



## Etude rhéologique de nouveaux biocomposites bois - polymères biodégradables

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

### ► To cite this version:

Solène Gaudin, Frédéric Fraisse, Vincent Verney, Sophie Commerceuc, René Guyonnet, et al.. Etude rhéologique de nouveaux biocomposites bois - polymères biodégradables. 41ème Colloque Annuel du Groupement Français de Rhéologie, Oct 2006, Cherbourg, France. <hal-00411494>

**HAL Id: hal-00411494**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00411494>**

Submitted on 27 Aug 2009

**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.

# Etude rhéologique de nouveaux biocomposites bois – polymères biodégradables

S. Gaudin<sup>1</sup>, F. Fraïsse<sup>1</sup>, S. Commereuc<sup>1</sup>, V. Verney<sup>1</sup>, R. Guyonnet<sup>2</sup> et A. Govin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, CNRS/UMR 6505  
Université Blaise Pascal, avenue des Landais  
63177 Aubière Cedex*

<sup>2</sup> *Centre Sciences des Processus Industriels et Naturels, CNRS/UMR 5148  
Ecole Nationale Supérieure des Mines, 158 cours Fauriel  
42023 Saint-Etienne Cedex 2*

**Résumé :** L'étude porte sur la photodurabilité de composites entièrement biodégradables. Ils sont constitués de trois matrices polymère biodégradables (PLA, Ecoflex<sup>®</sup> et Ecovio<sup>®</sup>) mélangées avec différentes farines de bois dont certaines ont subi un traitement thermique visant à renforcer leurs propriétés hydrophobes. La rhéologie dynamique à l'état fondu a permis de caractériser initialement le comportement viscoélastique de ces matériaux mais également d'observer les coupures ou recombinaisons éventuelles des chaînes macromoléculaires intervenant lors de la dégradation photochimique.

**Mots-clé :** Rhéologie, biocomposites, réтификаtion<sup>®</sup>, photodégradation

## 1. Introduction

Un effort de recherche est réalisé depuis quelques années dans le domaine des biocomposites. Mais tandis que l'aspect biodégradabilité de ces systèmes fait l'objet de nombreuses études, l'aspect photodégradabilité, tout aussi important dans le cas d'une application extérieure, reste très mal défini. Les objectifs de cette étude sont donc d'évaluer la photodurabilité de plusieurs composites bois – polymères biodégradables en comparant le comportement de ces mélanges vis-à-vis de la photooxydation à celui, plus connu, des matrices biodégradables seules. Dans ce but, nous avons choisi trois matrices polymère : le poly(acide lactique) (PLA), le poly(butylène adipate/téréphtalate) (Ecoflex<sup>®</sup>) et un copolymère des deux précédents (45/55) : l'Ecovio<sup>®</sup>, tous deux commercialisés par BASF. Ces matrices polymère ont été mélangées avec plusieurs farines de bois, dont certaines ont subi un traitement thermique, appelé réтификаtion<sup>®</sup>, visant à améliorer leur résistance à l'humidité.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1 Matériaux

Les trois matériaux étudiés sont caractérisés sous forme de granulés et de mélanges et sont vieillies sous forme de

films pressés d'épaisseur 70 à 100  $\mu\text{m}$  pour les matrices polymère et 100 à 130  $\mu\text{m}$  pour les mélanges.

Les farines de bois, fournies par le centre SPIN de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, proviennent de deux espèces de peuplier qui diffèrent par leurs propriétés mécaniques. Le traitement thermique est effectué au centre SPIN, sur des planches de bois massif qui sont ensuite broyées, les poudres sont récupérées après passage dans une grille de 0,25 mm. La réтификаtion<sup>®</sup> du bois consiste à chauffer le bois à haute température, 220 à 240°C dans notre cas, sous atmosphère inerte. Ce traitement, entraînant la modification des proportions des trois principaux constituants du bois, a pour effet de renforcer ses propriétés hydrophobes et ainsi d'augmenter sa résistance à la biodégradation [1, 2].

Les mélanges polymères biodégradables - bois sont réalisés dans un mélangeur interne de type Haake dans les proportions 50/50. Les températures de mélangeage sont de 170°C pour le PLA, 150°C pour l'Ecoflex<sup>®</sup> et 180°C pour l'Ecovio<sup>®</sup>.

### 2.2 Rhéologie

Les essais sur les matrices seules sont réalisés à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée de type ARES (Rheometric Scientific) équipé d'une géométrie plan plan d'un diamètre de 8 mm. L'entrefer est fixé à 0,5 mm et la gamme de fréquences utilisées pour nos mesures varie de 100 à 0,05  $\text{rad.s}^{-1}$ . Pour les mélanges, les mesures sont

réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée de type Stresstech (Reologica Instruments). La géométrie est identique. L'entrefer est fixé à 1 mm et la rampe de fréquence s'étend de 310 à 0,06 rad.s<sup>-1</sup>. La déformation et la contrainte imposée sont choisies afin de maintenir les mesures pour chaque polymère dans leur domaine de viscoélasticité linéaire. Pour les plus basses fréquences, le couple appliqué étant faible et difficilement mesurable, certains des points réalisés ont été supprimés.

### 2.3 Dispositifs de vieillissement

Les irradiations sont réalisées dans des enceintes SEPAP 12-24 (T=60°C) permettant de reproduire et d'accélérer les processus du photovieillissement naturel [3].

Les différents échantillons sont également placés en extérieur pour relier les résultats du vieillissement extérieur avec ceux du vieillissement accéléré en enceinte.

### 2.4 Exploitation des résultats

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

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

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

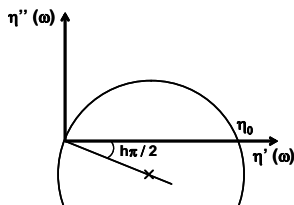


Schéma 1 : Représentation de Cole-Cole.

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

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

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

## 3. Résultats et Discussions

### 3.1 Obtention des courbes maîtresses

Dans un premier temps, la rhéologie dynamique à l'état fondu permet de caractériser initialement les différents matériaux. Après vérification du domaine linéaire de chaque polymère, les essais rhéologiques sont réalisés en balayant en fréquence pour quatre températures différentes supérieures à leur température de fusion déterminée par DSC. La figure 1 présente la courbe maîtresse établie à 180°C pour le PLA.

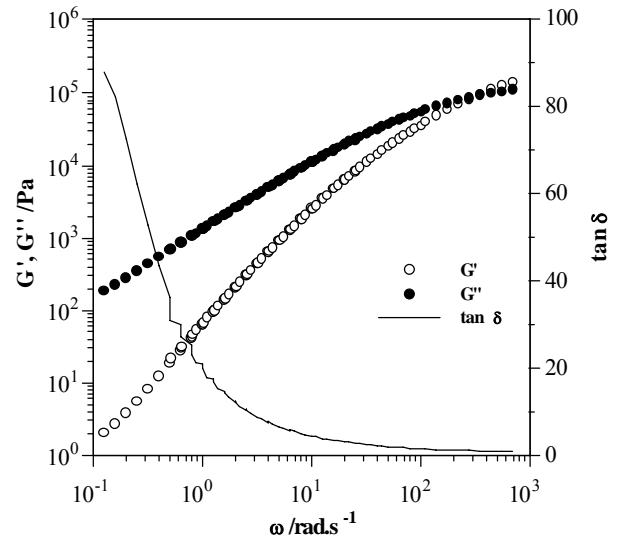


Figure 1 : Courbe maîtresse à la température de référence 180°C à partir des courbes obtenues à 160, 180, 200 et 220°C.

L'énergie d'activation du PLA, calculée à partir de la loi d'Arrhénius (1) est de 104 kJ.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est comparable avec les données de la littérature [4, 5].

Une courbe maîtresse a été générée pour chaque matrice et pour chaque mélange. La comparaison de ces courbes, présentées sur les figures 2a, 2b et 2c, permet d'observer les changements de comportement viscoélastique entraînés par l'ajout des différentes farines de bois.

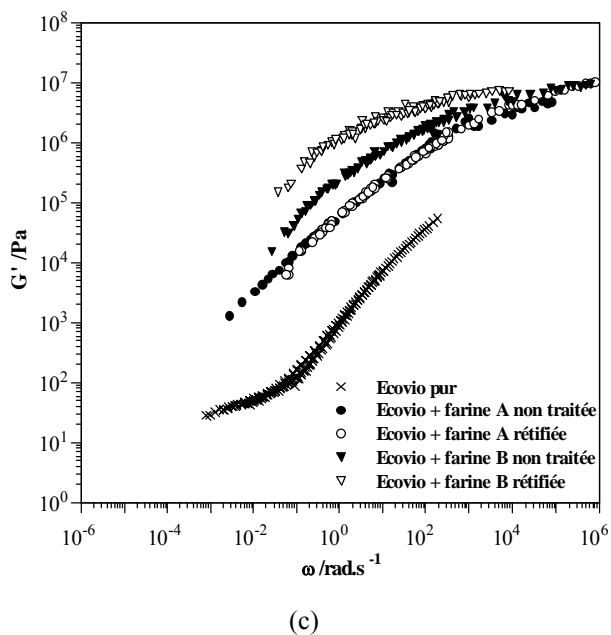
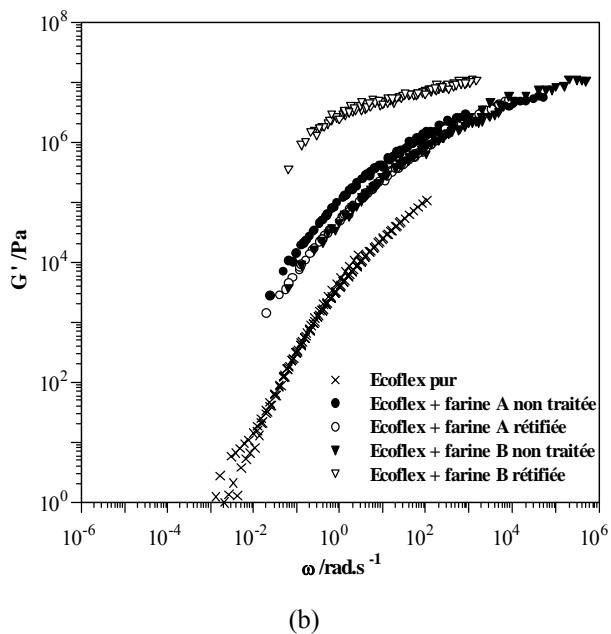
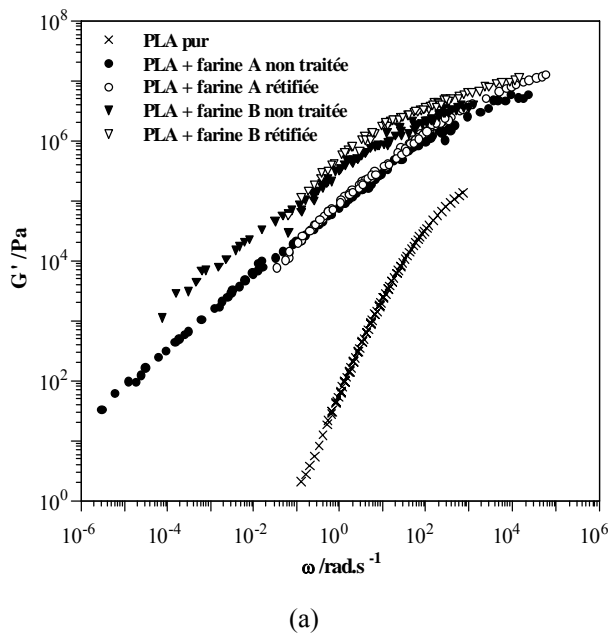
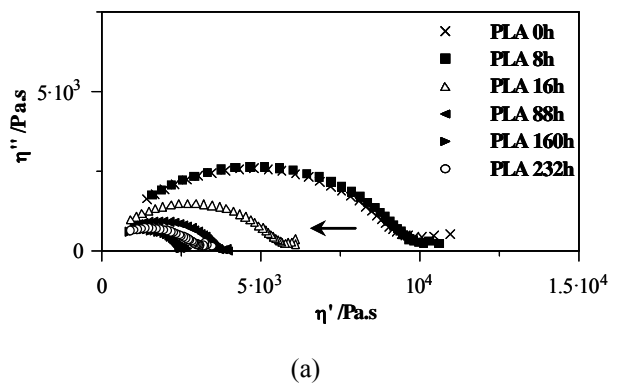


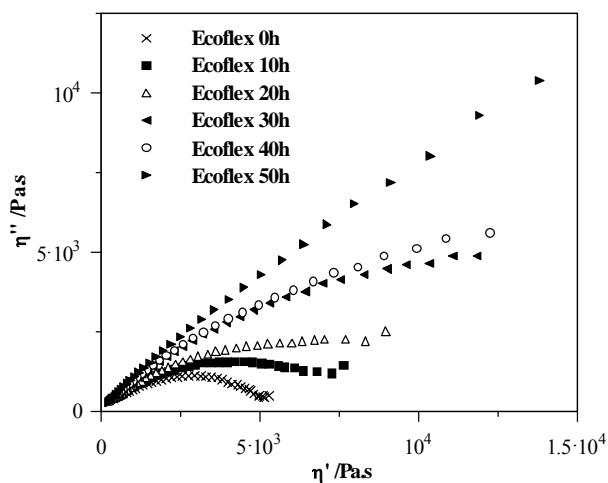
Figure 2 : Comparaison des courbes maîtresses des matrices avec celles des mélanges pour une température de référence : (a) 180°C pour le PLA, (b) 160°C pour l'Ecoflex<sup>®</sup> et (c) 190°C pour l'Ecovio<sup>®</sup>.

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

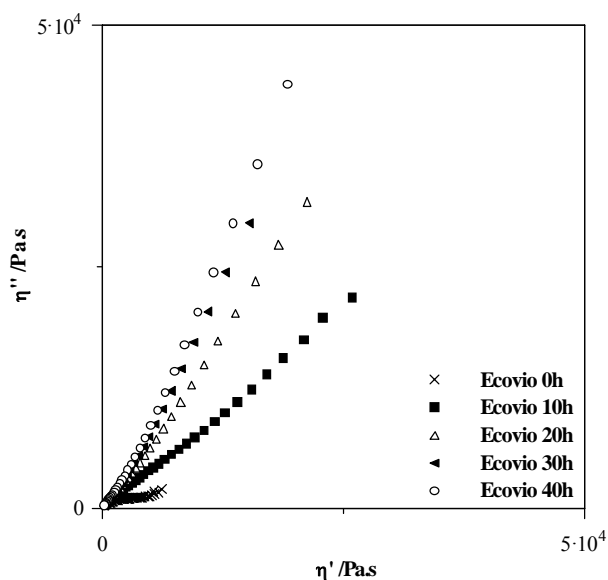
### 3.2 Etude de la photodégradation

Dans un deuxième temps, le suivi des différents matériaux par mesures rhéologiques au cours des vieillissements aide à proposer des mécanismes de photodégradation. En effet la rhéologie dynamique est un outil qui permet de détecter des changements minimes au niveau moléculaire. Ainsi les éventuelles coupures ou recombinaisons des chaînes ayant lieu au cours de la dégradation photochimique seront facilement décelées. Un balayage en fréquence, a été réalisé entre chaque période de vieillissement, à 160°C pour le PLA, à 140°C pour l'Ecoflex<sup>®</sup> et à 170°C pour l'Ecovio<sup>®</sup>. Les résultats concernant les matrices sont répertoriés sur les figures 3a, 3b et 3c. La figure 3a montre une diminution de la viscosité newtonienne  $\eta_0$ . Cette chute est synonyme d'une perte de masse moléculaire indiquant des coupures de chaînes macromoléculaires. De plus la constance du paramètre de distribution  $h$  pour tous les temps d'irradiation, permet de préciser que les coupures se font de façon statistique. Ces résultats s'accordent avec le mécanisme donné dans la littérature [2, 3].





(b)



(c)

Figure 3 : Diagramme de Cole-Cole au cours des irradiations en enceinte Sepap 12-24 pour un film de : (a) PLA, (b) Ecoflex<sup>®</sup> et (c) Ecovio<sup>®</sup>.

En revanche, dans le cas des autres polymères : Ecoflex<sup>®</sup> (fig. 3b) et Ecovio<sup>®</sup> (fig. 3c), une perte de la forme en arc de cercle est visible pour les temps d'irradiation les plus longs. Cela traduit une augmentation de la viscosité vers une valeur infinie. Ce résultat exprime la formation au cours de la photodégradation, d'un réseau tridimensionnel.

#### 4. Conclusions

Des courbes maîtresses ont été tracées par superposition temps-température pour le PLA, l'Ecoflex<sup>®</sup> et l'Ecovio<sup>®</sup> ainsi que pour tous leurs mélanges. Les énergies d'activation ont été calculées à partir de la loi

d'Arrhénius. Ces résultats permettent d'avoir une description complète du comportement rhéologique de ces matériaux à l'état initial. Les propriétés renforçantes des farines de peuplier sont bien mises en évidence.

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

Ces travaux sur les matrices polymère, sont actuellement poursuivis pour des temps d'irradiation plus longs afin de valider les hypothèses concernant l'évolution au niveau macromoléculaire de ces matériaux durant le photovieillissement. Ces mesures rhéologiques sont également couplées à d'autres moyens de caractérisation comme la DSC.

L'étude du vieillissement accéléré des mélanges est actuellement en cours, mais les premiers résultats ne permettent pas encore de distinguer un mécanisme de dégradation. Il en est de même pour l'exposition en extérieur, commencée au printemps 2006.

#### 5. Références

- [1] Guyonnet R., Bourgois J. *Procédé de fabrication d'un matériau lignocellulosique par traitement thermique et matériau obtenu par ce procédé.* (FR Patent 2 604 942, 10 octobre 1985).
- [2] Jaziri M., May J.F., Bourgois J., Guyonnet R. Matériaux composites à base de bois rétifé : contribution à l'étude des propriétés rhéologiques à l'état fondu en régime stationnaire. *Angew. Makromol. Chem.*, 155, 67-81 (1987).
- [3] Philipart J.L., Sinturel C., Gardette J.L. Influence of light intensity on the photooxidation of polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.*, 58, 261-268 (1997).
- [4] Ramkumar D.H.S., Bhattacharya M. Steady shear and dynamic properties of biodegradable polyesters. *Polym. Eng. Sci.*, 38, 1426-1435 (1998).
- [5] Cooper-White J.J., Mackay M.E. Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(l-lactic acid). *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 37, 1803-1814 (1999).
- [6] Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y. Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(L-lactide) and poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Polym. Degrad. Stab.*, 91, 1128-1137 (2006).
- [7] Tsuji H., Echizen Y., Saha S.K., Nishimura Y. Photodegradation of Poly(L-lactic acid): Effects of Photosensitizer. *Macromol. Mater. Eng.*, 290, 1192-1203 (2005).