C}$ .

La forme de ce signal est largement référencée dans la littérature scientifique [74-77]. Elle est fortement dépendante des conditions de chauffe et de refroidissement appliquées. Elle n'apparaît que pour des vitesses de refroidissement suffisamment basses. Le ratio de la surface du pic à basse température par rapport à celle du pic à haute température augmente avec la température et le temps de chauffe appliquée avant le refroidissement [76], ainsi que lorsque la vitesse de refroidissement diminue et lorsque la vitesse de chauffe augmente [74]. Ce phénomène s'explique dans le premier cas à la fois par une dégradation thermique réduisant la perfection structurale des cristaux et par le modèle de fusion/recristallisation. Alors que dans le second cas, seule la fusion/recristallisation traduit le comportement observé. Ce modèle [78], se base sur le fait que la structure semi-cristalline est dans un état thermodynamique métastable, en raison des contraintes cinétiques imposées par l'état d'enchevêtrement des chaînes qui l'empêche d'atteindre un état d'équilibre défini par une structure totalement cristalline. Lorsqu'un tel système métastable est perturbé par une augmentation de température, il se transforme en un autre état plus stable avec une énergie libre plus faible. Une telle transformation procéderait alors via un processus de fusion/réorganisation. Les cristaux présents initialement fondent puis recristallisent pour former des cristaux plus épais fondant à des températures plus élevées.

En conclusion, les deux PLAs présentent une cristallinité initialement, mais le grade 4042D est inapte à cristalliser dans les conditions d'analyse.

### III. A. 1. b. Balayages dynamiques en température

Afin de mieux comprendre les propriétés de cristallisation du PLA, des balayages en température ont également été réalisés sur le PLA 6202D en rhéologie dynamique. En effet, les paramètres de transitions thermiques des polymères peuvent être observés à partir de l'évolution des modules viscoélastiques et de la tangente  $\delta$  en fonction de la température. La température de transition vitreuse (passage entre l'état solide et l'état caoutchoutique) est classiquement mesurée au point d'inflexion du module  $G'$  [79] ou au maximum du pic de tangente  $\delta$ . La température de cristallisation froide, déjà observée en DSC, peut également être visualisée par l'augmentation des modules viscoélastiques et par un second pic de tangente  $\delta$ . En effet, la mobilité des chaînes de polymère est réduite en raison de la formation de cristallites qui entraînent des contraintes topologiques supplémentaires, ce qui explique l'augmentation des modules. La fusion se traduit par la chute brutale des deux modules à hautes températures et l'augmentation de la tangente  $\delta$ .

La déformation périodique appliquée est très faible : 0,02% afin d'éviter le décollement de l'échantillon de la surface des plateaux. La fréquence est de 1 rad.s<sup>-1</sup>. L'échantillon est placé à l'état fondu entre les plateaux parallèles, refroidi à 35°C puis subit deux rampes en température : une chauffe et un refroidissement à trois vitesses différentes :  $\pm 2, 5$  et 10°C.min<sup>-1</sup>. Les différentes vitesses sont imposées sur trois échantillons différents, mis en place et refroidis à 35°C dans les mêmes conditions, de façon à ce que les résultats puissent être comparés. Les modules viscoélastiques ainsi que la tangente  $\delta$  tracés en fonction de la température sont représentés pour les différentes vitesses de chauffe sur les figures III-2 à III-4 et pour les différentes vitesses de refroidissement sur la figure III-5.

L'allure générale des courbes obtenues lors de la chauffe montre le comportement du PLA dans ses trois états : solide (aux faibles températures), caoutchoutique (températures intermédiaires) et fondu (aux hautes températures).

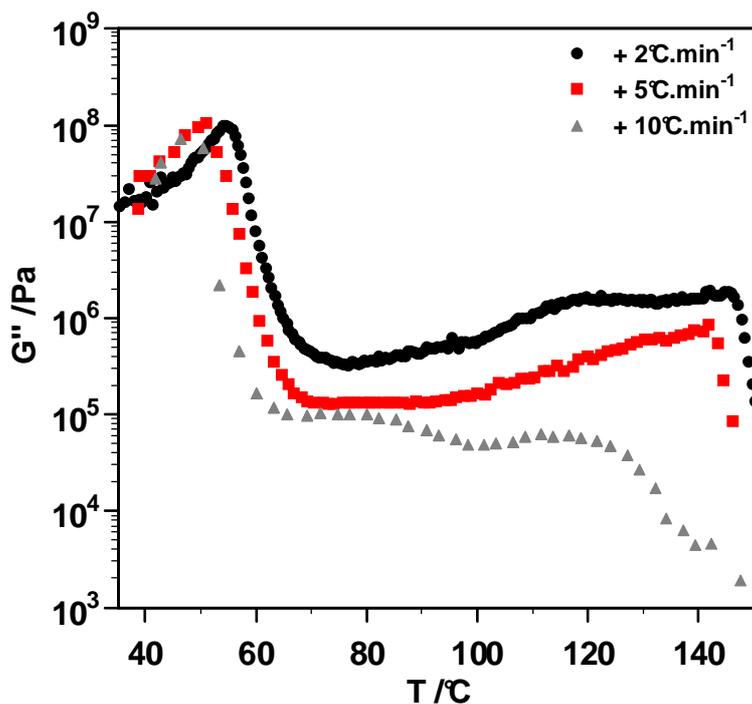


Figure III-2 - Module de perte  $G''$  en fonction de la température, lors de la chauffe à +2, +5 et +10°C.min<sup>-1</sup> d'un échantillon de PLA 6202D

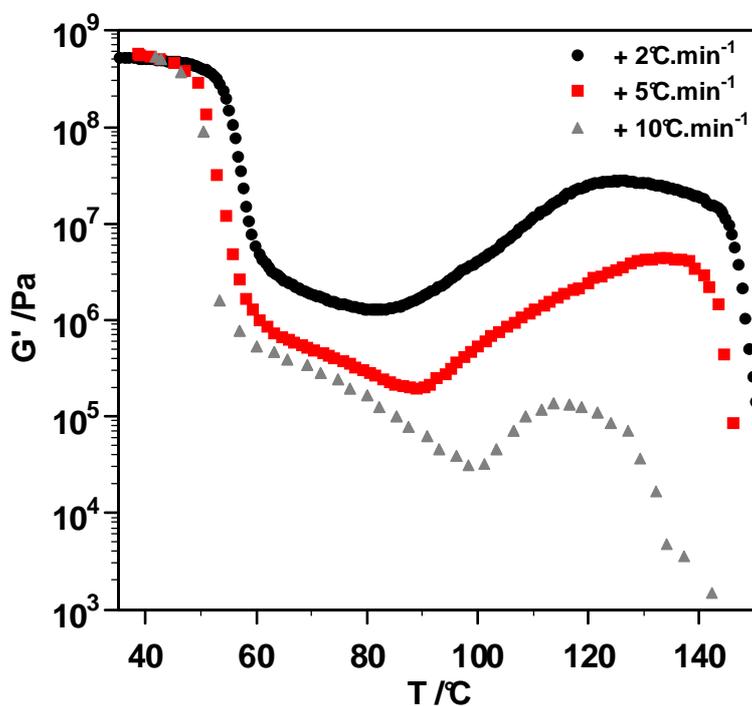
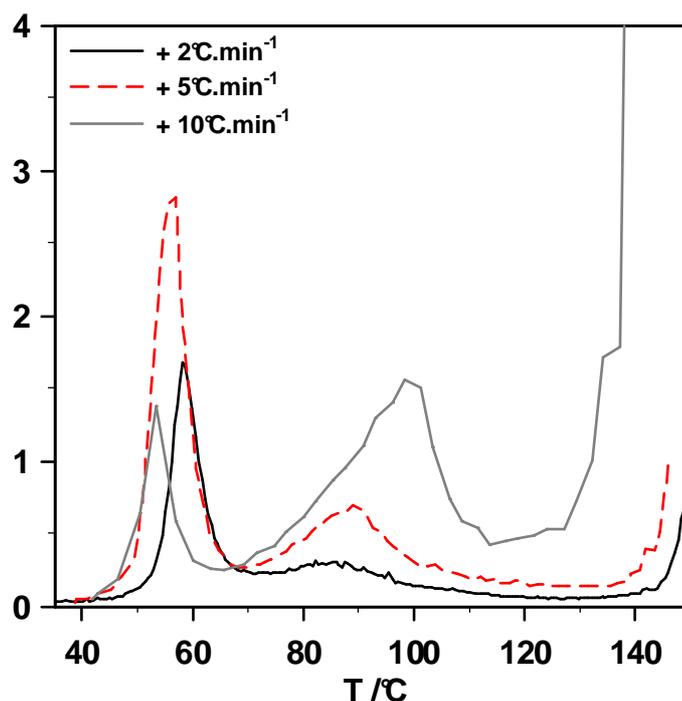


Figure III-3 - Module de conservation  $G'$  en fonction de la température, lors de la chauffe à +2, +5 et +10°C.min<sup>-1</sup> d'un échantillon de PLA 6202D



**Figure III-4 - Tangente  $\delta$  en fonction de la température, lors de la chauffe d'un échantillon de PLA 6202D à +2, +5 et +10°C.min<sup>-1</sup>**

Le module élastique à l'état vitreux est constant et identique pour les trois vitesses de chauffe, il est égal à  $5 \cdot 10^8$  Pa. Dans cette même zone de température, les valeurs des modules de perte sont proches pour les trois vitesses. L'état des trois échantillons, avant les mesures, peut ainsi être considéré comme similaire.

La valeur de transition vitreuse mesurée pour le PLA 6202D est influencée par la vitesse de chauffe. En effet, le point d'inflexion de  $G'$  ainsi que le pic de tangente  $\delta$  sont décalés vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffe diminue. Ce dernier est mesuré à 53°C à +10°C.min<sup>-1</sup>, 56°C à +5°C.min<sup>-1</sup> et à 59°C à +10°C.min<sup>-1</sup>. Ce phénomène a déjà été observé par Chauchard et al, lors d'analyses en DSC pour un échantillon de PET, plus la vitesse de chauffe est lente, plus le mécanisme est retardé [80]. Rezgui et al ont étudié un PLA par analyses mécaniques dynamiques (DMA), et ont montré un pic de tangente  $\delta$  à 74°C [81]. La supériorité de leur  $T_g$  par rapport à celle obtenue dans notre cas peut être expliquée par la différence de fréquence de mesure. Une fréquence supérieure de 6,3 rad.s<sup>-1</sup> a été utilisée par l'équipe de Rezgui. En effet, le pic de tangente  $\delta$  est typiquement décalé vers les basses températures lorsque la fréquence de mesure diminue.

Le matériau passe ensuite dans un état caoutchoutique caractérisé par un plateau du module élastique. Dans le cas des vitesses les plus faibles, les modules réaugmentent du fait de la cristallisation froide. Comme toute transition, la cristallisation froide se manifeste par un pic de tangente  $\delta$ . Le maximum de

ce pic peut être assimilé à la  $T_{cc}$ . Cette dernière est égale à  $86^{\circ}\text{C}$  à  $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et à environ  $89^{\circ}\text{C}$  à  $+5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . En effet, plus les vitesses de chauffe sont lentes, plus la température est homogène dans l'échantillon. Ainsi la transition apparaît à plus basse température. Cette cristallisation froide permet d'avoir des modules supérieurs à l'état caoutchoutique. Sur la courbe à  $+10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , le module  $G''$  supérieur au  $G'$  lors de la transition vitreuse, devient inférieur puis supérieur dans la zone caoutchoutique. Cette allure de courbe particulière peut provenir de la vitesse de chauffe élevée qui provoque un gradient de température entre le coeur et l'extérieur de l'échantillon. Il peut donc y avoir compétition entre l'écoulement et la cristallisation froide au sein du même échantillon. À cette vitesse, un pic de tangente  $\delta$  est tout de même observé à  $96^{\circ}\text{C}$ .

Le passage à l'état fondu est délimité par la chute brutale des modules ou par l'augmentation de tangente  $\delta$ . Plus la vitesse de chauffe est élevée, plus le début de la zone de fusion apparaît à basse température. Le réseau cristallin formé lors des chauffes les plus lentes est de plus haute perfection structurale, et le plateau caoutchoutique du PLA s'en trouve prolongé.

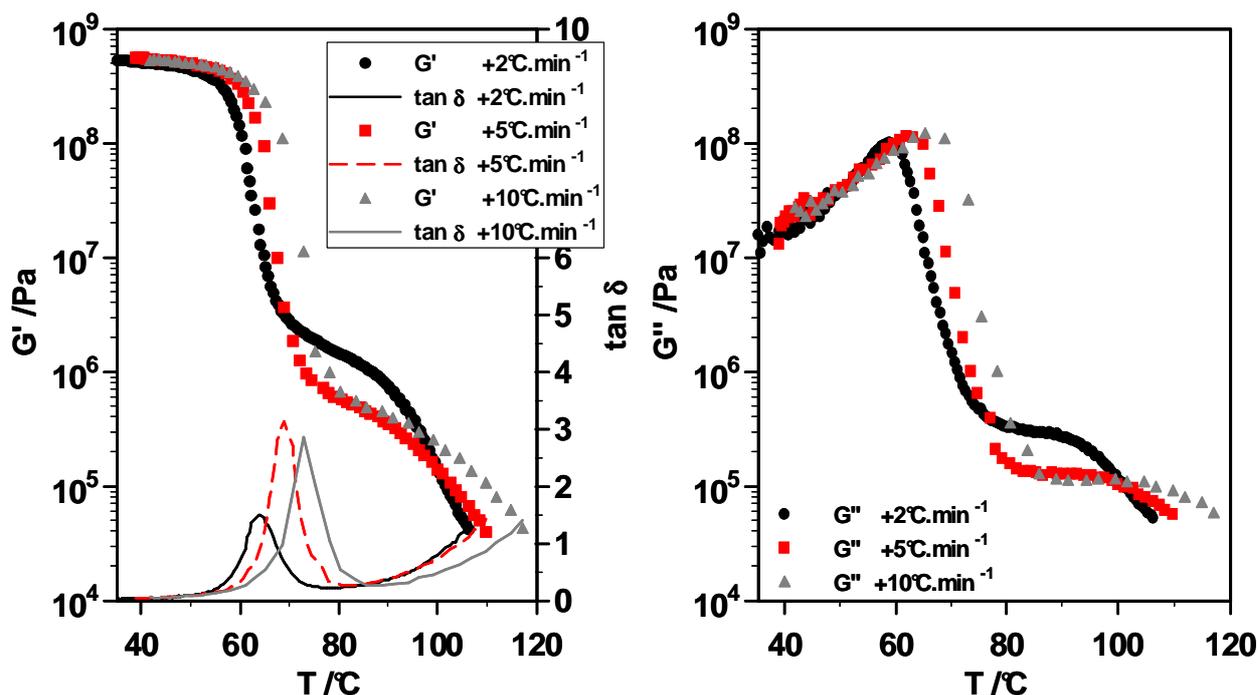


Figure III-5 - Module de conservation  $G'$ , module de perte  $G''$  et tangente  $\delta$  (—) en fonction de la température, lors du refroidissement d'un échantillon de PLA 6202D à  $-2$ ,  $-5$  et  $-10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

La figure III-5 représente l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  ainsi que la tangente  $\delta$  en fonction de la température lors des refroidissements à différentes vitesses. Les trois états de la matière sont également représentés ici. La zone d'écoulement s'étend des plus hautes températures vers le point de

croisement des modules ayant lieu à 113°C pour le refroidissement à -2°C.min<sup>-1</sup>, 105°C pour celui à -5°C.min<sup>-1</sup> et 102°C pour celui à -10°C.min<sup>-1</sup>. Le passage à l'état caoutchoutique est comme les transitions précédentes, retardé pour les vitesses les plus élevées. Les valeurs des modules à l'état caoutchoutique sont identiques pour les rampes de refroidissement supérieures, tandis qu'à -2°C.min<sup>-1</sup>, la cristallisation induit des modules plus hauts. La valeur mesurée pour la transition vitreuse est dans ce cas ci également dépendante de la vitesse, le pic de tangente  $\delta$  est mesuré à 73°C à -10°C.min<sup>-1</sup>, 69°C à -5°C.min<sup>-1</sup> et 64°C à -2°C.min<sup>-1</sup>. Les valeurs des modules viscoélastique à l'état vitreux sont identiques quel que soit la vitesse de refroidissement et égaux à ceux obtenus lors du refroidissement précédant la mesure.

### **III. A. 2. Stabilité thermique des PLAs**

Les PLAs sont des polyesters connus pour ne pas être stables à hautes températures [9, 12, 82-86]. Il est reporté que pour des températures supérieures à 180°C, les PLLAs subissent une dégradation thermique par hydrolyse. Celle-ci mène à la reformation du lactide, à des coupures oxydatives des chaînes principales, et des transesterifications inter ou intramoléculaires [76, 85, 86].

#### **III. A. 2. a. Balayages en fréquence successifs à l'état fondu sous différentes atmosphères**

Afin de vérifier la stabilité thermique des grades de PLA utilisés, deux balayages successifs en fréquence ont été réalisés sous air sur le même échantillon pour une température donnée. Le tracé des viscosités complexes en fonction de la fréquence, obtenus après le premier et le second balayage est représenté pour différentes températures : 160, 170, 180 et 200°C sur les figures III-6 et III-7, respectivement pour les PLAs 6202D et 4042D.

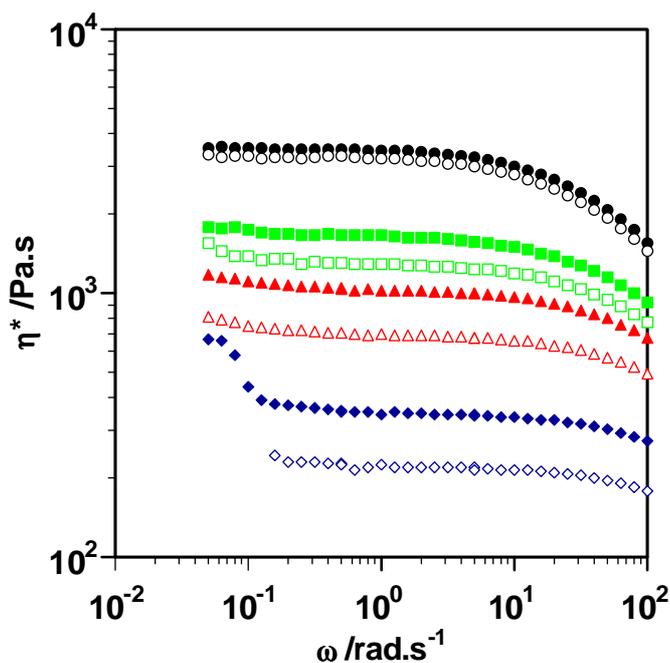


Figure III-6 - Balayages successifs en fréquence à 160 (●), 170 (■), 180 (▲) et 200 (◆) °C, sous air, pour le PLA 6202D - 1<sup>er</sup> balayage (symboles pleins) et 2<sup>ème</sup> balayage (symboles vides)

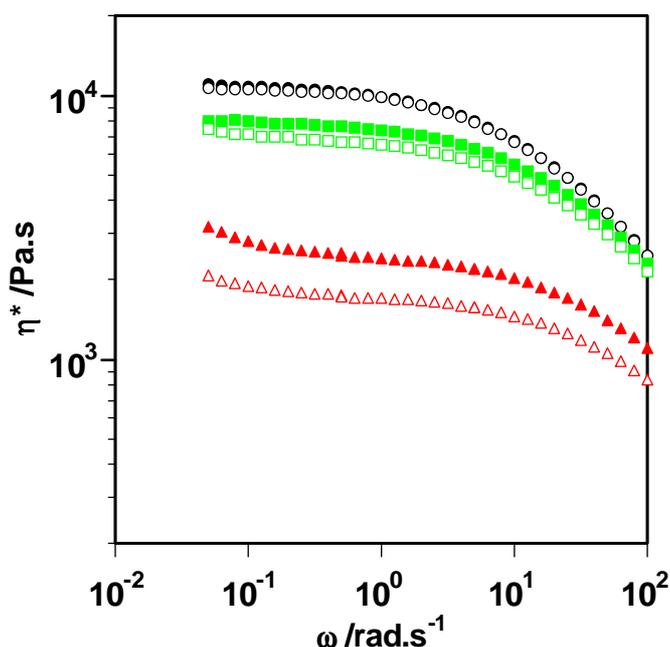


Figure III-7 - Balayages successifs en fréquence à 160 (●), 170 (■) et 180 (▲) °C, sous air, pour le PLA 4042D 1<sup>er</sup> balayage (symboles pleins) et 2<sup>ème</sup> balayage (symboles vides)

En comparant les deux PLAs, nous observons que la viscosité du grade 4042D est supérieure à celle du 6202D, dans les mêmes conditions d'essai. Ce point sera discuté dans le paragraphe III. A. 3.. Sur les deux figures, les valeurs de  $\eta^*$  obtenues lors du second balayage en fréquence à 160°C sont pratiquement identiques à celles obtenues pendant le premier. Les essais réalisés à plus haute

température permettent de distinguer une diminution de la viscosité après le premier passage. Pour préciser cette variation, nous avons calculé, pour une fréquence de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , le pourcentage de diminution de  $\eta^*$  entre les deux passages. Les résultats de ce calcul pour chaque température, sont donnés dans le tableau III-2 pour les deux grades de PLA.

**Tableau III-2 - Perte de viscosité entre deux balayages en fréquences successifs pour les deux PLAs**

Matériau	Température /°C	Viscosité complexe à $1 \text{ rad.s}^{-1}$		% de perte de $\eta^*$ :
		1 <sup>er</sup> passage $\eta_1/\text{Pa.s}$	2 <sup>ème</sup> passage $\eta_2/\text{Pa.s}$	$\frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1} \cdot 100$
PLA 6202D	160	3478	3239	7
	170	1654	1280	23
	180	1028	697	32
	200	349	222	36
PLA 4042D	160	9837	9748	1
	170	7342	6451	12
	180	2401	1703	29

Nous voyons que le pourcentage de perte de  $\eta^*$  entre deux balayages, augmente avec la température de mesure pour les deux PLAs. La diminution de  $\eta^*$  traduit une chute de masse molaire résultant de la dégradation thermique. L'analyse GPC d'un PLA maintenu à des températures supérieures à  $180^\circ\text{C}$  pendant différentes durées est rapportée dans la littérature [84, 85]. Celle-ci montre également une diminution des masses moléculaires après le traitement thermique, et ce d'autant plus que la température est élevée. Le PLA est sensible à la dégradation car les protons des groupes CH des chaînes principales sont labiles. La proximité de ces H labiles avec les groupements ester affecte la sensibilité thermique du PLA. Ces protons peuvent être facilement arrachés, ce qui entraîne des coupures de chaînes [86].

Les valeurs du tableau III-2 montrent aussi que le pourcentage de perte de  $\eta^*$  du 4042D, entre les deux étapes de l'essai, est toujours inférieur à celui du 6202D à même température. Celui-ci est donc moins sujet aux coupures des chaînes macromoléculaires.

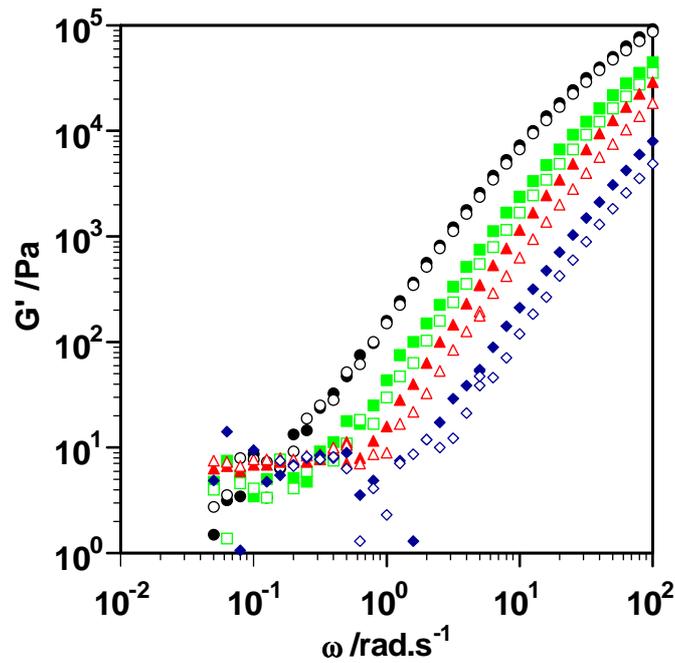


Figure III-8 - Évolution du module élastique en fonction de la fréquence pour le PLA 6202D (données de la figure III-6) - à 160 (●), 170 (■), 180 (▲) et 200 (◆) °C - 1<sup>er</sup> balayage (symboles pleins) et 2<sup>ème</sup> balayage (symboles vides)

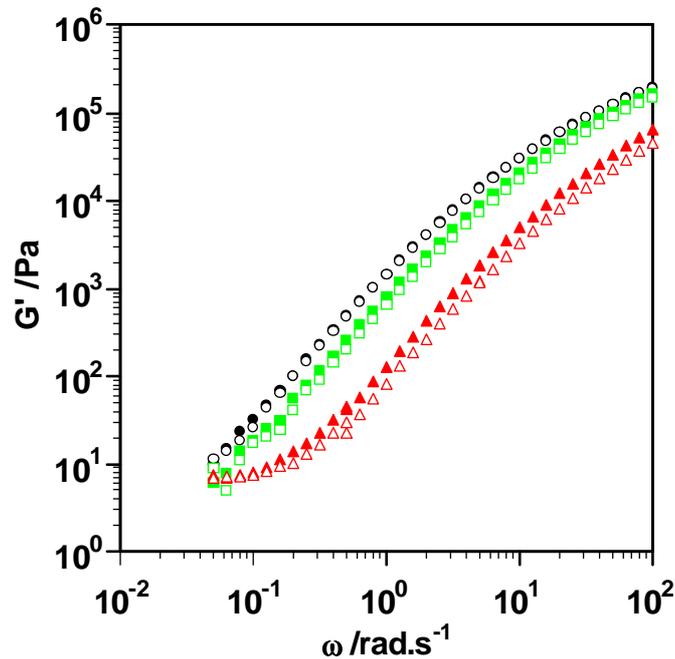


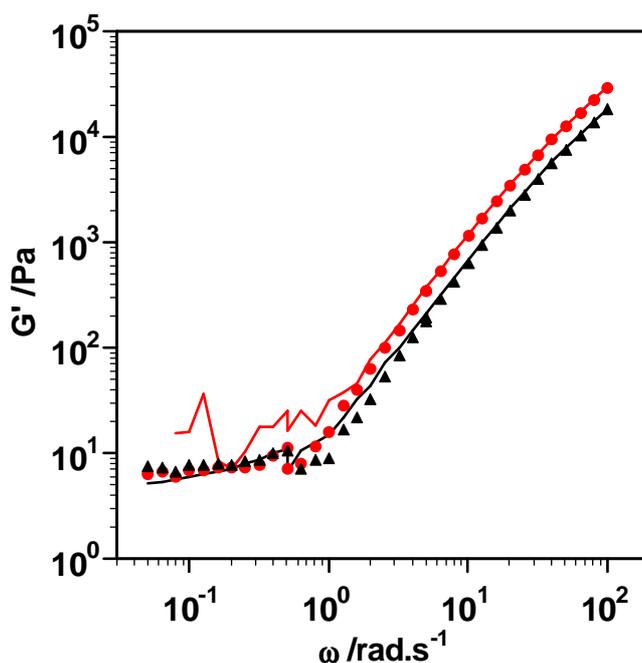
Figure III-9 - Évolution du module élastique en fonction de la fréquence pour le PLA 4042D (données de la figure III-7) - à 160 (●), 170 (■) et 180 (▲) °C - 1<sup>er</sup> balayage (symboles pleins) et 2<sup>ème</sup> balayage (symboles vides)

De plus, comme le montre les figures III-8 et III-9, le tracé des modules de conservation laisse apparaître un plateau aux basses fréquences, qui se prolonge vers les plus hautes fréquences lorsque

la température augmente. Ce plateau, déjà observé pour du PLA [87], peut être attribué à des chaînes de haute masse moléculaire issues de réactions de transesterifications intramoléculaires résultant également de la dégradation thermique. Ces transesterifications intramoléculaires mènent à des oligomères cycliques qui simultanément se recombinaient avec les polyesters linéaires par réactions d'insertion. Les masses molaires d'une certaine population sont donc augmentées [84]. Une étude confirme que la dégradation du PLA est visible sur les données rhéologiques à basses fréquences, obtenues à l'état fondu [86, 87]. Elle précise que la dégradation est nettement plus visible sur les modules élastiques que sur les modules de perte.

Les résultats concernant le PLA 4042D montre que le plateau visible aux basses fréquences est nettement moins long que pour le PLA 6202D. Celui-ci est donc moins sensible aux réactions de transestérification. En conclusion, ce grade est thermiquement plus stable.

La même expérience a été réalisée à 180°C sous flux d'azote pour le PLA 6202D afin de savoir si des mesures dans ces conditions seraient préférables.



**Figure III-10 - Balayages successifs en fréquence à 180°C, sous air (symboles ronds) et sous azote (lignes), pour le PLA 6202D - 1<sup>er</sup> balayage (●) et 2<sup>ème</sup> balayage (▲ )**

Les résultats sont tracés sur la figure III-10 et montrent que les modules élastiques obtenus sous les atmosphères différentes sont identiques aussi bien pour le premier que pour le second balayage en fréquence. Les réactions liées à la dégradation, coupures de chaînes et transesterifications, se

produisent également sous atmosphère inerte. Réaliser les expériences sous azote n'apporte donc pas d'amélioration.

### III. A. 2. b. Stabilité des propriétés viscoélastiques au cours du temps

La faible stabilité thermique des PLAs, rapportée précédemment, implique que les mesures à hautes températures doivent être menées dans des intervalles de temps courts. Afin de quantifier la dégradation des matériaux pendant nos expériences, les échantillons ont été soumis à une déformation périodique de 10% avec une fréquence de 50 rad.s<sup>-1</sup>, à une température de 180°C. La viscosité complexe des deux PLAs est représentée en fonction du temps sur la figure III-11.

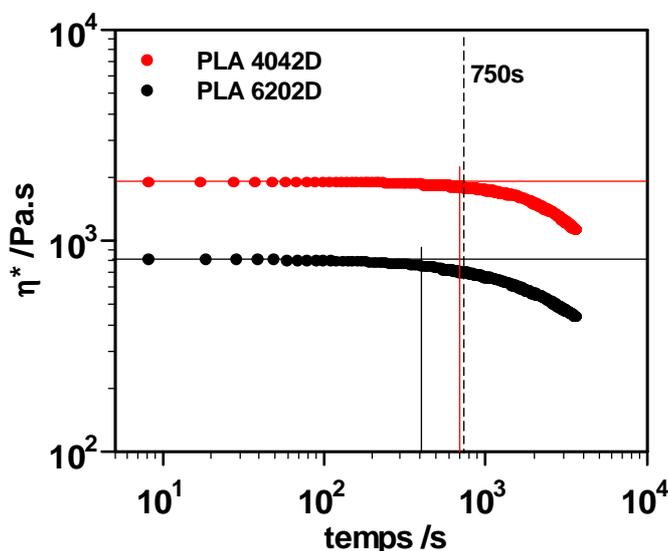


Figure III-11 - Évolution de la viscosité complexe en fonction du temps pour les deux PLAs à 180°C et à 50 rad.s<sup>-1</sup>

La réponse rhéologique des deux PLAs est stable aux temps courts. Une décroissance de la viscosité due à la dégradation du polymère, apparaît aux temps plus longs. Le plateau de viscosité du grade 4042D est légèrement plus long que celui du 6202D, cela est dû à sa plus grande résistance à la dégradation thermique. Les résultats permettent de déterminer la durée pour laquelle aucune dégradation n'a lieu. Celle du PLA 6202D est de 400s et celle du 4042D est supérieure : 700s. Un délai est nécessaire avant toute mesure rhéologique, afin que les contraintes appliquées à l'échantillon lors de sa mise en place entre les plateaux, disparaissent. Il faut noter qu'un délai a été laissé avant ces balayages en temps et qu'il est identique à celui laissé avant les balayages en fréquence. Les durées

données précédemment indiquent donc les durées de mesures permises sans observer de dégradation des PLAs. Les durées des balayages en fréquences sont d'environ 750s. Nous pouvons donc considérer que le PLA 4042D n'est pas dégradé durant ces essais à 180°C. En revanche une légère dégradation peut avoir lieu pour le 6202D. Cette dégradation thermique possible devra être prise en compte pour la suite de l'étude et la construction de courbes maîtresses validera les conditions expérimentales des mesures à l'état fondu.

### III. A. 3. Viscoélasticité à l'état fondu des PLAs

La rhéologie dynamique à l'état fondu permet de caractériser le comportement viscoélastique des matrices polymères dans cet état de la matière. Après vérification du domaine linéaire de viscoélasticité, les essais rhéologiques sont réalisés sur les granulés en imposant une fréquence croissante pour différentes températures.

La figure III-12 montre les modules élastiques  $G'$  mesurés à différentes température pour le PLA 4042D.

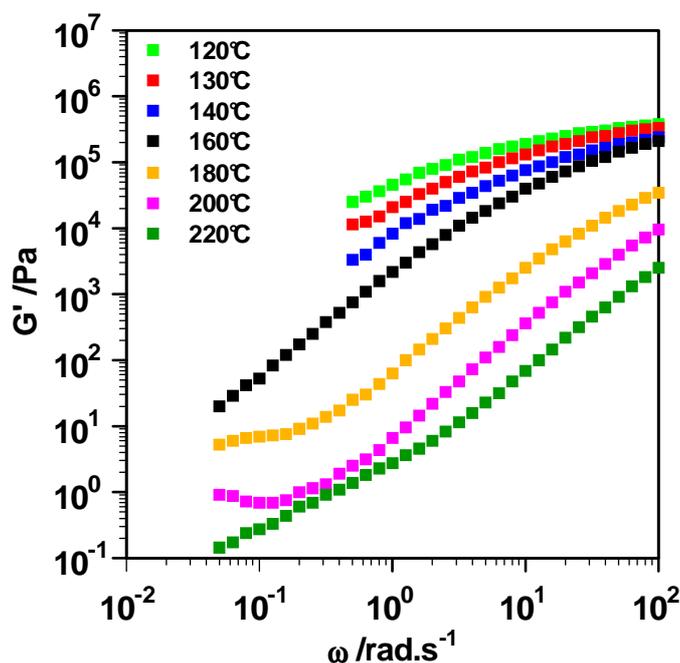


Figure III-12 - Module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence pour un granulé de PLA 4042D à différentes températures : 120, 130, 140, 160, 180, 200 et 220°C

À partir de ces différents essais, une courbe maîtresse a ensuite été générée selon le principe de superposition temps - température (TTS). Cela permet de caractériser le matériau sur une gamme de fréquence supérieure à la plage accessible par l'appareil, et avec des temps d'expériences

raisonnables. La notion d'équivalence temps - température signifie que le comportement obtenu à une fréquence  $\omega_1$  à la température  $T_1$  peut être reproduit à la pulsation  $\omega_2$  à la température  $T_2$  telle que :

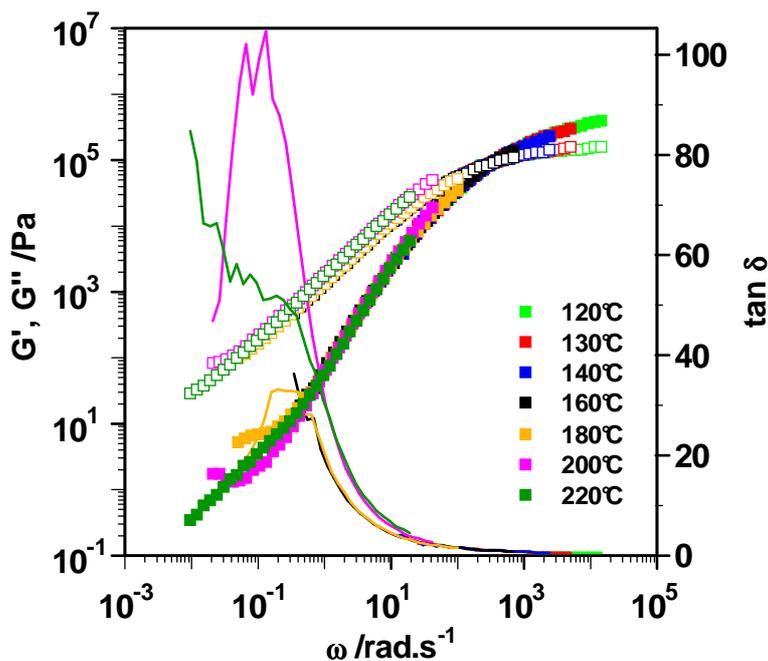
$$\omega_1 \cdot aT_1 = \omega_2 \cdot aT_2$$

Les coefficients  $aT$  sont les facteurs de translation horizontale, identiques pour toutes les fonctions viscoélastiques. Ceci est d'ailleurs un facteur de validation du principe de superposition temps - température. Plusieurs lois de comportement en fonction de la température existent mais ne s'appliquent pas dans les mêmes états de la matière. L'équation WLF est utilisée pour décrire le comportement autour de la  $T_g$ . La courbe maîtresse d'un PLA a été tracée à partir de balayages en fréquence à l'état caoutchoutique en appliquant cette loi [88, 89]. Mais dans le cas des polymères à l'état fondu, la loi d'Arrhénius est privilégiée [65] :

$$aT = \exp \left[ \frac{E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation thermique,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T_{ref}$  la température de référence.

Deux facteurs de translation (verticale et horizontale),  $aT$  (défini par l'équation ci-dessus) et  $bT$  ont été utilisés pour réaliser les courbes maîtresses. Ce second facteur permet d'appliquer le principe de TTS aux polymères semi-cristallins. Il est utilisé pour contrer les effets d'une cristallinité intervenant au cours des essais mais son utilité peut être annulée par le vieillissement thermique. Il n'a donc alors qu'une valeur empirique [90].



**Figure III-13 - Courbe maîtresse générée à 180°C par déplacement horizontal et vertical des balayages en fréquence représentés sur la figure III-12 pour le PLA 4042D**

La figure III-13 présente la courbe maîtresse établie à 180°C à partir des courbes de la figure III-12. Les différentes courbes se superposent convenablement lorsqu'elles correspondent à des températures de mesures inférieures ou égales à 180°C. Mais les deux tracés de  $G'$  obtenus à 200 et 220°C ne se superposent pas au reste de la courbe maîtresse. Cela est dû à la présence du plateau déjà observé à basses fréquences. En effet, comme le PLA se dégrade pour des hautes températures, son comportement thermique n'est pas simple et le principe de TTS ne peut donc pas lui être appliqué. Cependant, nous avons observé qu'en ne tenant pas compte des points à basses fréquences, la courbe maîtresse générée était valide et que le comportement du PLA 4042D pouvait réellement être décrit par une équation d'Arrhénius. En effet, la courbe maîtresse obtenue est présentée sur la figure III-14.

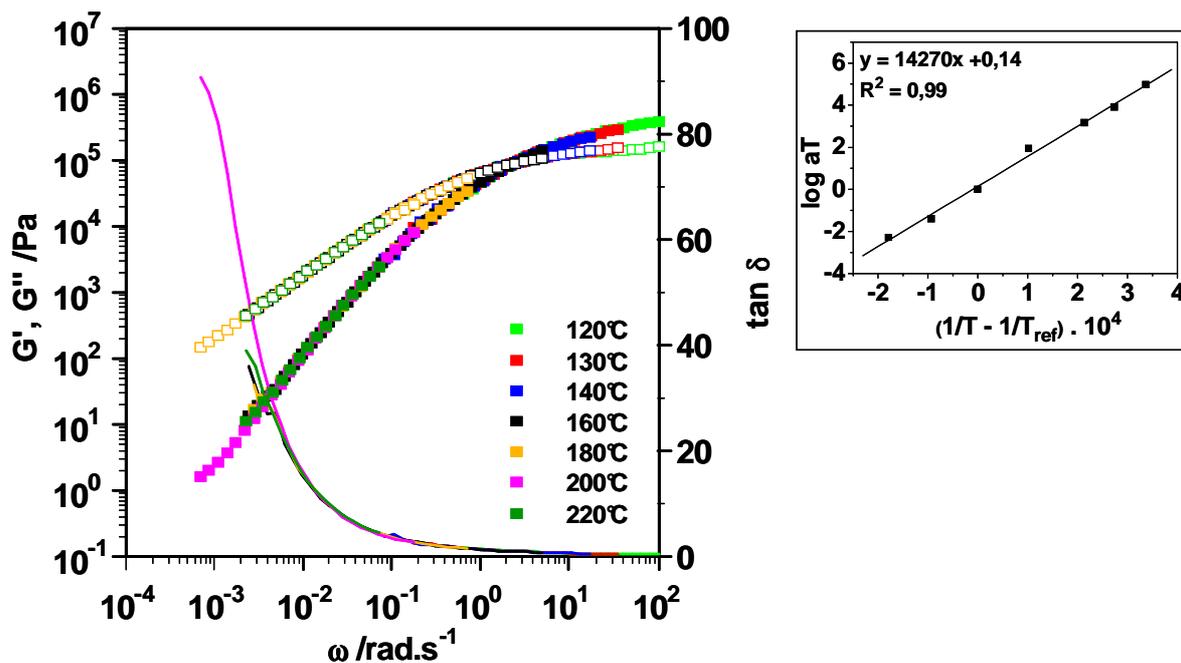


Figure III-14 - Courbe maîtresse générée à 180°C par déplacement horizontal et vertical des balayages en fréquence représentés sur la figure III-12 pour le PLA 4042D - Encadré : Évolution du paramètre de déplacement horizontal  $aT$  selon l'équation d'Arrhénius

L'évolution du paramètre  $aT$  en fonction de la température est également représentée sur la figure III-14 : dans l'encadré situé à droite de la courbe maîtresse. Celle du paramètre de glissement vertical  $bT$  n'est pas représentée. Sa valeur est égale à  $1 \pm 0,4$ . A partir de l'équation d'Arrhénius, nous obtenons une évaluation de l'énergie d'activation de la mobilité des chaînes des matériaux. Cette énergie ainsi que les coefficients de corrélation linéaire  $R^2$ , mesurant l'adéquation de l'ajustement linéaire aux données, sont répertoriés dans le tableau III-3.

Le cas du PLA 6202D est identique, il répond au principe de TTS que lorsqu'on ne tient pas compte des points à basses fréquences obtenus lors des essais à températures élevées. La courbe maîtresse générée à partir des propriétés viscoélastiques tracées sur la figure III-15 ainsi que l'évolution de  $aT$  en fonction de la température sont exposées sur la figure III-16.

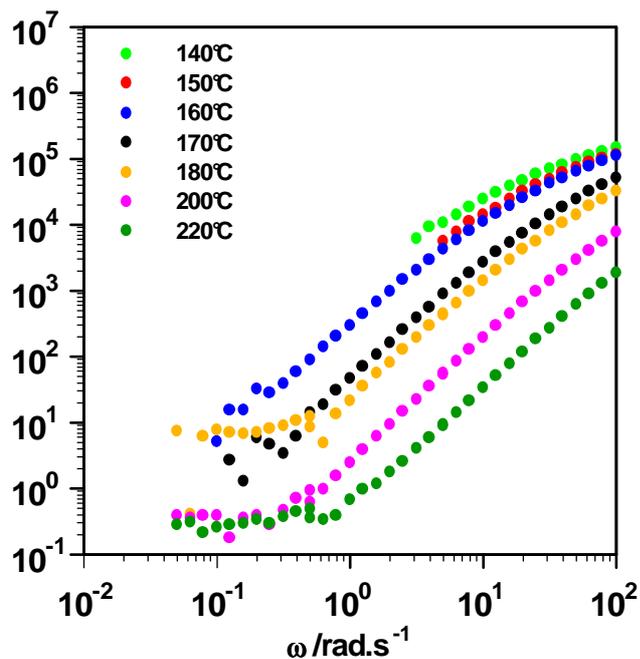


Figure III-15 - Module élastique ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour un granulé de PLA 6202D à différentes températures : 140, 150, 160, 170, 180, 200 et 220°C

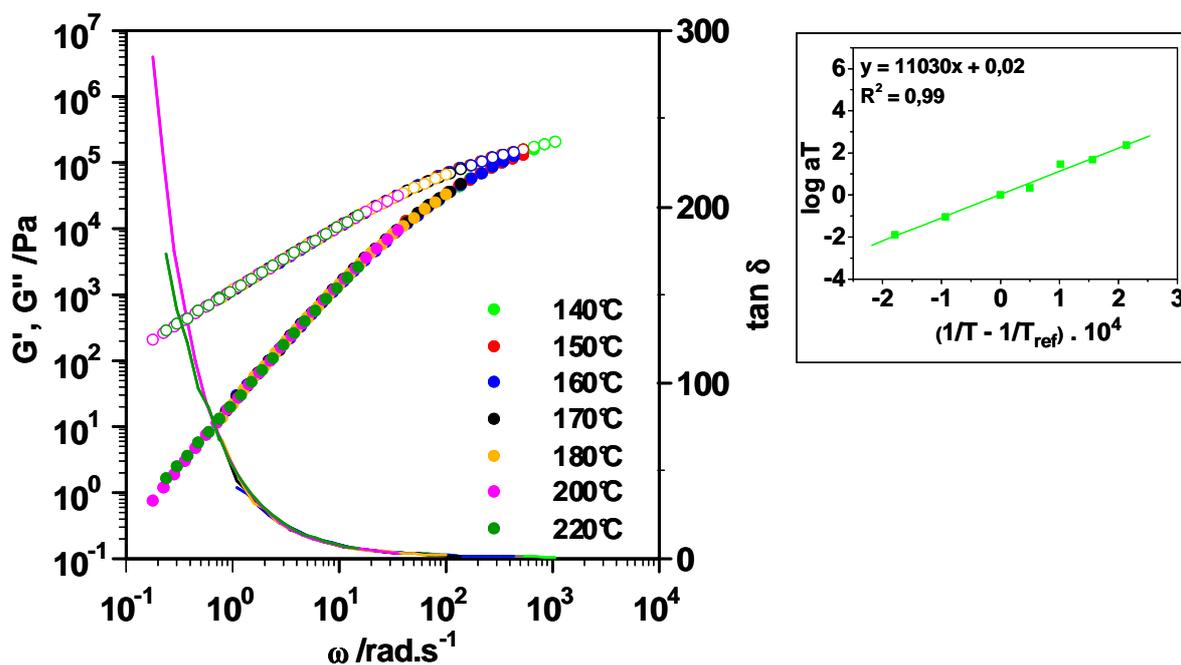


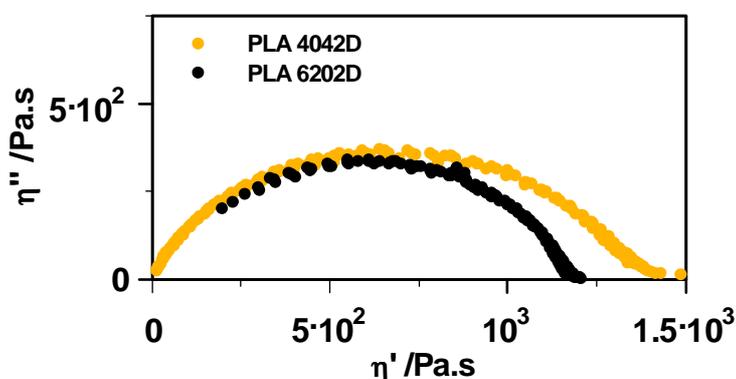
Figure III-16 - Courbe maîtresse générée à 180°C par déplacement horizontal et vertical des balayages en fréquence représentés sur la figure III-15 pour le PLA 6202D - Encadré : Évolution du paramètre de déplacement horizontal  $aT$  selon l'équation d'Arrhénius

Le coefficient  $R^2$  et l'énergie d'activation obtenus pour le PLA 6202D sont également répertoriés dans le tableau III-3.

**Tableau III-3 - Informations obtenues par la génération des courbes maîtresses à 180°C pour les deux PLAs**

Polymères	Coefficient de régression linéaire de l'équation $\log aT = E_a / RT - E_a / RT_{ref}$	Énergie d'activation thermique $E_a / \text{kJ.mol}^{-1}$	Fréquence du croisement des modules $G'$ et $G''$ / $\text{rad.s}^{-1}$
PLA 4042D	0,99758	119	400
PLA 6202D	0,99406	92	1000

Comme nous l'avons dit précédemment, le principe de TTS s'applique bien dans le cas des deux PLAs puisque les coefficients de régression linéaire sont très proches de 1 (tableau III-3) et que les courbes obtenues à différentes températures se superposent bien quelque soit la représentation choisie. En effet, la figure III-17 montre que les courbes maîtresses obtenues sous forme de diagrammes de Cole-Cole sont correctes.

**Figure III-17 - Représentation de Cole-Cole des courbes maîtresses générées à  $T_{ref} = 180^\circ\text{C}$  pour les PLAs 4042D et 6202D**

Le comportement viscoélastique des deux grades de PLA est différent. Le croisement des modules élastique et visqueux (Figures III-14 et III-16), traduisant le passage de l'état caoutchoutique à l'état liquide, n'apparaît pas à la même fréquence pour les deux matériaux. Celui du grade 4042D est visible à  $400 \text{ rad.s}^{-1}$  alors que celui du 6202D l'est à  $1000 \text{ rad.s}^{-1}$ . Une étude rhéologique de PLAs semi-cristallins par Cooper-White et Mackay, a montré que ce point de croisement était observé à fréquence inférieure pour les masses les plus élevées [91]. Le grade 4042D peut donc avoir une masse moléculaire supérieure.

Leur comportement est également différent dans la zone d'écoulement, le module  $G'$  du PLA 4042D est supérieur alors que le module  $G''$  est identique pour les deux matériaux. L'étude citée précédemment mentionne également une augmentation de l'élasticité à l'état fondu lorsque la masse moléculaire est plus importante. La représentation de Cole-Cole (figure III-17) montre tout d'abord une forme en arc de cercle caractéristique d'une distribution monomodale de masses moléculaires. Une différence de

viscosité newtonienne (point d'intersection entre l'arc de cercle et l'axe des abscisses) est visible. Celle du PLA 4042D est égale à  $1,36 \cdot 10^3$  Pa.s et celle du 6202D à  $1,18 \cdot 10^3$  Pa.s. La viscosité newtonienne étant proportionnelle à la masse moléculaire à la puissance  $a$  (II. B. 2. c.), nous pouvons confirmer l'hypothèse précédente faite sur la longueur supérieure des chaînes macromoléculaires du grade 4042D par rapport au 6202D. Le paramètre  $h$  a été calculé (à partir de l'angle entre le rayon du cercle passant par l'origine et l'axe des abscisses). Il est égal à 0,65 pour les deux grades. Les distributions de masse moléculaire sont donc identiques pour les deux PLAs. En conclusion, les deux PLAs diffèrent par leur masse moléculaire moyenne mais pas par leur distribution de masses moléculaires.

### III. A. 4. Stéréochimie des chaînes macromoléculaires des PLAs

Le comportement cristallin du PLA étant fortement dépendant de la stéréochimie de la chaîne macromoléculaire, nous avons cherché à connaître le pourcentage de stéréoisomères. Pour cela nous avons réalisé des mesures de polarométrie à 25°C, du PLA dissous dans du chloroforme à une concentration de 1dg.dL<sup>-1</sup>. Tsuji et al donnent, dans les mêmes conditions opératoires, un pouvoir rotatoire de 150° pour le PDLA et de -150° pour le PLLA [92], Garlotta donne des valeurs de +156° et -153° [10].

D'après les travaux de Pilin et al [58], le PLA 4042D contient 92% d'unité L et 8% d'unité D. Nous pouvons donc calculer le pouvoir rotatoire théorique de celui-ci. Il vaut -126° en prenant en compte les valeurs de Tsuji et al et -128° lorsqu'on utilise les données de Garlotta.

**Tableau III-4 - Valeurs pour les deux PLAs, du pouvoir rotatoire mesuré à 25°C pour des solutions PLA/CHCl<sub>3</sub> en concentration 1dg.dL<sup>-1</sup>.**

Polymères	Valeur moyenne de $[\alpha]_D^{25}$
PLA 4042D	$(-147 \pm 6)^\circ$
PLA 6202D	$(-154 \pm 2)^\circ$

Les valeurs moyennes du pouvoir rotatoire et les écarts types obtenus sont indiqués dans le tableau III-4. Les mesures sur plusieurs échantillons de nos deux PLAs donnent des écarts types assez grands. Les pouvoirs rotatoires négatifs des deux grades de PLA montrent tout d'abord que la quantité de stéréoisomères L est majoritaire. En revanche, le pouvoir rotatoire attendu du PLA 4042D est bien supérieur aux valeurs obtenues. Il est donc impossible de déterminer le pourcentage de stéréoisomère D dans le PLA 6202D à partir de ces mesures. De plus les écarts types calculés pour les mesures d'une même solution ne permettent même pas de savoir si les chaînes des deux grades sont de même conformation.

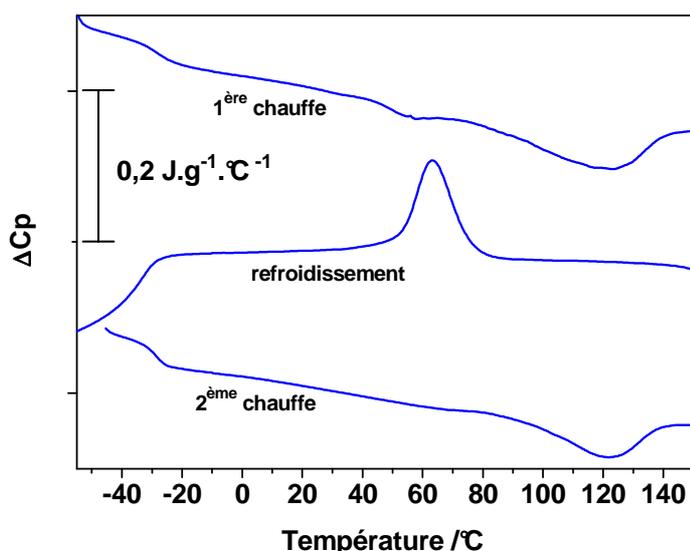
En conclusion, les mesures de polarométrie ne permettent pas de distinguer le PLA 6202D du 4042D. Cependant des études traitant de l'influence de la stéréochimie des chaînes macromoléculaires sur l'aptitude à cristalliser des PLAs nous apportent des informations supplémentaires sur la stéréochimie du grade 6202D. Tout d'abord, comme le référence Urayama et al [93], lorsque le pourcentage d'unité D dépasse 10% le polymère est complètement amorphe. Or les analyses DSC ont montré que ce grade pouvait cristalliser, donc le taux d'isomère D est inférieur à 10%. Nous pensons également que le pourcentage d'unité L est supérieur pour ce grade car son aptitude à cristalliser est beaucoup plus grande et que surtout sa température de fusion est beaucoup plus élevée. Ces déductions sont appuyées par les travaux de Garlotta [10] et d'Urayama et al [93].

### **III. B. Propriétés de l'Ecoflex**

Les granulés d'Ecoflex ont également été étudiés par DSC et rhéologie dynamique à l'état fondu.

#### **III. B. 1. Paramètres de transitions thermiques**

Le cycle de température utilisé en DSC est classique : deux chauffes et un refroidissement à  $\pm 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le thermogramme obtenu est tracé sur la figure III-18.

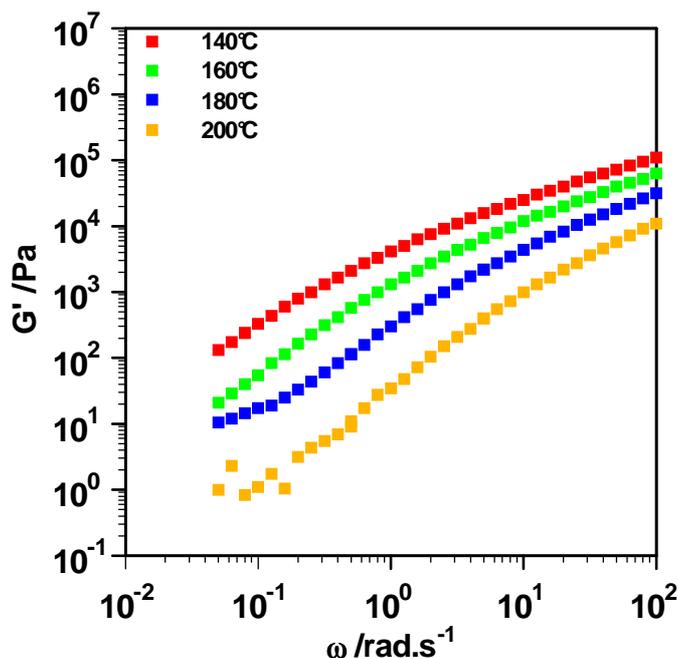


**Figure III-18 - Thermogrammes des granulés d'Ecoflex obtenus lors d'une première chauffe, d'un refroidissement et d'une seconde chauffe à  $\pm 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$**

Le thermogramme obtenu lors de la première rampe croissante de température montre deux sauts de chaleur spécifique à  $-28$  et  $50^{\circ}\text{C}$ , indiquant deux phases amorphes distinctes. Une publication du fournisseur ne référence qu'une seule  $T_g$  à  $-30^{\circ}\text{C}$  [27]. Mais Someya et al [28] ont observé lors d'analyses en DMA, deux pics de tangente  $\delta$  à  $-20$  et  $60^{\circ}\text{C}$  qu'ils assignent respectivement aux mouvements des unités adipate et téréphtalate. Cependant la seconde  $T_g$  n'apparaît pas sur le thermogramme obtenu lors de la seconde chauffe. Nous ne considérerons par la suite que la  $T_g$  à  $-28^{\circ}\text{C}$  comme étant représentative. Un signal endothermique de fusion est également observé, lors de la première étape de chauffage, à  $121^{\circ}\text{C}$  pour une enthalpie de  $-22 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Le thermogramme du refroidissement montre un signal exothermique correspondant à une cristallisation dont le pic ( $T_c$ ) est à  $64^{\circ}\text{C}$ . L'enthalpie de cette transition est mesurée à  $20 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Pour la troisième étape, la fusion est également relevée à  $121^{\circ}\text{C}$  mais avec une enthalpie de  $-15 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , inférieure à l'enthalpie de cristallisation.

### III. B. 2. Viscosité à l'état fondu de l'Ecoflex.

Plusieurs balayages en déformation à différentes températures ont au préalable permis de définir la zone de viscoélasticité linéaire afin de déterminer les conditions opératoires optimales pour effectuer les balayages en fréquence. Les modules élastiques obtenus lors de ces derniers sont présentés sur la figure III-19.



**Figure III-19 - Module élastique ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour un granulé d'Ecoflex à différentes températures : 140, 160, 180 et 200°C**

Les modules  $G'$  (Figure III-19) mesurés pour l'Ecoflex lors des essais à plus haute température ( $T > 180^\circ\text{C}$ ) présentent un plateau à basse fréquence. Ce genre de plateau, déjà observé dans le cas des PLAs, peut là aussi être attribué à des macromolécules de haut poids moléculaire résultant de réactions de transestérification. La courbe maîtresse tracée sur la figure III-20 a donc été générée à partir de ces mesures, en ne tenant pas compte des valeurs des  $G'$  à basses fréquences. Un déplacement horizontal et vertical des mesures isothermes a été réalisé. La température de référence est de  $160^\circ\text{C}$ . L'évolution du paramètre de glissement  $aT$  en fonction de la température est représentée à droite de la courbe maîtresse sur la figure III-20.

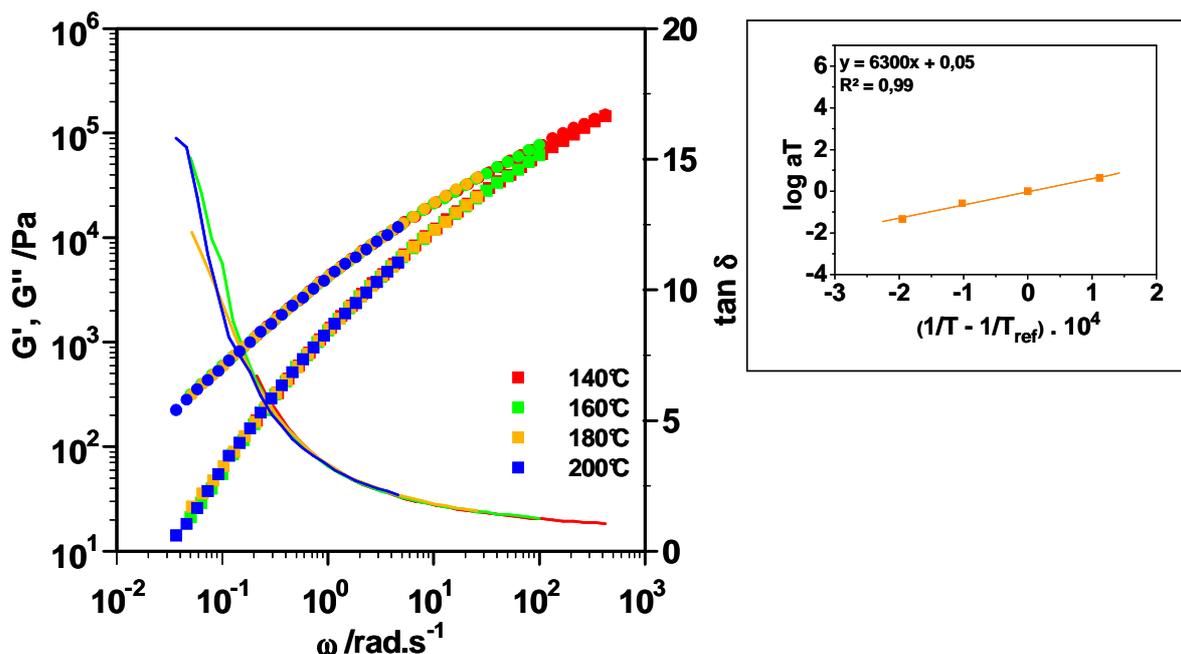


Figure III-20 - Courbe maîtresse générée à 160°C par déplacement horizontal et vertical des balayages en fréquence représentés sur la figure III-19 pour l'Ecoflex - Encadré : Évolution du paramètre de déplacement horizontal aT selon l'équation d'Arrhénius

Le coefficient de régression linéaire, reporté dans le tableau III-5, est proche de 1. La représentation dans le plan complexe de Cole-Cole sur la figure III-21 de cette courbe maîtresse est correcte ce qui fait que le principe de TTS s'applique à ce copolymère.

Tableau III-5 - Informations obtenues par la génération des courbes maîtresses à 160°C pour l'Ecoflex

Polymère	Coefficient de régression linéaire de l'équation $\log aT = E_a / RT - E_a / RT_{ref}$	Énergie d'activation thermique $E_a / \text{kJ.mol}^{-1}$	Fréquence du croisement des modules $G'$ et $G''$ /rad.s <sup>-1</sup>
Ecoflex	0,99581	52	400

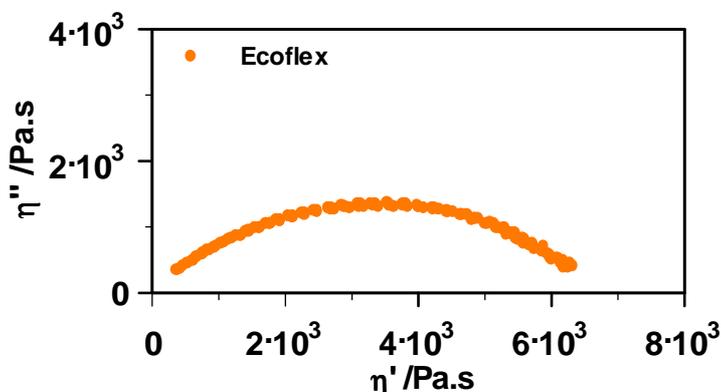


Figure III-21 - Représentation de Cole-Cole de la courbe maîtresse générée à  $T_{ref} = 160^\circ\text{C}$  pour l'Ecoflex

La zone d'écoulement de l'Ecoflex (figure III-20), se situe dans un domaine de fréquence de sollicitation inférieure à  $400 \text{ rad.s}^{-1}$  et la viscosité newtonienne, visible sur la représentation de Cole-Cole (figure III-21), est estimée à  $6,5 \cdot 10^3 \text{ Pa.s}$ . L'énergie d'activation thermique de la mobilité des chaînes a été évaluée à  $52 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Celle-ci est donc inférieure à celle des PLAs, c'est-à-dire que ces chaînes macromoléculaires sont plus flexibles.

### III. C. Propriétés de l'Ecovio

L'Ecovio étant un mélange de PLA et d'Ecoflex en proportion 45/55, ses propriétés ont également été mesurées par DSC et rhéologie dynamique, afin de les comparer à celles des PLAs et de l'Ecoflex.

#### III. C. 1. Paramètres de transitions thermiques

##### III. C. 1. a. Analyses DSC

Le cycle de température utilisé en DSC est le même que celui appliqué à l'Ecoflex : deux chauffes et un refroidissement à  $\pm 10^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Les thermogrammes obtenus sont tracés sur la figure III-22.

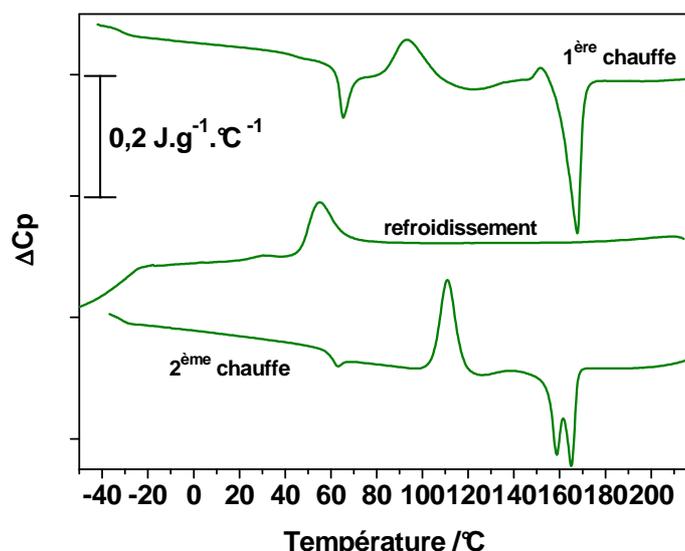


Figure III-22 - Thermogrammes des granulés d'Ecovio obtenus lors d'une première chauffe, d'un refroidissement et d'une seconde chauffe à  $\pm 10^\circ\text{C.min}^{-1}$

L'Ecovio possède deux températures de transition vitreuse, visibles sur les deux thermogrammes obtenus pendant les étapes de chauffage. Les points d'inflexion des sauts de chaleur spécifique endothermique correspondants sont mesurés à  $-29^{\circ}\text{C}$  et à  $59^{\circ}\text{C}$ . La première inflexion correspond à la température de transition vitreuse de l'Ecoflex égale à  $-28^{\circ}\text{C}$  et la deuxième à celle du PLA égale à  $60^{\circ}\text{C}$ . Un signal endothermique perturbe le signal lié à la seconde transition vitreuse obtenu lors de la première chauffe. Ce signal est attribué à la relaxation des contraintes induites par le vieillissement physique. Ce phénomène se produit lorsque le matériau est dans un état thermodynamiquement instable après sa mise en œuvre. Le vieillissement résulte d'une évolution plus ou moins lente vers un état plus stable [94].

Un signal exothermique est visible sur chaque thermogramme, c'est-à-dire que l'Ecovio peut à la fois cristalliser lors du refroidissement puis lors de la chauffe. La cristallisation froide du granulé (première chauffe) intervient à  $94^{\circ}\text{C}$ , l'enthalpie de cette transition est égale à  $11 \text{ J.g}^{-1}$ . Celui-ci peut, après avoir fondu, cristalliser en refroidissant à  $T_c = 55^{\circ}\text{C}$  avec une enthalpie de même valeur et recristalliser ensuite lors de la seconde chauffe à  $111^{\circ}\text{C}$  avec une enthalpie supérieure de  $13 \text{ J.g}^{-1}$ . Ce matériau combine les propriétés de cristallisation de ces deux composants : l'aptitude du PLA à cristalliser lors de la chauffe et celle de l'Ecoflex à cristalliser lors du refroidissement. L'Ecovio semble donc constitué de domaines majoritaires en PLA et d'autres en Ecoflex. Chacun de ces domaines sera donc capable de présenter le comportement de chacun de ces polymères.

Le thermogramme de l'Ecovio obtenu lors de la première chauffe, montre un signal endothermique simple de fusion à  $168^{\circ}\text{C}$  alors que celui de la seconde chauffe montre deux pics à  $159$  et  $165^{\circ}\text{C}$ . Les enthalpies de fusion sont respectivement de  $-17$  et  $-15 \text{ J.g}^{-1}$ . Il est décrit dans la littérature que le signal à basse température est attribué à la fusion du PLA et que le second pic suggère la présence d'une nouvelle structure cristalline induite par l'Ecoflex. Cette structure doit avoir la même forme cristalline mais avec des lamelles d'épaisseur plus faible [95]. Le signal bimodal de fusion apparaît ici car la vitesse de chauffe est suffisamment faible pour que les cristaux imparfaits aient le temps de fondre, de se réorganiser ensuite en des cristaux de plus haute perfection structurale et de refondre à plus haute température. En effet, l'étude précédemment citée menée sur des mélanges PLA/PBAT montre un comportement de fusion similaire à celui de nos échantillons lors d'une chauffe à  $+5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ , avec un double pic de fusion, alors qu'avec une rampe de température de  $+10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  un seul pic de fusion correspondant à la  $T_f$  de leur PLA pur est observé.

### III. C. 1. b. Balayages dynamiques en température

Un refroidissement en rhéologie dynamique a également été appliqué sur un échantillon d'Ecovio. Celui-ci a été placé entre les plateaux à l'état fondu, puis refroidi à  $-2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cette expérience menée à une fréquence de  $1\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  avec une déformation périodique de  $0,02\%$ , est illustrée sur la figure III-23. La zone caoutchoutique du matériau commence vers  $110^{\circ}\text{C}$ , température de croisement des modules  $G'$  et  $G''$  jusqu'à la première transition vitreuse observée au point d'inflexion de la courbe  $G'$  ou au pic de tangente  $\delta$  à  $65^{\circ}\text{C}$ . L'Ecovio est ensuite dans un état intermédiaire jusqu'à la deuxième transition vitreuse observée à  $-23^{\circ}\text{C}$ . L'étude par DMA de Jiang et al montre l'apparition d'un pic de tangente  $\delta$  vers  $-30^{\circ}\text{C}$ , après l'ajout de PBAT dans leur PLA [95]. L'allure des modules viscoélastiques entre les deux transitions vitreuses est caractéristique du comportement d'un mélange de polymère. L'Ecovio passe ensuite à l'état vitreux pour des températures plus basses.

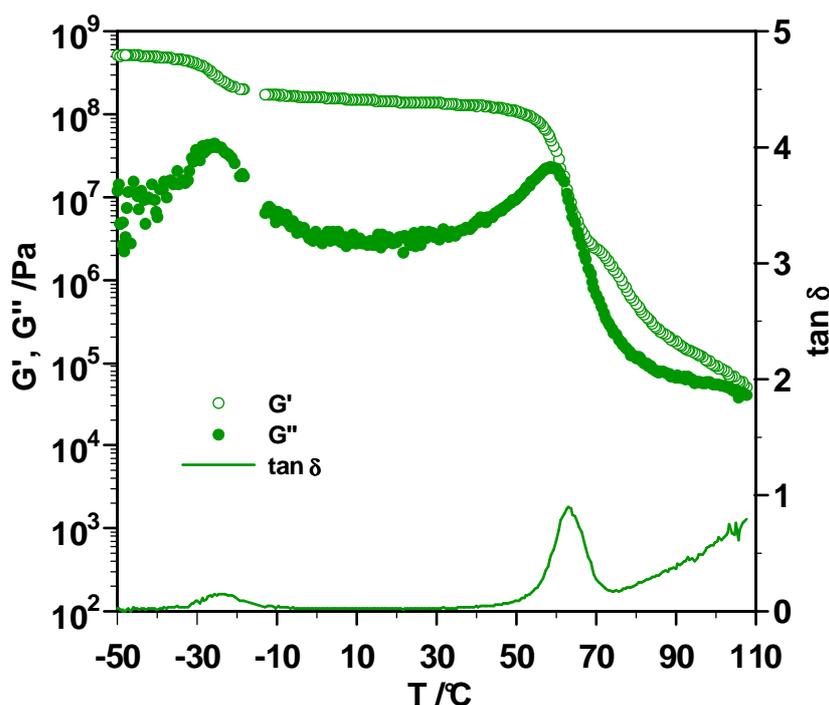


Figure III-23 - Module de conservation ( $G'$ ), module de perte ( $G''$ ) et tangente  $\delta$  en fonction de la température, lors du refroidissement d'un échantillon d'Ecovio à  $-2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

### III. C. 2. Viscosité à l'état fondu de l'Ecovio

Généralement le principe de superposition temps - température ne s'applique pas aux mélanges, cependant quelques systèmes font exception, comme par exemple PS/PC, PE/PP, PP/EVA.

[63]. Seul l'essai d'application de la loi de superposition peut valider ou non son utilisation. Le principe de TTS a donc été testé à partir des balayages en fréquence isothermes effectués sur l'Ecovio à l'état fondu. Les différents essais nécessaires à la construction de la courbe maîtresse sont tracés sur la figure III-24.

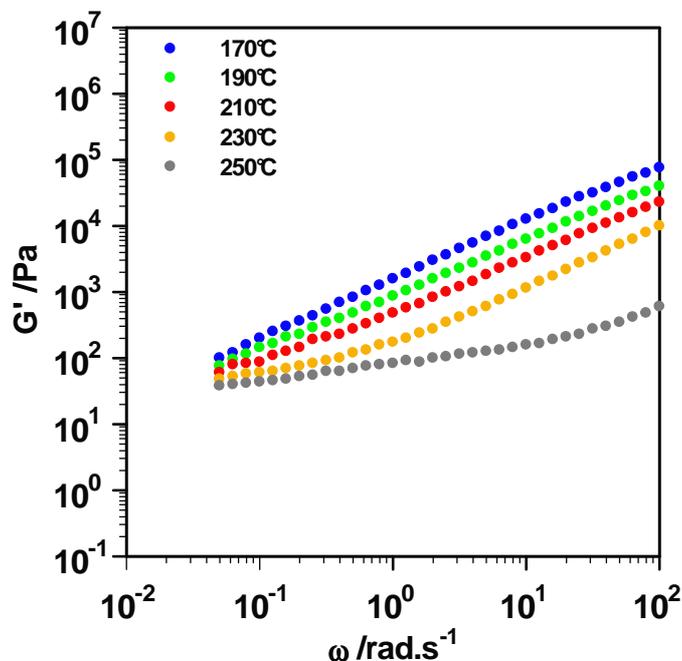


Figure III-24 - Module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence pour un granulé d'Ecovio à différentes températures : 170, 190, 210, 230 et 250°C

Les modules  $G'$  forment également un plateau à basses fréquences pour les essais réalisés à des températures supérieures à 210°C. Ce plateau peut également être attribué aux macromolécules de haut poids moléculaire induites par des réactions de transestérification du PLA. C'est pourquoi l'essai à 250°C ainsi que les points aux basses fréquences des essais réalisés à 210 et 230°C n'ont pas été pris en compte lors de l'obtention de la courbe maîtresse tracée sur la figure III-25.

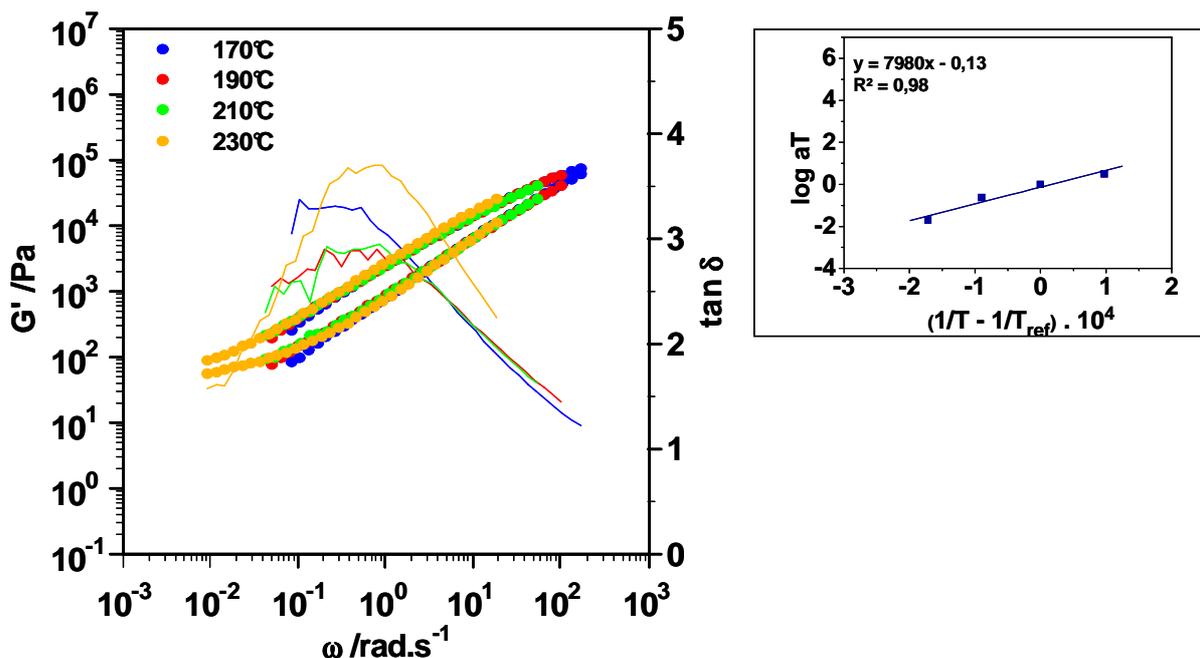


Figure III-25 - Courbe maîtresse générée à 190°C par déplacement horizontal et vertical des balayages en fréquence représentés sur la figure III-24 pour l’Ecovio - Encadré : Évolution du paramètre de déplacement horizontal aT selon l’équation d’Arrhénius pour l’Ecovio

Malgré cela, le coefficient de corrélation linéaire  $R^2$  qui mesure l’adéquation de l’ajustement linéaire aux données est de 0,97 (tableau III-6) et de plus le diagramme de Cole-Cole de l’Ecovio représenté sur la figure III-26 montre que la superposition des courbes n’est pas correcte. Ce mélange de polymères peut être considéré comme un matériau thermorhéologiquement complexe auquel ne s’applique pas le principe d’équivalence temps - température. En effet, plusieurs mélanges PLA/PBAT étudiés (taux maximum de PBAT : 30% en poids) ont été référencés comme étant des systèmes biphasiques, immiscibles où le PBAT se disperse uniformément dans la matrice [87].

Tableau III-6 - Informations obtenues par la génération des courbes maîtresses à 180°C pour l’Ecovio

Polymères	Coefficient de régression linéaire de l’équation $\log aT = E_a / RT - E_a / RT_{ref}$	Énergie d’activation thermique $E_a / \text{kJ.mol}^{-1}$	Fréquence du croisement des modules $G'$ et $G'' / \text{rad.s}^{-1}$
Ecovio	0,97667	?	?

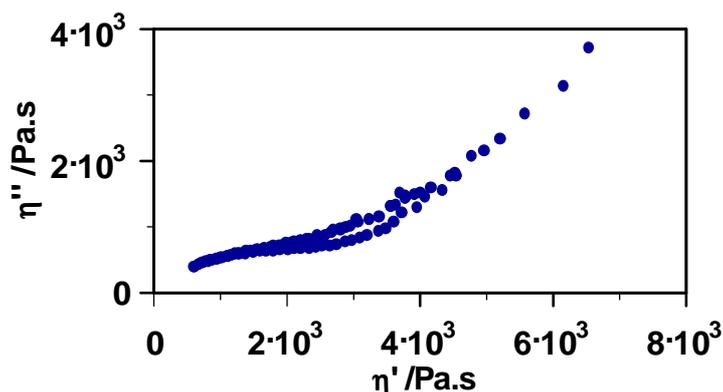


Figure III-26 - Représentation de Cole-Cole de la courbe maîtresse générée à  $T_{ref} = 190^{\circ}\text{C}$  pour l'Ecovio

### III. D. Conclusions du chapitre

Les paramètres de transitions thermiques et les propriétés viscoélastiques à l'état fondu ont été déterminés pour les trois matrices polymères étudiées.

Tout d'abord, nous avons comparé les deux PLAs 4042D et 6202D de chez Cargill Dow. Plusieurs observations ont permis de montrer que la masse moléculaire en poids du 4042D était plus grande que celle du 6202D : (1) sa stabilité thermique est supérieure [91], (2) sa fréquence de croisement des modules à la fin de la zone d'écoulement est inférieure [91], (3) son énergie d'activation est plus importante [91] et (4) sa viscosité newtonienne déterminée à partir de la représentation de Cole-Cole (Figure III-17) est supérieure. En revanche, le paramètre  $h$  également déterminé à partir de ce diagramme montre que sa distribution de masse est identique à celle du grade 6202D. La mesure du pouvoir rotatoire n'est pas concluante, toutefois la différence de capacité à cristalliser nous fait dire que le pourcentage de stéréoisomères L est inférieur pour le PLA 4042D. De toutes ces différences de structures macromoléculaires, découlent des propriétés très variées [10, 73, 83, 93, 96]. En effet, les comportements de fusion et de cristallisation des deux grades sont très distincts. La  $T_f$  du 6202D est supérieure à celle du 4042D de  $25^{\circ}\text{C}$ . La cinétique de cristallisation des PLAs est très lente. Malgré l'application de rampes en températures de  $\pm 2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , la cristallisation est observée de manière significative uniquement pour le grade 6202D. Dans ces conditions, ce grade ne cristallise pas au refroidissement mais une cristallisation froide est observée. Les thermogrammes DSC permettent aussi de distinguer deux sortes de cristallites pour ce PLA. La littérature scientifique a déjà attribué les deux pics du signal endothermique de fusion à un phénomène de fusion/recristallisation.

Leurs propriétés viscoélastiques à l'état fondu sont également différentes. Celles du 4042D sont supérieures à celles du 6202D à même température. De plus, une stabilité thermique légèrement plus grande pour le 4042D est observée par des balayages en temps sous déformation sinusoïdale. Des balayages en fréquence successifs sous air et sous azote, ont montré une chute des modules lors du second passage à partir de 180°C, pour les deux PLAs. Cette diminution des modules traduit des coupures de chaînes qui sont référencées dans la littérature comme étant dues à l'hydrolyse du PLA à haute température [76, 84]. Ces balayages en fréquence, montrent également un plateau du module élastique à basses fréquences pour des températures de mesure supérieures à 180°C. La largeur de ce plateau augmente avec la température. Nous supposons que ce plateau est attribué à des réactions de transesterifications intermoléculaires induisant des réactions d'insertion sur les chaînes macromoléculaires principales, également référencées [76, 86]. Notre hypothèse semble confirmée par le fait que le plateau observé est moins long pour le PLA 4042D, qui comme nous l'avons dit précédemment, est plus stable à haute température.

Des courbes maîtresses ont pu être générées en utilisant le principe de temps - température. Les différentes courbes ont été translatées horizontalement et verticalement. L'évolution du facteur de translation horizontale  $aT$  en fonction de la température suit une équation d'Arrhénius couramment utilisée dans la zone de température où nous avons choisie notre référence. Cette équation a permis de calculer les énergies d'activation de mobilité moléculaire des deux PLAs qui sont respectivement de 119 et 92 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le 4042D et le 6202D.

Ensuite nous avons caractérisé l'Ecoflex. Ce copolyester est semi-cristallin, il cristallise en refroidissant avec une cinétique beaucoup plus rapide que le PLA. Les balayages en fréquence à l'état fondu de l'Ecoflex montrent également un plateau du module  $G'$  à basse fréquence mais moins prononcé que ceux observés pour les PLAs. L'Ecoflex étant un polyester, les transesterifications peuvent également expliquer ce phénomène. Le principe de superposition temps - température est également applicable dans son cas. Son énergie d'activation a été calculée à partir de la loi d'Arrhénius, et est égale à 52 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Et enfin, nous avons observé le comportement de l'Ecovio afin de voir s'il pouvait se comparer à ceux des deux polymères précédents qui le composent. Ce polymère cristallise à la fois durant le refroidissement et durant la chauffe. Il combine ainsi les deux comportements de cristallisation de ces deux constituants, à savoir l'aptitude de l'Ecoflex à cristalliser en refroidissant et celle du PLA à cristalliser durant la montée en température. Le signal de fusion obtenu par analyse DSC montre, comme dans le cas du PLA, deux sortes de cristallites lorsque la vitesse de chauffe est suffisamment

lente. Le pic à plus basse température est attribué à la fusion du PLA et celui à plus haute température correspond à la fusion d'une nouvelle structure cristalline de plus haute perfection structurale, induite par la présence d'Ecoflex. Sa cinétique de cristallisation est, comme pour l'Ecoflex, plus rapide que celle du PLA. La littérature reporte cette augmentation de vitesse de cristallisation lorsque du PBAT est mélangé à du PLA [95]. Un petit plateau du module  $G'$  à basse fréquence est également observable lors des balayages en fréquence à l'état fondu, le dégradation du PLA et de l'Ecoflex présents dans l'Ecovio explique ce phénomène. Contrairement aux deux autres polymères, la génération d'une courbe maîtresse a montré que le principe d'équivalence temps - température ne lui était pas applicable. Ce mélange de polymères présente un comportement particulier qui ne peut être considéré comme la somme des comportements de chaque composant. Il apparaît donc comme un matériau dont le comportement thermorhéologique est complexe.

---

**CHAPITRE IV :**  
**CARACTÉRISATION INITIALE**  
**DES FARINES DE BOIS**

---

La connaissance des propriétés des charges bois est nécessaire à une meilleure compréhension de celles des composites. Les différentes matrices biodégradables étant très sensibles à l'hydrolyse, le caractère hygroscopique des différentes farines de bois a été évalué. Un dosage des différents constituants du bois ainsi qu'une étude de la taille de chaque particule de bois ont également été réalisés.

#### **IV. A. Humidité relative**

L'hygroscopie du bois est une caractéristique très importante puisqu'elle rend le matériau sensible aux conditions climatiques environnementales (humidité et température). Le bois « mort » va s'imprégner d'une certaine quantité d'eau afin d'établir un équilibre avec son environnement. Les variations d'humidité peuvent entraîner des modifications du bois (densité, dimensions, propriétés mécaniques, résistance aux champignons) [97].

Le choix d'incorporer des farines de bois rétifé a principalement été fait en fonction de ce caractère particulier. En effet, lorsque des composites polymères - bois ou fibre végétale sont exposés à des conditions d'humidité importante, la fibre gonfle. Des fissures se produisent alors dans la matrice polymère, ce qui peut aussi contribuer à la pénétration de l'eau à l'intérieur du composite. L'effet de l'humidité sur les propriétés mécaniques des composites est très négatif [98, 99]. De plus les matrices polyester biodégradables utilisées dans notre étude, sont très sensibles à l'hydrolyse [10], en particulier durant leur mise en œuvre. C'est pourquoi un traitement thermique des charges visant à réduire leur hygroscopie est très intéressant pour une application composite [100].

Le bois rétifé se caractérise par une hygroscopie beaucoup plus faible que celles des bois naturels. Le taux d'humidité du bois rétifé se stabilise à des valeurs de 5%, tandis que celui des bois naturels se stabilise à 10% [101].

Le calcul du taux d'humidité de nos farines de peupliers, fait selon la méthode expliquée au paragraphe II. C. 1., est exprimé dans le tableau IV-1. Il révèle des valeurs nettement inférieures à celles données ci-dessus. Toutefois une différence entre les bois naturels et traités est notable. Les farines de bois étaient, avant mesure, stockées au laboratoire sans condition particulière. La mesure a été réalisée au printemps 2006.

**Tableau IV-1 - Calcul du taux d'humidité des charges bois**

Farines de bois	Taux d'humidité $H$ /%
peuplier I214 nat	2,54 ± 0,06
peuplier I214 240 5	1,92 ± 0,03
peuplier Rob nat	2,24 ± 0,07
peuplier Rob 220 5	1,1 ± 0,1

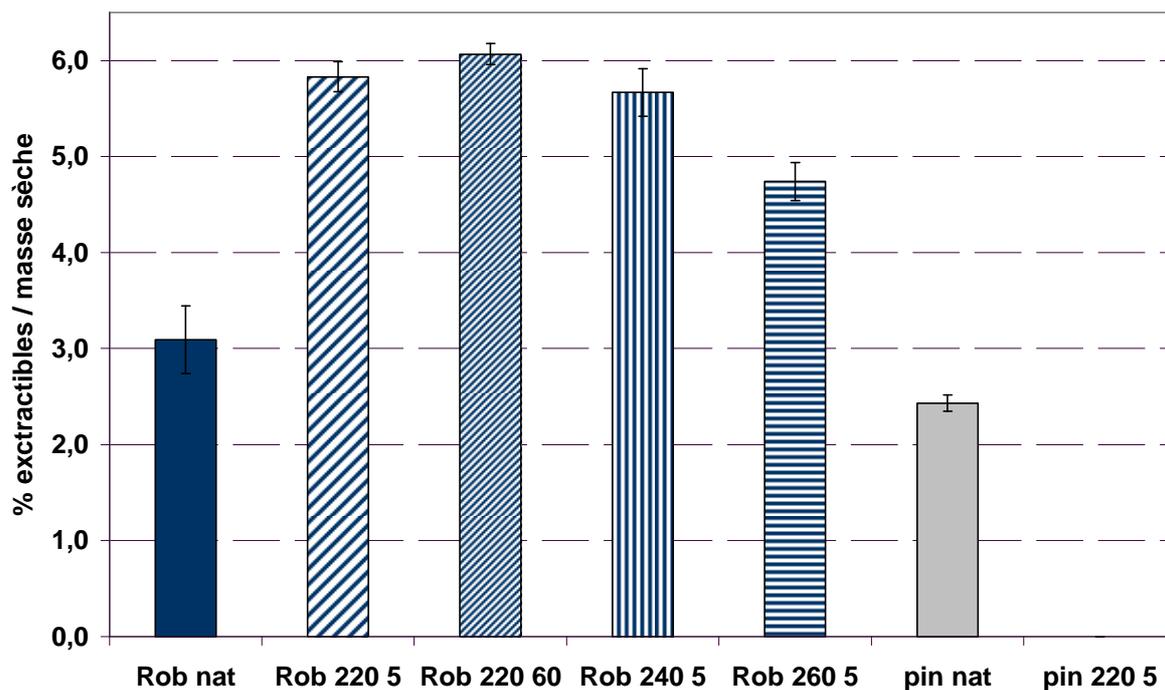
## IV. B. Analyse chimique

Afin de mieux comprendre les interactions possibles entre les charges bois et les matrices, une analyse de la composition chimique des différentes farines de bois (peuplier Robusta et pin sylvestre, naturels et réifiés) a été menée. Le bois est un matériau hétérogène, constitué de trois principaux polymères naturels : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines, ainsi que d'extractibles et de divers autres composés comme des acides gras. La proportion relative de ces différents constituants varie en fonction des essences de bois et du traitement thermique auquel elles ont été soumises.

Le principe du dosage de chacun des constituants du bois est schématisé sur la figure II-3 dans le chapitre II. Une extraction à l'alcool - toluène permet de quantifier le pourcentage d'extractibles. Ensuite une hydrolyse acide rend soluble les sucres issus des polysaccharides du bois par dépolymérisation, ce qui permet de doser les lignines et les hémicelluloses [48, 102].

### IV. B. 1. Extractibles

Les pourcentages d'extractibles par rapport à la masse sèche, obtenus après extraction pour chaque farine de bois, sont présentés sur le diagramme de la figure IV-1. Les résultats concernant le pin sylvestre réifié n'ont pas pu être obtenus.

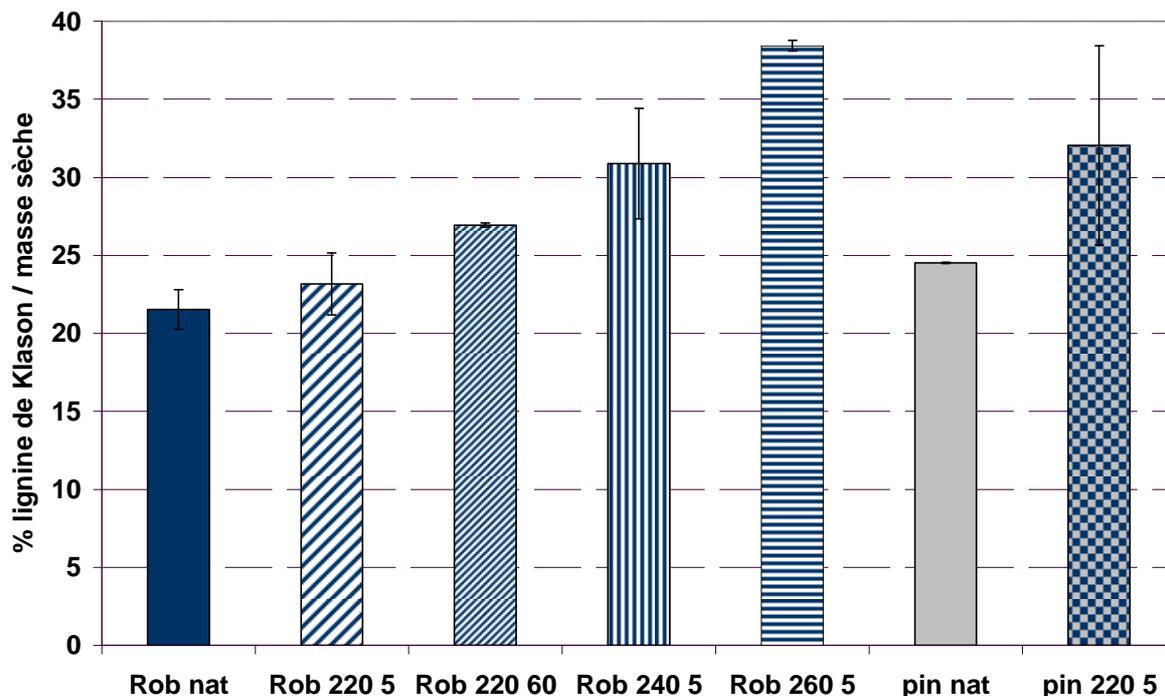


**Figure IV-1 - Composition en extractibles des peupliers et pins naturels et traités en pourcentage massique de bois extrait anhydre**

Ces résultats montrent tout d'abord, que le peuplier contient plus d'extractibles que le pin sylvestre à l'état naturel. Cela concorde avec les données littéraires qui montrent que les bois de feuillus possèdent plus de composés extractibles que les bois de conifères [36, tableau I-5]. Nous remarquons également que le pourcentage d'extractibles par rapport à la masse sèche est supérieur pour les peupliers rétifés que pour les bois naturels. Et que ce pourcentage croît avec le temps de traitement mais diminue lorsque la température de réтификаtion augmente. D'après des études sur le hêtre [44, 48], ce pourcentage devrait augmenter en fonction de la sévérité (avec le temps et la température) du traitement thermique appliqué. En effet, plus le traitement est important et plus les composants du bois peuvent être dégradés, et le pourcentage d'extractibles par rapport à la masse sèche s'en trouverait alors augmenté. De plus, des éléments dégradés lors du traitement thermique, peuvent rester dans le bois, être extraits par le mélange éthanol - toluène et se retrouver ainsi comptabilisés parmi les extractibles. L'augmentation attendue n'est pas constatée dans notre cas pour les températures supérieures de réтификаtion.

## IV. B. 2. Lignines

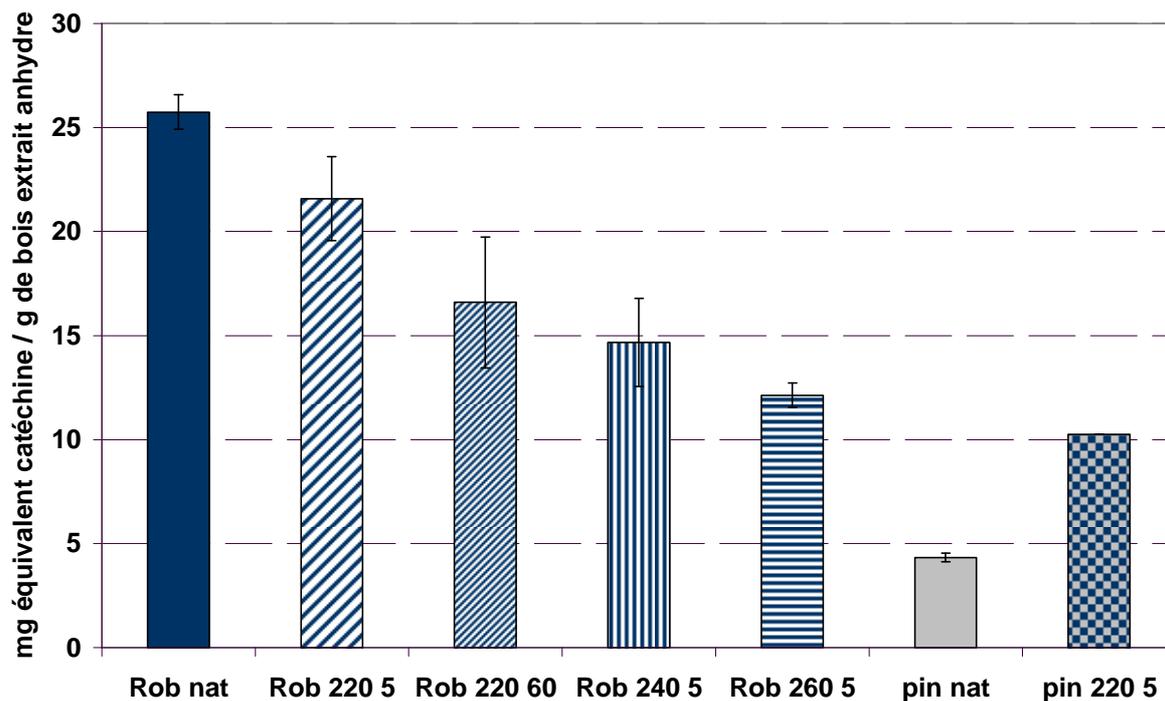
L'hydrolyse acide permet de doser les lignines insolubles, dites de Klason. Les résultats sont présentés sur la figure IV-2.



**Figure IV-2 - Composition en lignines de Klason des peupliers et pins naturels et traités en pourcentage massique de bois extrait anhydre**

Le pourcentage de lignines de Klason par rapport à la masse sèche est plus grand pour le pin sylvestre naturel que pour le peuplier naturel. De plus ce pourcentage évolue de manière croissante en fonction de la sévérité du traitement. Les mêmes observations avaient été faites lors de l'étude du hêtre par Repellin. Cela est dû au fait que les composants du bois, et en particulier les hémicelluloses, sont dégradés par la réification. Le pourcentage relatif de lignine augmente ainsi par rapport à celui des autres composants.

Une faible part des lignines est soluble dans l'acide sulfurique [103]. De part la présence de groupements phénoliques, la spectrométrie UV-visible permet de les doser [66, 67]. Cette méthode de détermination dans le visible est une méthode semi-quantitative. Le résultat de ce test donne seulement une évaluation des phénols totaux par comparaison à un composé phénolique donné : la catéchine, et est exprimé en mg équivalent catéchine par g de bois extrait anhydre. La figure IV-3 permet de comparer les différentes farines de bois entre elles.



**Figure IV-3 - Composition en lignines solubles des peupliers et pins naturels et traités en pourcentage massique de bois extrait anhydre**

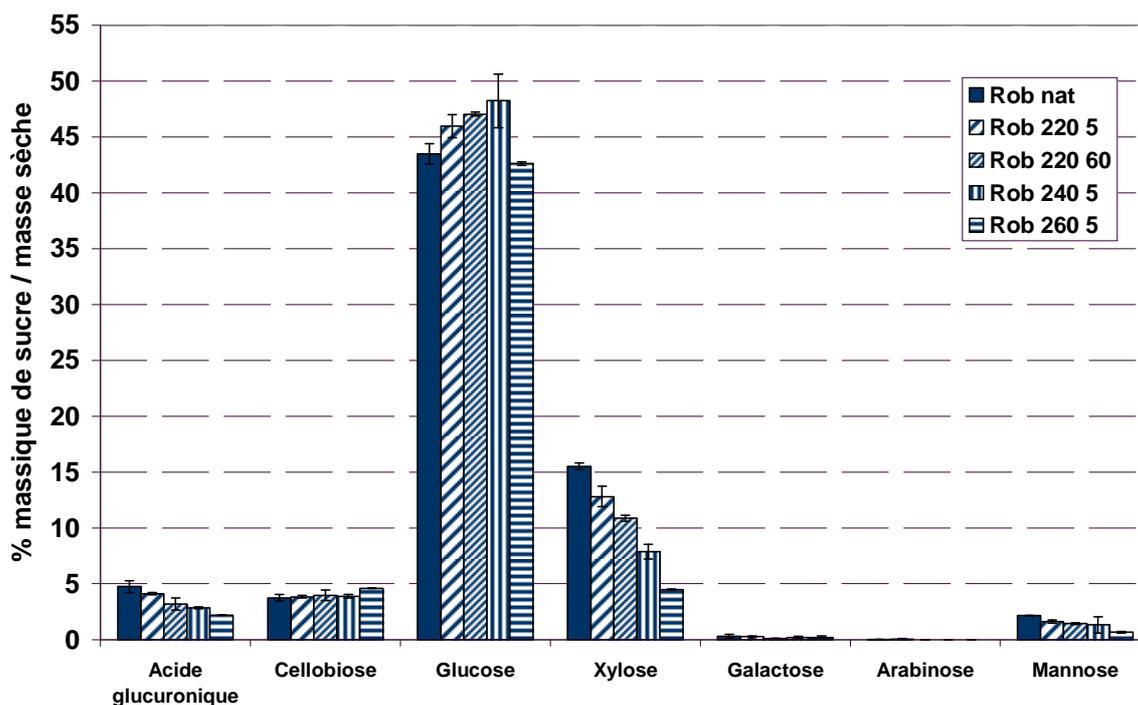
On remarque cette fois ci que la quantité de phénols totaux est supérieure pour le peuplier. Et que cette quantité diminue avec le temps et la température de traitement dans le cas du peuplier alors qu'elle augmente dans le cas du pin sylvestre. Les traitements utilisés ici sont à l'exception de celui à 220°C pendant 5 min, considérés comme sévères. Dans l'étude du hêtre, la fraction soluble des lignines était plus faible pour les traitements poussés. La diminution observée pour les peupliers peut être due à la formation de nouvelles liaisons lors du traitement thermique. Les lignines seraient alors plus résistantes à l'attaque acide. On les retrouverait moins en solution. Le taux de lignine de Klason étant plus important après le traitement, cela confirme cette hypothèse.

### IV. B. 3. Polysaccharides

Deux types de polysaccharides sont présents dans le bois des feuillus : les hémicelluloses (glucuronoxylanes et glucomannanes) et la cellulose [37]. Au cours de l'hydrolyse acide, ces polymères sont hydrolysés en sucres simples et dissous dans le filtrat. On peut donc mettre en relation les sucres simples du filtrat et les teneurs en polysaccharides du bois. Ainsi les teneurs en cellobiose et en glucose dans le filtrat correspondent à la proportion de cellulose dans le bois. La quantité d'acide glucuronique

et de xylose dans le filtrat sera représentative de la proportion de glucuronoxylane dans le bois. De même la quantité de mannose sera représentative de la proportion de glucomannane dans le bois.

La détermination des différents sucres a été effectuée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC), après neutralisation à l'hydroxyde de baryum. Les résultats obtenus pour les différentes farines de peuplier Robusta sont tracés sur la figure IV-4.

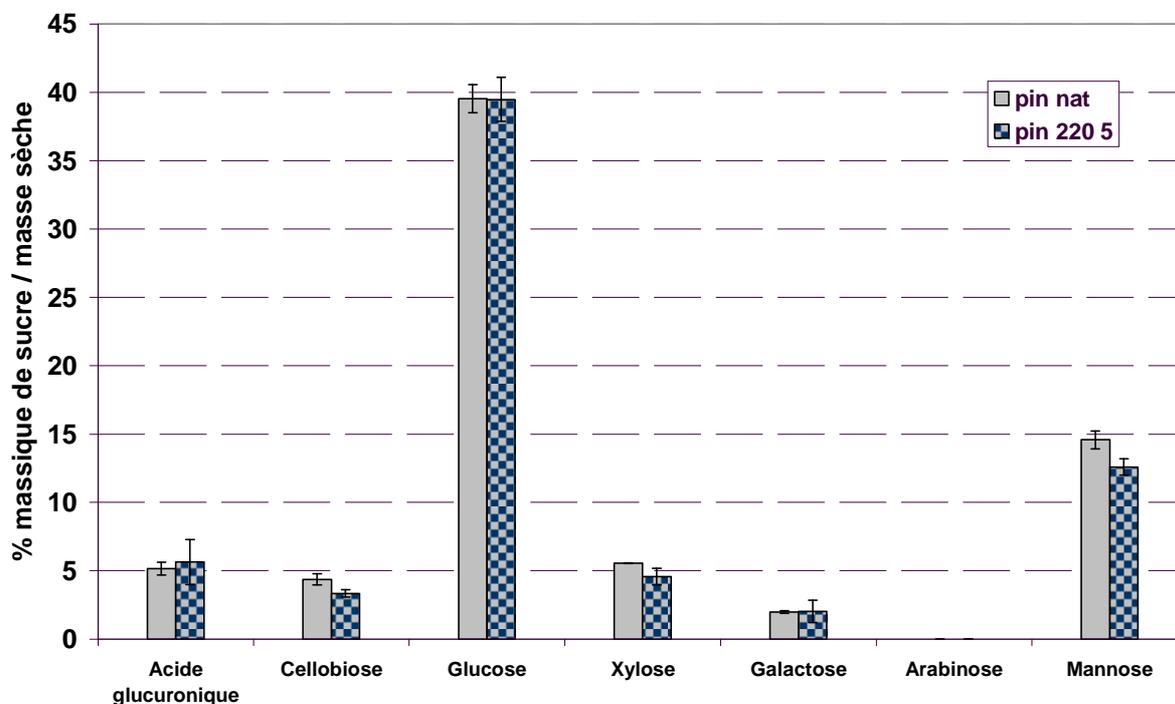


**Figure IV-4 - Taux de sucres en % massique de bois extrait anhydre pour le peuplier Robusta**

La quantité de cellobiose reste à peu près constante tandis que celle du glucose augmente de façon importante avec le traitement et ceci d'autant plus que les conditions de réification sont sévères. Une exception est faite pour le bois réifié à 260°C. Cette augmentation n'est que relative, elle ne correspond pas à une augmentation des celluloses. La cellulose est censée être résistante dans la gamme de température du traitement. Sa proportion dans le bois extrait anhydre augmente donc proportionnellement à la décroissance des autres constituants. En effet tous les xylose, mannose et acide glucuronique diminuent de façon monotone avec le temps et la température de traitement. Les hémicelluloses, constituants du bois les plus sensibles à la chaleur sont affectées. L'ensemble de ces observations est en accord avec les résultats obtenus pour le hêtre.

Les hémicelluloses des résineux se composent de galactoglucomannanes, d'arabinoglucuronoxylanes et d'arabinogalactanes [48, 97]. Ainsi la teneur en mannose sera représentative de la proportion de

galactoglucomannanes et celles en acide glucuronique et xylose de la proportion en arabinoglucuronoxylanes. La proportion d'arabinogalactanes sera plus difficile à déterminer car les teneurs en arabinose et en galactose représentent également respectivement les arabinoglucuronoxylanes et les galactoglucomannanes.



**Figure IV-5 - Taux de sucres en % massique de bois extrait anhydre pour le pin sylvestre**

La figure IV-5 montre l'évolution des différents sucres issus de l'hydrolyse des polysaccharides du pin sylvestre. Les analyses ne portant que sur deux échantillons de bois, il est difficile de conclure sur l'effet de la réification. Cependant une tendance peut être observée. Contrairement au cas des peupliers, la quantité de cellobiose semble diminuer faiblement tandis que celle du glucose reste constante. Cette dernière information est à prendre avec précaution puisque les écarts de résultats entre les trois mêmes échantillons de pin analysés, sont grands. Le mannose, est le sucre principal des hémicelluloses des résineux, sa quantité diminue au cours du traitement. De plus le xylose, second composé majoritaire des hémicelluloses, diminue faiblement également. Les valeurs des galactose et acide glucuronique sont respectivement constantes et légèrement supérieures après traitement. Dans le cas de l'acide glucuronique, l'incertitude de mesure est grande. Toutes ces observations semblent montrer une dégradation des hémicelluloses. Mais l'effet de la réification à 220°C pendant 5 min, sur les celluloses du pin sylvestre, ne peut pas être déterminé.

## IV. C. Étude de la taille des particules

La taille des particules de bois peut également jouer un grand rôle dans les interactions polymères - bois, c'est pourquoi nous avons cherché à étudier les distributions de tailles des différentes farines de bois.

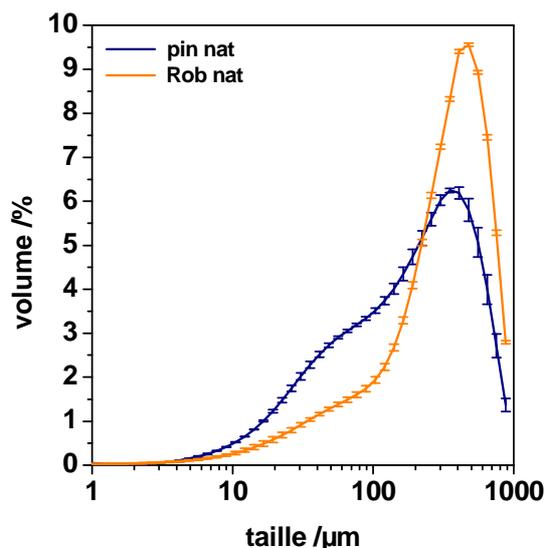
### IV. C. 1. Granulométrie

Pour cela nous avons réalisé des mesures en voie sèche avec un granulomètre laser. La théorie appliquée est celle de Fraunhofer. Elle assimile les particules à des disques plats infiniment opaques à la lumière. Elle présente l'avantage de s'affranchir des données optiques (indice de réfraction) de l'échantillon.

Les différentes courbes de distribution en volume sont tracées sur les figures IV-6 à IV-8. Les valeurs des spans et des différents diamètres obtenus sont répertoriées dans le tableau IV-2. Ce sont des valeurs moyennes calculées à partir de l'analyse de 3 échantillons. Les incertitudes données sont les écarts types majorés.

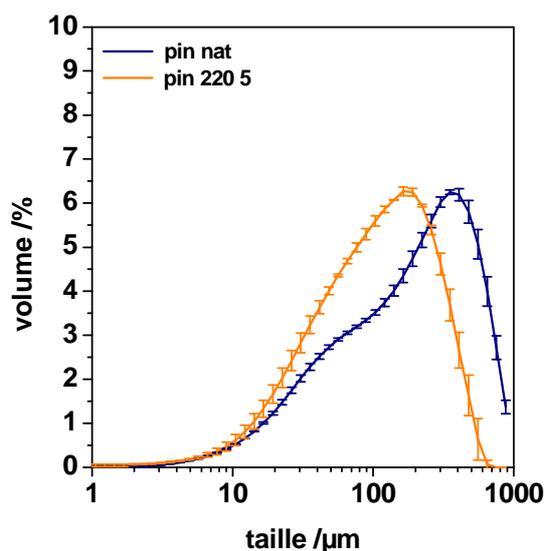
**Tableau IV-2 - diamètres et largeurs de distribution de taille des différentes farines de bois obtenus par granulométrie laser**

Farines de bois	Span	D(v,10) / $\mu\text{m}$	Diamètre médian D[v,50] / $\mu\text{m}$	D[v, 90] / $\mu\text{m}$	Diamètre moyen D[4, 3] / $\mu\text{m}$
Rob nat	1,82 $\pm$ 0,02	52 $\pm$ 4	312 $\pm$ 2	620 $\pm$ 2	327 $\pm$ 1
Rob 220 5	2,48 $\pm$ 0,06	29 $\pm$ 1	137 $\pm$ 3	370 $\pm$ 15	172 $\pm$ 4
Rob 220 60	2,58 $\pm$ 0,09	26 $\pm$ 1	145 $\pm$ 3	390 $\pm$ 20	181 $\pm$ 7
Rob 240 5	2,60 $\pm$ 0,04	28 $\pm$ 2	141 $\pm$ 2	390 $\pm$ 10	180 $\pm$ 4
Rob 260 5	2,29 $\pm$ 0,06	27 $\pm$ 1	141 $\pm$ 3	350 $\pm$ 15	167 $\pm$ 5
pin nat	2,74 $\pm$ 0,02	27 $\pm$ 1	180 $\pm$ 6	520 $\pm$ 15	232 $\pm$ 7



**Figure IV-6 - Distribution de taille en volume en fonction de l'essence**

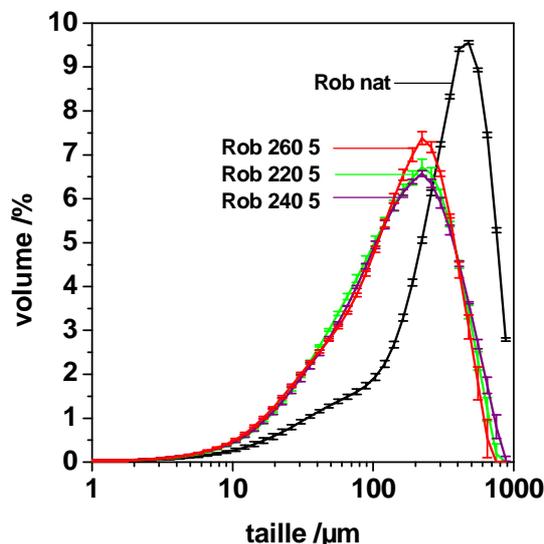
La figure IV-6 compare les distributions de taille en volume des deux essences non traitées. Ces deux bois ont subi le même broyage et sont passés dans une grille de même maillage. Nous voyons que les distributions n'ont pas la même allure : le span de celle du pin est beaucoup plus grand. Cela traduit une plus grande variété de tailles. De plus sa courbe de distribution s'étale vers les petites tailles. Le broyage du pin produit plus de particules de diamètre inférieur à 200 µm que celui du peuplier. Le diamètre médian  $D[v, 50]$  du pin est de 180 µm, celui du peuplier est de 312 µm.



**Figure IV-7 - Distribution de taille en volume en fonction du traitement dans le cas du pin**

La figure IV-7 permet de voir l'effet du traitement thermique sur le pin. La distribution en volume du pin est décalée vers les petites tailles pour les bois réifiés. Le diamètre médian passe de 180 à 101 µm.

En effet, le bois traité perd en propriétés mécaniques : après le traitement le pin sylvestre perd 27% de son module à la rupture initial [43]. Il devient plus dur et plus cassant, ce qui fait qu'un broyage dans les mêmes conditions génère de plus fines particules pour le rétifé.



**Figure IV-8 - Distribution de taille en volume en fonction du traitement à différentes températures du peuplier Robusta**

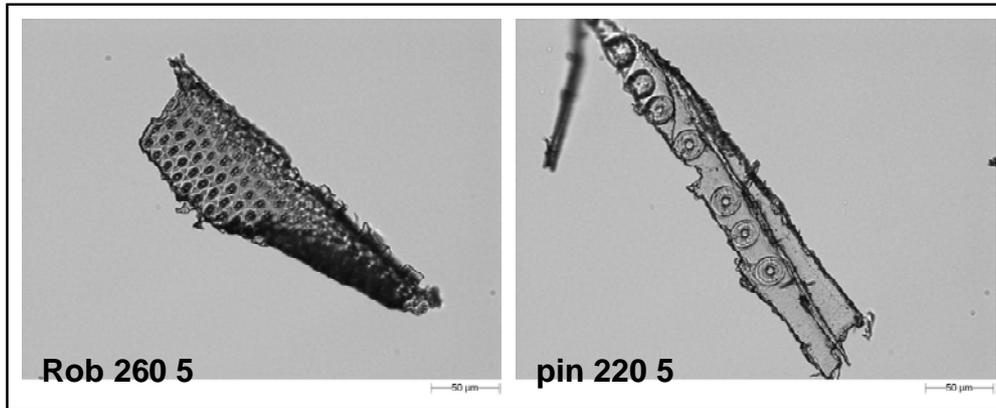
La figure IV-8 montre le cas des particules de peuplier Robusta naturel et rétifé à différentes températures. Comme dans le cas du pin sylvestre, le broyage après traitement décale la distribution des particules vers les plus petites tailles. Tous les diamètres sont divisés par 2 après le broyage des bois traités. Mais la température de traitement n'influence pas les tailles obtenues après broyage. En effet, toutes les courbes et valeurs des diamètres des peupliers rétifés à différentes températures sont pratiquement identiques. L'étude granulométrique en voie liquide de peupliers I214 réalisée au centre SPIN montrait les mêmes évolutions. Le diamètre médian de la poudre de bois naturel était supérieur à ceux des poudres de bois rétifés à 240 et 260°C qui étaient eux égaux [97].

Les distributions de tailles de particules de peuplier rétifé à 220°C pendant 5 et 60 min ont également été mesurées. Les résultats montrent qu'elles se superposent. Le temps de traitement n'a donc, comme la température de traitement, pas d'influence sur le résultat du broyage.

Toutes ces conclusions sont relatives puisque la forme des particules ne répond pas à l'hypothèse utilisée pour ces analyses. Afin d'en savoir plus sur la morphologie des poudres, nous avons choisi de faire une analyse d'image.

### IV. C. 2. Analyse d'image

En effet, deux photos ont été prises et les particules de bois ne sont évidemment pas de forme sphérique :



**Figure IV-9 - Photos de deux particules de bois prises par le Morphogi G3 de chez Malvern Instruments**

La grande différence entre les deux techniques sont les distributions obtenues : le granulomètre laser donne des distributions en volume alors que l'analyse d'images donne des distributions en nombre. Il a été possible de convertir nos résultats, malgré le risque d'introduction d'erreurs systématiques.

#### **Diamètre CE**

La figure IV-10 montre les diamètres CE dérivés de tous les échantillons étudiés, calculés à partir du volume total de l'échantillon ( $D[v,x]$ ) et à partir du nombre total de particules ( $D[n,x]$ ).

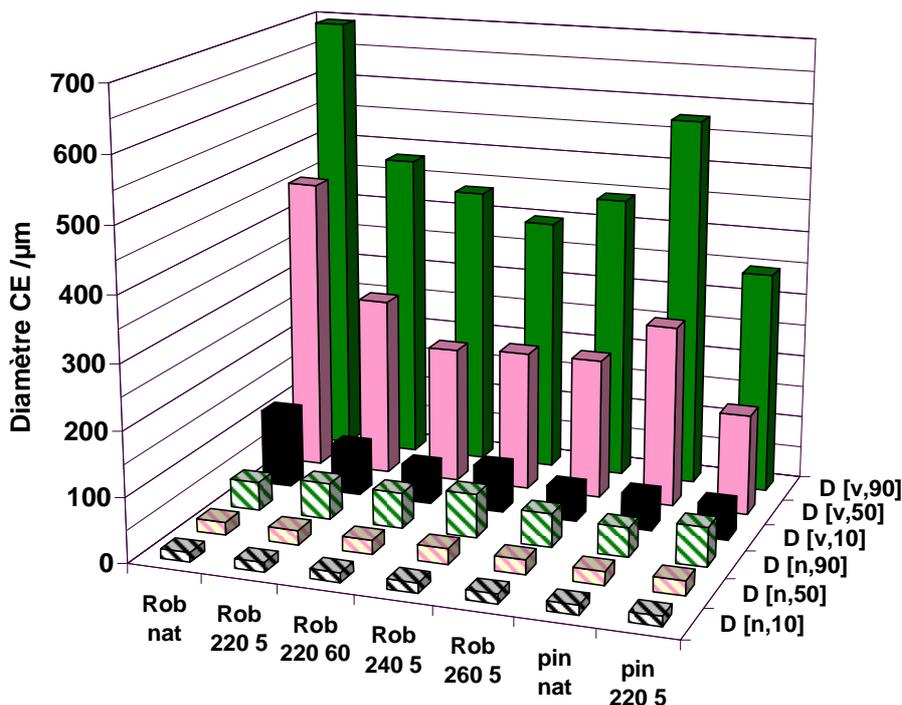


Figure IV-10 -  $D[v,x]$  et  $D[n,x]$  correspondant au diamètre du cercle équivalent des farines de bois

Cette figure montre que les diamètres dérivés calculés en volume présentent les mêmes tendances, que les diamètres dérivés obtenus en granulométrie laser. Cependant lorsqu'on compare ces diamètres à ceux calculés en nombre, les tendances ne sont plus du tout identiques. En effet, lorsque les valeurs sont calculées en volume, les trois diamètres représentés pour le peuplier naturel sont supérieurs à ceux du pin naturel. Et lorsque les valeurs sont calculées en nombre, les trois diamètres relevés sont quasiment identiques pour les deux essences. De même, les diamètres de particules de pin après traitement sont supérieurs aux diamètres de particules du pin naturel lorsqu'ils sont calculés à partir du volume total d'échantillon mais sont inférieurs lorsqu'ils sont obtenus à partir du nombre de particules. Cette différence provient de l'impact élevé des grosses particules pour un calcul en volume. Dans la suite de ce paragraphe, nous représenterons uniquement les données en nombre, plus caractéristiques de la nature réelle des échantillons.

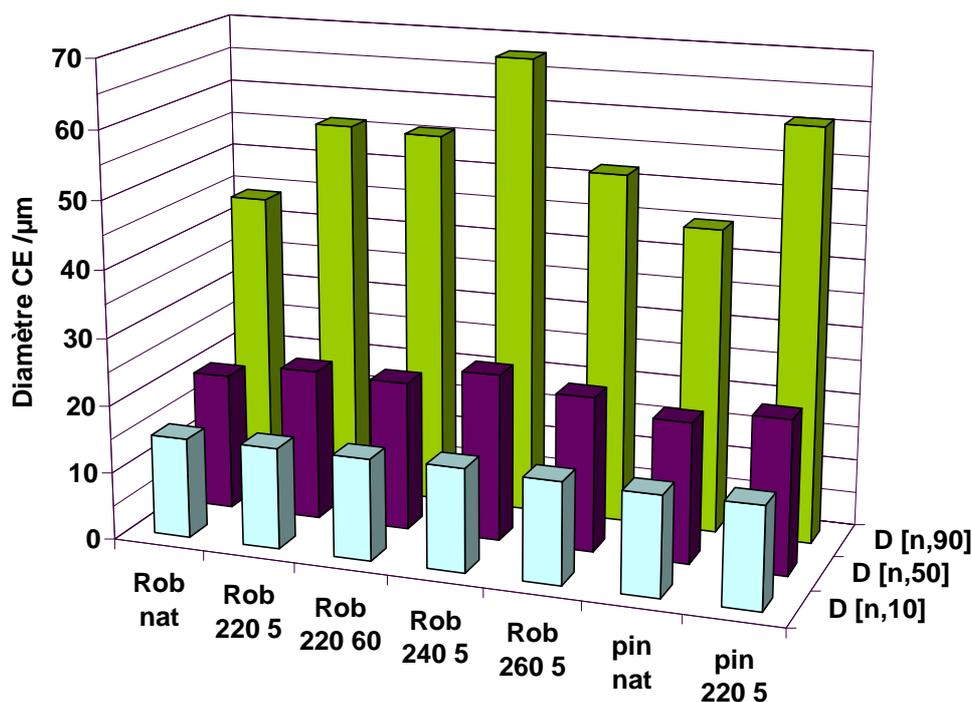


Figure IV-11 - Données de la figure IV-9 calculées en nombre

La figure IV-11 reprend les résultats de la figure IV-10 où seuls les  $D[n,x]$  sont représentés. Tout d'abord nous remarquons que tous les  $D[n,10]$  sont identiques et ont une valeur d'environ  $15 \mu\text{m}$ , alors que les  $D[n,50]$  et les  $D[n,90]$  varient en fonction des échantillons. Cela signifie que la distribution des tailles inférieures à  $15 \mu\text{m}$  ne change pas quel que soit la nature des particules. Comme nous observons la même évolution entre les  $D[n,50]$  et les  $D[n,90]$  pour toutes les farines de bois, nous ne commenterons que les  $D[n,90]$ .

Le diamètre des particules de bois après traitement est supérieur à celui des farines de bois naturel. Le temps de traitement n'influence pas la taille résultant du broyage des particules, en revanche le diamètre des poudres augmente entre un bois traité à  $220^\circ\text{C}$  et le même traité à  $240^\circ\text{C}$ , mais diminue pour l'échantillon rétifé à  $260^\circ\text{C}$ .

Les conclusions faites à partir des analyses par granulométrie laser sont donc à nuancer. Les grosses particules, dont l'impact est plus grand lorsqu'on calcule les diamètres par rapport au volume, se retrouvent réduites lors du broyage après traitement, donc le diamètre médian s'en trouve diminué. Ceci est illustré sur la figure IV-12 représentant la distribution en volume.

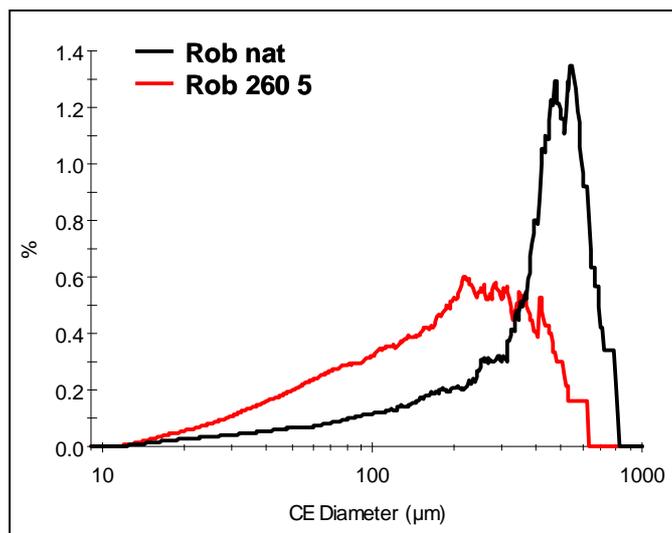


Figure IV-12 - Distribution en volume obtenue pour le peuplier naturel et rétifé

Nous voyons nettement le décalage de la distribution vers les diamètres inférieurs lorsque le bois est broyé après la rétifcation.

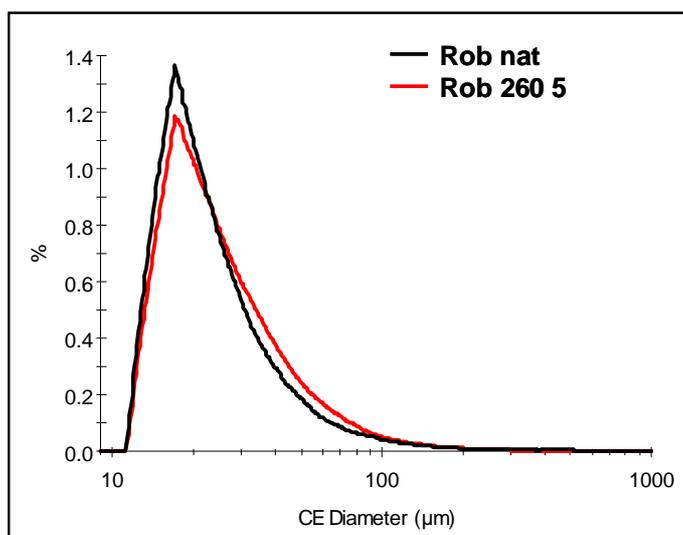
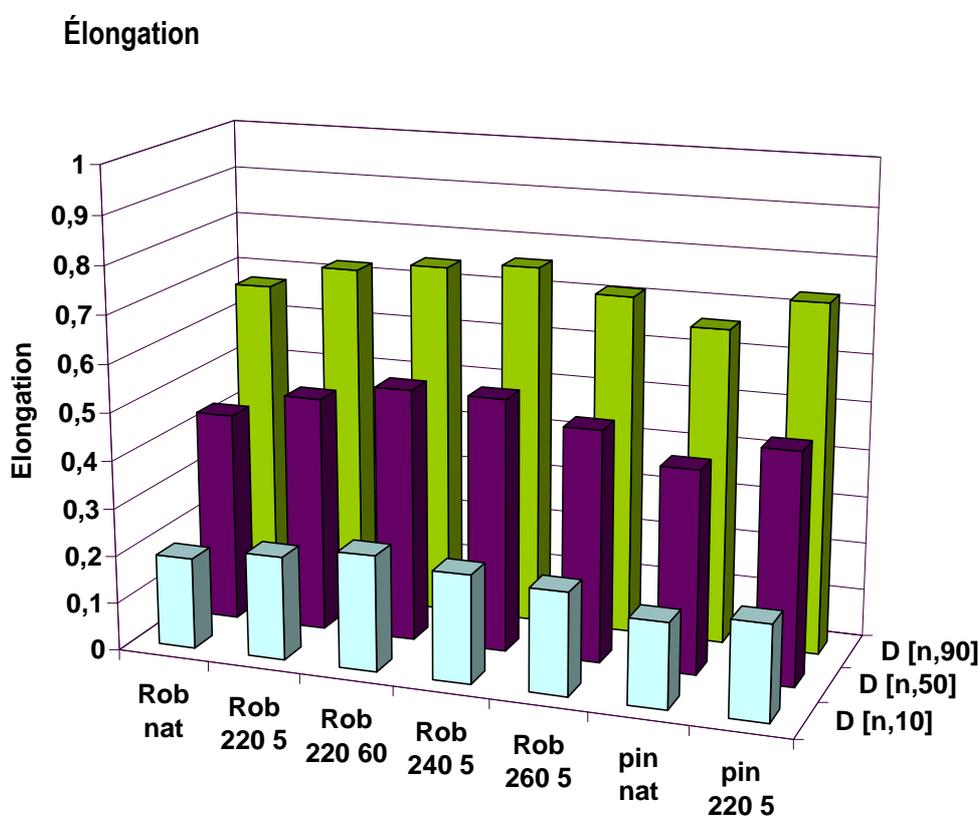


Figure IV-13 - Distribution en nombre obtenue pour le peuplier naturel et rétifé

En revanche avec un calcul en fonction du nombre illustré sur la figure IV-13, nous voyons que le nombre de petites particules (entre 15 et 30  $\mu\text{m}$ ) diminue au profit de celui des moyennes (entre 30 et 100  $\mu\text{m}$ ). Le taux de particules de dimensions supérieures à 100  $\mu\text{m}$  étant très faible, la variation visible entre les deux échantillons est négligeable. Par conséquent, le diamètre moyen en nombre se trouve augmenté.

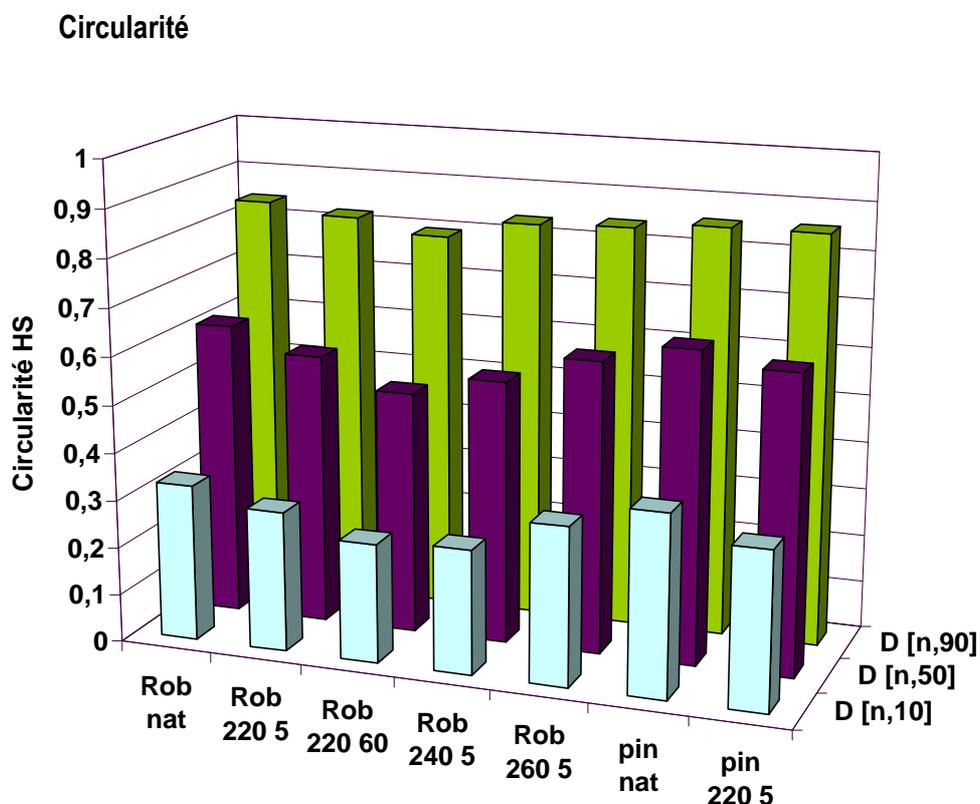
En résumé, les effets du traitement de réтификаction sur le broyage sont une diminution du nombre des grosses ( $> 100 \mu\text{m}$ ) et des petites particules (entre  $15$  et  $30 \mu\text{m}$ ) ainsi qu'une augmentation de celui des moyennes (entre  $30$  et  $100 \mu\text{m}$ ). La diminution des grosses particules peut facilement s'expliquer par la fragilisation du bois traité. De ce phénomène, découle l'augmentation des moyennes. En revanche il est difficile de trouver une raison à la diminution des petites. Étant donné le caractère plus électrostatique des particules de bois traité, nous pensons que la récupération de leur broyat n'a pas été aussi complète que celle du bois naturel. Il est également possible que le prélèvement ne soit pas représentatif de la totalité du broyat, en effet, nous avons remarqué que les fines poudres de bois rétifés pouvaient coller au contenant.



**Figure IV-14 - D[n,x] correspondant au paramètre d'élongation des farines de bois**

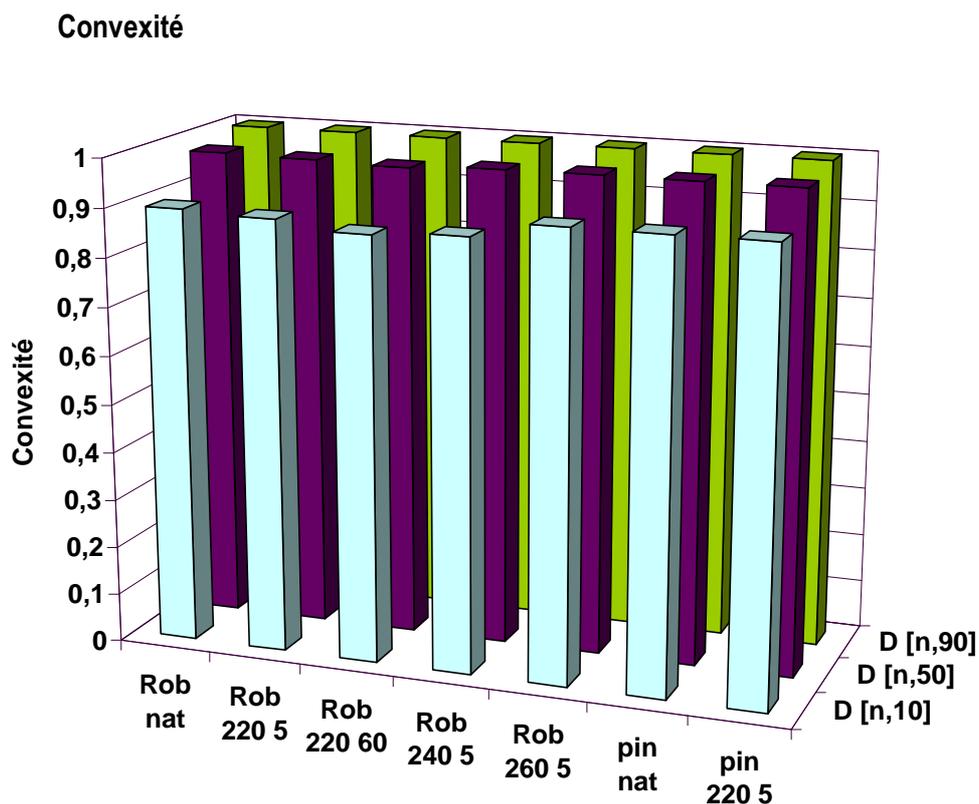
Les particules circulaires posséderont des valeurs d'élongation proches de 0 alors que les plus allongées auront une élongation proche de 1. La figure IV-14 montre que les trois D[n,x] présentent les mêmes tendances. Tout d'abord il est visible qu'au moins 90% des particules de peuplier naturel sont légèrement plus allongées que celles du pin naturel. Pour les deux essences, le traitement fait que les particules sont plus allongées. Dans le cas du peuplier, le temps et la température entraînent un paramètre d'élongation supérieur sauf dans le cas du traitement à  $260^{\circ}\text{C}$ . Compte tenu du caractère

cassant apporté au bois par la réтифика, nous nous attendions à une tendance inverse, c'est-à-dire à ce que les particules rétifées soient plus courtes.



**Figure IV-15 - D[n,x] correspondant au paramètre de circularité des farines de bois**

Le facteur circularité quantifie la différence de forme entre l'image 2D de la particule et le cercle de même aire. Ainsi une particule sphérique aura une circularité égale à 1. La figure IV-15 indique cette fois-ci que la tendance des D[n,90] est différente de celles des deux autres diamètres dérivés. Tous les D[n,90] sont compris entre 0,80 et 0,86 et tous les D[n,10] sont compris entre 0,25 et 0,38. Leurs valeurs étant assez éloignées, nous pouvons dire que les particules d'un même échantillon ont des formes très différentes. Seulement moins de 10% de celles-ci peuvent être sphériques. Les D[n,50] et D[n,10] suivent les mêmes tendances en fonction des paramètres différenciant les échantillons. Ils diminuent légèrement pour les bois traités. Le temps de réтифика a une influence plus grande que la température sur ces valeurs.



**Figure IV-16 - D[n,x] correspondant au paramètre de convexité des farines de bois**

Le paramètre de convexité quantifie la rugosité de la particule, plus celle-ci sera importante, plus la valeur de convexité sera proche de 0. Une particule entièrement lisse aura une convexité de 1. La figure IV-16 montre que tous les diamètres dérivés sont supérieurs à 0,87. Cela signifie que 90% des particules ont un aspect assez lisse et qu'au moins 10% ont une surface complètement lisse. Aucune influence de l'essence et du traitement thermique n'est observé sur la rugosité. Ces conclusions sont assez étonnantes, mais en regardant les images 2D des particules (figures IV-17), nous voyons que les fibres de convexité égale à 0,87 (à gauche) sont tout de même effilochées. Celles de convexité égale à 1 (à droite), sont des petites particules et le nombre limité de pixels de l'image ne permet pas un calcul rendant compte de la réelle rugosité des particules.

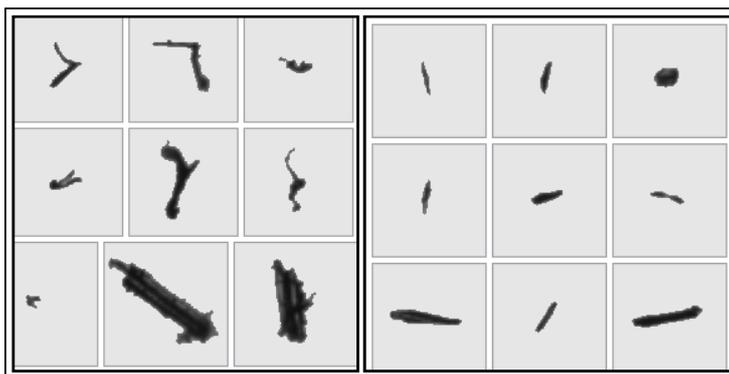


Figure IV-17 - Images 2D des particules : à gauche convexité = 0,87 et à droite convexité = 1

#### IV. D. Conclusions du chapitre

Une étude des propriétés hygrosopiques, chimiques et morphologiques des différentes charges utilisées pour la préparation des composites a permis de mettre en évidence des changements induits par le traitement de réification.

Une hygrosopie inférieure a été remarquée pour toutes les farines de bois traités.

Le dosage des composants chimiques du bois a ensuite permis de montrer les différentes modifications chimiques ayant lieu lors du procédé de réification. Le pourcentage d'extractibles augmente avec le traitement thermique. Le temps de traitement accroît ce taux. Mais la température le diminue, contrairement à ce qui avait été relevé lors d'une étude sur le hêtre [48]. Ce taux devrait augmenter proportionnellement à la décroissance des autres constituants. En ce qui concerne les lignines, le taux de lignines de Klason augmente avec le traitement et ceci d'autant plus que les conditions sont sévères (temps et température). Le taux de lignines solubles varie de façon opposée, il diminue dans tous les cas. Cette observation est expliquée par le fait que de nouvelles liaisons se créent lors du traitement, rendant ces lignines (solubles) moins sensibles à l'attaque acide et donc moins solubles. Le pourcentage des lignines insolubles (de Klason) se trouve alors augmenté. La mesure des taux de sucres a montré que la cellulose n'était pas affectée par le traitement tandis que les hémicelluloses étaient dégradées.

Une analyse granulométrique et morphologique a été faite sur les différentes farines de bois. Nous avons vu que le traitement thermique entraîne la diminution du nombre de grosses particules au profit des moyennes. Nous pouvons l'expliquer par le fait que, la réification implique des pertes de propriétés mécaniques. Le bois devient plus cassant ce qui fait que le broyage mène à des particules de plus petites tailles. Une diminution du nombre de petites particules a également été mesurée. Nous

pensons que celle-ci n'est pas un effet du traitement sur le broyage. Mais plutôt un effet dû au caractère électrostatique des poudres qui rendent la récupération et le prélèvement lors de la mesure plus difficile. L'analyse d'image a également permis de quantifier les formes des particules à partir de différents paramètres. Le broyage des bois rétifés donne des particules plus allongées. Ce phénomène est accru lorsque des conditions sévères de réтификаion sont imposées au bois. Nous avons aussi pu constater à partir des deux autres paramètres de forme : circularité et convexité, qu'une grande disparité de forme existait au sein des échantillons. Mais aucune information supplémentaire n'a pu être obtenue quant à l'influence du traitement sur le broyage des deux essences étudiées.

---

***CHAPITRE V :***  
**CARACTÉRISATION INITIALE**  
**DES COMPOSITES**  
**BOIS - POLYMÈRES BIODÉGRADABLES**

---

Après la caractérisation initiale des matrices et des différentes particules de bois, nous nous sommes attachés à celle des mélanges constitués de ceux-ci.

## V. A. Mélanges et paramètres les différenciant

De nombreux systèmes matrice – charges ont été étudiés, ils sont tous listés dans le tableau V-1. Les mélanges sont réalisés en proportion 50/50 en poids.

**Tableau V-1 - Paramètres variant entre les échantillons**

Matrice	Essence de bois	Espèce de bois	Traitement thermique	Temp. °C	Tps /min	Taille grille /µm	Tamissage 100 - 200 µm
PLA4042D	peuplier	I214	N	-	-	250	N
PLA4042D	peuplier	I214	O	240	5	250	N
PLA4042D	peuplier	I214	O	240	5	150	N
PLA4042D	peuplier	Robusta	N	-	-	250	N
PLA4042D	peuplier	Robusta	N	-	-	250	O
PLA4042D	peuplier	Robusta	O	220	5	250	N
PLA4042D	peuplier	Robusta	O	220	5	500	N
PLA4042D	peuplier	Robusta	O	220	5	250	O
PLA4042D	peuplier	Robusta	O	220	60	250	O
PLA4042D	pin	-	N	-	-	250	O
PLA6202D	peuplier	Robusta	O	240	5	250	N
PLA6202D	peuplier	Robusta	O	260	5	250	N
PLA6202D	pin	-	N	-	-	250	N
PLA6202D	pin	-	O	220	5	250	N
Ecoflex	peuplier	I214	N	-	-	250	N
Ecoflex	peuplier	I214	O	240	5	250	N
Ecoflex	peuplier	I214	O	240	5	150	N
Ecoflex	peuplier	Robusta	N	-	-	250	N
Ecoflex	peuplier	Robusta	O	220	5	250	N
Ecoflex	peuplier	Robusta	O	220	5	500	N
Ecovio	peuplier	I214	N	-	-	250	N
Ecovio	peuplier	I214	O	240	5	250	N
Ecovio	peuplier	I214	O	240	5	150	N
Ecovio	peuplier	Robusta	N	-	-	250	N
Ecovio	peuplier	Robusta	O	220	5	250	N
Ecovio	peuplier	Robusta	O	220	5	500	N

Nous nous sommes attachés à l'influence de différents paramètres qui apparaissent dans chaque colonne du tableau. Chaque échantillon est dénommé par l'ensemble de ces paramètres. Afin de simplifier la nomenclature des échantillons, les paramètres utilisés le plus fréquemment, comme la taille de grille utilisée après le broyage ne sont pas répétés, seuls ceux qui changent régulièrement sont précisés.

La nomenclature cite dans l'ordre :

- la matrice polymère
- l'essence ou l'espèce de bois
- le traitement (température et temps)
- la taille de la grille utilisée après le broyage des bois (seulement si 150 ou 500 $\mu$ m)

Les différents systèmes ont été caractérisés en DSC et en rhéologie dynamique. Une première partie traitera de façon globale des paramètres de transitions thermiques des matériaux puisque toutes les analyses DSC donnent des thermogrammes de même allure et que des courbes de comportement viscoélastique n'ont été obtenues par balayage dynamique en température que pour certains mélanges. La seconde partie concernera les propriétés viscoélastiques des composites mais sera organisée en différentes sous parties traitant chacune de l'influence d'un des paramètres cités ci-dessus.

## **V. B. Comportement thermique**

### **V. B. 1. Analyses DSC**

Les figures suivantes présentent les comportements des matrices pures comparés avec ceux d'un composite représentatif de l'ensemble des composites contenant cette même matrice. La totalité des paramètres thermiques et enthalpiques obtenus sont indiqués respectivement dans les tableaux V-2 et V-3. Les figures V-1, V-2, V-3 et V-4 concernent respectivement les thermogrammes du PLA 4042D, du PLA 6202D, de l'Ecoflex et de l'Ecovio. Dans tous les cas, la matrice polymère est analysée sous forme de granulé et le composite directement après sortie du mélangeur interne. Cette information est à prendre en compte pour toutes les conclusions obtenues lors des premières chauffes.

**Tableau V-2 - Températures de transitions observées sur les thermogrammes des figures V-1 à V-4**

Matériaux		T /°C									
		1ère chauffe				refroidissement		2ème chauffe			
		T <sub>g1</sub>	T <sub>g2</sub>	T <sub>cc</sub>	T <sub>f</sub>	T <sub>g</sub>	T <sub>c</sub>	T <sub>g1</sub>	T <sub>g2</sub>	T <sub>cc</sub>	T <sub>f</sub>
+10, -2, +2 °C.min <sup>-1</sup>	PLA4042D pur	61	-	~ 120	152	57	106	57	-	-	150
	PLA4042D mélanges	56_64	-	~ 122	151_152	54_55	-	56_57	-	107_110	147_148 et 154_155
	PLA6202D pur	~ 65	-	117	170	56	107	58	-	123	(163) 168**
	PLA6202D mélanges	61_63	-	99_104	167_170	?	116_120	58_59	-	-	158_163 et 168_170
+10, -10, +10 °C.min <sup>-1</sup>	Ecoflex pur	-27	49	-	122	?	64	-28	?	-	121
	Ecoflex mélanges	-31_-32	41_43	-	?	?	81_84	-31_-29	?	-	125_126
	Ecovio pur	-31	62	94	168	?	55	-29	59	111	159 et 165
	Ecovio mélanges	49	62	104_105	166	49	61_76*	49	?	~ 120	-

\* Les T<sub>c</sub> des composites sont différentes dans le cas des mélanges réifiés et naturels.

\*\* Les T<sub>f</sub> entre ( ) indiquent un épaulement.

**Tableau V-3 - Enthalpies de transitions observées sur les thermogrammes des figures V-1 à V-4**

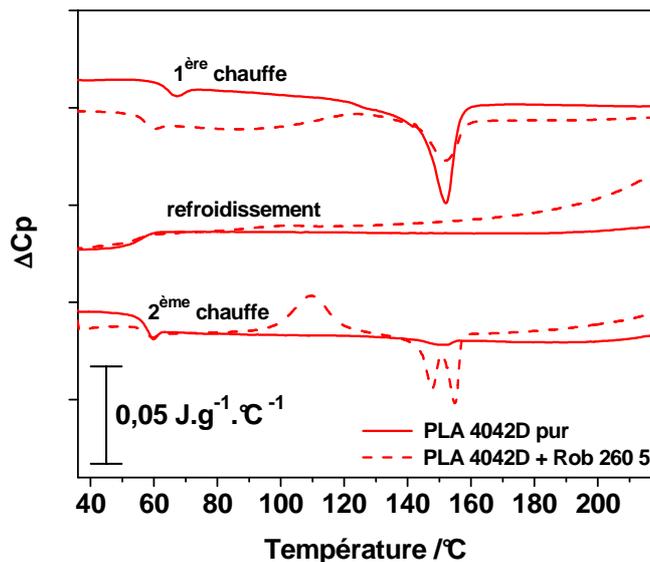
Matériaux		$\Delta H / J.g^{-1}$				
		1ère chauffe		refroidissement	2ème chauffe	
		$\Delta H_{cc}$	$\Delta H_f$	$\Delta H_c$	$\Delta H_{cc}$	$\Delta H_f$
+10, -2, +2 °C.min <sup>-1</sup>	PLA4042D pur	?	-29	~ 0	-	-1
	PLA4042D mélanges	?	-6_-14	-	11_14	-15_-18
	PLA6202D pur	0,5	-35	0,5	40	-42
	PLA6202D mélanges	13_18	-19_-26	21_25	-	-23_-26
+10, -10, +10 °C.min <sup>-1</sup>	Ecoflex pur	-	-22	20	-	-15
	Ecoflex mélanges	-	?	6_8	-	-4_-6
	Ecovio pur	11	-17	11	13	-15
	Ecovio mélanges	3_4	-7_-8	6_9	?	-

**Conditions particulières de lecture des tableaux V-2 et V-3 :**

Les valeurs minimales et maximales des paramètres obtenus par analyse DSC de différents composites sont notées dans le tableau (min\_max).

Les - indiquent qu'aucun signal n'est détecté sur le thermogramme et les ? traduisent l'impossibilité d'exploiter le signal.

## V. B. 1. a. PLAs



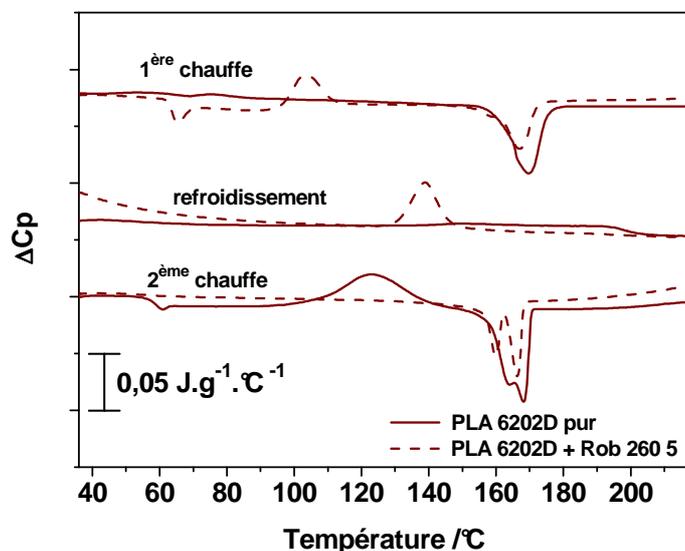
**Figure V-1 - Thermogrammes obtenus après les trois rampes en températures du PLA 4042D pur et chargé avec du peuplier Robusta rétifé à 260°C pendant 5 min**

Les thermogrammes de la figure V-1, obtenus lors des premières étapes du cycle montrent les mêmes transitions pour la matrice pure et le composite : transition vitreuse et cristallisation froide précédant juste la fusion dans le cas de la première chauffe et simplement transition vitreuse dans celui du refroidissement. Cependant une différence est observée par la présence d'un pic exothermique très étalé, visible sur le thermogramme du premier passage du composite. Alors que celui de la matrice est beaucoup plus réduit.

Un pic plus net est également repéré vers 107-110°C au cours de la seconde chauffe du mélange 4042D. Ce pic est attribué à la cristallisation froide. La matrice correspondante ne montrait qu'un signal endothermique au refroidissement. La cristallisation froide du PLA 4042D semble donc favorisée par l'addition des particules, au dépend de sa cristallisation à partir de l'état fondu. Les farines de bois doivent être bien dispersées dans la matrice puisqu'elles jouent le rôle de centres de nucléation. Cette observation a déjà été rapportée dans la littérature pour des mélanges PLA/nanoargiles [104].

Le thermogramme d'un composite et celui de la matrice correspondante montre, lors de la seconde chauffe, une nature des pics endothermiques de fusion très différente. Un pic de petite surface avec un maximum à 150°C pour le PLA 4042D pur et un double pic (147 et 154°C) de surface nettement supérieure pour le mélange. Ce dernier signal a déjà été observé dans le cas de la matrice 6202D pure. Nous l'avons attribué à un phénomène de fusion/recristallisation. Nous supposons que ce signal double de fusion est attribué à ce même phénomène.

La seconde chauffe montre des  $T_g$  identiques pour les deux matériaux, ce qui prouve que les farines de bois n'ont pas d'influence sur la phase amorphe.



**Figure V-2 - Thermogrammes obtenus après les trois rampes en températures du PLA 6202D pur et mélangé avec le peuplier Robusta rétifé à 260°C pendant 5 min**

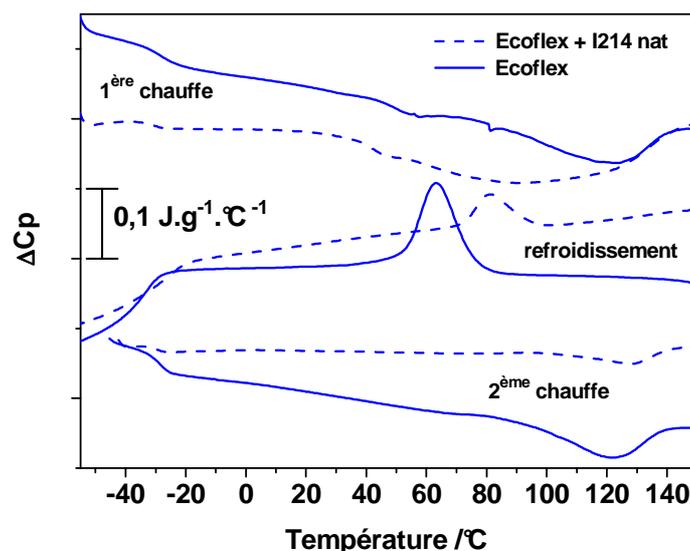
La figure V-2 concernant le PLA 6202D, montre tout d'abord un signal endothermique visible sur le saut de chaleur spécifique de la transition vitreuse des courbes des deux matériaux. Ce signal est attribué à la relaxation des contraintes induites par le vieillissement physique, déjà référencé pour le PLA [12, 105]. Il est nettement plus important dans le cas de certains mélanges réalisés à une date plus ancienne. Ce phénomène se produit lorsque le matériau est dans un état thermodynamiquement instable après sa mise en œuvre. Le vieillissement résulte d'une évolution plus ou moins lente vers un état plus stable [94]. Ce signal gêne la détermination de la  $T_g$  mais disparaît lors de la seconde chauffe. Comme dans le cas du grade 4042D, les  $T_g$  sont identiques et égales à 58°C.

L'ajout des farines de bois semble également changer le caractère cristallin du grade 6202D puisque apparaît une cristallisation froide à la première chauffe vers 99\_104°C à plus basse température que pour le mélange 4042D. De plus, la cristallisation est plus marquée au refroidissement, elle est avancée par rapport à celle de la matrice de 9\_13°C. Tandis que la cristallisation froide n'est plus apparente sur le thermogramme de la chauffe suivante. La cristallisation est donc favorisée par l'incorporation des charges.

Le signal endothermique de fusion du composite est double (158\_163°C et 168\_170°C) alors que celui de la matrice à 168°C ne présente qu'un épaulement à 163°C. L'incorporation des farines de bois modifie la cristallinité de la matrice PLA. Les farines de bois peuvent à la fois jouer le rôle d'agents

nucléants, augmentant la température et la vitesse de cristallisation qui peut entraîner une diminution de la perfection structurale du cristal. De plus, les charges sont susceptibles d'induire des défauts dans le réseau cristallin. Ces deux effets auront pour conséquence la diminution de la température de fusion qui permettra alors au phénomène de cristallisation/refusion de se produire à plus hautes températures.

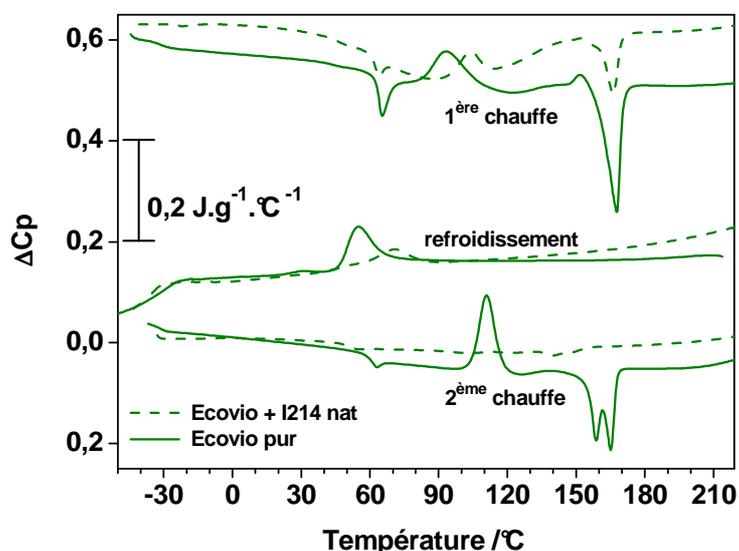
### V. B. 1. b. Ecoflex



**Figure V-3 - Thermogrammes obtenus après les trois rampes en températures de l'Ecoflex pur et mélangé avec le peuplier I214 naturel**

Le thermogramme du composite Ecoflex (figure V-3) obtenu par la première montée en température montre les deux transitions vitreuses vers  $-31_{-32}^{\circ}\text{C}$  et  $41_{-43}^{\circ}\text{C}$  et un pic endothermique très large juste après cette deuxième  $T_g$ . Le maximum de ce signal très étalé, n'étant pas représentatif de la  $T_f$ , n'a pas été relevé. Les courbes correspondant au refroidissement montre une cristallisation à  $64^{\circ}\text{C}$  pour la matrice et vers  $81-84^{\circ}\text{C}$  pour le composite. Comme précédemment, les charges jouent le rôle d'agents nucléants, favorisant la cinétique de cristallisation dans les conditions d'analyse. En revanche, l'enthalpie de cristallisation mesurée est inférieure pour le composite. Le taux de charges important limite donc le taux de cristallinité. Comme dans le cas de la matrice pure, le thermogramme de la seconde chauffe ne montre qu'une transition vitreuse vers  $-31_{-39}^{\circ}\text{C}$ . Un pic de fusion est visible vers  $125_{-129}^{\circ}\text{C}$ . La fusion de la matrice se produit à  $121^{\circ}\text{C}$ . L'ajout des charges semble ici, augmenter la perfection des cristaux formés.

## V. B. 1. c. Ecovio



**Figure V-4 - Thermogrammes obtenus après les trois rampes en températures de l'Ecovio pur et mélangé avec le peuplier I214 naturel**

La matrice Ecovio (figure V-4) présente deux transitions vitreuses au premier passage à  $-31$  et  $62^{\circ}\text{C}$  correspondant à la  $T_g$  de l'Ecoflex et à la  $T_g$  du PLA. Le thermogramme du composite ne montre qu'une  $T_g$  à  $62^{\circ}\text{C}$  qui laisse apparaître un vieillissement physique. La  $T_g$  correspondant à celle de l'Ecoflex n'est pas observée dans les conditions de mesures. Les matériaux cristallisent ensuite lors de cette chauffe. La cristallisation froide du composite apparaît avec une enthalpie de transition inférieure, à plus haute température :  $104^{\circ}\text{C}$  contre  $94^{\circ}\text{C}$  pour la matrice. Il est cependant délicat de conclure sur ces paramètres car le passé thermique des échantillons est nettement différent. Les températures de fusion sont semblables :  $168$  et  $166^{\circ}\text{C}$ .

La matrice cristallise ensuite à  $55^{\circ}\text{C}$  lors de la descente en température. La  $T_c$  des composites est supérieure et l'enthalpie correspondant inférieure, comme dans le cas de l'Ecoflex. En revanche, ici il semble que la nature des charges influe sur la  $T_c$ . En effet, les composites chargés avec des bois naturels ont une  $T_c$  égale à  $61$ - $68^{\circ}\text{C}$  alors que celle des mélanges - bois réifiés est de  $70$ - $76^{\circ}\text{C}$ . Ce paramètre est le seul paramètre variant en fonction de la nature des farines de bois incorporées.

Les thermogrammes de la seconde chauffe montre un faible signal de cristallisation froide pour le mélange vers  $120^{\circ}\text{C}$ . Cette  $T_{cc}$  est comme dans le cas du premier passage, augmentée par rapport à celle de la matrice. Il est étonnant de constater que malgré la cristallisation observée au refroidissement

aucun signal endothermique n'est relevé dans la zone de température correspondant à la fusion de l'Ecovio. L'ajout de charges dans la matrice Ecovio défavorise donc la cristallinité de manière générale.

### V. B. 2. Balayages dynamiques en température sous faible déformation

Les mesures rhéologiques dynamique en fonction de la température sont délicates à obtenir. En effet, il faut surveiller la mesure de la force normale tout au long de la manipulation et intervenir manuellement sur l'entrefer afin d'éviter que l'échantillon se décolle de la surface des plateaux. De ce fait, seules les courbes de comportement viscoélastique qui ont pu être obtenues sont représentées sur les figures ci-dessous.

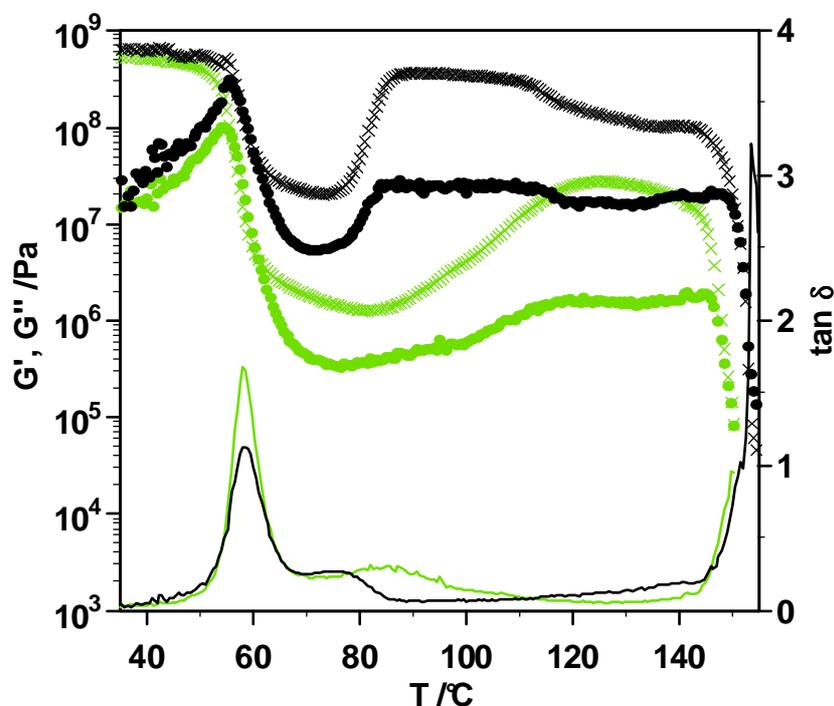


Figure V-5 - Module de conservation  $G'$  (x), module de perte  $G''$  (●), tangente  $\delta$  (—) en fonction de la température, lors de la chauffe à  $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  des échantillons de PLA 6202D pur (○, ×, —) et chargé (●, ×, —)

La figure V-5 illustre le changement de comportement du PLA 6202D après ajout des farines de bois, pendant une montée en température. A l'état vitreux, les modules dynamiques sont supérieurs pour le composite, ils sont de l'ordre de  $6 \cdot 10^8$  Pa. Cette même observation est reportée dans la littérature pour des mélanges PLA/chanvre [106]. Le pic de tangente  $\delta$  permet de définir les  $T_g$  à  $58^{\circ}\text{C}$  pour les deux matériaux. Ceci est contraire à l'observation déjà faite sur des mélanges PLA/Érable 70/30 et 60/40, analysés en DMA [50]. Ils ont effectivement montré que le pic de tangente  $\delta$  était décalé vers les hautes

températures après l'incorporation des farines. Les  $T_g$  obtenues en rhéologie sont égales à celles déterminées lors de la seconde chauffe en DSC. La déformation imposée lors du balayage pouvant faciliter le mouvement des chaînes est suffisamment faible pour ne pas influencer la mesure de  $T_g$ . La chute des modules délimitant la zone de transition intervient à plus haute température lorsque le PLA est chargé. On peut définir la température de ramollissement du composite à  $55^\circ\text{C}$  contre  $49^\circ\text{C}$  pour la matrice pure. Les études des mélanges PLA/chanvre et PLA/Érable référencent cette même augmentation. Les modules raugmentent ensuite très vite : effet typique de la cristallisation froide. Les valeurs des modules atteignent alors un plateau. Celui du composite est obtenu  $30^\circ\text{C}$  avant celui de la matrice. De plus les modules atteints sont supérieurs d'une décade à ceux de la matrice. Cela signifie que la vitesse et le taux de cristallisation froide sont augmentés par l'incorporation de des bois. Les modules mesurés après la cristallisation froide du composite sont pratiquement équivalents à ceux mesurés à l'état vitreux. La chute des modules viscoélastiques, synonyme du début de la zone d'écoulement, est retardée de  $5^\circ\text{C}$  pour le composite.

Ce comportement est extrêmement intéressant : de hautes propriétés mécaniques sont conservées sur un très large domaine de température supérieure à la  $T_g$  du matériau.

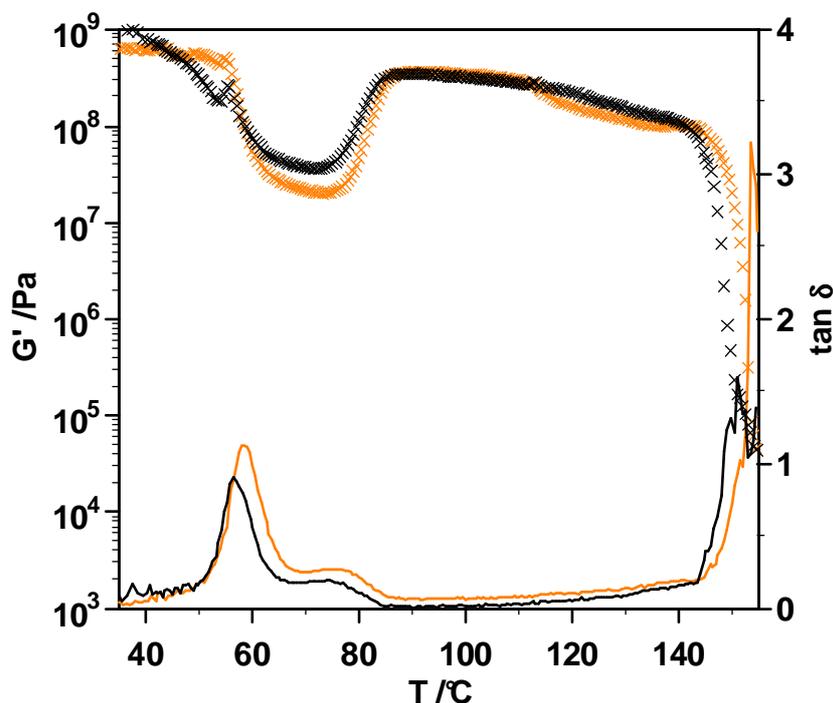
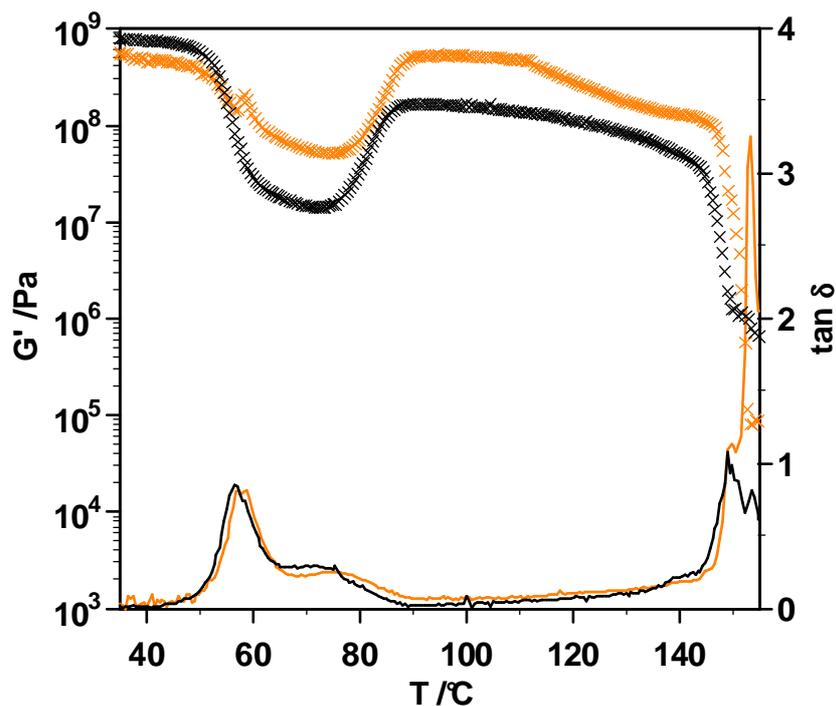


Figure V-6 - Module de conservation  $G'$  (x) et tangente  $\delta$  (—) en fonction de la température, lors de la chauffe à  $+2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  des échantillons de PLA 6202D chargés avec du bois naturel (x, —) et du bois rétifé (x, —)



**Figure V-7 - Module de conservation  $G'$  (x) et tangente  $\delta$  (—) en fonction de la température, lors de la chauffe à  $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  des échantillons de PLA 6202D chargés avec des bois rétifés à  $240^{\circ}\text{C}$  (x, —) et  $260^{\circ}\text{C}$  (x, —) durant 5 min**

Les courbes de comportement de la figure V-6 et V-7 montrent différents modules élastiques obtenus pour des composites PLA 6202D chargés avec différents bois.

Nous voyons que les valeurs des modules aux plateaux peuvent changer en fonction de la nature des charges incorporées. Ce phénomène peut permettre d'ajuster les propriétés thermomécaniques par le choix des bois lors de la formulation des composites. En revanche, les températures de transition ne sont pas très affectées par la nature de la charge. De ce fait, n'ayant pas réalisé de mesures sur deux mélanges 4042D et 6202D chargés avec le même bois, nous pouvons tout de même comparer deux mélanges contenant des charges différentes afin de confronter les températures de transition de deux grades de PLA chargés (figure V-8).

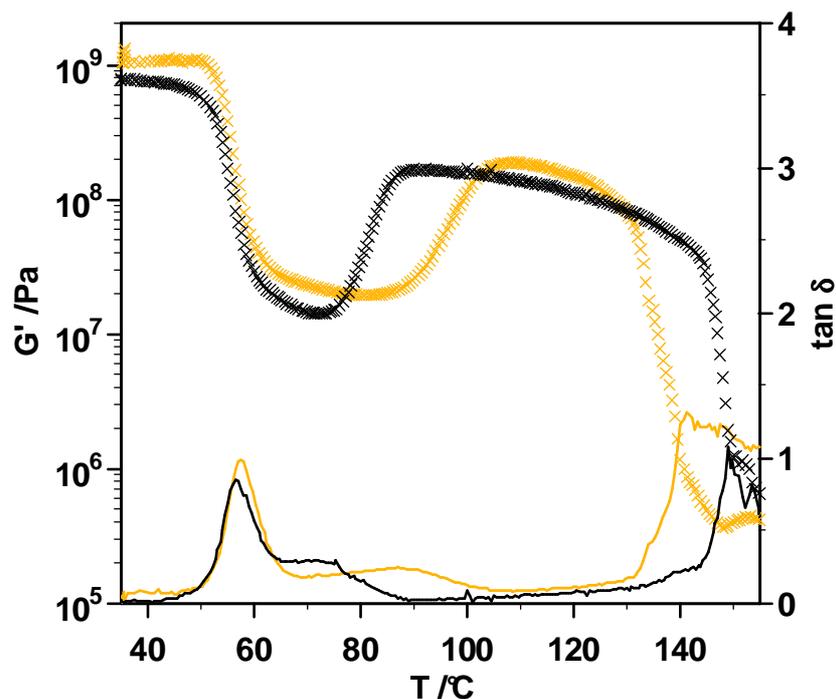


Figure V-8 - Module de conservation  $G'$  (x) et tangente  $\delta$  (—) en fonction de la température, lors de la chauffe à  $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de composites PLA 6202D (x, —) et PLA 4042D (x, —)

L'allure générale des propriétés viscoélastiques des deux mélanges est similaire. Le pic de tangente  $\delta$  attribué à la  $T_g$  est à même température. En revanche la cristallisation froide intervient beaucoup plus rapidement pour le mélange 6202D. La zone d'écoulement est également influencée par le grade. Ce qui fait que le grade 6202D chargé garde des modules très hauts de 85 à 140°C dans ces conditions de déformation et de fréquence.

### V. C. Rhéologie à l'état fondu

La viscoélasticité des composites a été mesurée en rhéométrie plan plan en régime oscillatoire pour différentes températures. Les tests ont été réalisés pour des fréquences allant de  $6,3 \cdot 10^{-2}$  à  $3,1 \cdot 10^2$   $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ . Pour être dans le domaine de viscoélasticité linéaire, les contraintes ont été déterminées à partir de balayages en contrainte effectués sur chaque échantillon, à cinq fréquences différentes comprises dans la plage de fréquence étudiée.

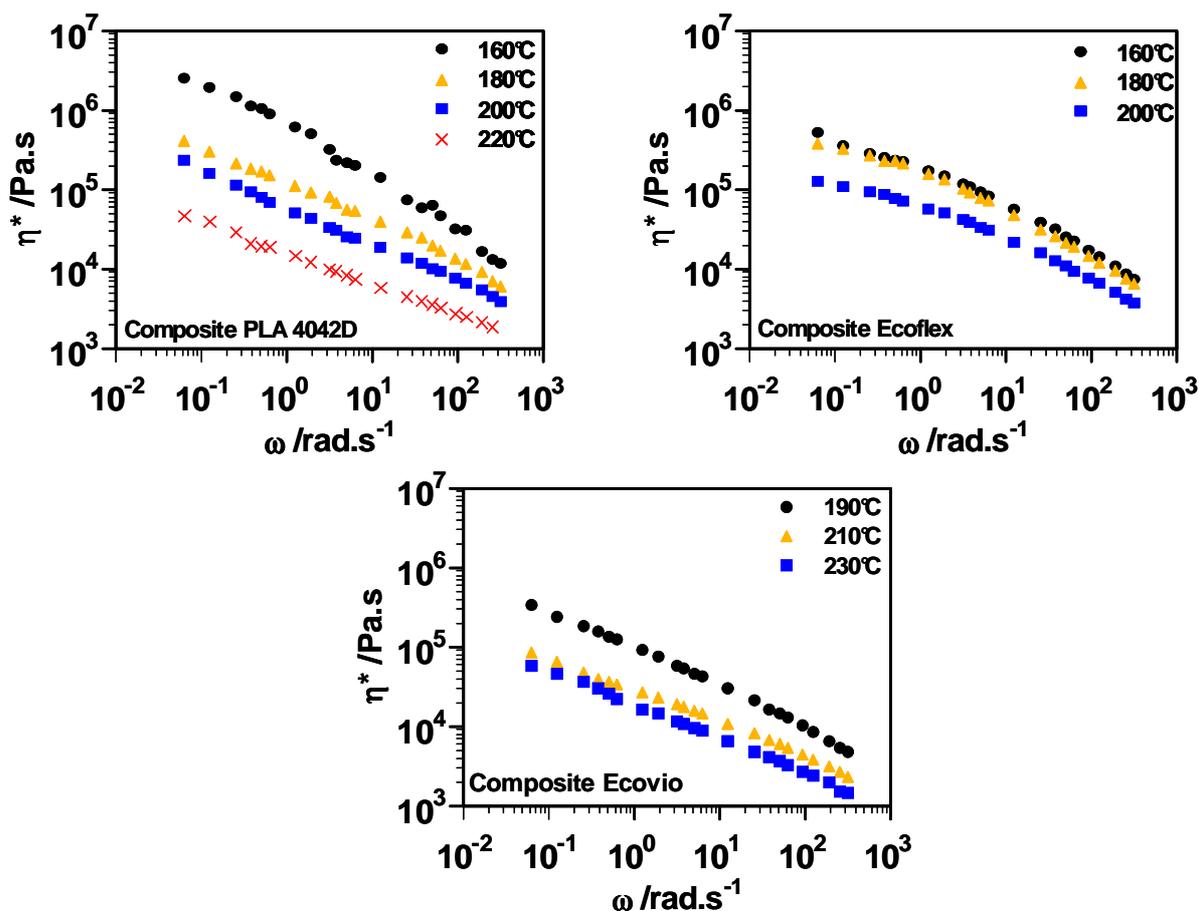


Figure V-9 - Viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les différents polymères chargés avec la même farine de peuplier I214 naturel, à différentes températures

La figure V-9 montre ces résultats sous la forme des viscosités complexes en fonction de la fréquence de sollicitation pour trois mélanges à plusieurs températures. Les zones de fréquences observées correspondent à la zone terminale des matrices dans ces conditions de température. Comme plusieurs auteurs l'ont montré, l'ajout de charges dans ces matrices polymères modifie les courbes de viscosité dynamique de telle sorte que leur allure s'éloigne d'un plateau newtonien aux plus basses fréquences [106, 107]. Il est habituel d'observer la diminution de la viscosité à une fréquence donnée avec l'augmentation de la température. Dans notre cas, tous les mélanges respectent cette généralité, cependant, l'effet de la température peut être plus ou moins important en fonction de la matrice et des températures. En particulier, le mélange Ecoflex présente une variation de viscosité en fonction de la température plutôt limitée entre 160 et 180°C.

Comme pour les matrices polymères pures, nous avons essayé de générer des courbes maîtresses pour tous les mélanges à partir de différents balayages en fréquence. Le principe de superposition temps - température ne s'applique pas à ces matériaux de par leur nature hétérogène et leur comportement thermique complexe. Seulement les balayages en fréquence à des températures de

180°C dans le cas des PLAs, 160°C dans celui de l'Ecoflex et 190°C dans celui de l'Ecovio seront pris en compte dans la suite de ce chapitre.

Le premier paramètre pris en compte est la différence des matrices polymères sur les propriétés des composites.

### V. C. 1. Influence de la matrice polymère

La figure V-10 montre les modules élastiques de différents composites chargés avec la farine de peuplier I214 naturelle et ceux des matrices pures correspondantes.

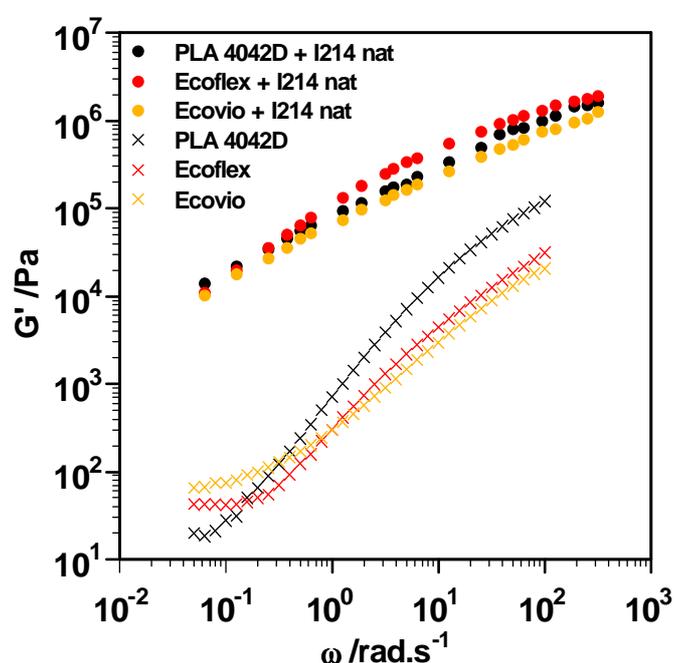


Figure V-10 - Module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence pour les composites PLA 4042D, Ecoflex et Ecovio chargés avec du peuplier I214 naturel (●) et les matrices correspondantes (×)

Les courbes des composites n'étant pas très différentes, nous avons calculé le rapport des modules élastiques et visqueux des composites sur ceux de la matrice polymère pour différentes fréquences. Ce rapport ( $G_{\text{composite}} / G_{\text{matrice}}$ ) indique donc le facteur par lequel sont multipliés les modules après l'ajout des particules de bois. Les rapports obtenus dans le cas des composites chargés avec le peuplier I214 naturel sont tracés sur la figure V-11.

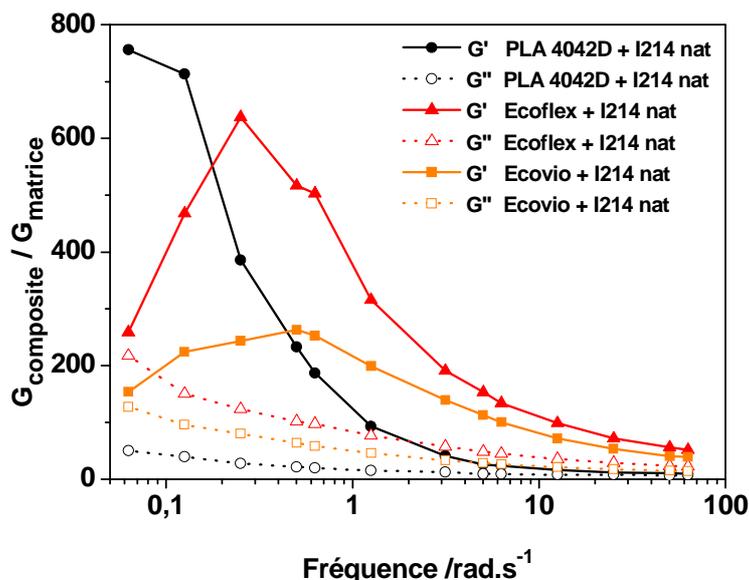


Figure V-11 - Rapport des modules  $G'$  (symboles pleins) et  $G''$  (symboles vides) des composites sur ceux de la matrice en fonction de la fréquence calculés à partir de la figure V-10 pour les composites PLA 4042D (●), Ecoflex (▲) et Ecovio (■) chargés avec du peuplier I214 naturel

La figure V-12 montre ce même rapport pour des composites contenant le peuplier Robusta naturel.

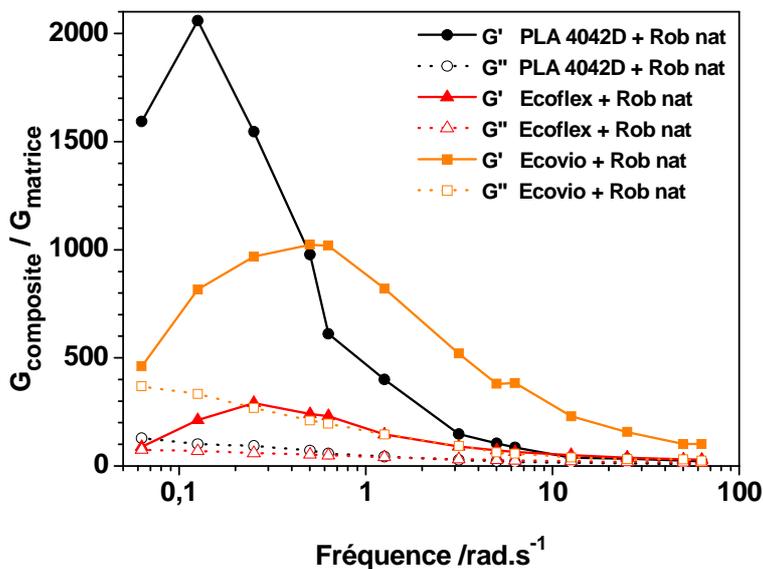
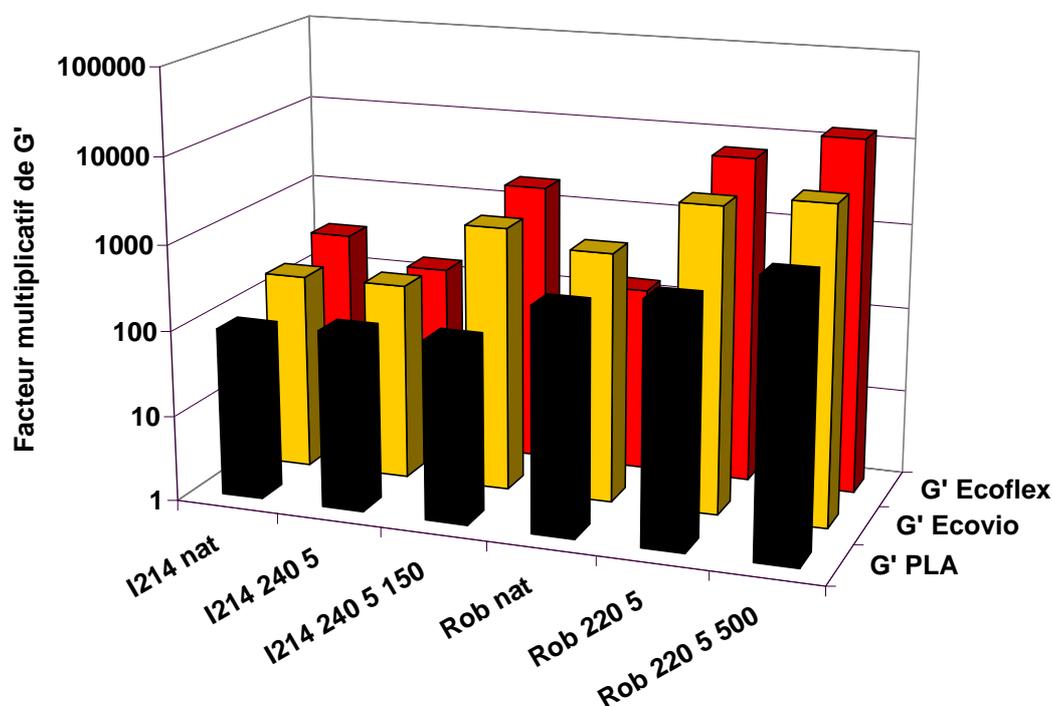


Figure V-12 - Rapport des modules des composites sur ceux de la matrice en fonction de la fréquence calculés pour les composites PLA 4042D, Ecoflex et Ecovio chargés avec du peuplier Robusta naturel

Les modules visqueux ne sont pas représentés sur la figure V-10 par soucis de lisibilité, mais ceux des composites sont du même ordre de grandeur que les  $G'$ . L'augmentation des modules dynamiques après l'ajout des farines de bois est grande. En effet, sur la plage de fréquence étudiée, les modules sont au minimum six fois supérieurs et peuvent atteindre des valeurs presque  $10^5$  fois plus élevées.

Cette augmentation traduit le rôle renforçant des charges. Le fait que les valeurs des modules  $G'$  et  $G''$  soient semblables à l'état fondu alors que celles des matrices diffèrent d'autant plus qu'on s'éloigne du point de croisement des modules délimitant la zone terminale du matériau, indique que les charges vont majoritairement changer le comportement élastique des polymères ; leur élasticité sera nettement augmentée. Ceci est confirmé par les figures V-11 et V-12, où les courbes correspondant au module  $G'$  sont toujours situées au dessus de celles correspondant aux  $G''$ . Ces figures montrent également que l'influence majeure des charges sur les propriétés viscoélastiques est observée aux faibles fréquences. L'addition des charges aura donc un fort impact sur l'écoulement des matériaux. La présence du plateau déjà observé aux basses fréquences pour les matrices gêne l'exploitation des résultats. Nous ne comparerons donc les rapports des composites qu'à partir de la fréquence  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ .



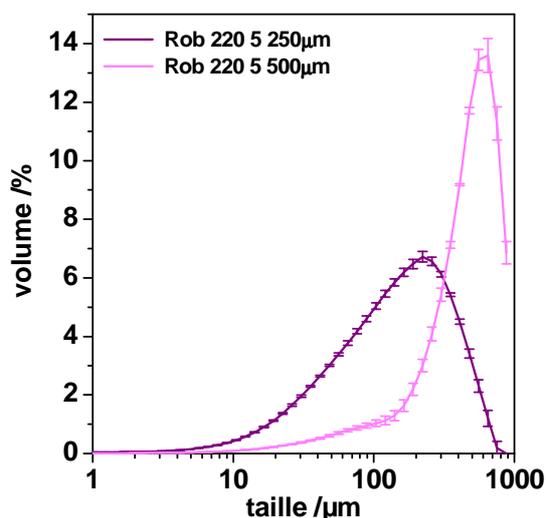
**Figure V-13 - Rapport  $G'_{\text{Composite}} / G'_{\text{Matrice}}$  calculé à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  en fonction de la nature des matrices pour les différents composites, en échelle logarithmique**

Sur tout le domaine de fréquence, les facteurs multiplicatifs de  $G'$  et  $G''$  des composites à base de PLA 4042D sont, quelle que soit la charge, inférieurs à ceux des mélanges Ecovio, eux-mêmes inférieurs à ceux des mélanges Ecoflex. Deux exceptions sont tout de même observées pour les composites Ecoflex + I214 240 5 et Ecoflex + Rob nat. Le fait que le facteur multiplicatif soit supérieur traduit de meilleures interactions entre les charges et la matrice. Ces informations sont illustrées sur la figure V-13 qui montre l'exemple du facteur multiplicatif de module  $G'$  obtenu à basse fréquence.

## V. C. 2. Influence de la taille des particules

La taille des particules incorporées va influencer les propriétés des composites, c'est ce à quoi nous nous attachons dans ce paragraphe. Nous comparerons donc des composites PLA 4042D, Ecoflex et Ecovio chargés avec des farines de peuplier I214 rétifé à 240°C pendant 5 min passées dans une grille de 150 ou de 250  $\mu\text{m}$ , des farines de peuplier Robusta rétifé à 220°C pendant 5 min passées dans une grille de 250 ou de 500  $\mu\text{m}$ .

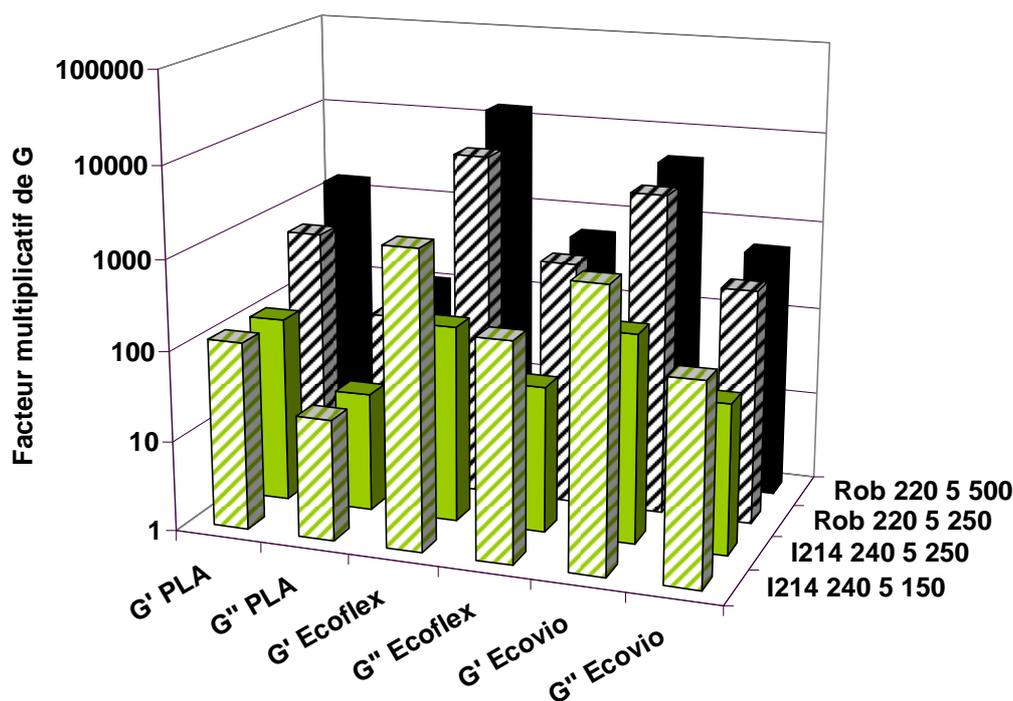
Bien que les grilles utilisées aient des mailles de 150, 250 et 500  $\mu\text{m}$ , les distributions de tailles de particules obtenues font apparaître des diamètres largement supérieurs à ces mailles. Pour illustrer ces propos, la figure V-14 montre les distributions de taille en volume des farines de peuplier Robusta (grille de 250 et 500  $\mu\text{m}$ ).



**Figure V-14 - Comparaison des distributions de taille en volume, obtenues par granulométrie laser, des farines de peuplier Robusta rétifé 220 5 passées dans les grilles de diamètre 250 et 500  $\mu\text{m}$**

Cette figure montre en effet, que les distributions sont centrées sur les diamètres 210 et 630  $\mu\text{m}$ . Cela est possible car nous avons vu que les particules étaient de forme allongées et de ce fait pouvaient passer à travers les grilles dans le sens de la longueur. Nous voyons également que le span de l'échantillon passé dans la grille de 500  $\mu\text{m}$  est largement inférieur à celui de l'échantillon passé dans la grille de 250  $\mu\text{m}$ . Mais dans ce cas particulier, l'écart entre les diamètres modaux est tel que la différence de largeur de distribution de taille en volume des particules est difficile à saisir, car le calcul en volume est beaucoup plus sensible aux grosses particules. Néanmoins nous pouvons tout de même penser que la variation de diamètre des particules sera moins importante dans le lot de farines passé

dans la grille de taille 500  $\mu\text{m}$ . Les distributions de taille des deux autres farines de peuplier n'ont pas pu être obtenues par manque de matière.



**Figure V-15 - Rapport  $G'_{\text{Composite}} / G'_{\text{Matrice}}$  en échelle logarithmique, calculé à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , en fonction de la taille des charges pour les différents composites**

La figure V-15 reporte le rapport calculé à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  des modules dynamiques pour des composites chargés avec des bois rétifés passés, après broyage, dans des grilles de taille différente. Nous avons observé que dans le cas des mélanges chargés avec le peuplier Robusta (Comparaison de 250 et 500  $\mu\text{m}$ ), plus la taille des particules est grande, plus la valeur du rapport, à hautes et basses fréquences, est élevée, et cela dans le cas de toutes les matrices. En plus de la supériorité des diamètres, le fait que les diamètres des particules soient moins différents au sein du lot de farine passé dans la grille de taille supérieure, pourrait également expliquer les propriétés viscoélastiques augmentées.

Dans le cas des mélanges chargés avec le peuplier I214 (Comparaison de 150 et 250  $\mu\text{m}$ ), les rapports relatifs aux deux composites à base de PLA 4042D sont similaires. Et ceux relatifs aux mélanges Ecoflex et Ecovio augmentent lorsqu'ils sont chargés avec les particules de diamètres inférieurs. Il semble donc qu'en plus de l'aspect purement mécanique de la taille des charges, s'ajoute un effet dû aux interactions matrices - charges qui serait propre à chaque matrice et à chaque espèce de bois. En effet cet effet peut être accentué par la supériorité de la surface spécifique des charges de 150  $\mu\text{m}$ . Il

est néanmoins impossible de conclure quant à la réelle influence de la taille des charges sur les propriétés viscoélastiques des composites du fait de la disparité des échantillons de farines de bois.

### V. C. 3. Influence de l'espèce

Nous prendrons en compte cette fois, l'espèce de peuplier incorporée dans les trois matrices précédentes. Les figures V-16 et V-17 montrent en échelle logarithmique les rapports calculés respectivement à partir des mélanges PLA 4042D et Ecoflex. Les courbes des rapports des mélanges Ecovio ne sont pas représentées ici, mais présentent les mêmes allures que les mélanges PLA 4042D.

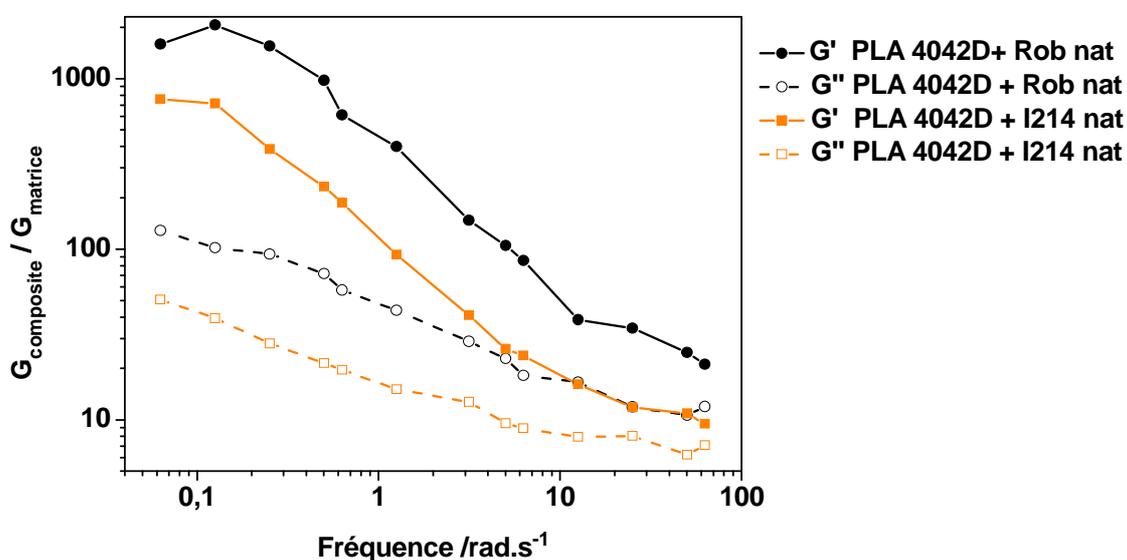
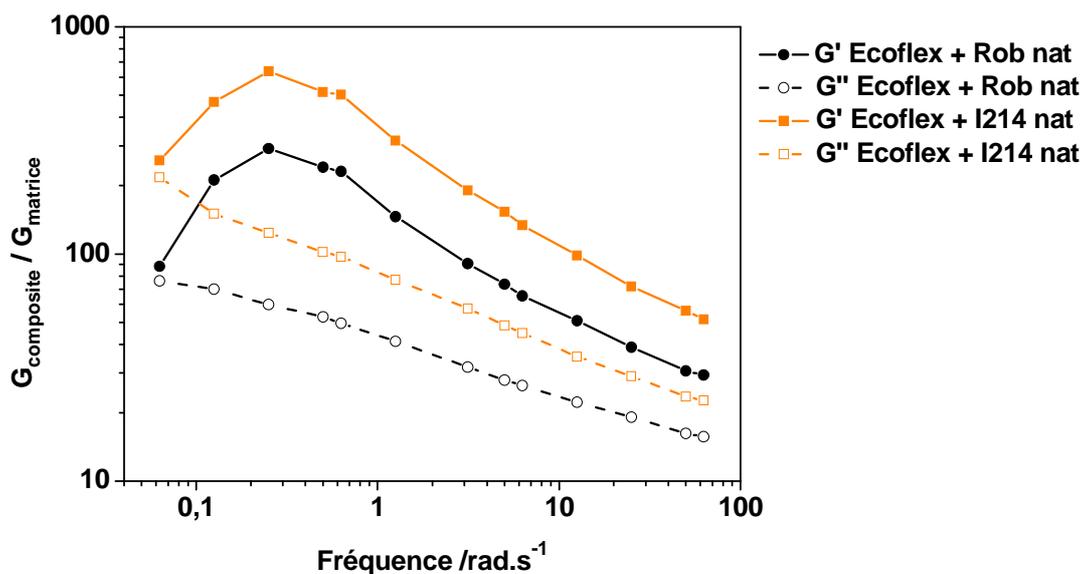


Figure V-16 - Rapport des modules des composites sur ceux de la matrice en fonction de la fréquence calculés pour les composites PLA 4042D chargés avec les peupliers I214 et Robusta naturels

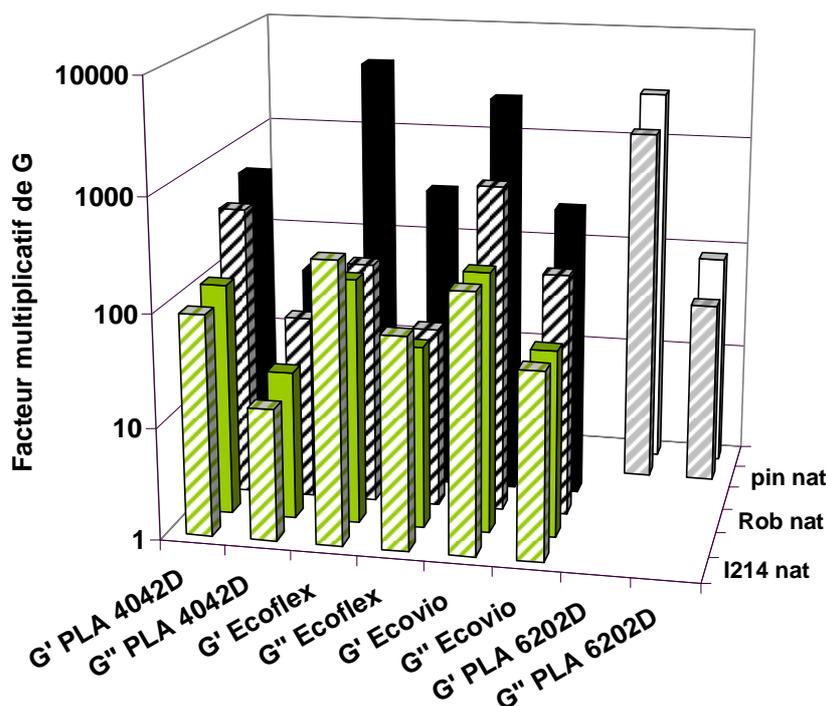


**Figure V-17 - Rapport des modules des composites sur ceux de la matrice en fonction de la fréquence calculés pour les composites Ecoflex chargés avec les peupliers I214 et Robusta naturels**

Les figures V-16 et V-17 montrent que l'ajout de farine de peuplier robusta donne des modules viscoélastiques supérieurs à ceux que donne l'ajout de farine de peuplier I214 dans le cas du PLA4042D et de l'Ecovio, mais l'évolution inverse est observée dans le cas de l'Ecoflex. Le fait que le mélange Ecoflex + Rob nat soit cité en exception dans le paragraphe V. B. 1. indique que cette dernière remarque est à prendre avec précautions. De par les interactions matrice - charges, l'espèce influence les propriétés viscoélastiques. Une étude portant sur la variété génétique de neuf peupliers a montré des différences dans les quantités de composants extractibles [108].

#### V. C. 4. Influence du traitement

Le traitement thermique appliqué aux charges change leur composition chimique. Le but de ce paragraphe est d'observer si ces changements vont influencer les propriétés des composites chargés avec ces bois. Nous comparerons donc des composites PLA 4042D, Ecoflex et Ecovio chargés avec des farines de peuplier I214 naturel et rétifé à 240°C pendant 5 min, des farines de peuplier Robusta naturel et rétifé à 220°C pendant 5 min ainsi que des composites PLA 6202D chargés avec du pin sylvestre naturel et rétifé à 220°C durant 5 min.



**Figure V-18 - Rapport  $G'_{Composite} / G'_{Matrice}$  en échelle logarithmique, calculé à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , en fonction du traitement des charges pour les différents composites**

La figure V-18 reporte le rapport calculé à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  des deux modules viscoélastiques des composites sur ceux de la matrice correspondante, pour des composites chargés avec du bois naturel (couleurs claires) et chargés avec des farines rétifées (couleur foncées). Le rapport calculé à plus haute fréquence n'est pas représenté mais les tendances observées sont les mêmes. Ces résultats permettent d'observer que les facteurs d'augmentation des modules sont tous supérieurs dans le cas des composites chargés avec les farines traitées. Une seule exception est notée à basse et haute fréquence, pour les mélanges Ecoflex + I214 nat et 240 5. Il semble donc que la réтификаtion des bois améliore les interactions matrice - charges puisque le renfort mécanique apporté par les farines de bois rétifé est augmenté. Les polymères utilisés en tant que matrice sont polaires [109]. Or plusieurs études de Guyonnet et Bourgois concernant des mélanges polymère - bois rétifé, ont montré que pour un pourcentage massique de charges inférieur à 55-60%, les interactions avec une matrice polaire était de type transfert de charge électronique au niveau des nuages  $\pi$  des charges et des résines polaires [110-113].

Avant de conclure définitivement sur l'effet du traitement thermique, il est à noter que (1) comme vu précédemment dans le chapitre IV. III., la rétificaion influençait le broyage, et que la proportion de grosses particules diminuait au profit des moyennes, et que (2) étant donné les conclusions faites au paragraphe IV. B. 2., comme quoi un diamètre moyen de particules inférieur donnait de moins bonnes

propriétés viscoélastiques. Nous pouvons donc dire que l'effet du traitement thermique cité précédemment est réel.

## V. D. Conclusions du chapitre

Les résultats de DSC ont montré que l'ajout des charges avait beaucoup d'influence sur le comportement thermique des matrices polymères, mais que la nature des charges ne modifiait ni les températures, ni les enthalpies de transitions. Sur tous les thermogrammes étudiés, la variation d'un seul paramètre, en fonction de la nature des charges, a été observée dans le cas des mélanges à base d'Ecovio. C'est pourquoi nous avons pu grouper l'analyse de tous les thermogrammes.

À partir de ceux-là, nous avons vu que l'ajout de charges n'avait pas d'effet sur les zones amorphes des trois matrices polymères. Une augmentation de la  $T_c$  a été observée pour les Ecoflex et Ecovio. Dans le cas de l'Ecovio, nous avons remarqué que cette augmentation de  $T_c$  était supérieure lorsque les farines étaient rétifées. Le PLA 6202D est devenu apte à cristalliser lors du refroidissement. Les charges jouent donc le rôle d'agents nucléants. Nous avons vu ensuite que les poudres n'augmentent le taux de cristallinité au refroidissement, que lorsqu'elles sont ajoutées au PLA 6202D. Et que leur teneur importante diminuait celui de l'Ecoflex et de l'Ecovio. Le PLA 4042D réagit très différemment lors de l'incorporation des farines de bois puisque celles-ci empêchent la cristallisation à partir de l'état fondu. Du fait de cette modification de la cristallisation au refroidissement, la cristallisation froide est également affectée par l'ajout des poudres. Nous remarquons que celle du PLA 6202D et de l'Ecovio devient impossible. Et que dans le cas de l'Ecoflex, l'addition de charges ne permet toujours pas de cristallisation froide. Pour cette transition aussi, le PLA 4042D fait exception : les farines de bois la rendent possible. En ce qui concerne la fusion, le comportement des deux PLAs se rapproche. Le dédoublement du signal endothermique référencé pour le PLA comme étant dû à un phénomène de fusion/recristallisation, est observé pour les deux composites. Les charges induisent donc des défauts dans le réseau cristallin de la matrice qui fond ainsi à plus basse température permettant alors la formation de cristaux de qualité supérieure. Inversement, l'Ecoflex chargé cristallise avec un plus haut degré de perfection puisque sa  $T_f$  est augmentée. Bien que le composite à base d'Ecovio ait en partie cristallisé au refroidissement, nous n'avons pas observé sa fusion lors de la chauffe suivante.

Nous avons remarqué que l'ajout des charges influençait le comportement de l'Ecovio de la même façon que celui de l'Ecoflex lors du refroidissement et que celui du PLA lors de la seconde chauffe.

Nous avons ensuite caractérisé le comportement thermomécanique de différents mélanges à base de PLA 4042D et 6202D. Les premières informations issues de ces expériences portent sur l'impact de l'incorporation des charges. Celle-ci permet d'obtenir des modules viscoélastiques à l'état vitreux plus élevés. Elle n'influence pas le pic de tangente  $\delta$  attribué à la transition vitreuse mais augmente la température de ramollissement des matériaux. Le phénomène de cristallisation froide entraîne des modules supérieurs dans la zone caoutchoutique. En effet, la cristallisation froide intervenant à plus basse température pour le composite, les modules restent plus hauts que ceux de la matrice. De plus, les charges augmentant le taux de cristallinité du PLA, les modules après cette transition sont nettement plus élevés. Il a également pu être observé que l'ajout des charges, induisant un renfort du réseau cristallin, augmentait la température à partir de laquelle débutait la zone d'écoulement.

La comparaison de spectres thermomécaniques de composites à base de la même matrice chargée avec différentes farines de bois a permis d'évaluer l'influence de la nature des charges. Il a été observé que celle-ci modifiait la valeur des modules mais ne changeait pas les températures de transitions.

Nous avons également constaté que le grade de PLA n'influçait que les températures de transitions.

Ainsi, l'ajout des charges permet d'obtenir de très hautes propriétés mécaniques sur une large région de température supérieure à la  $T_g$ . De plus, toute une gamme de propriétés mécaniques pourra être obtenus simplement en variant la nature des charges sur une étendue de température contrôlée en choisissant la nature de la matrice.

Des balayages en fréquence à l'état fondu ont aussi été réalisés dans la zone de viscoélasticité linéaire des matériaux. Ceux-ci ont tout d'abord montré que les charges entraînaient la perte du comportement newtonien avec l'augmentation de l'élasticité. Le comportement thermique des mélanges rendu complexe par l'incorporation des farines de bois ne permet pas l'application du principe de superposition temps - température. En comparant les courbes des composites avec celles des matrices correspondantes nous voyons un net renforcement. Les modules viscoélastiques sont au minimum multipliés par six dans la zone de fréquence et à la température étudiées.

Les propriétés viscoélastiques traduisant les interactions entre les charges et la matrice, ont permis d'observer l'influence de différents paramètres. En premier lieu, nous nous sommes intéressés à l'influence de la matrice. Nous avons vu que les meilleures interactions étaient obtenues pour, dans cet

ordre, les mélanges Ecoflex, les mélanges Ecovio et les mélanges PLA. Nous avons ensuite regardé l'influence de la taille des charges. Pour les trois polymères, nous avons observé un meilleur renfort avec les particules les plus grosses. Le cas particulier des farines tamisées dans une grille de 150  $\mu\text{m}$  a montré une évolution opposé pour les mélanges Ecoflex et Ecovio : leur renfort a été augmenté. Nous pensons que la grande surface spécifique des particules de 150  $\mu\text{m}$  augmente l'effet des interactions matrice - charges sur les propriétés viscoélastiques et que celui-ci s'ajoute à l'effet purement mécanique de la taille des charges. Pour poursuivre, nous avons étudié l'effet du traitement. Celui-ci augmente globalement les interactions.

---

***CHAPITRE VI :***  
**ÉTUDE DU PHOTOVIEILLISSEMENT**  
**DES MATRICES POLYMÈRES**  
**ET DES COMPOSITES**

---

Une étude du phototrieillissement a été menée à la fois sur les matrices polymères et sur les composites. Le phototrieillissement accéléré de ces matériaux a été comparé avec celui en conditions d'exposition naturelle.

## VI. A. Phototrieillissement accéléré des matrices en enceinte

Le suivi des différents matériaux par mesures rhéologiques au cours des vieillissements aide à comprendre les 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 détectées [114]. Un balayage en fréquence, a été réalisé entre chaque période de vieillissement, à 160°C pour le PLA 4042D, à 140°C pour l'Ecoflex et à 170°C pour l'Ecovio. Les résultats du phototrieillissement accéléré sont représentés dans le plan complexe pour ces trois matériaux respectivement sur les figures VI-1, VI-4 et VI-5. Cela permet d'avoir une vision claire de l'évolution de la structure moléculaire. Deux paramètres facilement obtenus à partir d'une représentation de 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 la loi suivante, proportionnelle à la masse moléculaire à la puissance  $a$ , proche de 3,4 dans le cas des polymères. Ainsi de faibles différences de masse moyenne en poids se manifestent par d'importants changements de viscosité.

$$\eta_0 = K \cdot (M_w)^a$$

Le second paramètre  $h$ , 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.

### VI. A. 1. Vieillissement accéléré du PLA 4042D

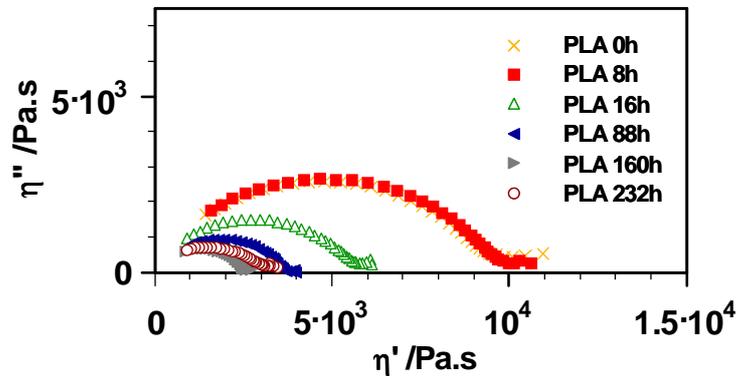


Figure VI-1 - Diagramme de Cole-Cole pour des films de PLA 4042D irradiés en enceinte SEPAP 12-24

La figure VI-1 trace l'évolution du diagramme de Cole-Cole au cours de la photooxydation du PLA 4042D.

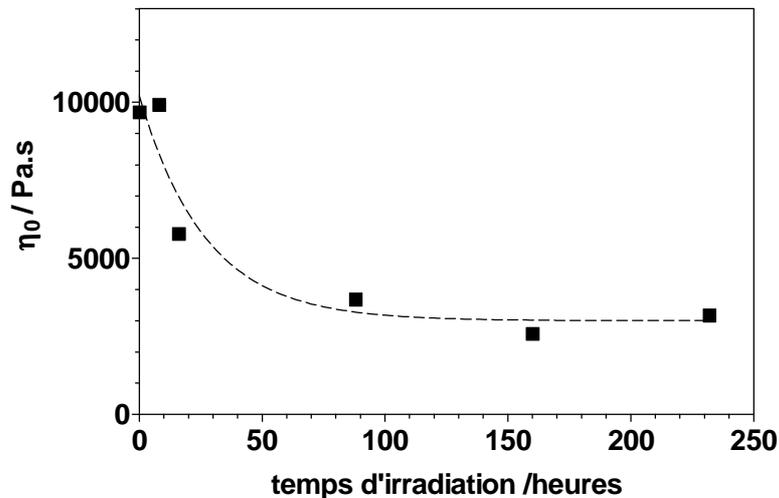
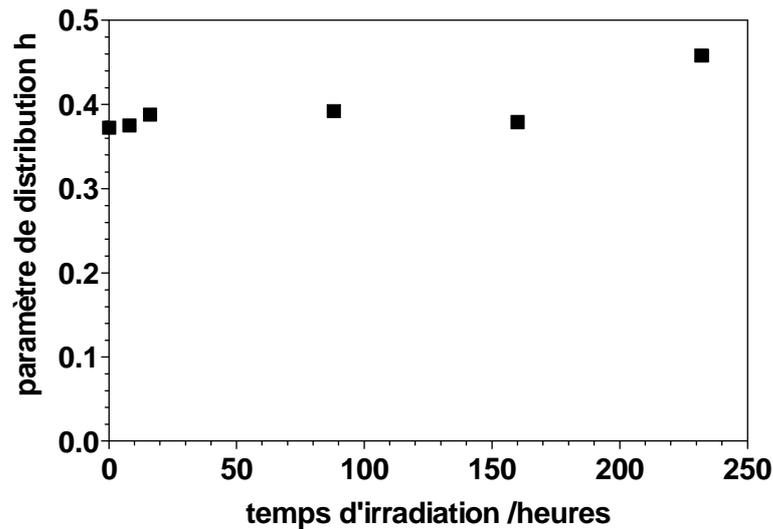


Figure VI-2 - Viscosité newtonienne calculée à partir de la figure VI-1, en fonction du temps d'irradiation pour un film de PLA 4042D

La figure VI-2 montre que la viscosité newtonienne  $\eta_0$  chute de façon nette en fonction du temps d'irradiation en enceinte SEPAP 12-24. Celle-ci est également observée sur le diagramme de Cole-Cole (figure VI-1) par la réduction de la taille de l'arc de cercle. Cette chute est synonyme d'une diminution de la masse moléculaire indiquant des coupures de chaînes macromoléculaires.



**Figure VI-3 - Paramètre de distribution h calculé à partir de la figure VI-1, en fonction du temps d'irradiation pour un film de PLA 4042D**

De plus la constance pour tous les temps d'irradiation, du paramètre de distribution h, tracé sur la figure VI-3, permet de préciser que les coupures se font de façon statistique puisque la distribution des masses moléculaires reste constante. Il n'existe actuellement que très peu de données scientifiques sur la photodégradation du PLA. Cependant deux études de Ikada [22] et de Tsuji et al [23] portant sur le sujet, référencent des coupures des chaînes macromoléculaires via un mécanisme de Norrish II.

## VI. A. 2. Vieillissement accéléré de l'Ecoflex

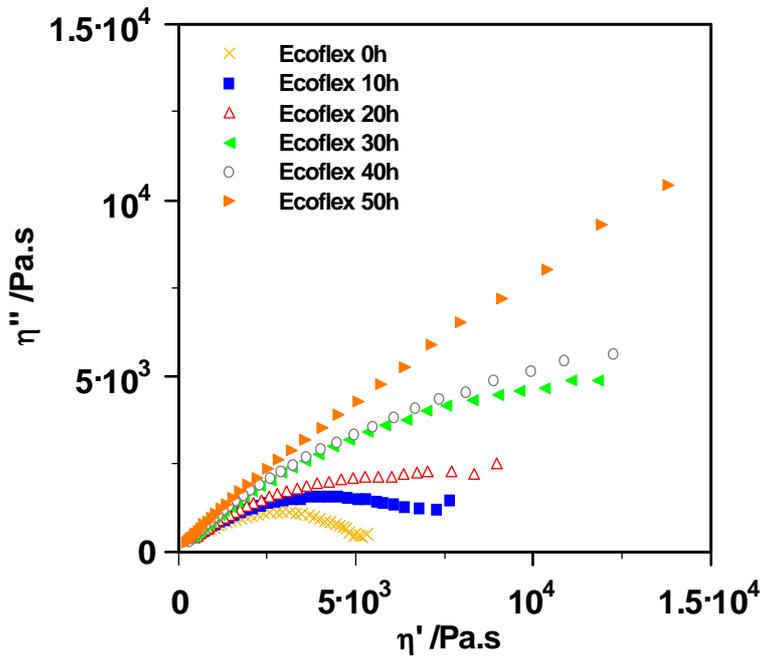


Figure VI-4 - Diagramme de Cole-Cole pour des films d'Ecoflex irradiés en enceinte SEPAP 12-24

En revanche, dans le cas de l'Ecoflex représenté sur la figure VI-4, 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 newtonienne vers une valeur infinie. Ce résultat exprime la prédominance des recombinaisons de chaînes au cours de la photooxydation qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel de réticulation.

## VI. A. 3. Vieillessement accéléré de l'Ecovio

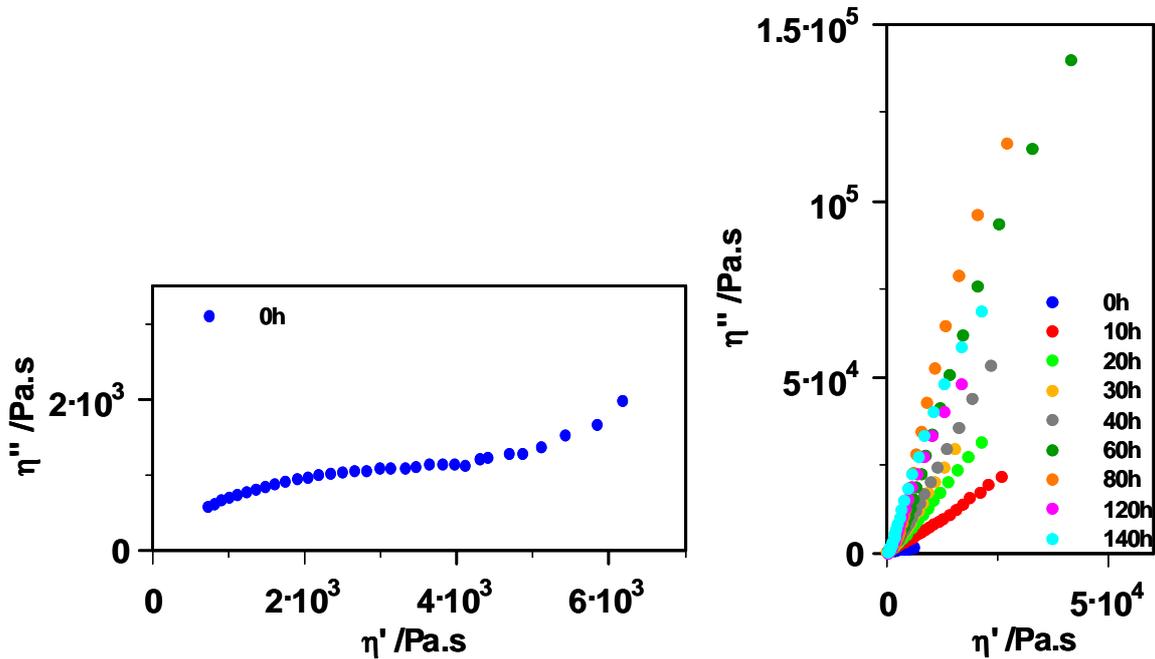


Figure VI-5 - Diagramme de Cole-Cole pour un film d'Ecovio au temps initial et irradié en enceinte SEPAP 12-24

Le diagramme de Cole-Cole de l'Ecovio est illustré sur la figure VI-5, au temps initial (à gauche) et au cours de la photooxydation (à droite). La représentation au temps 0 montre une double distribution : une zone en forme d'arc de cercle pour les faibles valeurs de la composante réelle de la viscosité ( $\eta'$ ) et une zone ayant l'allure d'une droite vers les  $\eta'$  supérieures. Il existe donc deux populations au temps initial. Une double distribution a déjà été observée au laboratoire lors du photovieillessement d'échantillons de PET [115]. Le diagramme de droite montre l'évolution de ces deux zones au cours des temps d'irradiation. Nous avons constaté en zoomant que la première zone (en arc de cercle) diminue rapidement jusqu'à ne plus être visible. C'est-à-dire que des coupures de chaînes ont lieu au cours du photovieillessement. Alors que la pente de la droite correspondant à la seconde zone augmente jusqu'à 80h d'irradiation puis rediminue pour les deux derniers temps d'exposition. Ce comportement traduit la formation d'un réseau de réticulation dû aux recombinaisons des chaînes dans un premier temps, et des coupures de chaînes dans un second temps. L'Ecovio étant un mélange de PLA qui se dégrade majoritairement par des coupures de chaînes et d'Ecoflex qui subit des recombinaisons de chaînes, il est intéressant d'observer que les deux mécanismes de photooxydation ont lieu conjointement au sein du matériau. Les scissions de chaînes prédominent pour une population qui peut alors être assimilée aux chaînes du PLA. Simultanément une seconde population est touchée majoritairement par des recombinaisons de chaînes, celle-ci peut correspondre aux chaînes de l'Ecoflex. Mais les réticulations

de cette population sont prédominantes jusqu'à 80h d'irradiation, et deviennent ensuite minoritaires face aux coupures de chaînes macromoléculaires.

## VI. B. Photovieillissement naturel des matrices

Des balayages en fréquence ont également permis d'observer le comportement des matrices lors d'une exposition extérieure.

### VI. B. 1. Photovieillissement naturel du PLA 6202D

La figure VI-6 montre l'évolution du PLA 6202D sous forme d'un diagramme de Cole-Cole.

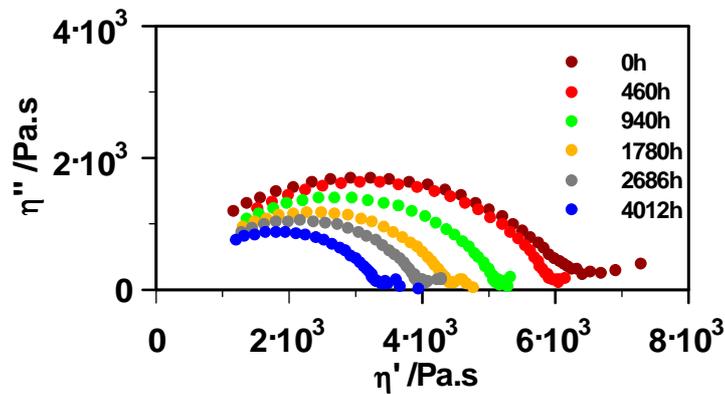


Figure VI-6 - Diagramme de Cole-Cole pour des films de PLA 6202D vieillissés en extérieur

Les deux paramètres  $\eta_0$  et  $h$ , obtenus à partir du diagramme de la figure VI-6, sont tracés sur les figures VI-7 et VI-8 en fonction du temps d'exposition extérieure.

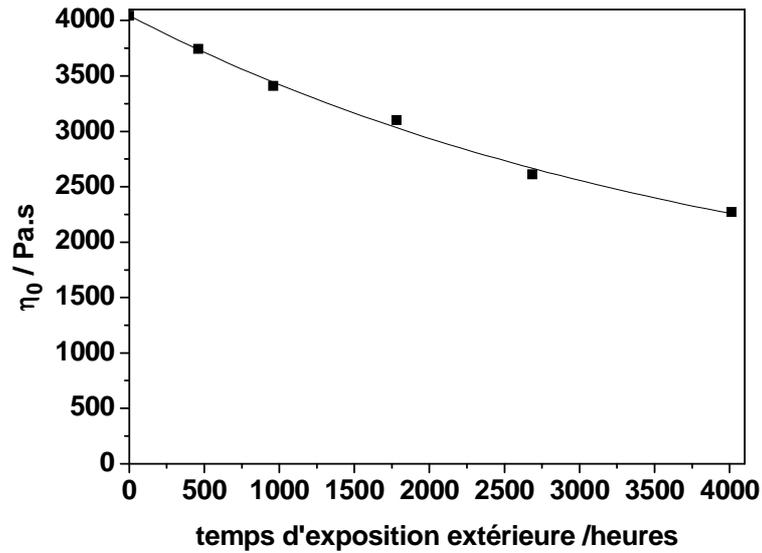


Figure VI-7 - Viscosité newtonienne calculée à partir de la figure VI-6, en fonction du temps d'exposition extérieure pour un film de PLA 6202D

Comme dans le cas du photovieillissement en enceinte SEPAP 12-24 du PLA 4042D, la figure VI-7 montre une chute de la viscosité newtonienne, ce qui indique des coupures de chaînes macromoléculaires.

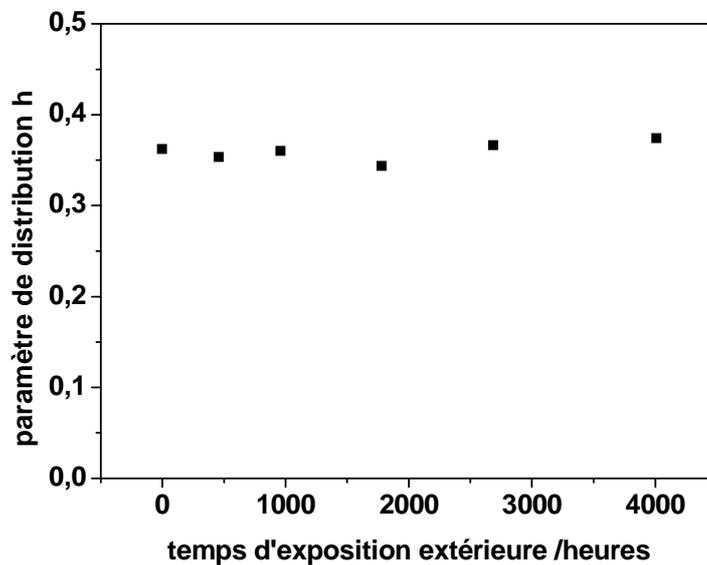


Figure VI-8 - Paramètre de distribution h calculé à partir de la figure VI-6, en fonction du temps d'exposition extérieure pour un film de PLA 6202D

Le calcul du facteur h représenté sur la figure VI-8, montre que celui reste constant tout au long du photovieillissement naturel. C'est-à-dire que comme dans le cas du photovieillissement accéléré du

PLA, le mécanisme de photooxydation correspond à des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires.

### VI. B. 2. Photovieillissement naturel de l'Ecoflex

La figure VI-9 montre l'évolution des deux modules dynamiques de l'Ecoflex en fonction de la fréquence pour les différents temps d'exposition.

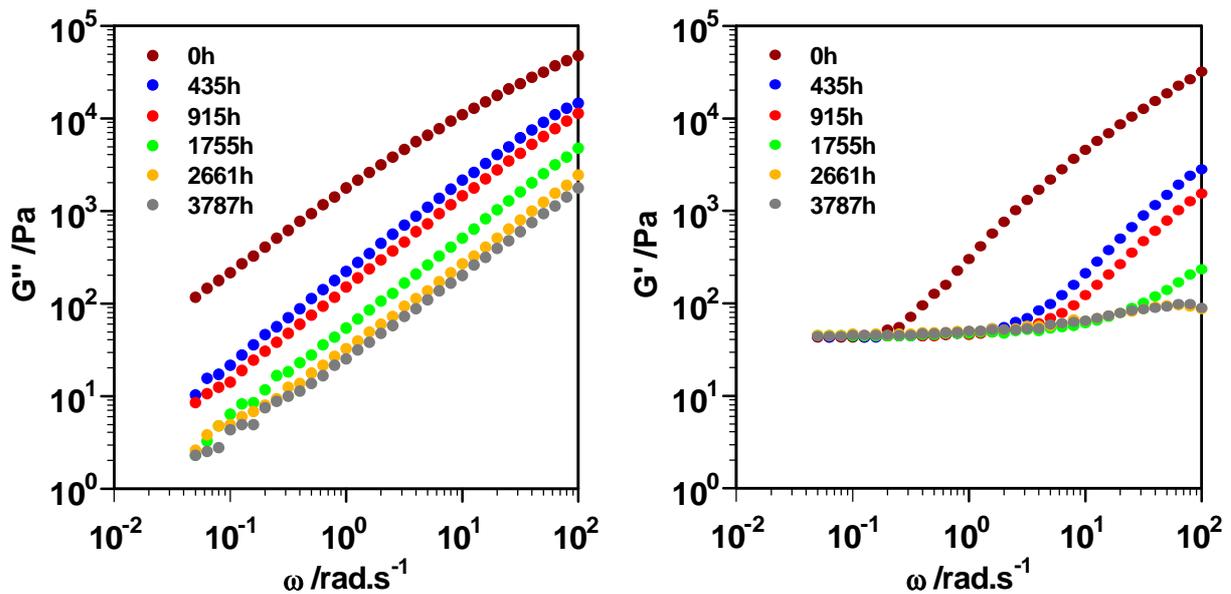
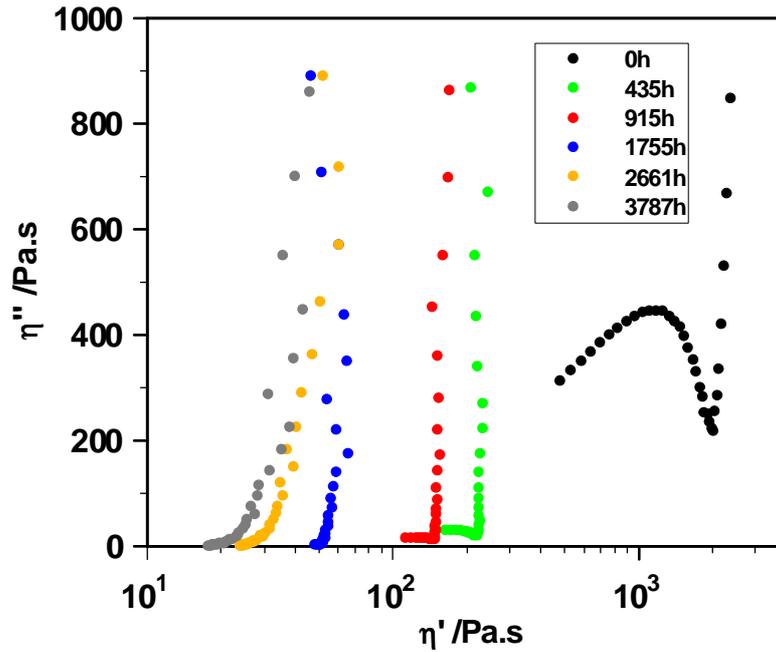


Figure VI-9 - Évolution du module visqueux  $G''$  et élastique  $G'$  des films d'Ecoflex vieillis pour différents temps d'exposition extérieure

Les modules de perte  $G''$  de l'Ecoflex sont translatés vers les bas modules sur toute la gamme de fréquence étudiée, en fonction du temps de photovieillissement naturel. Les modules élastiques  $G'$  diminuent également après exposition extérieure. Cela traduit dans ce cas aussi, un phénomène de coupures des chaînes, non observé lors de l'irradiation en enceinte SEPAP 12-24. De plus, nous voyons que le plateau visible à basses fréquences pour le temps initial, s'étend vers les hautes fréquences en fonction du temps de vieillissement. La valeur du module élastique devient même pratiquement constante sur tout le domaine de fréquence étudié pour les temps les plus longs. Il semble donc que des recombinaisons de chaînes se produisent simultanément. Ainsi, nous pouvons dire que la photodégradation en conditions extérieures se manifeste par la compétition de deux mécanismes : coupures des chaînes et réticulation. L'étude du photovieillissement en enceinte ne laissait voir que les recombinaisons de chaînes.



**Figure VI-10 - Diagramme de Cole-Cole pour des films d'Ecoflex vieilliss en extérieur - données de la figure VI-9**

Le digramme de Cole-Cole de l'Ecoflex présenté sur la figure VI-10, permet également de voir les deux mécanismes de photooxydation en compétition. Il montre une double distribution au temps initial qui indique deux populations différentes. L'arc de cercle de la première zone diminue et se décale vers les plus basses viscosités  $\eta'$  au cours des irradiations. Cela indique que la dégradation de cette population intervient par coupures des chaînes. A l'opposé, lorsque le temps d'irradiation augmente, la droite correspondant à la seconde zone s'allonge vers les viscosités complexes  $\eta''$  supérieures. La pente de celle-ci reste à peu près constante jusqu'à 1755h d'exposition extérieure puis rediminue pour les temps plus longs. C'est-à-dire que pour cette population le mécanisme est recombinaisons des chaînes dans un premier temps, puis coupures des chaînes pour les temps d'exposition extérieure plus longs. Le photovieillissement en enceinte SEPAP 12-24 n'a permis d'identifier qu'un mécanisme de réticulation.

## VI. B. 3. Phototrieillissement naturel de l'Ecovio

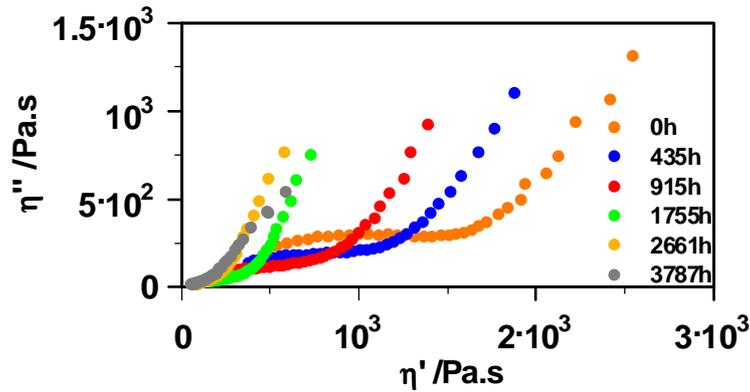


Figure VI-11 - Diagramme de Cole-Cole pour des films d'Ecovio vieilliss en extérieur

La représentation de l'Ecovio sur la figure VI-11, montre l'évolution de la double distribution durant le phototrieillissement. La diminution de l'arc de cercle de la première zone implique une dégradation par coupures de chaînes macromoléculaires de la population que l'on a déjà assigné au PLA. L'évolution de la zone 2 est suivie par celle de la pente de la droite. Le calcul de cette pente est calculé d'après le schéma de la figure VI-12. Et son évolution en fonction des temps d'exposition en conditions extérieures est tracée sur la figure VI-13.

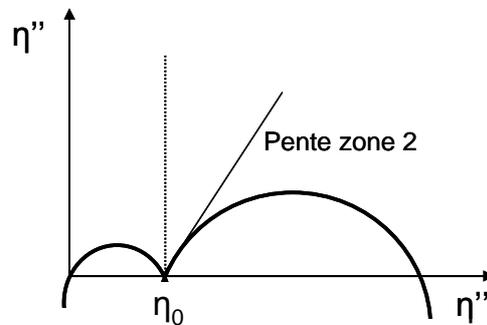
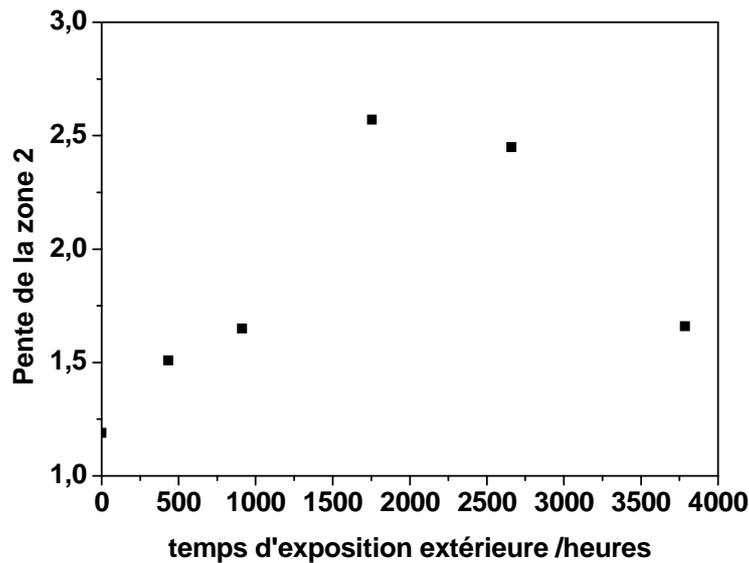


Figure VI-12 - Représentation de Cole-Cole avec double distribution de temps de relaxation



**Figure VI-13 - Évolution de la pente de la zone 2 du diagramme de Cole-Cole en fonction des durées d'exposition extérieures**

La pente de la zone 2 augmente donc jusqu'à 1755h d'exposition puis diminue. C'est-à-dire que la population assimilée à l'Ecoflex se dégrade en premier lieu, par recombinaison des chaînes puis par coupures des chaînes macromoléculaires. La représentation des modules  $G'$  en fonction de la fréquence ne montre pas, comme dans le cas de l'Ecoflex une augmentation du plateau aux basses fréquences. Nous pouvons donc dire que les coupures de chaînes sont prioritaires sur les recombinaisons de chaînes au sein du matériau Ecovio dans sa globalité. Les mécanismes des deux populations de l'Ecovio, déterminés lors du photovieillissement en enceinte SEPAP 12-24, étaient identiques. Mais la forme du diagramme de Cole-Cole était très différente et les coupures des chaînes n'étaient pas le mécanisme majoritaire lors des premiers temps d'irradiation.

Le photovieillissement accéléré, en atmosphère sèche ne semble donc pas représentatif d'un vieillissement naturel extérieur, pour les polymères Ecoflex et l'Ecovio. L'impact de l'humidité est un facteur important à prendre en compte lors du suivi de la photodégradation. C'est pourquoi le vieillissement des mélanges composés de ces deux matrices polymères ne sera effectué qu'en extérieur pour la suite de l'étude.

### **VI. C. Photovieillissement accéléré en enceinte des composites PLAs - bois**

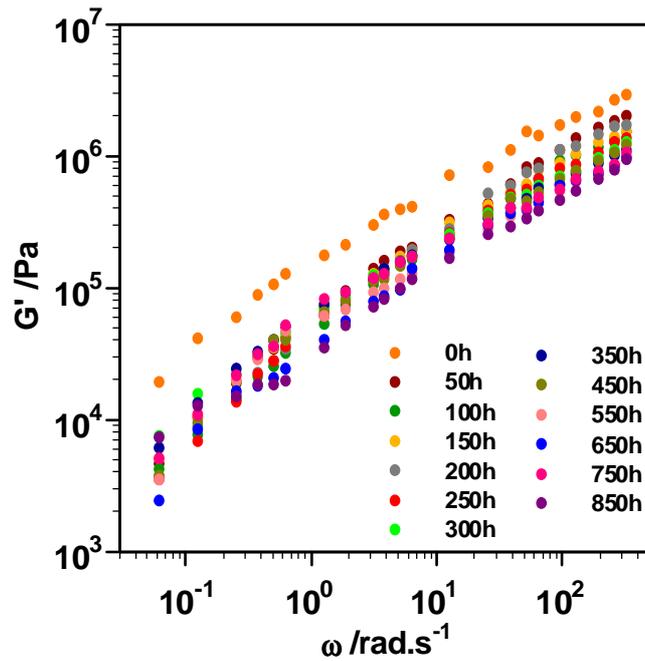
Plusieurs composites PLAs - bois ont été irradiés en enceinte SEPAP 12-24. Les différentes compositions concernées sont répertoriées dans le tableau VI-1.

**Tableau VI-1 - Compositions et durée d'irradiation en enceinte SEPAP 12-24 des différents composites.**

Matrices polymères	Essence ou Espèce de bois	Traitement : température /°C temps /min	Taille de la grille / $\mu\text{m}$	Temps d'irradiation en enceinte SEPAP 12-24 /h
PLA 4042D	I214	naturel	250	850
PLA 4042D	I214	240 5	250	850
PLA 4042D	I214	240 5	150	850
PLA 4042D	Robusta	naturel	250	850
PLA 4042D	Robusta	220 5	250	850
PLA 4042D	Robusta	220 5	500	750
PLA 6202D	Robusta	240 5	250	450
PLA 6202D	Robusta	260 5	250	450
PLA 6202D	pin sylvestre	naturel	250	450
PLA 6202D	pin sylvestre	220 5	250	450

Afin de clarifier les observations, les résultats sont classés selon différents paramètres pouvant influencer la photostabilité de ces composites : l'espèce de peuplier, le traitement thermique appliqué et la taille des particules.

La photodégradation des différents composites est suivie, comme pour les différentes matrices polymères par rhéologie dynamique à l'état fondu. Les évolutions des modules élastiques en fonction des temps de vieillissement ne sont pas aussi nettes que pour les matrices pures. En effet, il est impossible d'effectuer la mesure rhéologique sur la même partie du film irradié, et étant donné la nature hétérogène du mélange, le film ne subit pas le même degré de dégradation sur toute sa surface. Les résultats ne sont donc pas facilement exploitables sous cette représentation classique. Un exemple de cela est illustré sur la figure VI-14 concernant le suivi du photovieillissement accéléré du composite PLA 4042D + I214 naturel. Une chute de module est bien visible du temps initial au premier temps d'irradiation, mais les modules obtenus pour les temps plus longs se superposent. Nous pouvons tout de même voir qu'après 850h d'irradiation, les modules élastiques sont diminués d'une décade.



**Figure VI-14 - Évolution du module  $G'$  en fonction de la fréquence pour différents temps d'irradiation du composite PLA 4042D + I214 nat**

Le système matrice - charges peut être assimilé à un système réticulé du fait de l'effet de renfort de la charge. Ce qui entraîne une divergence de la représentation de Cole-Cole. Afin d'observer l'évolution des propriétés viscoélastiques au cours des irradiation, le rapport du module élastique obtenu pour chaque temps d'irradiation sur le module élastique initial a été calculé pour deux fréquences fixes de 0,1 et 10 Hz :

$$\frac{G'_t}{G'_{t0}}$$

L'évolution du module  $G'$  en fonction des temps d'irradiation est ainsi représentée de façon beaucoup plus claire. Ce rapport sera donc égal à 1 si les propriétés viscoélastiques des échantillons restent inchangées au cours du photovieillissement. Il sera inférieur à 1 si les modules élastiques diminuent, c'est-à-dire lorsque la photodégradation est due à des coupures des chaînes macromoléculaires, et supérieur à 1 si il y a réticulation. Il est important de préciser que compte tenu des valeurs différentes des modules initiaux des différents composites, une valeur inférieure du rapport obtenu pour un temps d'irradiation donné, ne signifiera pas que la valeur du module correspondant est également inférieure. C'est-à-dire qu'un mélange ayant de bonnes propriétés à l'état initial, pourra en conserver des meilleures qu'un autre mélange plus stable qui n'en aura pas d'aussi bonnes au temps 0.

### VI. C. 1. Influence de l'espèce de bois

Nous comparerons deux composites PLA 4042D chargés avec du peuplier I214 naturel et du peuplier Robusta naturel. Les rapports des modules  $G'$  calculés aux fréquences 0,1 et 10 Hz sont représentés sur la figure VI-15.

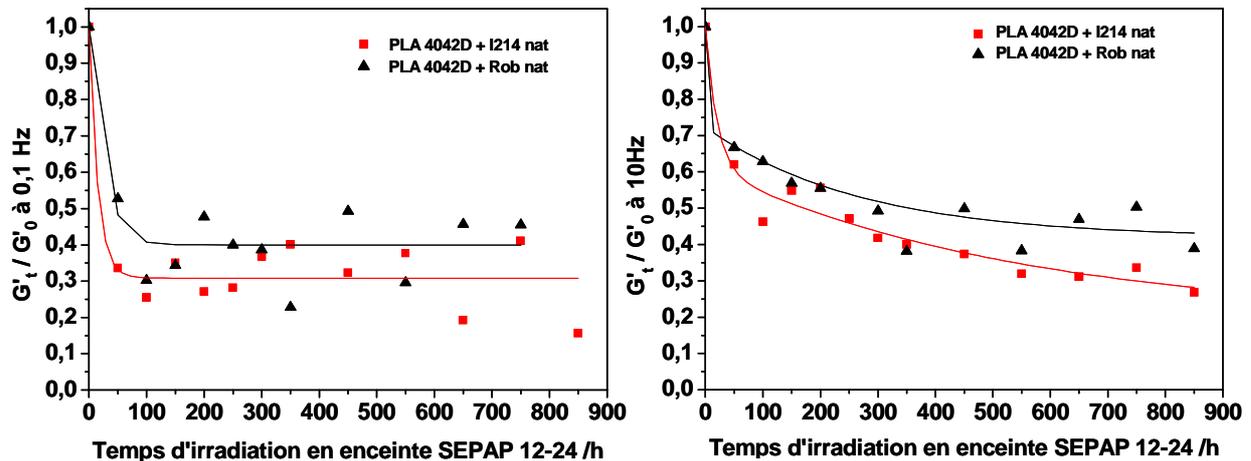


Figure VI-15 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 0,1 Hz (à gauche) et à 10 Hz (à droite), pour les mélanges PLA 4042D chargés avec les peupliers I214 et Robusta naturels

Ces deux graphes montrent que les différents points obtenus sont beaucoup plus dispersés lorsque le calcul est fait à 0,1 Hz. Cela est dû au bruit de fond beaucoup plus important aux basses fréquences.

La première observation est que la valeur du rapport est inférieure à 1 tout au long des irradiations. Le mécanisme de photodégradation doit donc être identique pour la matrice et les composites : coupures de chaînes. La comparaison des composites PLA - bois naturel montre que l'espèce de peuplier joue un rôle sur la photostabilité des composites puisque le rapport des modules  $G'$  du mélange contenant la farine Robusta naturelle diminue moins pour les temps d'irradiation étudiés.

### VI. C. 2. Influence du traitement thermique

Le traitement thermique du bois modifie la structure des lignines contenues dans le bois. Or la lignine est le constituant du bois le plus sensible à la lumière [116], mais est utilisé en tant qu'antioxydant dans des composites [117, 118]. La réticulation des bois incorporés dans les mélanges peut donc influencer leurs mécanismes de photodégradation. Six composites chargés avec poudres de bois naturels et réifiés sont comparés sur les figures VI-16 à VI-18.

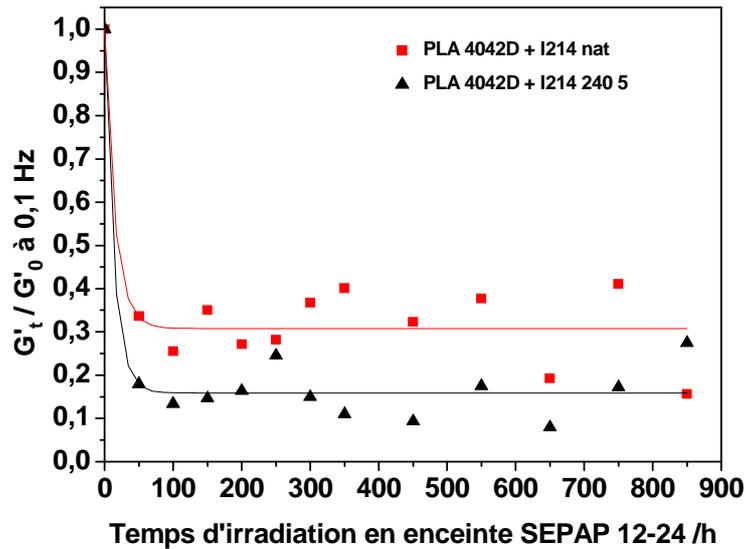


Figure VI-16 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 0,1 Hz, pour le PLA 4042D et ses mélanges chargés avec les peupliers I214 naturel et rétifé 240 5

Les valeurs du rapport du PLA 4042D chargé avec du peuplier I214 naturel sont supérieures à celles du composites contenant le I214 rétifé 240 5 pour les deux fréquences, mais l'écart entre les deux est beaucoup plus grand pour la fréquence de 0,1 Hz (figure VI-16). Cela est dû à la plus grande sensibilité de mesure à 0,1 Hz. Dans ce cas là, l'incorporation de bois rétifé diminue la stabilité photochimique du PLA.

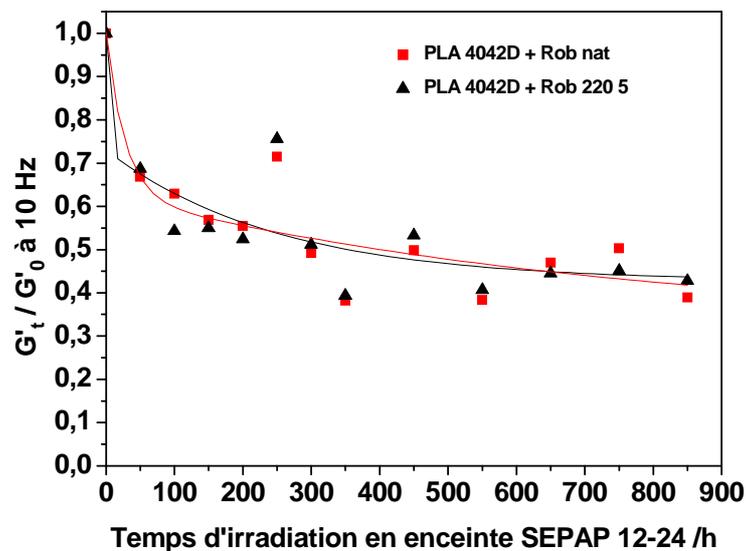
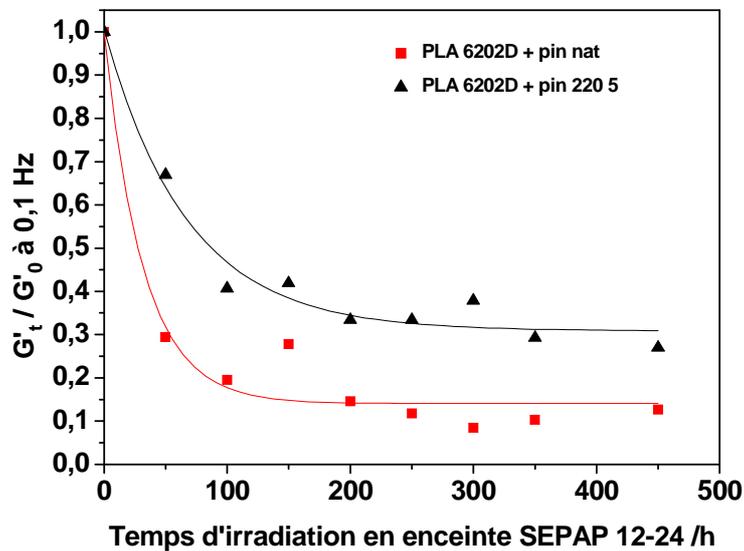


Figure VI-17 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 10 Hz, pour le PLA 4042D et ses mélanges chargés avec les peupliers Robusta naturel et rétifé 220 5

Pour les deux fréquences étudiées, les modules élastiques des composites PLA 4042D chargés avec les peupliers Robusta naturel et réifié 220 5 sont divisés par la même valeur au cours des irradiations. Leur sensibilité au phototrieillissement est identique. Le traitement thermique à 220°C du bois n'induit pas de différence de photostabilité sur le composite correspondant.

L'étude du phototrieillissement de deux mélanges contenant des farines de Robusta réifié à 240°C et 260°C pendant 5 min, a permis d'observer l'influence de la température du traitement du bois. Nous n'avons pas pu insérer ces courbes sur le graphe ci-dessus car les mélanges n'étaient pas réalisés avec le même PLA. Ces résultats ont montré dans le cas du PLA 6202D, un rapport inférieur lorsque le bois contenu dans le PLA était réifié à plus haute température.



**Figure VI-18 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 0,1 Hz, pour les mélanges PLA 6202D chargés avec les pin sylvestre naturel et réifié 220 5**

A 0,1 et 10 Hz, la courbe (figure VI-18) du composite PLA 6202D chargé de pin sylvestre naturel est au dessus de celle du composite contenant le pin réifié 220 5. La valeur de ce rapport à 0,1 Hz, après un vieillissement de 450h, est de 0,3 pour le pin réifié et de 0,1 pour le pin naturel. Cela signifie que le module élastique du premier ne vaut plus qu'un tiers de sa valeur au temps 0 et que celui du second ne vaut plus qu'un dixième de sa valeur. Le mélange pin naturel est donc plus sensible au phototrieillissement.

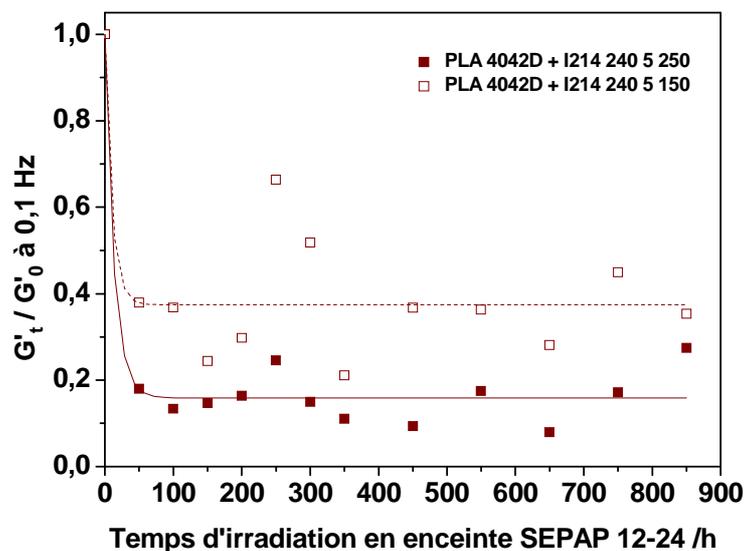
Aux vues de ces différentes comparaisons répertoriées dans le tableau VI-2, les résultats ne nous permettent pas dégager des conclusions sur l'influence réelle du traitement thermique des charges sur la photostabilité à sec des biocomposites.

**Tableau VI-2 - Observations concernant l'influence de la réтификаction sur le photovieillissement accéléré des composites PLAs.**

Comparaisons	Meilleure stabilité photochimique (Rapport >)	
	à 0,1 Hz	à 10 Hz
PLA 4042D - I214 naturel et 240 5	naturel	naturel
PLA 4042D - Rob naturel et 220 5	=	=
PLA 6202D - Rob 240 5 et 260 5	240 5	240 5
PLA 6202D - pin naturel et 220 5	220 5	220 5

### VI. C. 3. Influence de la taille des charges

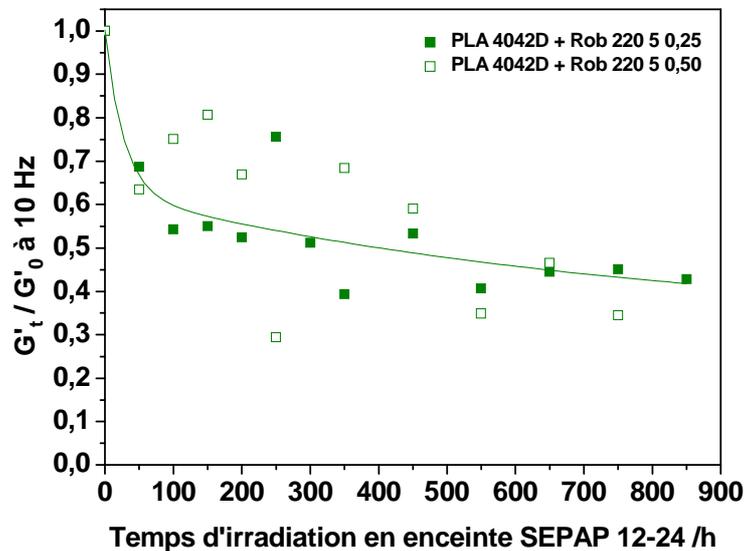
Les farines de bois ont été broyées puis récupérées après leur passage dans des grilles de maillage différent. Le diamètre des trous de chaque grille est indiqué en  $\mu\text{m}$  pour chaque échantillon. C'est-à-dire que le diamètre des particules de bois est sensé être inférieur à cette taille. Cependant les analyses granulométriques ont montré que les diamètres n'étaient pas réellement inférieurs. Car les particules n'étant pas sphériques mais plutôt de forme allongée, il est possible qu'elles soient passées à travers la grille dans le sens de la longueur. Mais ces analyses ont tout de même confirmé que l'ordre de tailles des différentes particules suivait celui de la taille des grilles.



**Figure VI-19 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 0,1 Hz, pour le PLA 4042D et ses mélanges chargés avec les peupliers I214 rétifés 240 5 passés dans les grilles de diamètre 150 et 250  $\mu\text{m}$**

La figure VI-19 compare les rapports calculés à partir des modules à 0,1 Hz des mélanges contenant des farines I214 240 5 de tailles différentes. Ce rapport est inférieur dans le cas des farines de bois de plus grosse taille. Même si celui calculé à 10 Hz présente la même évolution pour les deux mélanges,

comme la sensibilité à 0,1Hz est plus grande, il semble que la diminution de la taille des particules soit favorable à la photostabilité.



**Figure VI-20 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 10 Hz, pour le PLA 4042D et ses mélanges chargés avec les peupliers Robusta rétifés 220 5 passés dans les grilles de diamètre 250 et 500 µm**

Dans ce cas ci, la figure VI-20 montre une grande disparité dans les points de la courbe relatifs au mélange contenant les plus grosses particules. Cette observation faite sur le rapport à 10 Hz est encore plus vraie pour celui fait à 0,1 Hz. De ce fait il est impossible de conclure quant à la plus ou moins bonne stabilité des mélanges contenant des farines de peuplier Robusta de différentes tailles.

## VI. D. Photovieillissement naturel des composites

### VI. D. 1. Photovieillissement naturel des composites PLAs

Les différents composites à base de PLA et de bois répertoriés dans le tableau VI-3, ont été vieillis en milieu extérieur.

Tableau VI-3 - Compositions et temps d'exposition naturelle des différents composites.

Matrices polymères	Essence ou Espèce de bois	Traitement : température /°C temps /min	Taille de la grille / $\mu\text{m}$	Temps d'exposition extérieure /h
PLA 4042D	I214	naturel	250	4011
PLA 4042D	I214	240 5	250	4011
PLA 4042D	I214	240 5	150	1780
PLA 4042D	Robusta	naturel	250	1780
PLA 4042D	Robusta	220 5	250	4011

### VI. D. 1. a. Influence de l'espèce de bois

Nous avons comparé les rapports obtenus pour les composites PLA chargés avec les farines de peupliers naturels.

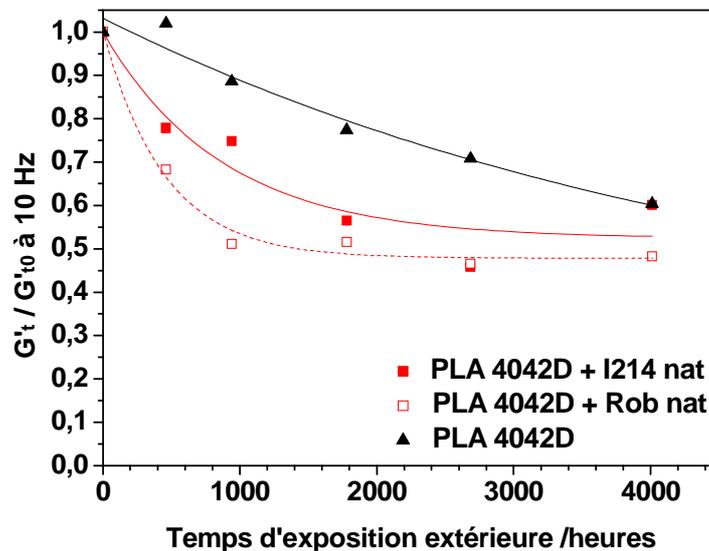


Figure VI-21 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 10 Hz, pour le PLA 4042D pur et chargé avec les peupliers I214 et Robusta naturels

La figure VI-21 montre tout d'abord, que l'ajout de farines de bois augmente la cinétique de photodégradation du PLA 4042D, puisque la courbe le concernant est toujours au dessus de celles des composites. Nous verrons par la suite que cette observation est valable pour tous les mélanges PLA testés. La figure montre ensuite que le mélange PLA contenant le peuplier I214 a des rapports supérieurs à ceux contenant le peuplier Robusta. Les comparaisons des rapports calculés à 0,1 Hz indiquent la même chose. Cela signifie que les farines I214 confèrent une meilleure stabilité photochimique aux composites. Cependant les mêmes mélanges PLA vieilliss en enceinte montrait la tendance inverse.

### VI. D. 1. b. Influence du traitement thermique

Dans ce paragraphe, sont observés les mélanges PLA contenant des farines de peupliers naturels et rétifés.

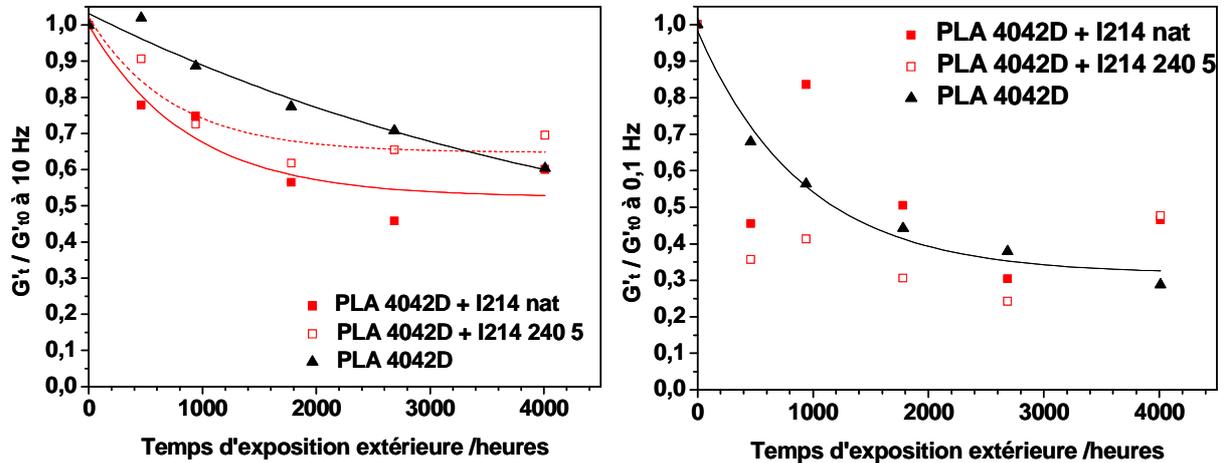


Figure VI-22 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 10 Hz (à gauche) et à 0,1 Hz (à droite), pour le PLA 4042D pur et chargé avec le peuplier I214 naturel et rétifé 240 5

La figure VI-22 indique que le mélange PLA contenant le peuplier I214 rétifé a des rapports supérieurs à celui chargé avec le peuplier naturel. Or le calcul à 0,1 Hz donne plutôt la tendance inverse. Il est donc impossible de conclure quant à l'effet du traitement du peuplier I214 sur la photostabilité des biocomposites à base de PLA.

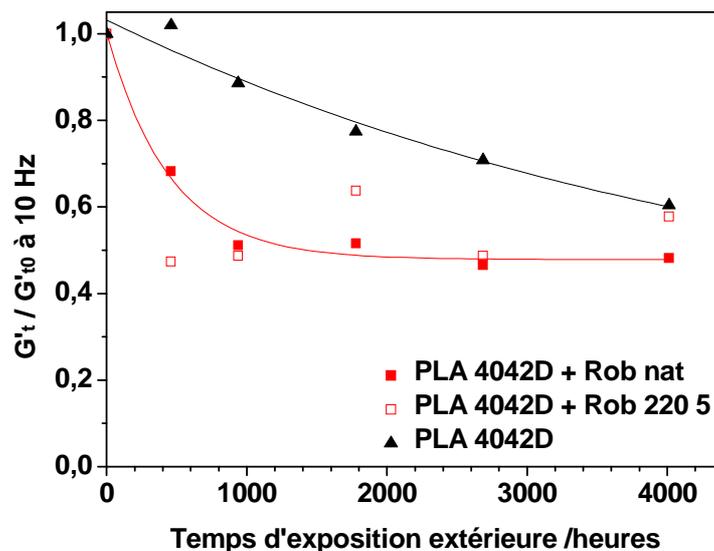


Figure VI-23 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 10 Hz, pour le PLA 4042D pur et chargé avec le peuplier Robusta naturel et rétifé 220 5

La figure VI-23 montre que les courbes des deux composites sont proches, il en est de même à 0,1 Hz, Le traitement à 220°C du peuplier Robusta contenu dans le PLA ne semble pas avoir d'effet sur la photostabilité des composites.

### VI. D. 1. c. Influence de la taille des particules

Nous évaluons maintenant l'effet de la taille des particules sur la photostabilité des mélanges. Pour cela nous comparons les différents composites à base de PLA chargés avec les peupliers passés après broyage dans des grilles de tailles différentes.

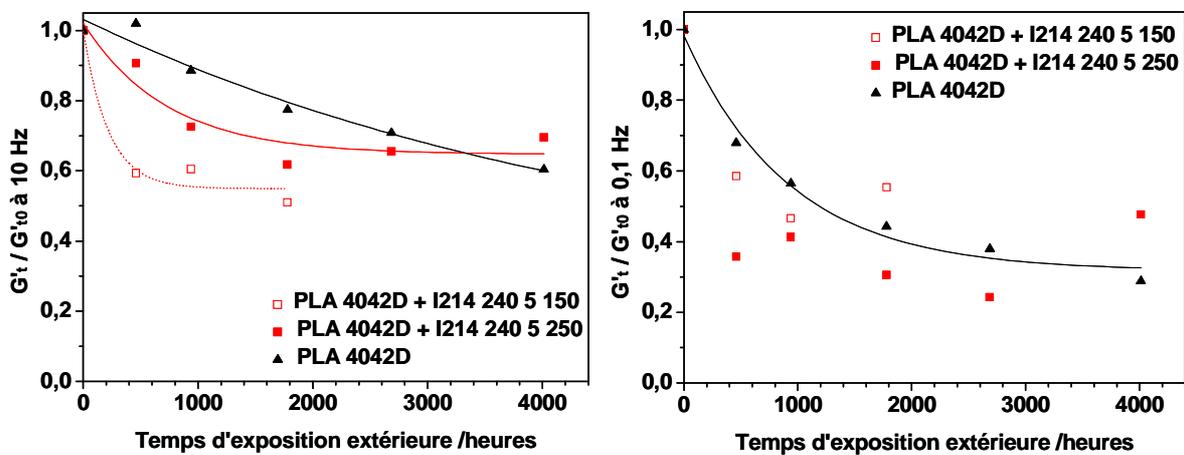


Figure VI-24 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 10 Hz (à gauche) et à 0,1 Hz (à droite), pour le PLA 4042D pur et chargé avec le peuplier I214 rétifé 240 5 passé dans les grilles de diamètre 150 et 250  $\mu\text{m}$

La figure VI-24 montre que les mélanges PLA sont plus stables lorsque la farine I214 rétifé est de taille supérieure lorsque le rapport est calculé à 10 Hz mais la conclusion inverse est donnée par le calcul à 0,1 Hz. L'effet de la taille des charges sur la stabilité photochimique ne peut donc pas être déterminé.

### VI. D. 2. Photovieillissement naturel des composites Ecoflex et Ecovio - bois

Le photovieillissement extérieur de différents composites à base d'Ecoflex et d'Ecovio a été mené en parallèle. Les différentes compositions de ces mélanges sont listées dans le tableau VI-4.

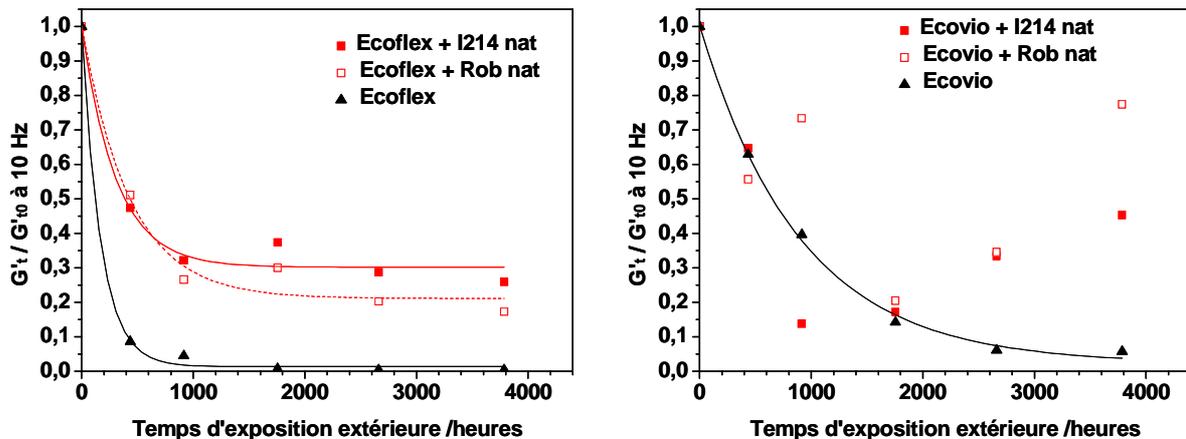
**Tableau VI-4 - Compositions et temps d'exposition naturelle des différents composites à base d'Ecoflex et d'Ecovio.**

Matrices polymères	Essence ou Espèce de bois	Traitement : température /°C temps /min	Taille de la grille /µm	Temps d'exposition extérieure /h
Ecoflex et Ecovio	I214	naturel	250	3787
Ecoflex et Ecovio	I214	240 5	250	3787
Ecoflex et Ecovio	I214	240 5	150	3787
Ecoflex et Ecovio	Robusta	naturel	250	3787
Ecoflex et Ecovio	Robusta	220 5	250	3787
Ecoflex et Ecovio	Robusta	220 5	500	3787

Les courbes des mélanges à base d'Ecoflex et d'Ecovio sont regroupées sur les figures qui suivent.

### VI. D. 2. a. Influence de l'espèce de bois

Nous avons comparé les rapports obtenus pour les deux différentes matrices chargées avec les farines de peupliers naturels.



**Figure VI-25 - Comparaison des rapports du G' obtenu après chaque temps d'irradiation sur le G' initial, à 10 Hz, pour les matrices Ecoflex et Ecovio purs et leurs mélanges chargés avec les peupliers I214 et Robusta naturels**

La figure VI-25 montre tout d'abord, que contrairement au PLA 4042D, l'Ecoflex (à gauche) est bien plus stable lorsqu'il est chargé. En ce qui concerne l'Ecovio (à droite), le rapport calculé aux deux fréquences diminue jusqu'à 915h d'exposition extérieure puis réaugmente alors que celui de la matrice diminue seulement pour toutes les durées d'exposition. Les mélanges Ecovio subissent donc majoritairement des coupures de chaînes puis des recombinaisons. Nous voyons ensuite que dans les cas des mélanges Ecoflex, le peuplier I214 donne des rapports légèrement supérieurs. Les

comparaisons des rapports calculés à 0,1 Hz indiquent la même chose. Cela signifie que les farines I214 confère une meilleure stabilité photochimique aux composites à base d'Ecoflex. Aucun effet de l'espèce de bois ne peut être défini pour les mélanges Ecovio.

### VI. D. 2. b. Influence du traitement thermique

Dans ce paragraphe, sont observés les mélanges constitués des deux matrices contenant des farines de peupliers naturels et réifiés.

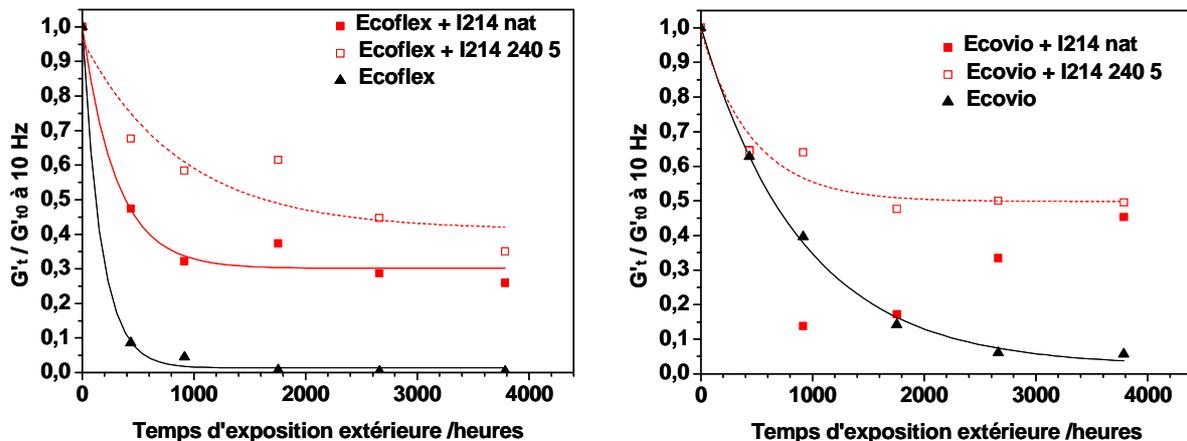


Figure VI-26 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 10 Hz, pour les matrices Ecoflex et Ecovio et leurs mélanges chargés avec le peuplier I214 naturel et réifié 240 5

La figure VI-26 indique que les mélanges Ecoflex et Ecovio contenant le peuplier I214 réifié ont des rapports supérieurs à ceux chargés avec le peuplier I214 naturel. Le calcul à 0,1 Hz donne la même évolution. Nous pouvons donc dire que la farine réifiée diminue leur sensibilité au photovieilissement. Le rapport du mélange Ecovio + I214 240 5 ne réaugmente pas pour les temps longs de vieillissement. Les recombinaisons de chaînes ne semblent pas être le mécanisme de photodégradation prioritaire dans son cas.

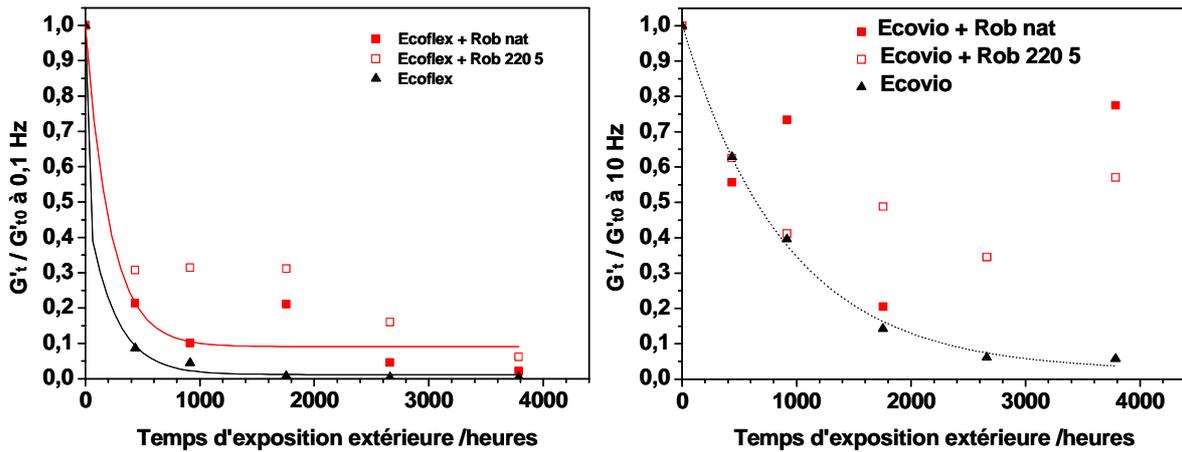


Figure VI-27 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, pour les matrices Ecoflex à 0,1 Hz et Ecovio à 10 Hz et leurs mélanges chargés avec le peuplier Robusta naturel et rétifé 220 5

Nous voyons sur la figure VI-27 que le mélange Ecoflex contenant le peuplier Robusta rétifé a des rapports supérieurs à 0,1 Hz sur toute la période de photovieillissement étudiée. Mais les courbes des rapports de ces mêmes composites calculés à 10 Hz se superposent. Étant donnée la meilleure sensibilité des mesures à 0,1 Hz, il semble donc que la rétifcation du bois diminue la sensibilité du mélange Ecoflex à la photodégradation. En revanche si l'on regarde les mélanges Ecovio, il est plus difficile d'en sortir une tendance.

### VI. D. 2. c. Influence de la taille des particules

Nous évaluons maintenant l'effet de la taille des particules sur la photostabilité des mélanges. Pour cela nous comparons les différents composites à base d'Ecoflex et d'Ecovio chargés avec les peupliers passés après broyage dans des grilles de taille différentes.

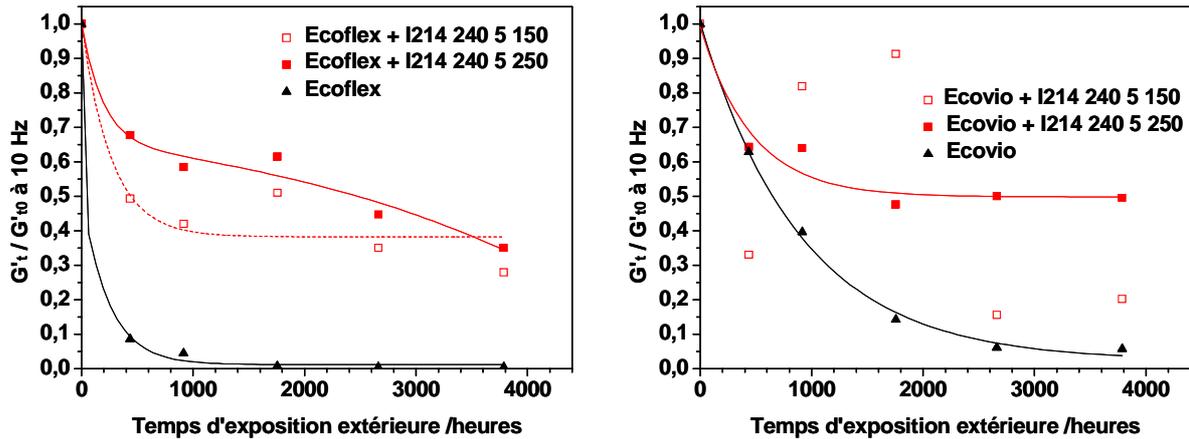


Figure VI-28 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 10 Hz, pour les PLA 4042D, Ecoflex et Ecovio et leurs mélanges chargés avec les peupliers I214 rétifés 240 5 passés dans les grilles de diamètre 150 et 250  $\mu\text{m}$

La figure VI-28 montre que les mélanges Ecoflex sont plus stables lorsque la farine I214 rétifé est de taille supérieure. Il en est de même pour la fréquence de 0,1 Hz. Il en est encore difficile de conclure sur les mélanges Ecovio car les points de la cinétique de dégradation du mélange contenant les particules de 150  $\mu\text{m}$  sont très dispersés.

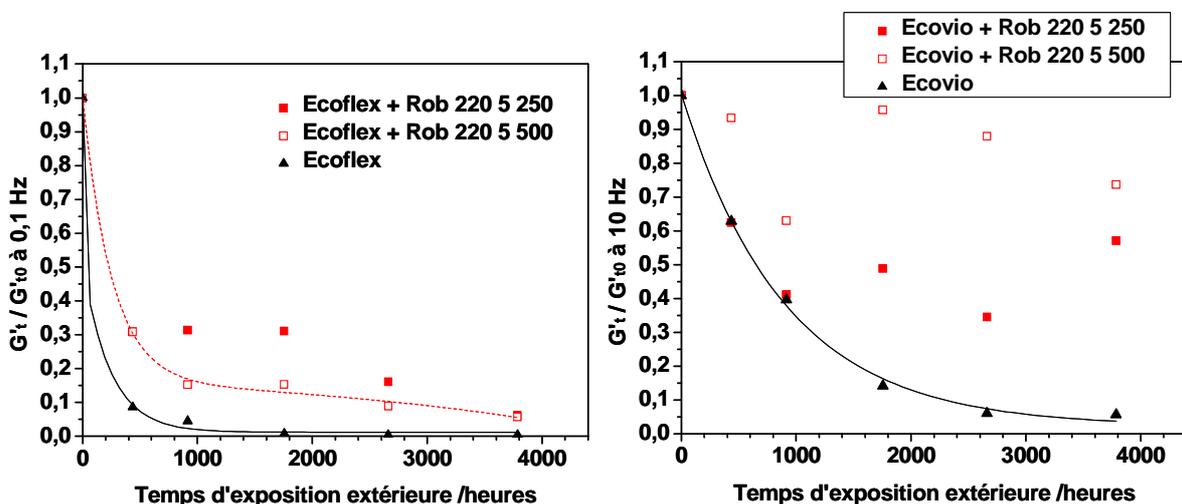


Figure VI-29 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, pour les matrices Ecoflex (à 0,1 Hz) et Ecovio (à 10 Hz) et leurs mélanges chargés avec le peuplier Robusta rétifé 220 5 passé dans les grilles de diamètre 250 et 500  $\mu\text{m}$

Nous voyons ici que la taille n'a pas d'influence sur la stabilité des composites Ecoflex pour les premiers temps d'irradiation. Mais le mélange contenant les plus grosses particules se dégradent plus après 1000h d'exposition. La tendance inverse se dégage pour les composites Ecovio.

Avant de conclure sur ce chapitre, nous avons récapitulé dans le tableau VI-5, toutes les observations faites jusqu'à présent sur les composites soumis au phototrieillissement.

**Tableau VI-5 - Récapitulatif de toutes les informations obtenues sur le phototrieillissement des composites étudiés**

Influence	Comparaisons	Meilleure stabilité au phototrieillissement accéléré (Rapport >)		Meilleure stabilité au phototrieillissement naturel (Rapport >)	
		à 0,1 Hz	à 10 Hz	à 0,1 Hz	à 10 Hz
de l'espèce de peuplier	PLA 4042D - I214 et Rob nat	Rob	Rob	I214	I214
	Ecoflex - I214 et Rob nat			I214	I214
	Ecovio - I214 et Rob nat			?	?
du traitement thermique	PLA 4042D - I214 nat et 240 5	nat	=	nat	240 5
	Ecoflex - I214 nat et 240 5			240 5	240 5
	Ecovio - I214 nat et 240 5			240 5	240 5
	PLA 4042D - Rob nat et 220 5	=	=	=	=
	Ecoflex - Rob nat et 220 5			220 5	=
	Ecovio - Rob nat et 220 5			?	?
	PLA 6202D - pin nat et 220 5	220 5	220 5		
PLA 6202D - Rob 240 5 et 260 5	240 5	240 5			
de la taille des particules	PLA 4042D - I214 240 5 150 et 250	150	=	150	250
	Ecoflex - I214 240 5 150 et 250			250	250
	Ecovio - I214 240 5 150 et 250			?	?
	PLA 4042D - Rob 220 5 250 et 500	?	?		
	Ecoflex - Rob 220 5 250 et 500			250	250
	Ecovio - Rob 220 5 250 et 500			500	500

## VI. E. Conclusions du chapitre

Ce chapitre a été consacré au suivi du phototrieillissement des matrices polymères pures et de nombreux composites bois. Nous avons utilisé une enceinte de type SEPAP 12-24 afin d'accélérer le processus, mais nous avons également procédé à des expositions en conditions naturelles afin de vérifier les mécanismes et les cinétiques de dégradation. Ces derniers ont été obtenus à partir de mesures rhéologiques à l'état fondu, puisque les propriétés viscoélastiques sont fortement liées à la structure macromoléculaire.

En premier lieu, nous avons vu que les réactions induites par le phototrieillissement, au sein des trois polymères purs n'était pas les mêmes. Nous avons observé des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires dans le cas du PLA. Alors que la dégradation de l'Ecoflex et l'Ecovio intervenait par les deux mécanismes conjugués : scissions et recombinaisons des chaînes. Nous avons également constaté que les mécanismes observés après les irradiations en enceinte n'étaient pas représentatifs d'un phototrieillissement naturel dans les cas de l'Ecoflex et de l'Ecovio. C'est pourquoi toutes les conclusions données seront relatives au vieillissement en conditions extérieures.

En ce qui concerne les composites, la première information observée est que tous se dégradent par coupures des chaînes macromoléculaires. Le cas particuliers de certains mélanges à base d'Ecovio montre la prédominance des recombinaisons de chaînes pour les temps longs de photovieillissement. Une perte de module importante dès le premier temps d'exposition a été remarquée pour tous les matériaux étudiés. La cinétique de dégradation est donc très rapide aux temps courts, mais ralenti de façon importante ensuite. L'ajout des charges bois entraînent différents comportements : une augmentation de la photodégradation du PLA, mais au contraire une stabilisation de l'Ecoflex. Il est plus difficile de conclure à ce sujet pour les mélanges Ecovio. Les composites PLA se distinguent par leur plus grande stabilité aux rayonnements UV par rapport aux autres composites.

Nous avons ensuite examiné l'influence des plusieurs paramètres différenciant les particules de bois incorporées dans les matrices. L'effet de ces différents paramètres est globalement semblable pour les mélanges PLA et Ecoflex. Les quelques tendances dégagées pour les composites Ecovio ne sont pas toujours identiques à celles obtenues pour les composites PLA et Ecoflex. Nous avons vu que l'espèce de peuplier jouait un rôle sur la photostabilité des composites. L'espèce de peuplier I214 semble diminuer la sensibilité photochimique des mélanges à base de PLA et d'Ecoflex. Il a de plus été constaté que la réтификаction des bois, entraînant la modification de deux de ces principaux constituants (hémicelluloses et lignines), augmentait la stabilité de tous les composites, et ceci quel que soit la température imposée lors du traitement. En revanche, il a été remarqué qu'un mélange contenant un peuplier rétifé à 260°C pendant 5 min avait une cinétique de dégradation beaucoup plus rapide que celle du composite chargé avec le même peuplier rétifé à 240°C pendant 5 min. Nous avons également considéré la taille des particules incorporées. Mais il est plus difficile de conclure sur ce paramètre. En effet, il a été vu que les particules passées dans une grille de 250 µm apportait une stabilité supérieure à celle conférée par des particules passées dans une grille de 150 µm pour les composites PLA et Ecoflex. La comparaison de deux autres mélanges Ecovio contenant des farines de bois passées dans des grilles de 250 et 500 µm, donne la même tendance mais la comparaison de deux mélanges Ecoflex semble indiquer le contraire.



## **CONCLUSION**



L'étude du photovieillissement de plusieurs composites bois- polymères biodégradables a été menée. De nombreux systèmes matrices - charges (50/50) ont été étudiés afin d'observer l'influence de différents paramètres à la fois sur les propriétés initiales des matériaux et sur leur stabilité photochimique. En effet, trois polyesters ont été utilisés en tant que matrice polymère : le poly(acide lactique), un copolyester aliphatique aromatique (l'Ecoflex) et un mélange des deux précédents (l'Ecovio). Plusieurs farines de bois ont été mélangées à ces polymères se différenciant par leur espèce : pin sylvestre et peuplier, par leur essence : peuplier I214 et peuplier Robusta, par leur traitement thermique : naturel ou rétifé, par la sévérité du traitement de rétifcation appliqué : temps et température, ou enfin, par leurs dimensions.

Pour évaluer leur durabilité photochimique, nous avons tout d'abord procédé à une caractérisation initiale des paramètres de transition thermique et du comportement viscoélastique des différentes matrices ainsi qu'à une caractérisation chimique et morphologique des différentes charges bois. Ensuite les composites ont été caractérisés de la même façon que les matrices, afin d'observer le rôle des charges sur le renfort et les aptitudes à cristalliser des différents polymères. Et pour finir, les matériaux polymères ont été soumis à un photovieillissement accéléré et/ou naturel afin de définir les mécanismes de photodégradation mis en jeu lors d'une exposition au rayonnement UV et d'évaluer leur durabilité.

La caractérisation des matrices polymères a montré, selon leur nature, différents modes de cristallisation dans les conditions d'analyse. Il est intéressant de savoir que l'Ecovio mélange de PLA et d'Ecoflex regroupe les deux facultés de cristallisation de ces deux constituants, à savoir l'aptitude à cristalliser lors de la chauffe du PLA et celle à cristalliser lors du refroidissement de l'Ecoflex. Une courbe maîtresse a pu être obtenue à partir du principe de superposition temps - température pour le PLA et l'Ecoflex. Ce qui a permis de calculer les énergies d'activation de mobilité moléculaire de ces deux polymères. Ce principe ne s'applique pas à l'Ecovio, c'est-à-dire que ce mélange présente un comportement thermorhéologique particulier qui ne peut se résumer à la somme des comportements de chacun de ses constituants.

L'étude des charges bois a essentiellement permis de mettre en évidence l'effet de la rétifcation sur la nature hygroscopique, chimique et géométrique des poudres. En effet, ce traitement thermique diminue l'hygroscopie des charges, modifie les proportions en extractibles, cellulose, hémicelluloses et lignines contenus dans le bois et enfin diminue les propriétés mécaniques du bois ce

---

qui a pour effet de modifier les formes des particules obtenues après broyage. Celles-ci sont plus allongées lorsque le bois est rétifé au préalable.

À l'aide de ces différentes conclusions, nous avons analysé les résultats concernant les composites. Nous avons vu que les charges jouaient le rôle d'agents nucléants pour toutes les matrices mais que l'augmentation du taux de cristallinité dépendait de la nature du polymère considéré. En revanche, il s'est avéré que la nature « globale » des charges, c'est-à-dire essence, espèce, traitement et taille, n'influait les paramètres de transitions thermiques que de façon mineure. Le comportement cristallin des composites étant modifié, nous avons vérifié que leur spectre thermomécanique l'était également. L'ajout des charges bois permet de très hauts modules sur une gamme très large de température. La différence de nature des charges modifie uniquement la valeur des modules viscoélastiques alors que celle des matrices ne modifie que les températures de transitions. Ainsi, il sera possible d'obtenir un composite ayant des propriétés thermomécaniques modulables en jouant simplement sur la formulation du système. L'effet du renfort a également été regardé en fonction des paramètres différenciant les systèmes composites. Il est très difficile de donner une conclusion globale sur ces différentes influences. En effet, la nature des interactions matrice - charges dépendant simultanément de tous ces paramètres, fait que chaque système est unique. Néanmoins, nous pouvons tout de même affirmer que les interactions entre la matrice et les charges sont meilleures lorsque le bois est rétifé.

En ce qui concerne le photovieillissement des différents matériaux, nous avons constaté que l'influence de l'humidité était très importante sur la photodégradation de ces matériaux biodégradables et qu'un photovieillissement accéléré en atmosphère sèche ne pouvait être représentatif d'un photovieillissement naturel. De ce fait, les conclusions suivantes portent uniquement sur le suivi des matériaux en conditions extérieures. Les mécanismes prioritaires de photooxydation sont des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires pour le PLA, tandis que la photodégradation de l'Ecoflex et de l'Ecovio intervient par la compétition entre des coupures et des recombinaisons de chaînes. Le suivi du photovieillissement des composites a montré que tous se dégradaient par coupures des chaînes. Cependant certains mélanges à base d'Ecovio réticulaient pour les temps plus longs d'exposition extérieure. L'allure des cinétiques de tous les composites montrait une forte diminution des propriétés viscoélastiques pour le premier temps d'exposition alors que celles-ci se stabilisent ensuite. Il a été vu que dans le cas du PLA, l'ajout des charges stabilisait le mélange. L'étude des différents paramètres propres aux charges bois ont permis de conclure sur des effets similaires pour le PLA et l'Ecoflex. En revanche, les cinétiques concernant l'Ecovio ne permettent pas de conclure. Ainsi, nous avons constaté que l'espèce de peuplier et le traitement thermique du bois modifiaient la durabilité des composites.

L'ajout de peuplier Robusta semble apporter une meilleure stabilité photochimique au PLA que celui du peuplier I214. Et l'incorporation de bois rétifé semble globalement améliorer la stabilité des mélanges par rapport à celle des bois naturels.

Le but de ce travail était d'étudier la photostabilité de différents biocomposites à base de bois. Il a tout d'abord permis de se rendre compte de la facilité de mise en œuvre et des différentes propriétés initiales de ces matériaux. Il a ensuite permis de déterminer une méthodologie pour évaluer la photodurabilité des composites. Cependant il reste encore à évaluer l'impact de leur photodégradation sur le maintien de leur caractère biodégradable. En effet, la biodégradabilité est toujours évaluée à l'état neuf du matériau, or comme nous l'avons vu, une phototransformation importante du matériau a lieu lors de son exposition en extérieur, et peut être susceptible d'affecter son caractère biodégradable. Ainsi il serait bon de trouver une méthodologie permettant la simulation simultanée de la photo et de la biodégradation en laboratoire afin de connaître exactement la durabilité de ces matériaux biodégradables en milieu extérieur.

Une première étude portant sur ce sujet a été réalisée sur différents polymères purs dont le PLA et l'Ecoflex [119]. Les différents matériaux ont subi un test de biodégradabilité basé sur la norme ISO14852 [120], avant et après photovieillissement en enceinte SEPAP 12-24. Les résultats sont encourageants puisque tous les matériaux étudiés sont sensibles à la biodégradation après photovieillissement. Le taux de minéralisation est même augmenté pour l'Ecoflex alors que ce polymère subit une recombinaison de ses chaînes lors des irradiations.

---

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

- [1] U. Pagga, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 59, 371-376 (1998)
- [2] ADEME, Note de synthèse II, « Matériaux polymères biodégradables et applications » (2006)
- [3] D. Rutot, P. Dubois, « Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain ? », *Chimie nouvelle*, N° 86 (2004)
- [4] S. Grima, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2002)
- [5] A. Longières, thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne (2005)
- [6] D. Briassoulis, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 12, 65-81 (2004)
- [7] E. Schwach, thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne (2004)
- [8] R. Chandra, R. Rustgi, *Progress in Polymer Science*, Vol. 23, 1273-1335 (1998)
- [9] A. Södergård, M. Stolt, *Progress in Polymer Science*, Vol. 27, 1123-1163 (2002)
- [10] D. Garlotta, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 9, 63-84 (2002)
- [11] P.R. Gruber, E.S. Hall, J.J. Kolstad, M.L. Iwen, R.D. Benson, R.L. Borchardt, U.S. Patent 5,142,023 (1992) ; 5,247,058 (1992) ; 5,247,059 (1993) ; 5,258,488 (1993) ; 5,274,073 (1993) ; 5,357,035 (1994) ; 5,484,881 (1996)
- [12] A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal, « Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites », CRC Press, 527-577 (2005)
- [13] H. Tsuji, F. Horii, M. Nakagawa, Y. Ikada, H. Odani, R. Kitamaru, *Macromolecules*, Vol. 25, 4114-4118 (1992)
- [14] D. Brizzolara, H.J. Cantow, K. Diederichs, E. Keller, A.J. Domb, *Macromolecules*, Vol. 29, 191-197 (1996)
- [15] H. Tsuji, *Macromolecular Bioscience*, Vol. 5, 569-597 (2005)
- [16] R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton, *Advanced Materials*, Vol. 12, 1841-1846 (2000)
- [17] T. de Dominguez Angeles, thèse de doctorat, Université de Montpellier (1995)
- [18] I. Grizzi, H. Garreau, S. Li, M. Vert, *Biomaterials*, Vol. 16, 305-311 (1995)
- [19] R. Gattin, C. Poulet, A. Copinet, Y. Couturier, *Biotechnology letters*, Vol. 22, 1471-1475 (2000)
- [20] S.M. Li, S. Mc Carthy, *Biomaterials*, Vol. 20, 35-44
- [21] R.E. Farrel, T.J. Adamczyk, D.C. Broe, J.S. Lee, B.L. Briggs, R.A. Gross, S.P. McCarthy, S. Goodwin, *ACS Symposium Series*, Vol. 786, 337 -375 (2001)
- [22] E. Ikada, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol. 10, 265-270 (1997)
- [23] H. Tsuji, Y. Echizen, Y. Nishimura, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, 1128-1137 (2006)
- [24] H. Tsuji, Y. Echizen, S.K. Saha, Y. Nishimura, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 290, 1192-1203 (2005)
- [25] H.N. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois, *Biotechnologie, Agronomie Société et Environnement*, Vol. 10, 185-196 (2006)
- [26] R.J. Müller, U. Witt, E. Rantze, W.D. Deckwer, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 59, 203-208 (1998)

- [27] M. Yamamoto, U. Witt, G. Skupin, D. Beimborn, R.J. Müller, *Biopolymers*, Vol. 4, 299-305 (2001)
- [28] Y. Someya, Y. Sugahara, M. Shibata, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 95, 386-392 (2005)
- [29] C. Tsutsumi, N. Hayase, K. Nakagawa, S. Tanaka, Y. Miyahara, *Macromolecular Symposium*, Vol. 197, 431-442 (2003)
- [30] U. Witt, M. Yamamoto, U. Seeliger, R.J. Müller, V. Warzelhan, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol. 38, 1438-1442 (1999)
- [31] R.J. Müller, I. Kleeberg, W.D. Deckwer, *Journal of Biotechnology*, Vol. 86, 87-95 (2001)
- [32] U. Witt, T. Einig, M. Yamamoto, I. Kleeberg, W.D. Deckwer, R.J. Müller, *Chemosphere*, Vol. 44, 289-299 (2001)
- [33] T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, M. Ngouajio, R.T. Fernandez, *Chemosphere*, Vol. 71, 942-953 (2008)
- [34] T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, M. Ngouajio, R.T. Fernandez, *Chemosphere*, Vol. 71, 1607-1616 (2008)
- [35] D. Fengel, G. Wegener, « Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions », Editions Walter de Gruyter, Berlin (1983)
- [36] P. Rousset, thèse de doctorat, École Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts (2004)
- [37] E. Sjöström, « Wood polysaccharides, Wood Chemistry, Fundamentals and Applications », 2nd Edition, Academic Press, 51-70 (1993)
- [38] J.J. Weiland, thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (2000)
- [39] K.K. Pandey, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 87, 375-379 (2005)
- [40] U. Müller, M. Rätzsch, M. Schwanninger, M. Steiner, H. Zöbl, *Journal of Photochemistry and Photobiology: Part B: Biology*, Vol. 69, 97-105 (2003)
- [41] K.K. Pandey, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 90, 9-20 (2005)
- [42] Armines, FR patents 16 463 (1981) ; 02 342 (1982) ; 14 138 (1986) ; 00 863 (1987) ; EP patent 4 025 762 (1982) ; US patent 4 10,636 (1982)
- [43] L. Duchez, R. Guyonnet, *Analisis Magazine*, Vol. 26, 39-44, (1998)
- [44] F. Avat, thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (1993)
- [45] V. Repellin, R. Guyonnet, *Holzforschung*, Vol. 59, 28-34 (2005)
- [46] J.J. Weiland, R. Guyonnet, *Holz als Roh- und Werkstoff*, Vol. 61, 216-220 (2003)
- [47] B. Pollet, I. Mila, C. Vallet, J.J. Weiland, R. Guyonnet, C. Lapiere, « Pine wood retification : relationships between lignin structural alterations and wood performances », 6th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Bordeaux, 3-6 September 2000
- [48] V. Repellin, thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (2006)
- [49] A.K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 276/277, 1-24 (2000)

- [50] M.S. Huda, L.T. Drzal, M. Misra, A.K. Mohanty, *Journal of Polymer Science*, Vol. 102, 4856-4869 (2006)
- [51] D. Plackett, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 12, 131-138 (2004)
- [52] B.L. Shah, S.E. Selke, M.B. Walters, P.A. Heiden, *Polymer Composites*, 655-663 (2008)
- [53] S. Pilla, S. Gong, E. O'Neill, R.M. Rowell, A.M. Krzysik, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 48, 578-587 (2008)
- [54] S.H. Lee, S. Wang, *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, 80-91 (2006)
- [55] M. Takatani, K. Ikeda, K. Sakamoto, T. Okamoto, *Journal of Wood Science*, Vol. 54, 54-61 (2008)
- [56] C.N. Ludvik, G.M. Glenn, A.P. Klamczynski, D.F. Wood, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 15, 251-257 (2007)
- [57] N. Stark, « Considerations in the Weathering of Wood-Plastic Composites », 3rd Wood Fibre Polymer Composites International Symposium, Bordeaux, 26-27 March 2007
- [58] I. Pillin, N. Montrelay, Y. Grohens, *Polymer*, Vol. 47, 4676-4682 (2006)
- [59] J. Bourgois, R. Guyonnet, *Wood Sciences and Technology*, Vol. 22, 143-155 (1988)
- [60] J. Bourgois, M.C. Bartholin, R. Guyonnet, *Wood Sciences and Technology*, Vol. 23, 303-310 (1989)
- [61] G. Couarraze, J.L. Grossiord, « Initiation à la rhéologie », 3e Édition Technique et Documentation, Paris (2000)
- [62] C. Carrot, J. Guillet, « Viscoélasticité linéaire des polymères fondus », *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3 620 (2000)
- [63] M. van Gorp, J. Palmen, *Rheology Bulletin*, Vol. 67, 5-8 (1998)
- [64] I.M. Ward, « Mechanical Properties of solid Polymers », Editions Wiley, New York (1983)
- [65] M. Mours, H. H. Winter, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 34, 3217-3222 (1995)
- [66] V. L. Singleton, J.A. Rossi, *American Journal of Enology and Viticulture*, Vol. 16, 144-158 (1965)
- [67] M.M. Alberto, E. Mougel, A. Zoulalian, *Les cahiers scientifiques du bois*, Vol. 2, 1-14 (2001)
- [68] Malvern Instruments, manuel technique du Mastersizer S, Chap. 7
- [69] F. Michel, L. Courard, « Apport de la granulométrie laser dans la caractérisation physique des fillers calcaire », Septième édition des Journées scientifiques du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton (2006)
- [70] Malvern Instruments, manuel technique du Morphologi G2, Chap. 2
- [71] G. Penot, R. Arnaud, J. Lemaire, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol. 117, 71-84 (1983)
- [72] A. Tidjani, R. Arnaud, *Polymer*, Vol. 36, 2841-2844 (1995)
- [73] J. F. Mano, Y. Wang, J. C. Viana, Z. Denchev, M. J. Oliveira, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 289, 910-915 (2004)

- [74] M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, Y. Sugimoto, C. Nakafuku, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, 25-32 (2004)
- [75] M. L. Di Lorenzo, *Macromolecular Symposium*, Vol. 234, 176-183 (2006)
- [76] Y. Wang, J.F. Mano, *European Polymer Journal*, Vol. 41, 2335-2342 (2005)
- [77] S. SolarSKI, M. Ferreira, E. Devaux, *Polymer*, Vol. 46, 11187-11192 (2005)
- [78] Z. Amalou, thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles (2006)
- [79] J.F. Feller, A. Bourmaud, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 82, 99-104 (2003)
- [80] J. Chauchard, G. Lachenal, *Die Makromolekular Chemie*, Vol. 185, 601-613 (2003)
- [81] F. Rezgui, M. Swistek, J. M. Hiver, C. G'Sell, T. Sadoun, *Polymer*, Vol. 46, 7370-7385 (2005)
- [82] F. D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, O. Wachsen, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 53, 329-342 (1996)
- [83] G. Perego, G. D. Cella, C. Bastioli, *Journal of Polymer Science*, Vol. 59, 37-43 (1996)
- [84] O. Wachsen, K. Platkowski, K.H. Reichert, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 57, 87-94 (1997)
- [85] H. Yu, N. Huang, C. Wang, Z. Tang, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, 2557-2562 (2003)
- [86] D. H. S. Ramkumar, M. Bhattacharya, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 38, 1426-1435 (1998)
- [87] S.Y. Gu, K. Zhang, J. Ren, H. Zhan, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 74, 79-85 (2008)
- [88] Janzen, Dorgan
- [89] J. R. Dorgan, J. Janzen, M. Clayton, S.B. Hait, D.M. Knauss, *Journal of Rheology*, Vol. 49, 607-619 (2005)
- [90] L.E. Nielsen, R.F. Landel, « Mechanical Properties of Polymers and Composites », 2nd Edition Marcel Dekker, New York (1994)
- [91] J. J. Cooper-White, M. E. Mackay, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 37, 1803-1814 (1999)
- [92] H. Tsuji, Y. Ikada, S.H. Hyon, Y. Kimura, T. Kitao, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 51, 337-344 (1994)
- [93] H. Urayama, S.I. Moon, Y. Kimura, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 288, 137-143 (2003)
- [94] J. Verdu, « Vieillissement des plastiques », AFNOR, 100-103 (1984)
- [95] L. Jiang, M.P. Wolcott, J. Zhang, *Biomacromolecules*, Vol. 7, 199-207 (2006)
- [96] T. Miyata, T. Masuko, *Polymer*, Vol. 39, 5515-5521 (1998)
- [97] A. Govin, thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (2005)
- [98] K. Joseph, S. Thomas, C. Pavithran, *Composites Science and Technology*, Vol. 53, 99-110 (1995)
- [99] M. Mucha, S. Ludwiczak, *Polish Chitin Society, Monograph XII*, 41-48 (2007)

- [100] P. Boustingorry, thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (2002)
- [101] A.J. Stamm, H.K. Burr, A.A. Kline, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 38, 630-634 (1946)
- [102] P. Besset, Rapport de stage, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (2007)
- [103] Y.Z. Lai, K.V. Sarkanen, « Lignins - Occurrence, formation, structure and reaction », Edition Sarkanen K.V. et Ludwig C.H., Wiley Interscience, 190 (1971)
- [104] Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio, L. Nicolais, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 43, 689-698 (2005)
- [105] H. Cai, V. Dave, R.A. Gross, S.P. McCarthy, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 34, 2701-2708 (1996)
- [106] K. Oksman, M. Skrifvars, J.F. Selin, *Composites Science and Technology*, Vol. 63, 1317-1324 (2003)
- [107] N.E. Marcovich, M.M. Reboledo, J. Kenny, M.I. Aranguren, *Rheologica Acta*, Vol. 43, 293-303 (2004)
- [108] M.P. Fernandez, C. Breuil, P.A. Watson, *Canadian Journal of Forest Research*, Vol. 32, 1192-1199 (2002)
- [109] H. Chunpeng, G. Donghua, K. Tian, X. Chen, L. Niu, P. Wang, Y. Qu, Y. Ye, Z. Chen, *Key Engineering Materials*, Vol. 330-332, 703-706 (2007)
- [110] M. Jaziri, J.F. May, J. Bourgois, R. Guyonnet, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol. 155, 67-81 (1987)
- [111] J.F. May, R. Guyonnet, J. Bourgois, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol. 178, 171-189 (1990)
- [112] P. Revenu, R. Guyonnet, J. Bourgois, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol. 190, 67-80 (1991)
- [113] R. Guyonnet, *Revue des composites et des matériaux avancés*, Vol. 9, 73-85 (1999)
- [114] A. Kumar, S. Commereuc, V. Verney, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 85, 751-757 (2004)
- [115] F. Fraïsse, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand (2005)
- [116] B. George, E. Suttie, A. Merlin, X. Deglise, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 88, 268-274 (2005)
- [117] C. Pouteau, P. Dole, b. Cathala, L. Averous, N. Boquillon, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 81, 9-18 (2003)
- [118] A. Gregorová, Z. Cibulková, B. Košíková, P. Šimon, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 89, 553-558 (2005)
- [119] A.G. Mellinger, thèse du Conservatoire National des Arts et Métiers, LPMM (2008)
- [120] ISO, « Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime de matières plastiques en milieu liquide - Méthode par analyse de dioxyde de carbone », ISO 14852, Genève (1999)

---

**LISTE DES FIGURES  
ET DES TABLEAUX**

---

## LISTE DES FIGURES

- Figure I-1 - Processus impliqués lors de la biodégradation
- Figure I-2 - Formule chimique du PLA
- Figure I-3 - Stéréoisomères de l'acide lactique
- Figure I-5 - Procédé continu utilisé par Cargill Dow pour la synthèse des PLAs Natureworks [12]
- Figure I-6 - Photodégradation du PLA via un mécanisme de Norrish II [22, 23]
- Figure I-7 - Formule chimique de l'Ecoflex
- Figure I-8 - Représentation schématique d'une fibre de bois [36]
- Figure I-9 - Principe de la réification du bois [43]
- Figure II-1 - Courbe de comportement caractéristique d'un polymère semi-cristallin.
- Figure II-2 - Représentation de Cole-Cole
- Figure II-3 - Schéma de principe du dosage des différents constituants des farines de bois
- Figure II-4 - Schéma permettant de comprendre le calcul de convexité
- Figure II-5 - Courbe de distribution spectrale de l'unité SEPAP 12-24
- Figure III-1 - Thermogrammes des granulés de PLA 4042D et 6202D obtenus lors d'une première chauffe à  $+10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , d'un refroidissement à  $-2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et d'une seconde chauffe à  $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- Figure III-2 - Module de perte  $G''$  en fonction de la température, lors de la chauffe à  $+2$ ,  $+5$  et  $+10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  d'un échantillon de PLA 6202D
- Figure III-3 - Module de conservation  $G'$  en fonction de la température, lors de la chauffe à  $+2$ ,  $+5$  et  $+10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  d'un échantillon de PLA 6202D
- Figure III-4 - Tangente  $\delta$  en fonction de la température, lors de la chauffe d'un échantillon de PLA 6202D à  $+2$ ,  $+5$  et  $+10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- Figure III-5 - Module de conservation  $G'$ , module de perte  $G''$  et tangente  $\delta$  en fonction de la température, lors du refroidissement d'un échantillon de PLA 6202D à  $-2$ ,  $-5$  et  $-10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- Figure III-6 - Balayages successifs en fréquence à 160, 170, 180 et 200°C, sous air, pour le PLA 6202D - 1<sup>er</sup> balayage et 2<sup>ème</sup> balayage
- Figure III-7 - Balayages successifs en fréquence à 160, 170 et 180°C, sous air, pour le PLA 4042D 1<sup>er</sup> balayage et 2<sup>ème</sup> balayage
- Figure III-8 - Évolution du module élastique en fonction de la fréquence pour le PLA 6202D à 160, 170, 180 et 200°C - 1<sup>er</sup> balayage et 2<sup>ème</sup> balayage
- Figure III-9 - Évolution du module élastique en fonction de la fréquence pour le PLA 4042D à 160, 170 et 180°C - 1<sup>er</sup> balayage et 2<sup>ème</sup> balayage
- Figure III-10 - Balayages successifs en fréquence à 180°C, sous air et sous azote, pour le PLA 6202D - 1<sup>er</sup> balayage et 2<sup>ème</sup> balayage
- Figure III-11 - Évolution de la viscosité complexe en fonction du temps pour les deux PLAs à 180°C et à  $50 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$

Figure III-12 - Module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence pour un granulé de PLA 4042D à différentes températures : 120, 130, 140, 160, 180, 200 et 220°C

Figure III-13 - Courbe maîtresse générée à 180°C par déplacement horizontal et vertical des balayages en fréquence représentés sur la figure III-12 pour le PLA 4042D

Figure III-14 - Courbe maîtresse générée à 180°C par déplacement horizontal et vertical des balayages en fréquence représentés sur la figure III-12 pour le PLA 4042D - Encadré : Évolution du paramètre de déplacement horizontal  $aT$  selon l'équation d'Arrhénius

Figure III-15 - Module élastique ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour un granulé de PLA 6202D à différentes températures : 140, 150, 160, 170, 180, 200 et 220°C

Figure III-16 - Courbe maîtresse générée à 180°C par déplacement horizontal et vertical des balayages en fréquence représentés sur la figure III-15 pour le PLA 6202D - Encadré : Évolution du paramètre de déplacement horizontal  $aT$  selon l'équation d'Arrhénius

Figure III-17 - Représentation de Cole-Cole des courbes maîtresses générées à  $T_{ref} = 180^\circ\text{C}$  pour les PLAs 4042D et 6202D

Figure III-18 - Thermogrammes des granulés d'Ecoflex obtenus lors d'une première chauffe, d'un refroidissement et d'une seconde chauffe à  $\pm 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Figure III-19 - Module élastique ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour un granulé d'Ecoflex à différentes températures : 140, 160, 180 et 200°C

Figure III-20 - Courbe maîtresse générée à 160°C par déplacement horizontal et vertical des balayages en fréquence représentés sur la figure III-19 pour l'Ecoflex - Encadré : Évolution du paramètre de déplacement horizontal  $aT$  selon l'équation d'Arrhénius

Figure III-21 - Représentation de Cole-Cole de la courbe maîtresse générée à  $T_{ref} = 160^\circ\text{C}$  pour l'Ecoflex

Figure III-22 - Thermogrammes des granulés d'Ecovio obtenus lors d'une première chauffe, d'un refroidissement et d'une seconde chauffe à  $\pm 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Figure III-23 - Module de conservation ( $G'$ ), module de perte ( $G''$ ) et tangente  $\delta$  en fonction de la température, lors du refroidissement d'un échantillon d'Ecovio à  $-2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Figure III-24 - Module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence pour un granulé d'Ecovio à différentes températures : 170, 190, 210, 230 et 250°C

Figure III-25 - Courbe maîtresse générée à 190°C par déplacement horizontal et vertical des balayages en fréquence représentés sur la figure III-24 pour l'Ecovio - Encadré : Évolution du paramètre de déplacement horizontal  $aT$  selon l'équation d'Arrhénius pour l'Ecovio

Figure III-26 - Représentation de Cole-Cole de la courbe maîtresse générée à  $T_{ref} = 190^\circ\text{C}$  pour l'Ecovio

Figure IV-1 - Composition en extractibles des peupliers et pins naturels et traités en pourcentage massique de bois extrait anhydre

Figure IV-2 - Composition en lignines de Klason des peupliers et pins naturels et traités en pourcentage massique de bois extrait anhydre

Figure IV-3 - Composition en lignines solubles des peupliers et pins naturels et traités en pourcentage massique de bois extrait anhydre

Figure IV-4 - Taux de sucres en % massique de bois extrait anhydre pour le peuplier Robusta

Figure IV-5 - Taux de sucres en % massique de bois extrait anhydre pour le pin sylvestre

- Figure IV-6 - Distribution de taille en volume en fonction de l'essence
- Figure IV-7 - Distribution de taille en volume en fonction du traitement dans le cas du pin
- Figure IV-8 - Distribution de taille en volume en fonction du traitement à différente température du peuplier Robusta
- Figure IV-9 - Photos de deux particules de bois prises par le Morphogi G3 de chez Malvern Instruments
- Figure IV-10 -  $D[v,x]$  et  $D[n,x]$  correspondant au diamètre du cercle équivalent des farines de bois
- Figure IV-11 - Données de la figure IV-9 calculées en nombre
- Figure IV-12 - Distribution en volume obtenue pour le peuplier naturel et rétifé
- Figure IV-13 - Distribution en nombre obtenue pour le peuplier naturel et rétifé
- Figure IV-14 -  $D[n,x]$  correspondant au paramètre d'élongation des farines de bois
- Figure IV-15 -  $D[n,x]$  correspondant au paramètre de circularité des farines de bois
- Figure IV-16 -  $D[n,x]$  correspondant au paramètre de convexité des farines de bois
- Figure IV-17 - Images 2D des particules : à gauche convexité = 0,87 et à droite convexité = 1
- Figure V-1 - Thermogrammes obtenus après les trois rampes en températures du PLA 4042D pur et chargé avec du peuplier Robusta rétifé à 260°C pendant 5 min
- Figure V-2 - Thermogrammes obtenus après les trois rampes en températures du PLA 6202D pur et mélangé avec le peuplier Robusta rétifé à 260°C pendant 5 min
- Figure V-3 - Thermogrammes obtenus après les trois rampes en températures de l'Ecoflex pur et mélangé avec le peuplier I214 naturel
- Figure V-4 - Thermogrammes obtenus après les trois rampes en températures de l'Ecovio pur et mélangé avec le peuplier I214 naturel
- Figure V-5 - Module de conservation  $G'$ , module de perte  $G''$ , tangente  $\delta$  en fonction de la température, lors de la chauffe à  $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  des échantillons de PLA 6202D pur et chargé
- Figure V-6 - Module de conservation  $G'$  et tangente  $\delta$  en fonction de la température, lors de la chauffe à  $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  des échantillons de PLA 6202D chargés avec du bois naturel et du bois rétifé
- Figure V-7 - Module de conservation  $G'$  et tangente  $\delta$  en fonction de la température, lors de la chauffe à  $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  des échantillons de PLA 6202D chargés avec des bois rétifés à 240°C et 260°C durant 5 min
- Figure V-8 - Module de conservation  $G'$  et tangente  $\delta$  en fonction de la température, lors de la chauffe à  $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de composites PLA 6202D et PLA 4042D
- Figure V-9 - Viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les différents polymères chargés avec la même farine de peuplier I214 naturel, à différentes températures
- Figure V-10 - Module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence pour les composites PLA 4042D, Ecoflex et Ecovio chargés avec du peuplier I214 naturel et les matrices correspondantes
- Figure V-11 - Rapport des modules  $G'$  et  $G''$  des composites sur ceux de la matrice en fonction de la fréquence calculés à partir de la figure V-10 pour les composites PLA 4042D, Ecoflex et Ecovio chargés avec du peuplier I214 naturel
- Figure V-12 - Rapport des modules des composites sur ceux de la matrice en fonction de la fréquence calculés pour les composites PLA 4042D, Ecoflex et Ecovio chargés avec du peuplier Robusta naturel

Figure V-13 - Rapport  $G'_{\text{Composite}} / G'_{\text{Matrice}}$  calculé à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  en fonction de la nature des matrices pour les différents composites, en échelle logarithmique

Figure V-14 - Comparaison des distributions de taille en volume, obtenues par granulométrie laser, des farines de peuplier Robusta rétifé 220 5 passées dans les grilles de diamètre 250 et 500  $\mu\text{m}$

Figure V-15 - Rapport  $G'_{\text{Composite}} / G'_{\text{Matrice}}$  en échelle logarithmique, calculé à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , en fonction de la taille des charges pour les différents composites

Figure V-16 - Rapport des modules des composites sur ceux de la matrice en fonction de la fréquence calculés pour les composites PLA 4042D chargés avec les peupliers I214 et Robusta naturels

Figure V-17 - Rapport des modules des composites sur ceux de la matrice en fonction de la fréquence calculés pour les composites Ecoflex chargés avec les peupliers I214 et Robusta naturels

Figure V-18 - Rapport  $G'_{\text{Composite}} / G'_{\text{Matrice}}$  en échelle logarithmique, calculé à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , en fonction du traitement des charges pour les différents composites

Figure VI-1 - Diagramme de Cole-Cole pour des films de PLA 4042D irradiés en enceinte SEPAP 12-24

Figure VI-2 - Viscosité newtonienne calculée à partir de la figure VI-1, en fonction du temps d'irradiation pour un film de PLA 4042D

Figure VI-3 - Paramètre de distribution  $h$  calculé à partir de la figure VI-1, en fonction du temps d'irradiation pour un film de PLA 4042D

Figure VI-4 - Diagramme de Cole-Cole pour des films d'Ecoflex irradiés en enceinte SEPAP 12-24

Figure VI-5 - Diagramme de Cole-Cole pour un film d'Ecovio au temps initial et irradié en enceinte SEPAP 12-24

Figure VI-6 - Diagramme de Cole-Cole pour des films de PLA 6202D vieillis en extérieur

Figure VI-7 - Viscosité newtonienne calculée à partir de la figure VI-6, en fonction du temps d'exposition extérieure pour un film de PLA 6202D

Figure VI-8 - Paramètre de distribution  $h$  calculé à partir de la figure VI-6, en fonction du temps d'exposition extérieure pour un film de PLA 6202D

Figure VI-9 - Évolution du module visqueux  $G''$  et élastique  $G'$  des films d'Ecoflex vieillis pour différents temps d'exposition extérieure

Figure VI-10 - Diagramme de Cole-Cole pour des films d'Ecoflex vieillis en extérieur

Figure VI-11 - Diagramme de Cole-Cole pour des films d'Ecovio vieillis en extérieur

Figure VI-12 - Représentation de Cole-Cole avec double distribution de temps de relaxation

Figure VI-13 - Évolution de la pente de la zone 2 du diagramme de Cole-Cole en fonction des durées d'exposition extérieures

Figure VI-14 - Évolution du module  $G'$  en fonction de la fréquence pour différents temps d'irradiation du composite PLA 4042D + I214 nat

Figure VI-15 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 0,1 Hz (à gauche) et à 10 Hz (à droite), pour les mélanges PLA 4042D chargés avec les peupliers I214 et Robusta naturels

Figure VI-16 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 0,1 Hz, pour le PLA 4042D et ses mélanges chargés avec les peupliers I214 naturel et rétifé 240 5

Figure VI-17 - Comparaison des rapports du  $G'$  obtenu après chaque temps d'irradiation sur le  $G'$  initial, à 10 Hz, pour le PLA 4042D et ses mélanges chargés avec les peupliers Robusta naturel et rétifé 220 5

Figure VI-18 - Comparaison des rapports du G' obtenu après chaque temps d'irradiation sur le G' initial, à 0,1 Hz, pour les mélanges PLA 6202D chargés avec les pin sylvestre naturel et rétifé 220 5

Figure VI-19 - Comparaison des rapports du G' obtenu après chaque temps d'irradiation sur le G' initial, à 0,1 Hz, pour le PLA 4042D et ses mélanges chargés avec les peupliers I214 rétifés 240 5 passés dans les grilles de diamètre 150 et 250  $\mu\text{m}$

Figure VI-20 - Comparaison des rapports du G' obtenu après chaque temps d'irradiation sur le G' initial, à 10 Hz, pour le PLA 4042D et ses mélanges chargés avec les peupliers Robusta rétifés 220 5 passés dans les grilles de diamètre 250 et 500  $\mu\text{m}$

Figure VI-21 - Comparaison des rapports du G' obtenu après chaque temps d'irradiation sur le G' initial, à 10 Hz, pour le PLA 4042D pur et chargé avec les peupliers I214 et Robusta naturels

Figure VI-22 - Comparaison des rapports du G' obtenu après chaque temps d'irradiation sur le G' initial, à 10 Hz (à gauche) et à 0,1 Hz (à droite), pour le PLA 4042D pur et chargé avec le peuplier I214 naturel et rétifé 240 5

Figure VI-23 - Comparaison des rapports du G' obtenu après chaque temps d'irradiation sur le G' initial, à 10 Hz, pour le PLA 4042D pur et chargé avec le peuplier Robusta naturel et rétifé 220 5

Figure VI-24 - Comparaison des rapports du G' obtenu après chaque temps d'irradiation sur le G' initial, à 10 Hz (à gauche) et à 0,1 Hz (à droite), pour le PLA 4042D pur et chargé avec le peuplier I214 rétifé 240 5 passé dans les grilles de diamètre 150 et 250  $\mu\text{m}$

Figure VI-25 - Comparaison des rapports du G' obtenu après chaque temps d'irradiation sur le G' initial, à 10 Hz, pour les matrices Ecoflex et Ecovio purs et leurs mélanges chargés avec les peupliers I214 et Robusta naturels

Figure VI-26 - Comparaison des rapports du G' obtenu après chaque temps d'irradiation sur le G' initial, à 10 Hz, pour les matrices Ecoflex et Ecovio et leurs mélanges chargés avec le peuplier I214 naturel et rétifé 240 5

Figure VI-27 - Comparaison des rapports du G' obtenu après chaque temps d'irradiation sur le G' initial, pour les matrices Ecoflex à 0,1 Hz et Ecovio à 10 Hz et leurs mélanges chargés avec le peuplier Robusta naturel et rétifé 220 5

Figure VI-28 - Comparaison des rapports du G' obtenu après chaque temps d'irradiation sur le G' initial, à 10 Hz, pour les PLA 4042D, Ecoflex et Ecovio et leurs mélanges chargés avec les peupliers I214 rétifés 240 5 passés dans les grilles de diamètre 150 et 250  $\mu\text{m}$

Figure VI-29 - Comparaison des rapports du G' obtenu après chaque temps d'irradiation sur le G' initial, pour les matrices Ecoflex (à 0,1 Hz) et Ecovio (à 10 Hz) et leurs mélanges chargés avec le peuplier Robusta rétifé 220 5 passé dans les grilles de diamètre 250 et 500  $\mu\text{m}$

## LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I-1 - Définitions d'un plastique biodégradable [1]
- Tableau I-2 - Principaux polymères biodégradables
- Tableau I-3 - Propriétés mécaniques de quelques grades de PLAs Natureworks [16]
- Tableau I-4 - Propriétés mécaniques de l'Ecoflex [27]
- Tableau I-5 - Répartition moyenne (% en masse) des composés chimiques dans les bois feuillus et résineux [37]
- Tableau II-1 - Diversité des échantillons de bois fournis
- Tableau II-2 - Conditions de chauffe et de température utilisées pour l'analyse DSC des différents matériaux
- Tableau II-3 - Conditions de chauffe, de refroidissement et de températures limites utilisées durant les balayages dynamiques en température des différents échantillons
- Tableau II-4 - Conditions de mesure du domaine de viscoélasticité linéaire des différents matériaux
- Tableau II-5 - Conditions de mesures en balayages en fréquence des différents matériaux
- Tableau II-6 - Étalonage HPLC pour la mesure des produits de dégradation de la cellulose et des hémicelluloses dans le filtrat résultant de l'hydrolyse acide du bois.  $y$  est la valeur de l'intégration du pic HPLC en  $u.a*s$ .  $x$  est la concentration en sucre de la solution en  $mg.L^{-1}$
- Tableau II-7 - Exemples de valeurs d'élongation, de circularité et de convexité pour des particules de différentes formes
- Tableau III-1 - Températures et enthalpies de fusion et de cristallisation observées sur les thermogrammes des chauffés des PLAs
- Tableau III-2 - Perte de viscosité entre deux balayages en fréquences successifs pour les deux PLAs
- Tableau III-3 - Informations obtenues par la génération des courbes maîtresses à 180°C pour les deux PLAs
- Tableau III-4 - Valeurs pour les deux PLAs, du pouvoir rotatoire mesuré à 25°C pour des solutions PLA/ $CHCl_3$  en concentration  $1dg.dL^{-1}$
- Tableau III-5 - Informations obtenues par la génération des courbes maîtresses à 160°C pour l'Ecoflex
- Tableau IV-1 - Calcul du taux d'humidité des charges bois
- Tableau IV-2 - diamètres et largeurs de distribution de taille des différentes farines de bois obtenus par granulométrie laser
- Tableau V-1 - Paramètres variant entre les échantillons
- Tableau V-2 - Températures de transitions observées sur les thermogrammes des figures V-1 à V-4
- Tableau V-3 - Enthalpies de transitions observées sur les thermogrammes des figures V-1 à V-4
- Tableau VI-1 - Compositions et durée d'irradiation en enceinte SEPAP 12-24 des différents composites
- Tableau VI-2 - Observations concernant l'influence de la réтификаtion sur le photovieillissement accéléré des composites PLAs

Tableau VI-3 - Compositions et temps d'exposition naturelle des différents composites.

Tableau VI-4 - Compositions et temps d'exposition naturelle des différents composites à base d'Ecoflex et d'Ecovio

Tableau VI-5 - Récapitulatif de toutes les informations obtenues sur le photovieillissement des composites étudiés