



Étude des scénarios de fin de vie des biocomposites : vieillissement et retransformation de biocomposites PP/farine de bois et PLA/fibres de lin

Lata Soccalingame

► To cite this version:

Lata Soccalingame. Étude des scénarios de fin de vie des biocomposites : vieillissement et retransformation de biocomposites PP/farine de bois et PLA/fibres de lin. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014. Français. NNT : 2014MON20082 . tel-01401835

HAL Id: tel-01401835

<https://theses.hal.science/tel-01401835>

Submitted on 23 Nov 2016

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par **Université de Montpellier 2**

Préparée au sein de l'école doctorale
Sciences des Procédés – Sciences des Aliments (SP-SA)
Et de l'unité de recherche C2MA – Ecole des Mines d'Alès

Spécialité : **Génie des Procédés**

Présentée par **Lata SOCCALINGAME**

ETUDE DES SCENARIOS DE FIN DE VIE DES BIOCOMPOSITES

**Vieillessement et retransformation de biocomposites
PP/farine de bois et PLA/fibres de lin**

Soutenue le 9 Décembre 2014 devant le jury composé de

Mme H. ANGELLIER, Maître de Conférence HDR, Université de Montpellier 2, UMR IATE
Mme N. BAHLOULI, Professeur, Université de Strasbourg, ICUBE
M. J.C. BENEZET, Maître de Recherche HDR, Ecole des mines d'Alès, C2MA
Mme A. BERGERET, Professeur, Ecole des mines d'Alès, C2MA
M. A. BOURELY, Directeur scientifique, Pellenc ST, Pertuis
M. F. COIFFIER, Responsable BU Matériaux, PEP, Oyonnax
Mme A. DEPARTE, Ingénieur, ADEME, Services Bioressources, Angers
Mme C. FAUR, Professeur, Université Montpellier 2, UMR 5635 IEM
M. P. NAVARD, Directeur de Recherche CNRS, Mines ParisTech, CEMEF
M. D. PERRIN, Maître Assistant, Ecole des mines d'Alès, C2MA
M. Y. RIVA, Président, AG Plast, Nurieux

Examineur
Rapporteur
Examineur
Directeur
Examineur
Examineur
Invité
Examineur
Rapporteur
Invité
Invité

REMERCIEMENTS

Les travaux de cette thèse ont été menés dans le cadre d'un projet de l'ADEME intitulé ENOLIBIO. Je remercie l'ADEME pour son financement et Alba Departe pour son suivi et ses questions toujours pertinentes.

Je suis très honorée et profondément reconnaissante envers Nadia Bahlouli et Patrick Navard pour avoir accepté de juger le contenu scientifique de ce travail en tant que rapporteurs. J'associe à ces remerciements Hélène Angellier-Coussy, Catherine Faur, Francis Coiffier et Antoine Bourelly pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Par ailleurs, je remercie Laurence Dufrancatel et Jean-Jacques Robin d'avoir accepté de juger mon travail lors de mes comités de thèse.

Cette thèse s'est déroulée au sein du Centre des Matériaux de l'Ecole des mines d'Alès (C2MA). Je remercie donc José-Marie Lopez Cuesta pour m'avoir accueilli au sein du C2MA. Par ailleurs, mes remerciements s'adressent particulièrement à mon équipe d'encadrement pour avoir choisi de me faire confiance : ma directrice Anne Bergeret pour ses conseils avisés, les gâteaux et les chocolats partagés (mais surtout sans noix de coco) et de n'avoir jamais répondu non à ma question « vous avez 5 minutes ? » ; Jean-Charles Bénézet pour sa bonne humeur et ses remarques toujours pertinentes ; Didier Perrin pour sa gentillesse, ses bons conseils et parce que je suis « sa thésarde préférée ». Et surtout, malgré leur emploi du temps serré, je salue leurs performances remarquables quant aux corrections que j'ai pu recevoir d'eux chaque jour/nuite de rédaction...

Le projet ENOLIBIO étant un projet collaboratif, je remercie ses partenaires pour leur participation pertinente et constructive ainsi que leurs grandes qualités humaines : le porteur du projet AG Plast en la personne d'Yvan Riva, le PEP (Pôle Européen de Plasturgie) en les personnes de Francis Coiffier et Skander Mani et Pellenc ST en les personnes d'Antoine Bourelly et Céline Noble. Ma gratitude s'adresse particulièrement à Skander Mani et Franck Vuillat du PEP pour leur grande aide et leur écoute sur les aspects théoriques et pratiques.

Par ailleurs, je remercie tout particulièrement Alain Bourmaud de LIMATB (UBS, Lorient) et Emmanuel Richaud du PIMM (Arts et Métiers, ParisTech) pour leur collaboration scientifique et pour m'avoir offert l'opportunité d'avoir accès à leur matériel.

Cette thèse ne serait pas ce qu'elle est sans certaines personnes qui ont contribué de près ou de loin au raisonnement théorique et aux aspects expérimentaux. Ainsi, c'est au travers de discussions enrichissantes autour d'un café ou au détour d'un couloir que certaines idées ont pu germer. Pour cela, je remercie Rodolphe Sonnier, Belkacem Otazaghine (et tous ses cousins et ses cousines), Léna Saint-Macary, Anne-Sophie Caro-Bretelle, Nicolas Le Moigne, Laurent Ferry, Jean-Marie Taulemesse, Alain Diaz, Jacky Bartorello, Benjamin Gallard, Sylvain Buonomo, Kevin Roque, Angélique De Neiva, Marc Longerey, Loïc Dumazert et Robert Lorquet. Leur grande aide et leur bonne humeur ont été précieuses durant ces trois années de thèse.

Un grand merci également au département CIGMA en les personnes de Didier Perrin et Lydie Baroni pour m'avoir donné l'opportunité d'encadrer des élèves-ingénieurs lors de séances de TP et de missions R&D. Je remercie Baptiste Foata, Paul Chevalier, Antoine Capoulade, Rodolphe Pignat,

Mayeul Garreau, Antoine Rainaut et Pierre-Maxime Gourvennec pour leur travail lors des missions R&D et leur souhaite la réussite dans leur parcours.

Je tiens à remercier chaleureusement Sylvie Cruvellier et Solange Madec pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur écoute. Je souhaite particulièrement exprimer ma gratitude et mon affection à Danièle Larroze pour être aussi adorable et aussi bien assortie vestimentairement à ses dossiers. Je n'oublierai jamais ses discussions conclues par un « c'était mieux avant ! »...

3 ans de thèse, c'est aussi plein de supers rencontres sur le plan humain. Je remercie tout particulièrement « mes 2 grandes préférées », Audrey et Lucie pour leur extrême gentillesse et tous les bons moments passés ensemble. Un grand merci à Amandine qui est une des personnes les plus chou qui soient, un caractère bien trempé qui cache un cœur d'or ☺... And the last but not the least : Rrrrrita, l'égérie de Birk et Cache-Cache... merci pour tous ses bons moments et de m'avoir aidé à supporter Morgan :-D. Les filles, vous êtes passées de « c***** et superficielles » à « formidables et essentielles ». Ces 3 années n'auraient jamais été aussi cool sans vous.

Un grand merci à Nibal et Violette, mes copines de ~~galère~~ rédaction sans qui les dernières semaines de la thèse auraient été bien difficiles à supporter. Comme quoi, comparer nos plans, se plaindre des encadrants et des rapporteurs, on en a tous besoin... Une petite pensée pour les bons moments passés en Hongrie.

Je tiens aussi à saluer et à remercier les anciens et actuels thésards du C2MA pour leur grande qualité humaine : Hossein, Marcos, Caroline, Gaëlle, Arnaud, Thao, Thomas, Arnaud, Latifou, Mélissa, Guilherme, José, Laurent, Fabien, Thibault, Fanny. Merci à Morgan pour son « excellente » compagnie, pas toujours facile mais appréciée néanmoins. Merci surtout à Ghania pour sa gentillesse et son amitié.

Je salue les petits nouveaux Charlotte, Magalie, Marie et Pierre-Baptiste et leur souhaite bonne chance et même bon courage pour la suite de leur thèse.

Je remercie spécialement ma mère, mon père et mes sœurs pour m'avoir soutenu de loin et du mieux qu'ils le pouvaient.

Et enfin un très grand merci à Florian qui tient une grande place dans mon cœur pour son soutien, sa patience, sa gentillesse et plus encore... En conséquence, je lui dédie la chanson suivante : « *Never gonna give you up* » de Rick Astley...

TABLE DES MATIERES

<u>PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES</u>	<u>5</u>
<u>LISTE DES ABREVIATIONS</u>	<u>7</u>
<u>INTRODUCTION GENERALE.....</u>	<u>9</u>
<u>CHAPITRE 1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	<u>15</u>
I. MARCHÉ ET APPLICATIONS DES BIOCOMPOSITES À MATRICE THERMOPLASTIQUE	15
I.1. LE SECTEUR DE LA CONSTRUCTION	15
I.2. LE SECTEUR DE L’AUTOMOBILE	17
II. LES DIFFÉRENTS BIOCOMPOSITES THERMOPLASTIQUES	19
II.1. LES BIOCOMPOSITES À MATRICE THERMOPLASTIQUE PÉTROSOURCÉE	20
II.2. LES BIOCOMPOSITES À MATRICE THERMOPLASTIQUE BIOSOURCÉE	20
III. MISE EN FORME DES BIOCOMPOSITES THERMOPLASTIQUES	24
IV. LES VERROUS SCIENTIFIQUES DES BIOCOMPOSITES THERMOPLASTIQUES	26
IV.1. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES FIBRES VÉGÉTALES.....	26
IV.2. INTERFACE FIBRES VÉGÉTALES/MATRICE	31
V. LA FIN DE VIE DES BIOCOMPOSITES	32
V.1. CONTEXTE RÉGLEMENTAIRE DE LA GESTION DES DÉCHETS EN FIN DE VIE DES BIOCOMPOSITES	32

V.2.	LES GISEMENTS DE BIOCOMPOSITES EN FIN DE VIE	33
V.3.	LES DIFFÉRENTS SCÉNARIOS DE FIN DE VIE DES MATÉRIAUX – CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES	35
VI.	LES DIFFÉRENTS MODES DE DÉGRADATION DES BIOCOMPOSITES	41
VI.1.	LE VIEILLISSEMENT THERMO-MÉCANIQUE	41
VI.2.	LE VIEILLISSEMENT PHOTOCIMIQUE	43
VI.3.	LE VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE	44
VI.4.	LA BIODÉGRADATION	45
VI.5.	LA DÉGRADATION PAR COMBUSTION	47
VI.6.	IMPACT DE LA DÉGRADATION SUR LES BIOCOMPOSITES ET LEUR FIN DE VIE	48
VII.	CONCLUSION DE LA REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	50
VIII.	RÉFÉRENCES	51
<u>CHAPITRE 2</u>	<u>MATERIAUX ET METHODES.....</u>	<u>61</u>
I.	MÉTHODOLOGIE DE L'ÉTUDE	62
II.	LES MATÉRIAUX.....	62
II.1.	LES MATRICES POLYMÈRES.....	62
II.2.	L'AGENT DE COUPLAGE	63
II.3.	LES CHARGES.....	64
II.4.	LES RENFORTS	65

III.	L'ÉLABORATION DES BIOCOMPOSITES	65
III.1.	L'EXTRUSION	66
III.2.	L'INJECTION	67
III.3.	LE BROYAGE	68
IV.	LES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT	69
IV.1.	VIEILLISSEMENT CLIMATIQUE ARTIFICIEL.....	69
IV.2.	VIEILLISSEMENT CLIMATIQUE NATUREL	70
IV.3.	VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE	70
V.	LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....	71
V.1.	MÉTHODES DE CARACTÉRISATION MÉCANIQUE	71
V.2.	MÉTHODES DE CARACTÉRISATION THERMIQUE.....	75
V.3.	MÉTHODES DE CARACTÉRISATION CHIMIQUE	75
V.4.	MÉTHODE DE CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE	77
V.5.	MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DE LA BIODÉGRADATION	78
V.6.	MÉTHODE DE CARACTÉRISATION ÉNERGÉTIQUE.....	80
VI.	RÉFÉRENCE	81
<u>CHAPITRE 3</u>	<u>LA FIN DE VIE DES BIOCOMPOSITES A MATRICE PP</u>	<u>85</u>
I.	LA RETRANSFORMATION DES BIOCOMPOSITES À MATRICE PP	87

I.1.	REPROCESSING OF WOOD FLOUR REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES: IMPACT OF PARTICLE SIZE AND COUPLING AGENT ON COMPOSITE AND PARTICLE PROPERTIES.....	87
II.	LA RETRANSFORMATION APRÈS VIEILLISSEMENT DES BIOCOMPOSITES À MATRICE PP	125
II.1.	REPROCESSING OF ARTIFICIAL UV-WEATHERED WOOD FLOUR REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES	125
II.2.	REPROCESSING OF NATURAL UV-WEATHERED WOOD FLOUR REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES	163
III.	CONCLUSION DU CHAPITRE 3.....	187
<u>CHAPITRE 4</u>	<u>LA FIN DE VIE DES BIOCOMPOSITES A MATRICE PLA</u>	<u>189</u>
I.	LA RETRANSFORMATION DES BIOCOMPOSITES À MATRICE PLA	190
I.1.	EFFECT OF MOLDING CONDITIONS AND WEATHERING ON THE REPROCESSING OF FLAX FIBER REINFORCED POLYLACTIC ACID (PLA) BIOCOMPOSITES	190
II.	LE COMPOSTAGE ET LA BIODÉGRADATION DES BIOCOMPOSITES À MATRICE PLA.....	219
II.1.	IMPACT OF WEATHERING ON COMPOSTING BEHAVIOR OF POLYLACTIC ACID AND FLAX FIBER REINFORCED POLYLACTIC ACID COMPOSITE.....	219
III.	LA VALORISATION ÉNERGÉTIQUE DES BIOCOMPOSITES À MATRICE PLA	236
IV.	CONCLUSION DU CHAPITRE 4.....	238
V.	RÉFÉRENCE	239
	<u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</u>	<u>241</u>

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

Publications dans des revues à comités de lecture

P-1 L. Soccalingame, A. Bourmaud, D. Perrin, J.C. Benezet, A. Bergeret, Reprocessing of wood flour reinforced polypropylene composites: impact of particle size and coupling agent on composite and particle properties, *Polymer Degradation and Stability* 113, 2015, p. 72-85. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.020.

P-2 L. Soccalingame, D. Perrin, J.C. Benezet, S. Mani, F. Coiffier, E. Richaud, A. Bergeret, Reprocessing of artificial UV-weathered wood flour reinforced polypropylene composites, *à soumettre dans Polymer Degradation and Stability*.

P-3 L. Soccalingame, D. Perrin, J.C. Benezet, A. Bergeret, Reprocessing of natural UV-weathered wood flour reinforced polypropylene composite, *à soumettre dans Polymer Degradation and Stability*.

P-4 L. Soccalingame, D. Perrin, J.C. Benezet, A. Bergeret, Effect of molding conditions and weathering on the reprocessing of flax fiber reinforced polylactic acid (PLA) biocomposites, *à soumettre dans Polymer Degradation and Stability*.

P-5 L. Soccalingame, D. Perrin, J.C. Benezet, A. Bergeret, Impact of weathering on composting behavior of a flax fiber reinforced polylactic acid composite, *à soumettre dans Polymer Degradation and Stability*.

Communications à des congrès internationaux

CI-1 L. Soccalingame, D. Perrin, J.C. Benezet, A. Bergeret, Mechanical recycling of wood fibre and flour PP composites, 1st International Conference on Natural Fibres (ICNF), Guimarães (Portugal), 9 - 11 juin 2013.

INTRODUCTION GENERALE

CI-2 L. Soccalingame, A. Bourmaud, D. Perrin, J.C. Benezet, A. Bergeret, Reprocessing of wood flour reinforced polypropylene composites: particle size and coupling agent influence, International Conference on Bio-Based Polymers and Composites (BiPoCo), Visegrad, Hongrie, 24 - 28 août 2014.

CI-3 L. Soccalingame, D. Perrin, J.C. Benezet, S. Mani, F. Coiffier, A. Bergeret, Reprocessing of UV-weathered wood flour reinforced polypropylene composites, 8th International Conference on Modification Degradation and Stabilization of Polymer Conference (MoDeSt), Portoroz, Slovénie, 31 août - 4 septembre 2014.

Communications à des congrès nationaux

CN-1 L. Soccalingame, D. Perrin, J.C. Benezet, A. Bergeret, Phénomènes de dégradations thermomécanique et environnementale de biocomposites polyoléfines renforcés de fibres et farines de bois, Journées d'Etudes des Polymères (JEPO 40), Anduze, 30 septembre – 4 octobre 2012.

CN-2 L. Soccalingame, D. Perrin, J.C. Benezet, A. Bergeret, Etude du recyclage de composites à matrice polypropylène renforcée de farine de bois, Journée GFP Méditerranée, Montpellier, 16 octobre 2013.

CN-3 L. Soccalingame, D. Perrin, J-C. Bénézet, A. Bergeret. Influence d'un vieillissement hygrothermique de biocomposites acide polylactique (PLA)/fibres de lin sur leur fin de vie, Matériaux 2014, Montpellier, France, 24 - 28 novembre 2014.

CN-4 S. Cambe, N. Le Moigne, L. Soccalingame, K. Iggui, J-C. Bénézet, J-R. Degorce-Dumas, M. Kaci, A. Bergeret. Etude de la fin de vie des matériaux biosourcés biodégradables, Matériaux 2014, Montpellier, France, 24 - 28 novembre 2014.

LISTE DES ABREVIATIONS

ATG / TGA	Analyse thermogravimétrique / Thermogravimetric analysis
DMTA	Dynamic Mechanical Thermal Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie à balayage différentiel)
E	Module élastique, module de Young (unité : MPa)
HRR	Heat release rate (vitesse de chaleur dégagée) (unité : W.g^{-1})
I_p	Indice de polydispersité
IRTF / FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier / Fourier transform infrared
MEB / SEM	Microscope électronique à balayage / Scanning electron microscopy
M_n	Masse moléculaire moyenne en nombre d'un polymère (unité : g.mol^{-1})
M_w	Masse moléculaire moyenne en masse d'un polymère (unité : g.mol^{-1})
PBS	Polybutylène succinate
PCFC	Pyrolysis-combustion flow calorimetry
PCI	Pouvoir calorifique inférieur (unité : J.kg^{-1})
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PLA	Polyacide lactique
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PU	Polyuréthane
PVC	Polychlorure de vinyle
Tan (δ)	Facteur d'amortissement ou facteur de perte
T_c	Température de cristallisation (unité : $^{\circ}\text{C}$)
T_g	Température de transition vitreuse (unité : $^{\circ}\text{C}$)
THR	Total heat release (chaleur dégagée totale) (unité : J.kg^{-1})
T_m	Température de fusion (unité : $^{\circ}\text{C}$)
T_{α}	Température de relaxation des phases amorphes (unité : $^{\circ}\text{C}$)
$T_{\alpha c}$	Température de relaxation des phases cristallines (unité : $^{\circ}\text{C}$)
UV	Ultra-violet
VHU	Véhicules hors d'usage
WPC	Wood plastic composites
x_c	Taux de cristallinité (unité : %)
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation (unité : J.g^{-1})
ΔH_m	Enthalpie de fusion (unité : J.g^{-1})

INTRODUCTION GENERALE

Les biocomposites peuvent être définis comme des composites constitués d'une part, d'une matrice thermoplastique ou thermodurcissable d'origine fossile ou renouvelable, et d'autre part, de fibres ou charges issues de la biomasse. Le développement de ces biocomposites se fait généralement par substitution de composites conventionnels renforcés de fibres de verre. La plus faible densité des fibres et charges issues de la biomasse, telles que les fibres de lin, de chanvre, de miscanthus, de sisal, de bois ou les farines de bois, par rapport aux fibres de verre conduit à un allègement des pièces. Aussi, l'utilisation des biocomposites semble devenir de plus en plus pertinente, en particulier dans les secteurs de l'automobile et du bâtiment en permettant un allègement des pièces tout en assurant des performances mécaniques spécifiques équivalentes.

Toutefois, cette production grandissante de biocomposites va nécessairement impliquer, à moyen et long terme, une production croissante de biocomposites en fin de vie. La gestion de ces nouveaux déchets est donc un enjeu d'avenir important au regard des réglementations en vigueur et des problématiques environnementales et économiques en jeu. C'est dans ce contexte que le projet ENOLIBIO «END Of Llife of BIOcomposites» financé par l'ADEME (convention n° 1101C0066) a été initié et regroupe deux partenaires industriels et un centre technique. Cette thèse constitue une partie de ce projet. Ce projet s'intéresse à la fin de vie des biocomposites en proposant de comparer trois scénarios possibles. Le but ultime de cette comparaison est d'apporter des recommandations à la fois aux producteurs actuels et à venir de biocomposites et aux acteurs des filières de fin de vie. Les trois scénarios qui ont été pris en compte sont les suivants :

- La **retransformation**, également appelée « régénération matière », s'apparente au recyclage et consiste à mettre en œuvre de nouveau le matériau en fin de vie en intégrant des opérations préalables de tri.
- Le **compostage** industriel est un processus qui s'applique uniquement aux biocomposites dont la matrice et les renforts sont compostables. Le compostage n'implique pas les mêmes conditions et donc pas les mêmes phénomènes que la biodégradation. En ce sens, le compostage est un procédé induit par l'homme tandis que la biodégradation est un processus naturel.

INTRODUCTION GENERALE

- **L'incinération** permet une valorisation énergétique sous forme de chaleur distribuée par un réseau ou sous forme de production d'électricité. C'est un procédé particulièrement adapté aux déchets non triés, ou difficilement triables, non recyclables ou non compostables.

Pour se faire, deux biocomposites ont été sélectionnés pour cette thèse, le projet ENOLIBIO, plus vaste, visant également d'autres biocomposites, à savoir :

- Un **biocomposite à matrice polypropylène (PP) chargée de farine de bois** qui est présent actuellement aussi bien dans le secteur de la construction (lames de terrasse ou « decking » en profilés extrudés) que de l'automobile (panneaux de porte ou planches de bord formés par thermocompression) et pour lequel la fin de vie par régénération mécanique, autrement dit par recyclage ou retransformation, est étudiée.
- Un **biocomposite à matrice acide polylactique (PLA) renforcée par des fibres de lin courtes** qui est un biocomposite en développement pour les deux mêmes secteurs industriels, et pour lequel les trois scénarios de fin de vie pourront être comparés.

Cette thèse comporte quatre chapitres principaux :

- 1 La **revue bibliographique** constitue le **premier chapitre**. Elle dresse un état des lieux de l'utilisation des biocomposites dans l'industrie au travers de leurs applications, leurs caractéristiques principales et leur mise en forme. Leurs modes de dégradation sont détaillés dans le but de connaître les phénomènes en jeu dans la fin de vie qui implique nécessairement une dégradation de la matière. Enfin, la fin de vie est abordée afin de mieux comprendre les problématiques inhérentes à chaque scénario.
- 2 Le second chapitre expose les matériaux et méthodes utilisés dans la thèse.
- 3 Le **troisième chapitre** concerne l'étude de la **fin de vie des biocomposites PP/farine de bois**. Il est divisé en deux parties.
 - a. Dans une première partie, qui fait l'objet de la **publication P-1 (sous presse)**, l'impact de différents paramètres de formulation tels que le taux de farine, sa taille initiale et l'ajout d'un agent de couplage sur l'aptitude à la retransformation des biocomposites PP/farine de bois est étudié.
 - b. Dans une deuxième partie, qui fait l'objet des **publications P-2 et P-3 à soumettre**, l'effet de vieillissements aux UV, en humidité et en température est pris en compte

INTRODUCTION GENERALE

afin de simuler le vieillissement en fonctionnement des matériaux étudiés et l'impact de ces vieillissements sur l'aptitude à la retransformation des biocomposites PP/farine de bois est analysé. La publication P-2 concerne l'application d'un vieillissement artificiel et la publication P-3 celle d'un vieillissement naturel pour lequel une comparaison sera faite avec le vieillissement artificiel.

4 Le **quatrième et dernier chapitre** concerne la fin de vie des **biocomposites PLA/fibres de lin**. Il est divisé en trois parties :

- a. La première partie, qui fait l'objet de la **publication P-4 à soumettre**, traite du potentiel de retransformation de ces biocomposites en s'intéressant à l'impact de la nature du PLA utilisé (et en particulier son taux de cristallinité), du procédé de mise en forme des biocomposites (moulage par injection ou en compression) et d'un vieillissement aux UV, en humidité et en température de ceux-ci.
- b. Dans la seconde partie, qui fait l'objet de la **publication P-5 à soumettre**, l'impact du vieillissement naturel des biocomposites PLA/fibres de lin sur leur aptitude au compostage est étudié.
- c. La troisième partie de ce chapitre s'intéresse à la valorisation énergétique de ces biocomposites.

La thèse se termine par une partie synthétisant les conclusions et proposant des perspectives.

CHAPITRE 1

REVUE

BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette étude bibliographique vise à identifier les principaux matériaux présents sur le marché des biocomposites, leurs caractéristiques principales et leurs procédés de mise en œuvre. Ensuite, les verrous scientifiques freinant leur développement sont abordés. Puis, les différents modes de dégradation des biocomposites sont décrits ainsi que leur impact sur le matériau et sa fin de vie.

I. Marché et applications des biocomposites à matrice thermoplastique

De manière très générale, le terme de biocomposite désigne un matériau composite constitué partiellement ou dans sa totalité de matières biosourcées. Actuellement, les cas les plus courants dans l'industrie et la recherche sont des biocomposites dont la matrice est un polymère thermoplastique ou thermodurcissable avec des renforts en fibres naturelles.

En 2012, la production était de 352 kt dans l'Union Européenne avec une part 15% du marché des matériaux composites. Les prédictions indiquent une quantité produite de biocomposites qui devrait plus que tripler pour atteindre entre 600 kt et plus de 1 000 kt pour l'horizon 2020, ce qui devrait constituer environ le tiers du marché des composites [5] [1]. Les deux principales applications sont la construction avec environ 73% de part de marché et l'automobile avec à peu près 24% [5].

I.1. Le secteur de la construction

Le secteur de la construction utilise majoritairement les fibres de bois en mélange avec des polymères thermoplastiques. On ne trouve que peu de données de marché sur des fibres de lin ou de chanvre dans ce domaine d'application. Les produits commercialisés correspondent essentiellement à des profilés obtenus par extrusion et destinés à du « decking » (lames de terrasse). Des développements sont en cours pour la diversification des produits, notamment pour des cadres et des rebords de fenêtres mais aussi des bardages, des meubles d'intérieur et de jardin.

Depuis quelques années, en Europe, la capacité de production des composites bois extrudés augmentent régulièrement. Ainsi, la production destinée au secteur de la construction est passée de 50 kt en 2005 à 160 kt/an en 2010 et à 190 kt en 2012. Les prévisions prévoient que ce chiffre atteindra 400 à 450 kt d'ici l'horizon 2020 [5]. La croissance est donc très nette, et le nombre de compoundeurs est également passé de trente à une centaine sur cette même période [2].

En ce qui concerne l'origine des bois utilisés comme renfort, pour des raisons essentiellement économiques, les industriels essayent le plus possible d'utiliser des déchets de bois comme les chutes d'abattage d'arbre ou de production de l'industrie du bois. Ces sources ont l'avantage de fournir des matières premières à faible coût mais rarement de qualité. Les déchets ainsi récoltés peuvent par exemple être humide, ce qui nécessite un séchage avant une mise en forme à chaud. La taille et la géométrie des particules de bois sont très hétérogènes dans un même lot. Pour ce qui est du bois provenant du recyclage de palettes usagées ou de mobiliers en fin de vie, la matière peut contenir des contaminants métalliques tels que des clous et des vis et même chimiques tels que des résidus de traitement du bois, des liants, des vernis, etc. Les propriétés physiques des biocomposites-bois sont généralement moyennement bonnes, il est donc nécessaire pour l'industrie d'ajouter un certain nombre d'additifs supplémentaires augmentant les coûts. Les parts des différentes formes du bois utilisé dans la fabrication des biocomposites sont [18]:

- Les farines de bois à 35%
- Les granulés de bois à 30%
- Les fibres de bois à 20%
- La sciure de bois à 10%
- La cellulose de bois à 5%

Les industriels européens préfèrent utiliser des matrices polypropylène (PP) pour la fabrication des composites bois que le polyéthylène (PE) (surtout le PE haute densité ou PE-hd) et le polychlorure de vinyle (PVC). Au contraire, aux Etats-Unis et dans le reste du monde, c'est le PE qui domine largement le marché. Néanmoins, la situation change en Europe car le PP est de moins en moins utilisé (73% des composites bois en 2005 contre 46% en 2010). Ce déclin s'est fait au profit des matrices PE et PVC. Cette tendance s'explique essentiellement par des aspects techniques. Le PP a des caractéristiques mécaniques supérieures au PE comme une meilleure rigidité et une meilleure

résistance au fluage. Néanmoins, le PP nécessite une stabilisation plus importante au vieillissement climatique que le PE, ce qui pourrait justifier l'usage croissant du PE dans les applications extérieures (lames de terrasse, clôtures...). En outre, le PE est légèrement moins coûteux que le PP et il existe plus de gisements de PE recyclé. Par ailleurs, le PVC renforcé de bois est de plus en plus utilisé dans la construction pour ses propriétés mécaniques supérieures, sa durabilité en extérieur et sa résistance au feu supérieure aux polyoléfines bien qu'il émette des fumées acides lors de sa combustion. Le PE est d'autant plus favorisé en Amérique du Nord que la filière de recyclage du PE est mieux développée et provient de sacs de supermarché, de flacons et de bouteilles de lait tandis qu'en Europe, on utilise préférentiellement de la matière vierge [2] [18].

I.2. Le secteur de l'automobile

L'industrie automobile utilise majoritairement des fibres de bois comme renforts dans les biocomposites, et les fibres naturelles (surtout de lin) en quantités moindres. Les applications concernent essentiellement des pièces d'intérieur qui sont cachées ou revêtues. Par exemple, les panneaux de porte de la Peugeot 607 sont produits par thermocompression et sont constitués de 70% de fibres de bois non tissées et de 30% de résine acrylique et de fibres de PP pour la matrice (Figure 1.1).



Figure 1.1 Panneau de porte dans la Peugeot 607

Un autre exemple concerne la planche de bord de la Smart FourTwo également obtenue par thermocompression et composée de 50% de fibres de lin non tissées mélangées à des fibres thermoplastiques de type PP (Figure 1.2).

Les fibres naturelles les plus répandues dans l'automobile sont le lin, le chanvre, le coton, le kenaf, le sisal, le jute, le bambou en fonction de la localisation géographique des constructeurs et de leur choix de conception. Le lin, le chanvre et coton sont les plus importantes à l'échelle de l'Europe.



Figure 1.2 Planche de bord de Smart

Les fibres de lin constituent un renfort de choix pour la compétitivité de la France car c'est le 1^{er} pays producteur de lin en Europe en quantité et le 1^{er} dans le monde en qualité [3]. Il existe deux grandes familles d'espèces de lin qui sont le lin fibre et le lin oléagineux. L'étude ne concerne ici que le lin fibre. Les fibres de lin utilisées comme renforts de matériaux composites sont :

- Les fibres longues ou filasse (quelques cm jusqu'à 10 cm) utilisées essentiellement pour le textile d'habillement et le textile technique, elles représentent en masse 15 à 25% de la paille de lin. Elles sont de plus en plus l'objet de développement pour l'élaboration de tissus et de feutres non-tissés destinés aux composites thermoformés.
- Les fibres courtes ou étoupes (quelques mm à quelques cm), ce sont celles-ci qui servent à renforcer les composites dans l'automobile car elles sont moins chères. Elles sont aussi répandues dans la papeterie. On en retrouve 10 à 15 % dans la paille de lin.

En 2011, 6% des fibres de lin produites étaient destinées aux matériaux composites (Figure 1.3). Ce sont majoritairement les fibres longues qui ont de la valeur et qui sont exploitées pour la fabrication de textiles pour l'habillement. Les fibres longues connaissent aussi un certain essor en tant que renforts tissés ou unidirectionnels dans des composites à matrices thermodurcissables. Les fibres de moindre qualité ou de plus faibles dimensions trouvent de plus en plus de débouchés dans des applications en biocomposites injectés pour lesquelles les fibres courtes sont plus adaptées.

Les matrices sont des thermoplastiques (PP ou PE) ou bien thermodurcissables (résines acryliques ou polyesters par exemple) ou constituées d'un mélange thermoplastique/thermodurcissable. Pour les matériaux 100% issus de la biomasse, les contraintes techniques automobiles (technique et économique) rendent difficiles la production en série. De manière sporadique, lorsque ces matériaux voient le jour sur des véhicules série, ils se limitent à des applications présentant des contraintes thermiques et mécaniques limitées telles que les pièces d'intérieur.

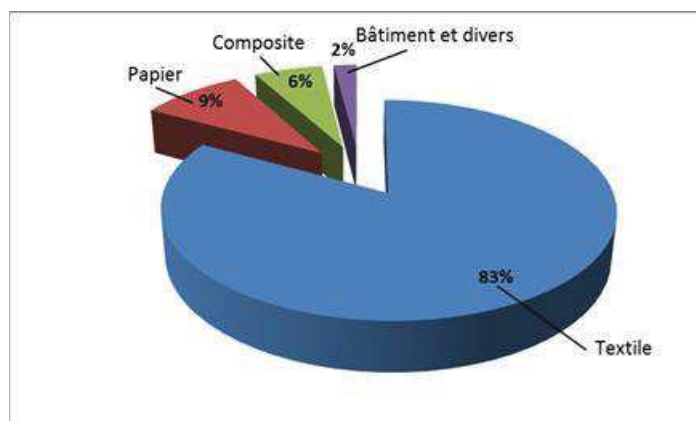


Figure 1.3 Secteurs d'applications des fibres de lin en 2011 [3]

Dans l'automobile, certains constructeurs japonais sont particulièrement actifs dans l'intégration de bioplastiques dans leur véhicule. Toyota a été par exemple la 1^{ère} marque à produire un cache-roue en PLA renforcé de fibres de kenaf en 2003. Mitsubishi a présenté en 2007 des pièces intérieures composées d'une matrice PBS (polybutylène succinate) et de fibres de bambou pour un concept car. Les constructeurs français et européens sont actuellement en phase de R&D pour proposer des biocomposites 100% issus de la biomasse. Ainsi, l'équipementier Faurecia et Mitsubishi Chemicals ont officialisé leur alliance en novembre 2012, pour le co-développement de pièces d'intérieur à partir de PBS [4].

La prédominance du PLA dans les biocomposites 100% biosourcés est due à des progrès dans les technologies de synthèse du polymère mais aussi à son faible coût face aux autres bioplastiques. Les PHA sont également prometteurs et on leur prédit une forte demande d'ici quelques années. Un des bioplastiques non biodégradables utilisés entre autre dans l'automobile est le PA11. C'est un polymère technique qui est commercialisé vierge mais aussi en compounds intégrant des fibres de lin. Actuellement, les biocomposites 100% biosourcé sont peu répandus et sont destinés à des marchés de niche tels que des pièces de concepts-car ou des coques de téléphone du fait de leur faible tonnage et de leur prix élevé.

II. Les différents biocomposites thermoplastiques

On peut classer les biocomposites thermoplastiques en deux principales familles:

- les biocomposites à matrice thermoplastique **pétrosourcée** renforcée par des fibres végétales, ils constituent la majorité des biocomposites produits actuellement,
- les biocomposites à matrice thermoplastique **biosourcée** renforcée par des fibres végétales.

II.1. Les biocomposites à matrice thermoplastique pétrosourcée

Les biocomposites à matrice pétrosourcée occupent une part de 15% du marché des matériaux composites dans l'Union Européenne en 2012. Avec 352 000 tonnes produites en 2012, les principales applications sont la construction, avec des pièces telles que des lames de terrasse, des clôtures et bardages et l'automobile avec des pièces d'intérieur du véhicule. Les biocomposites à base de fibres et farine de bois constituent la majorité des biocomposites avec 260 000 tonnes. En outre, ils sont également appelés « Wood-plastic composites » (WPC). L'autre part de 92 000 tonnes correspond à des biocomposites à fibres végétales telles que des fibres de lin, de chanvre, de coton ou de sisal. Par ailleurs, les biocomposites sont de plus en plus utilisés, en quantité modeste toutefois, pour produire des meubles, des pièces techniques, divers biens de consommation, des produits électroménagers. Les principales matrices en jeu sont le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) [5]. Les taux de fibres végétales varient en fonction des pièces produites entre 10 à 80%.

II.2. Les biocomposites à matrice thermoplastique biosourcée

Compte-tenu de l'épuisement des ressources fossiles, l'utilisation de matériaux issus à 100% de ressources renouvelables est de plus en plus envisagée. De plus, pour des raisons de diminutions de volumes de déchets l'usage de plastiques biodégradables et/ou compostables tend à s'imposer sur certains marchés comme l'emballage. Ainsi, des biocomposites à matrice bioplastique renforcées de fibres végétales sont susceptibles de répondre à ses besoins. Par ailleurs, distinction doit être faite entre polymère biosourcé et biodégradable.

Ainsi, un polymère biosourcé est totalement ou partiellement issu de la biomasse (céréales, oléagineux, cultures dédiées telles que les plantes à fibres, coproduits agricoles ou agroalimentaires...). Selon les cas, la part de matière biosourcée dans un plastique peut représenter une proportion très variable du matériau, aucun seuil minimum n'étant obligatoirement spécifié

aujourd'hui pour l'utilisation de ces dénominations. Deux types de polymères biosourcés sont à distinguer : ceux possédant une structure identique à celle des polymères d'origine fossile (PP, PE et PET issus de canne à sucre par exemple) et ceux ayant une structure innovante, c'est à dire différente de celles des polymères pétrochimiques existants (PLA ou PBS issu d'amidon par exemple) [6].

Un polymère est dit biodégradable s'il peut être décomposé sous l'action de micro-organismes (bactéries, champignons, algues...). Le résultat est la formation d'eau (H_2O), de dioxyde de carbone (CO_2) et/ou de méthane (CH_4) et éventuellement de sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement. On trouve aujourd'hui des polymères biodégradables issus de sources renouvelables (végétales, animales) et/ou du pétrole. L'utilisation du terme « bioplastique » pour qualifier ces matériaux engendre une confusion entre l'origine et la fin de vie du plastique ; le qualificatif « biodégradable » ne signifie pas que le plastique est issu de matières renouvelables, de même que les plastiques issus de sources végétales ne sont pas systématiquement biodégradables [7]. Le terme bioplastique désigne donc des plastiques qui sont issus de la biomasse ou qui sont biodégradables ou qui sont pourvus de ces deux caractéristiques (Figure 1.4).

Par ailleurs, on peut diviser actuellement les applications des biopolymères (notamment du PLA) en deux catégories en fonction de leur durée d'utilisation. Les produits à usage unique constituent l'utilisation principale du PLA qui est le thermoplastique biosourcé le plus répandu. Il s'agit des produits d'hygiène et d'emballage par exemple. Le second type d'application concerne des pièces durables comme on en trouve dans l'automobile, le matériel électronique ou le secteur biomédical. Les comportements mécanique, thermique et au feu font l'objet de recherche et de développement afin de répondre aux cahiers des charges de ces industries. Il est alors question d'améliorer les propriétés des bioplastiques par l'ajout de charges, de nanocharges ou de fibres de renfort d'origine naturelle ou non.

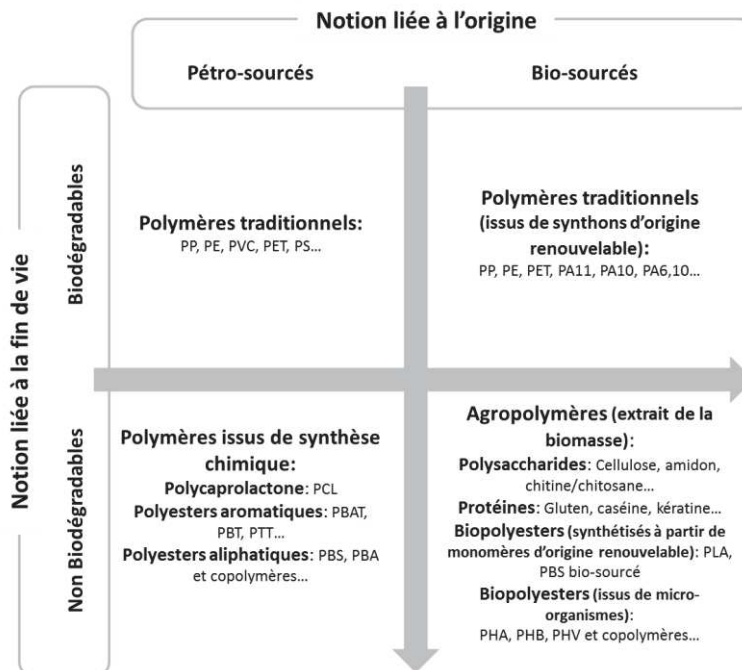


Figure 1.4 Classification des polymères en fonction de leur origine et de leur biodégradabilité

Le développement de ces bioplastiques offre la possibilité de pouvoir s'affranchir des ressources fossiles à l'avenir et d'être moins dépendant des variations du prix du pétrole. En optimisant et limitant l'impact environnemental de leur production, ces matériaux seront dans le futur de réelles alternatives de substitution aux plastiques classiquement utilisés actuellement. Ils sont capables d'avoir des propriétés proches des plastiques conventionnels, de pouvoir se biodégrader dans des conditions particulières pour certains, et de pouvoir être mis en œuvre par des techniques existantes. Pour le moment, quelques verrous subsistent et limitent les applications des bioplastiques : les propriétés et les procédés moins bien maîtrisés que pour les plastiques standard, leur coût encore peu compétitif, leur sensibilité à l'humidité et au vieillissement, leur caractère biodégradable qui n'est pas exploité en fin de vie par manque de filière mise en place et leur aspect écologique souvent remis en question. L'industrie et la recherche progressent pour concilier bonnes performances, faibles coûts et impacts environnementaux réduits lors des phases de production.

Grâce à ces progrès, le marché des bioplastiques croît d'année en année. Ainsi, la production mondiale de bioplastiques est passée de d'environ 1 000 kt à 1 400 kt de 2010 à 2012. Les prévisions prévoient une croissance exponentielle avec une capacité qui culminerait à environ 6 200 kt d'ici 2017 (Figure 1.5) [8]. Il est à noter également que les plastiques biosourcés non-biodégradables prennent significativement le pas sur les plastiques biodégradables dans cette croissance.

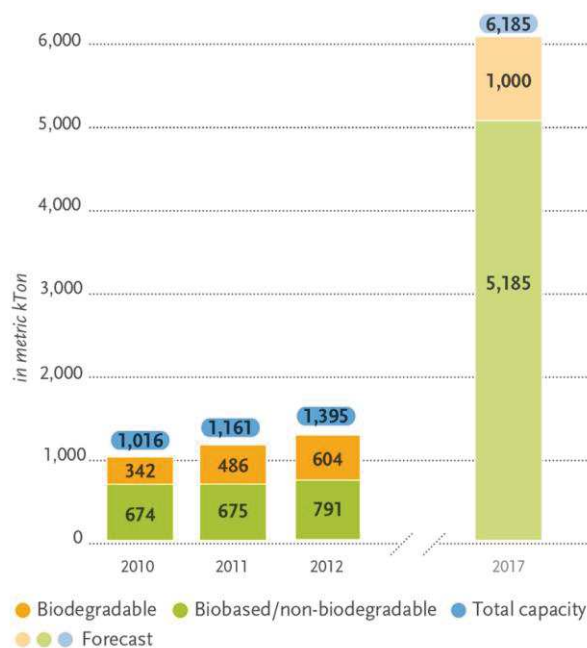


Figure 1.5 Production et prévisions mondiales de bioplastiques de 2010 à 2017 [8]

Les secteurs d'application de cette croissance sont nombreux tels que le textile, l'automobile, le bâtiment, le médical et le cosmétique par exemple. Les secteurs de l'emballage (films, barquettes, sacs plastiques, etc.) et du flaconnage (bouteilles et flacons) mènent ce mouvement grâce notamment à de forts investissements dans le développement industriel de PE et de PET biosourcés. Les autres matériaux d'importance sont à base de PLA ou d'amidons (Figure 1.6). Le développement du PLA et des mélanges à base de PLA sont les plus significatifs dans les secteurs du packaging, de la restauration, de biens de consommation (hygiène, accessoires de téléphonie, etc.) et d'applications techniques telles que l'automobile. Ainsi, dans ce type de domaine nécessitant performances mécaniques, allègement et durabilité, le PLA est le plus souvent utilisé en présence de charges, de nanocharges ou de fibres végétales.

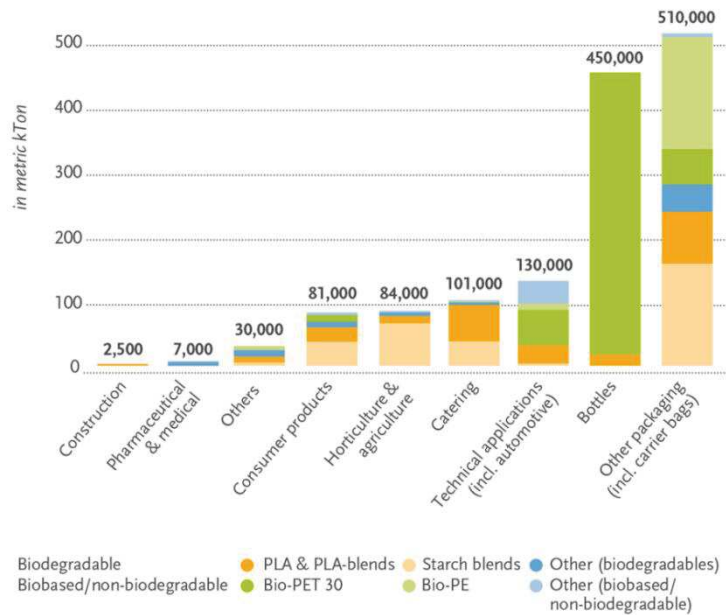


Figure 1.6 Principaux secteurs du marché mondial des bioplastiques en 2012 [8]

III. Mise en forme des biocomposites thermoplastiques

Les biocomposites à matrice thermoplastique se mettent en forme principalement par 3 techniques : la thermocompression, l'extrusion et l'injection. Le Tableau 1.1 montre l'importance de ces 3 procédés en fonction du type de matériau mis en forme et de son application.

Dans le cas de l'injection et de l'extrusion, on remarque un écart important entre fibres naturelles et fibres de bois. Les composites-bois (ou WPC – Wood Plastic Composite) ont été développés depuis plus longtemps et semblent bien maîtrisés par les industriels. Les fibres et farines de bois peuvent être issues de sous-produits de l'industrie du bois.

L'extrusion est prépondérante car c'est la principale technique pour l'obtention de profilés destinés au « decking » ou au bardage. L'extrusion est une méthode par laquelle le mélange thermoplastique/fibres naturelles à l'état fondu est contraint de traverser une filière ayant la section de la pièce à obtenir. On forme en continu un produit long qui est ensuite découpé pour former des lames de terrasse ou de parquets par exemple.

La thermocompression est le procédé le plus répandu pour la mise en forme de biocomposites thermoplastiques hors construction. Il consiste à presser dans un moule à chaud un mat de fibres

tissées ou non tissées mélangées avec du polymère. Il présente l'avantage de nécessiter peu d'investissement et de permettre l'incorporation de fibres longues à des taux élevés, de plus, il dépend peu de la rhéologie de la matière. Cependant, les pièces obtenues ont une géométrie limitée. C'est une technique tout à fait adaptée à l'automobile pour la fabrication de panneaux de portes ou d'éléments de cockpit, elle permet également l'intégration de peau de polyuréthane (PU) ou de PVC comme revêtement sans étape supplémentaire.

WPC / Biocomposites à fibres de bois	Production en 2012	Prévisions pour 2020 (sans politiques incitatives)	Prévisions pour 2020 (avec politiques incitatives)
Construction, extrusion	190 000 t	400 000 t	450 000 t
Automobile, thermocompression et extrusion, thermoformage	60 000 t	80 000 t	300 000 t
Granulés pour l'injection	15 000 t	100 000 t	> 200 000 t
NFC / Biocomposites à fibres naturelles			
Automobile, thermocompression	90 000 t	120 000 t	350 000 t
Granulés pour l'injection	2 000 t	10 000 t	20 000 t

Tableau 1.1 Estimation de la production de biocomposites dans l'Union Européenne en 2012 et prévisions pour 2020 [5]

Dans les travaux présentés par la suite, c'est principalement l'injection qui sera étudiée. L'injection permet d'obtenir des pièces avec des formes plus complexes qu'en compression. Toutefois, sa faisabilité dépend beaucoup des caractéristiques rhéologiques de la matière et de la sensibilité à la dégradation durant la mise en œuvre. En effet, les biocomposites posent certains problèmes lors de l'injection. Le séjour de la matière dans le fourreau pendant l'étape de plastification (fusion et convoyage le long de la vis) peut altérer les fibres naturelles en fonction de la température appliquée et du temps de séjour. En outre, pour remplir l'empreinte du moule, le polymère doit être suffisamment chauffé pour atteindre une fluidité suffisante, celle-ci pouvant être fortement limitée par la présence des fibres.

IV. Les verrous scientifiques des biocomposites thermoplastiques

La recherche et le développement des biocomposites thermoplastiques reposent sur un certain nombre de verrous scientifiques. Ces verrous concernent essentiellement l'utilisation des fibres végétales.

IV.1. Structure et propriétés des fibres végétales

Par rapport aux autres fibres naturelles (fibres animales et minérales), les fibres végétales sont celles qui présentent le plus d'intérêt de par leur disponibilité dans la nature (renouvellement annuel de la plante) et leurs caractéristiques mécaniques spécifiques supérieures aux autres types de fibres naturelles (minérales et animales) [9]. Les fibres végétales les plus performantes sont celles issues des tiges. En effet, les tiges jouant un rôle structurel dans les plantes, les fibres qui les constituent ont donc les meilleurs comportements mécaniques.

La Figure 1.7 schématise la provenance, la structure et la composition d'une fibre végétale, à savoir la fibre du bois en fonction des ordres de grandeurs des éléments considérés. Ainsi, un arbre se développe suivant des couches successives qui vont constituer ses anneaux de croissance. Ces anneaux sont composés de diverses cellules de bois qui ont des morphologies, des compositions et des fonctionnalités variées (tenue mécanique de l'arbre, conduction de la sève, etc.) et qui forment une structure plus ou moins poreuse. Ces cellules sont regroupées sous forme de faisceau grâce à la lamelle moyenne. Une cellule du bois, également appelée trachéide, se décompose suivant une paroi primaire puis les parois secondaires et enfin un vide appelé lumen. Toutes ces parois ont des structures et des compositions propres [10]. La tenue mécanique est essentiellement assurée par les parois secondaires qui ont la particularité d'être riches en microfibrilles de cellulose.

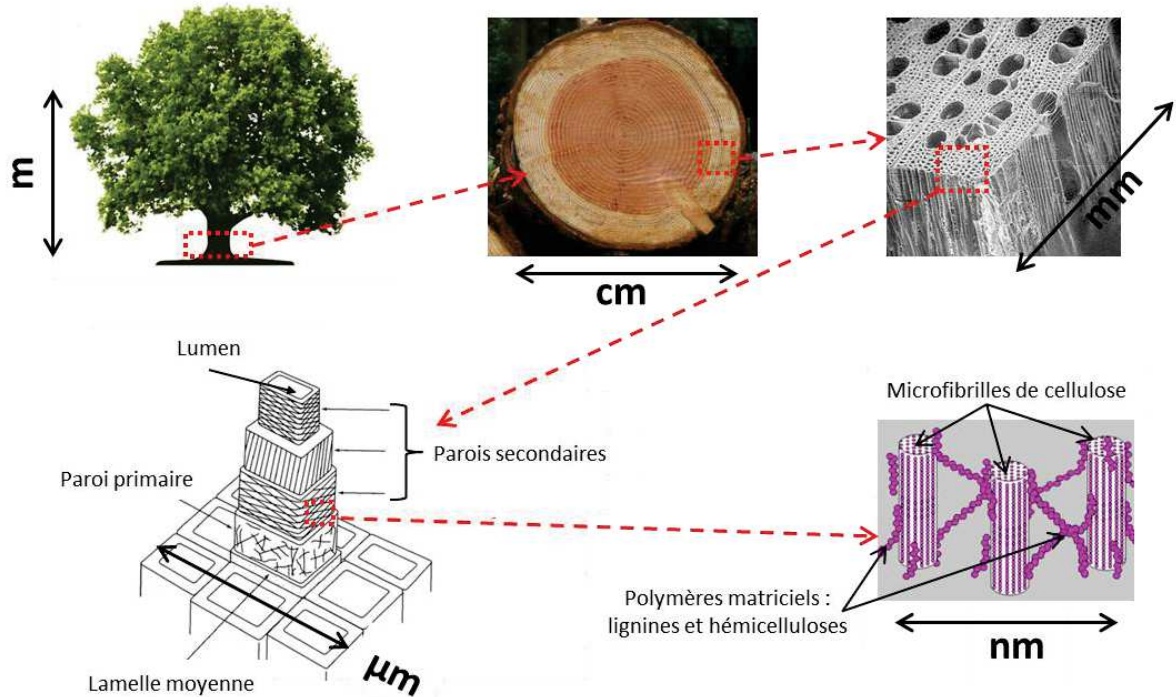


Figure 1.7 Schématisation de la composition et de la structure des fibres végétales issues du bois suivant différents ordres de grandeurs, adapté de [11] et [12]

Dans le cas des fibres de lin, la Figure 1.8 indique une microstructure légèrement différente du bois. Ainsi les fibres de lin utilisées dans la production de matériaux composites font l'objet de différentes opérations d'extraction qui permettent d'obtenir les fibres longues qui se trouvent sur la périphérie des tiges. Ce sont ces fibres qui assurent le plus la tenue mécanique des tiges de lin à l'état initial.

Ainsi, une fibre végétale est comparable à un matériau composite naturel dont les renforts sont les microfibrilles de cellulose et la matrice est l'hémicellulose et la lignine.

Les microfibrilles sont de longues molécules de cellulose qui ont une structure semi-cristalline. Elles sont organisées en hélice suivant un «angle microfibrillaire», cet angle étant celui des microfibrilles par rapport à l'axe longitudinal de la fibre [15]. Ce dernier est déterminant dans le comportement de la fibre en traction. En effet, plus l'angle microfibrillaire est faible, et plus les microfibrilles ont tendance à se réorienter suivant l'axe principal de la fibre. Ce type de structure fibrillaire a un caractère fortement anisotrope.

Concernant sa structure chimique (Figure 1.9), la cellulose est un homopolysaccharide linéaire (autrement dit glucide) composé d'unités D-anhydroglucopyranose (autrement dit D-glucose) liées entre elles par des liaisons glucosidiques β -(1,4). Le degré de polymérisation de la cellulose varie de 2000 à 14000 en fonction de la plante [15].

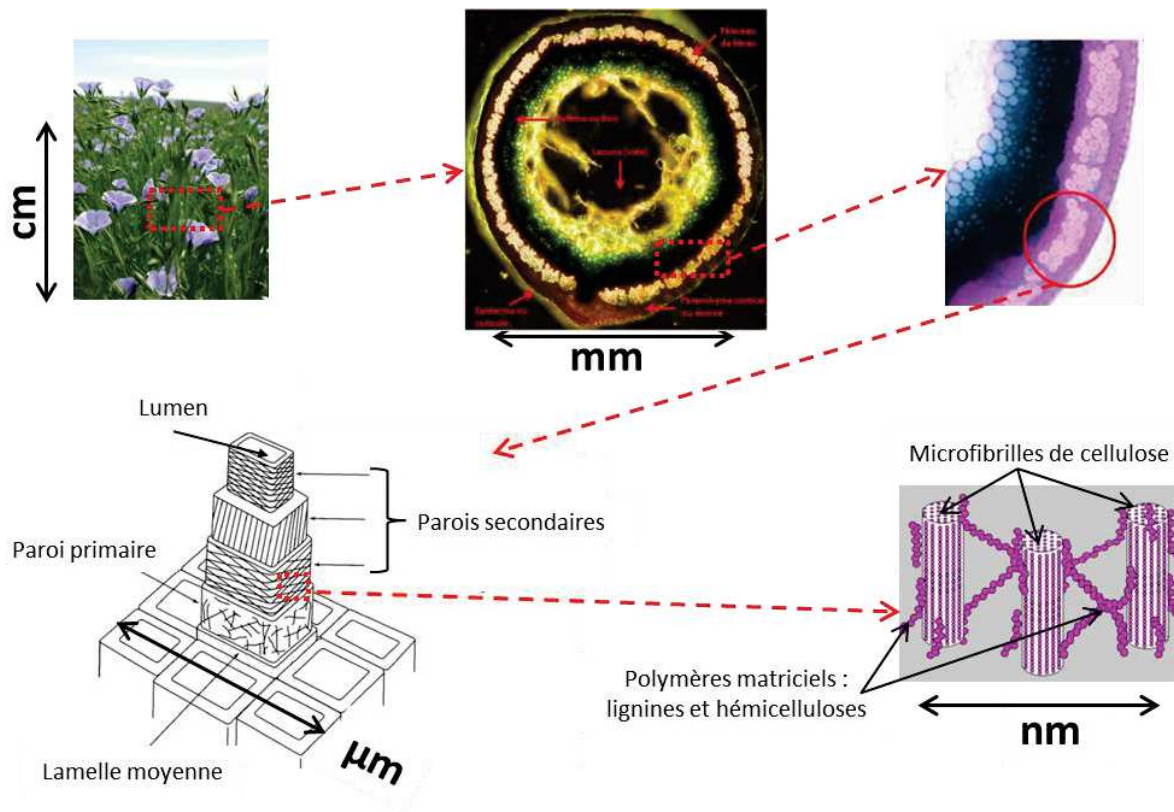


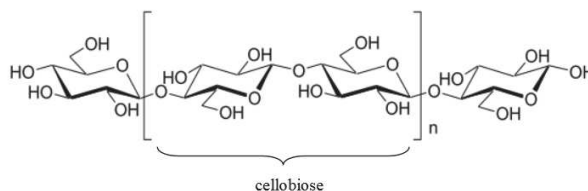
Figure 1.8 Schématisation de la composition et de la structure des fibres végétales issues de fibres de lin suivant différents ordres de grandeurs, adapté de [12] et [13]

L'hémicellulose est le second constituant après la cellulose et est un polymère amorphe et ramifié de la famille des polysaccharides et constitué de différents sucres (Figure 1.9). Elle joue un rôle d'interface dans les parois cellulaires entre la cellulose et les autres constituants (lignine et autres polysaccharides). A l'état naturel, son degré de polymérisation de 80 à 200 lui donne une stabilité thermique et chimique faible [15]. Les formes d'hémicellulose les plus répandues sont les xylanes et les glucomannanes.

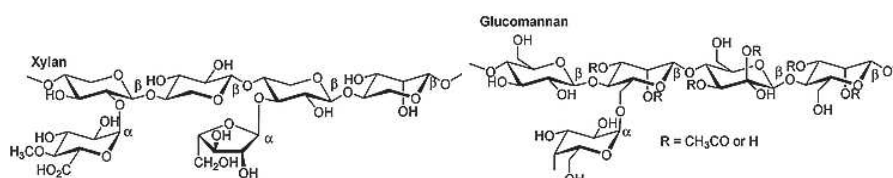
La lignine est un polymère amorphe tridimensionnel de la famille des phénoliques. Elle est composée de trois unités liées aléatoirement : l'alcool coumarylique (ou p-hydroxy-phényl), l'alcool

coniférylique (ou guaiacyl) et l'alcool sinapylique (ou syringyl). La lignine est principalement concentrée dans la lamelle moyenne et dans la paroi primaire de la plante. Elle est pour rôle de coller les cellules ensemble et fournir une rigidité à la paroi cellulaire en se situant autour des assemblages de cellulose et d'hémicellulose. Son degré de polymérisation est compris entre 1000 et 20000 [15].

Cellulose



Hémicellulose



Lignine

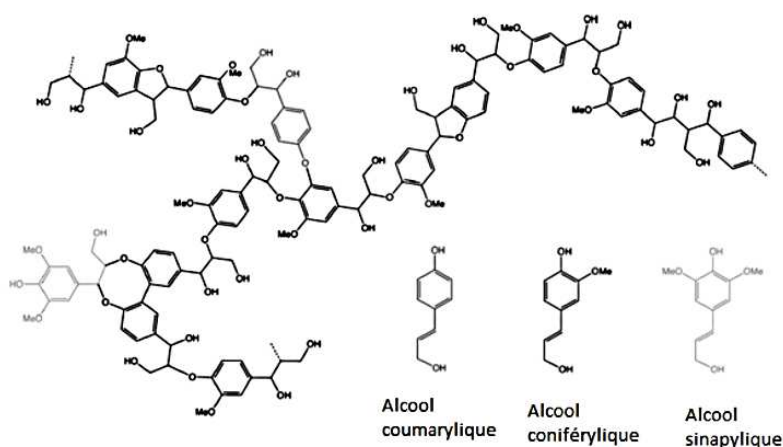


Figure 1.9 Structure chimique des principaux constituants des fibres végétales [15] [14]

Le Tableau 1.2 indique la proportion des éléments constitutifs de fibres végétales. Dans le cas de plantes à fibres telles que le lin ou le chanvre, les taux de cellulose sont relativement élevés, entre 60 et 80% pour un taux d'hémicellulose d'environ 20% et surtout une faible teneur en lignine (5% environ). Les fibres de bois ont, quant à elles, des proportions plus équilibrées de leurs constituants (environ 40% de cellulose, 5-25% d'hémicellulose et 25-30% de lignine).

Origine	Type de fibres	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Cendres (%)
Plantes à fibres / fibres libériennes	Lin	64-85	5-20	1-5	5
	Chanvre	58-85	10-23	3-6	0.8
Bois	Conifère	40-45	7-14	26-34	<1
	Feuillus	38-49	19-26	23-30	<1

Tableau 1.2 Composition chimique de fibres végétales [15] [16]

Par ailleurs, les fibres végétales sont commercialisées suivant différentes dimensions et morphologie en fonction du mode d'extraction sur la plante mais également de l'application qui leur est destinée [17]. Concernant le bois, on peut le trouver sous forme de plaquettes, de fibres de bois ou de farine. Pour le lin, la matière est disponible sous forme de filasse, d'étoupes, d'anas ou de poussières (Figure 1.10).

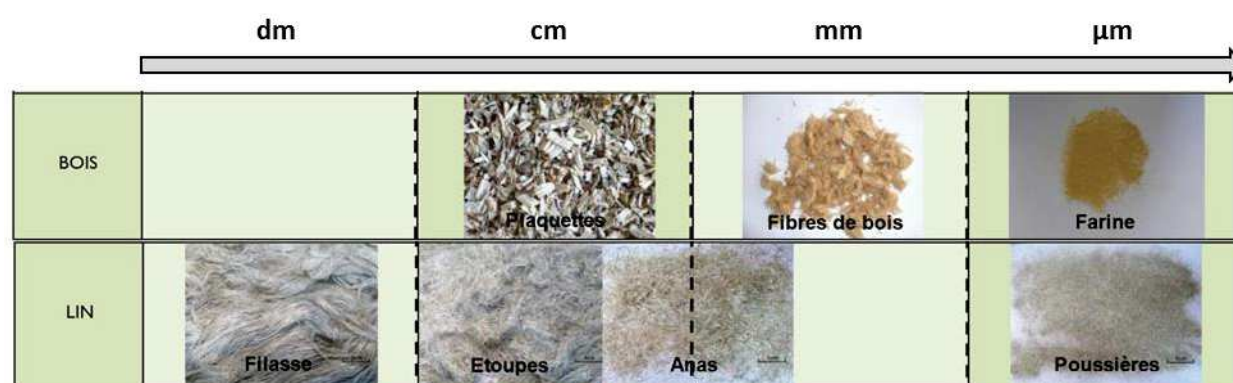


Figure 1.10 Différentes fractions de lin et de bois en fonction de leurs dimensions [17]

Le Tableau 1.3 résume les avantages et les inconvénients de l'usage des fibres végétales dans les biocomposites et montre que leur industrialisation doit se faire au prix de certains compromis vis à vis de cas caractéristiques en fonction du domaine d'application visé.

Avantages	Inconvénients
✓ Production importante en France ✓ Durabilité et stabilité des fibres ✓ Isolation acoustique et thermique ✓ Issues de ressources renouvelables ✓ Bonnes propriétés mécaniques spécifiques donc gain de poids à iso-performances ✓ Consommation d'énergie moins élevée que pour les fibres classiques lors de la production	✗ Variabilité des propriétés en fonction des espèces, des climats, des années ✗ Difficultés de gestion des stocks ✗ Caractère très hydrophile ✗ Biodégradables ✗ Sensibles aux UV et aux fortes températures (>200°C) ✗ Pas d'affinité avec la plupart des matrices thermoplastiques qui sont apolaires

Tableau 1.3 Avantages et inconvénients des fibres végétales dans les biocomposites [18]

IV.2. Interface fibres végétales/matrice

Le principal verrou à l'utilisation des fibres végétales dans les applications composites est leur faible interface fibres/matrice qui est due à la nature hydrophile et polaire intrinsèque des fibres végétales. Ainsi, elles ne sont pas ou peu compatibles avec la plupart des matrices polymères (qui sont apolaires). L'amélioration de la compatibilité fibre/matrice fait l'objet d'une littérature prolifique.

Diverses stratégies de traitement des fibres ou de la matrice par des voies chimiques ou physiques sont développées [19]. Concernant le traitement des fibres naturelles, la présence de groupes hydroxyles (-OH) à leur surface constitue un site réactif d'intérêt pour différents types de réactions. Ainsi, partant de ce principe, il existe des traitements modifiants la structure interne de la fibre, des traitements améliorant l'hydrophobie et des traitements introduisant des agents de couplage en surface. Ceux-ci ont pour objectifs d'améliorer les propriétés mécaniques et la durabilité des biocomposites.

Pour les traitements modifiants la structure interne des fibres, des modifications par rayonnements ionisants, par alcalinisation (mercerisation) ou ajout d'enzyme visent à améliorer le caractère réactif en surface, à rendre la fibre plus rugueuse ou à permettre la fibrillation suivant les cas. L'adhésion mécanique entre fibre et matrice peut ainsi être améliorée [15]. Concernant l'amélioration de l'hydrophobie, l'acétylation est une solution qui consiste à remplacer les groupements hydroxyles

par des groupements acétyles (CH_3COO). Les agents de couplage sont également une voie très étudiée et consistent à créer des greffages entre fibres et matrice. Les principaux sont les couplages par isocyanates, organosilanes ou greffage maléique. Le couplage maléique est très utilisé car il permet de former des liens covalents, ce qui permet un meilleur pontage entre fibres et matrice polymère. L'agent maléique le plus répandu est l'anhydride maléique, et est souvent commercialisé greffé sur un polymère comme c'est le cas avec le PP (PPgma ou MAPP) ou le PE (PEgma ou MAPE) ou même le PLA (PLAgma). La réaction en jeu permet de lier les hydroxyles de la fibre végétale au PP grâce à des liaisons esters (Figure 1.11).

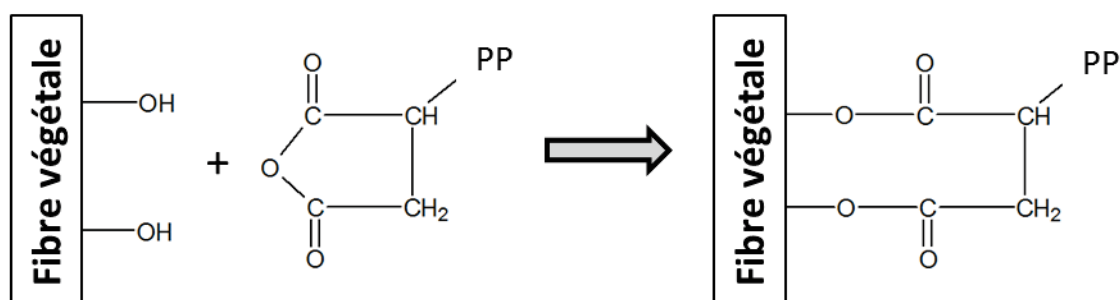


Figure 1.11 Schéma du couplage par l'utilisation de PP greffé anhydride maléique (MAPP)

Ainsi, les principaux verrous scientifiques des biocomposites proviennent de l'usage même des fibres naturelles végétales. Par ailleurs, la nature du biocomposites pose des problématiques importantes concernant d'une part du manque de maîtrise, voire de la non-maîtrise de leur fin de vie et d'autre part de leur faible durabilité. Ces deux aspects qui sont au cœur de la thèse sont traités dans les deux parties qui suivent.

V. La fin de vie des biocomposites

V.1. Contexte réglementaire de la gestion des déchets en fin de vie des biocomposites

Pour un développement pérenne des biocomposites, les acteurs du marché doivent en assumer toutes les contraintes et cela sur l'intégralité du cycle de vie. Concernant plus précisément la gestion en fin de vie, les principaux secteurs d'applications sont soumis à des réglementations les contraignant à valoriser de plus en plus leurs matériaux. Ainsi, dans le secteur du transport, enotamment de l'automobile, la directive 2000/53/CE relative aux véhicules hors d'usage (VHU) fixe

les objectifs sont les suivants pour 2015: le taux de réutilisation et de valorisation doit atteindre 95 % en poids moyen par véhicule et par an, avec un taux de réutilisation et de recyclage de 85%. Pour le secteur du bâtiment, la directive 2008/98/CE sur les déchets prévoit pour 2020 que le réemploi, le recyclage et la valorisation matière des déchets de construction et de démolition devront atteindre un minimum de 70% en masse.

Dans l'analyse FFOM (Forces/Faiblesses/Opportunités/Menaces) suivante réalisée par l'ADEME (Tableau 1.4), les principaux freins actuels à la valorisation des biocomposites sont le fait que les gisements de déchets sont encore très faibles et que leurs filières de fin de vie ne sont pas encore en place. Il est donc important d'étudier et de comprendre les comportements de ces matériaux vis-à-vis de différentes filières de fin de vie.

Forces	Faiblesses
• Multiplicité des possibilités de valorisation (réincorporation dans le processus de production [injection], valorisation matière, énergétique ou organique si les propriétés du matériau le permettent). • Identification des produits de plus en plus aisée (labels...). • Certains avantages environnementaux (utilisation de ressources renouvelables, bilan carbone entre autres).	• Gisements faibles. • Filières de fin de vie non structurées pour ces matériaux. • Parfois non compatibles avec les filières actuelles (ex. : PLA avec le PET).
Opportunités	Menaces
• Gisements en augmentation. • Mise en place d'incitations réglementaires à l'échelle nationale ou européenne. • Augmentation de la demande en produits recyclés. • Développement de l'économie circulaire et de l'éco-conception pour une meilleure gestion des matériaux en fin de vie	• Concurrence avec les matériaux pétrosourcés pour la mise en place de filières spécifiques.

Tableau 1.4 Analyse FFOM de la valorisation des produits biosourcés en fin de vie [6]

V.2. Les gisements de biocomposites en fin de vie

La localisation des gisements de déchets biocomposites correspondent aux deux principaux secteurs d'application des biocomposites (Figure 1.12). Ainsi, pour les transports et notamment l'automobile, il s'agit de biocomposites en pièces thermocompressées (à base de non-tissés), injectées (renforcées de fibres végétales courtes) et de composites à fibres continues (longues). Pour le bâtiment, les WPC (Wood Plastic Composites) constituent la principale source de biocomposites en fin de vie.

Etant donné que les premières pièces thermocompressées sont apparues dans l'automobile dans les années 90, leur arrivée dans les VHU est estimée aux années 2000. S'ensuivent l'arrivée des WPC,

des pièces injectées puis bien plus tard les composites à fibres continues. En plus de la période d'arrivée de ces déchets, le tonnage disponible est également un paramètre important à prendre en compte. Un seuil minimal théorique doit être définie à partir duquel il est intéressant de recycler autant d'un point de vue économique qu'environnemental. Ainsi, si on part du principe du seuil théorique de 10 000 tonnes/an nécessaires à la mise en place d'une filière de recyclage, les gisements de pièces thermocompressées sont en passe de devenir significatifs. Par contre, les gisements de WPC le deviendront à partir de 2020 tandis que ceux issus de pièces injectées le seront à partir de 2030 [6]. Il est à noter que ces gisements de biocomposites ne seront disponibles pour la valorisation matière qu'à l'issue d'une collecte et d'un tri efficace.

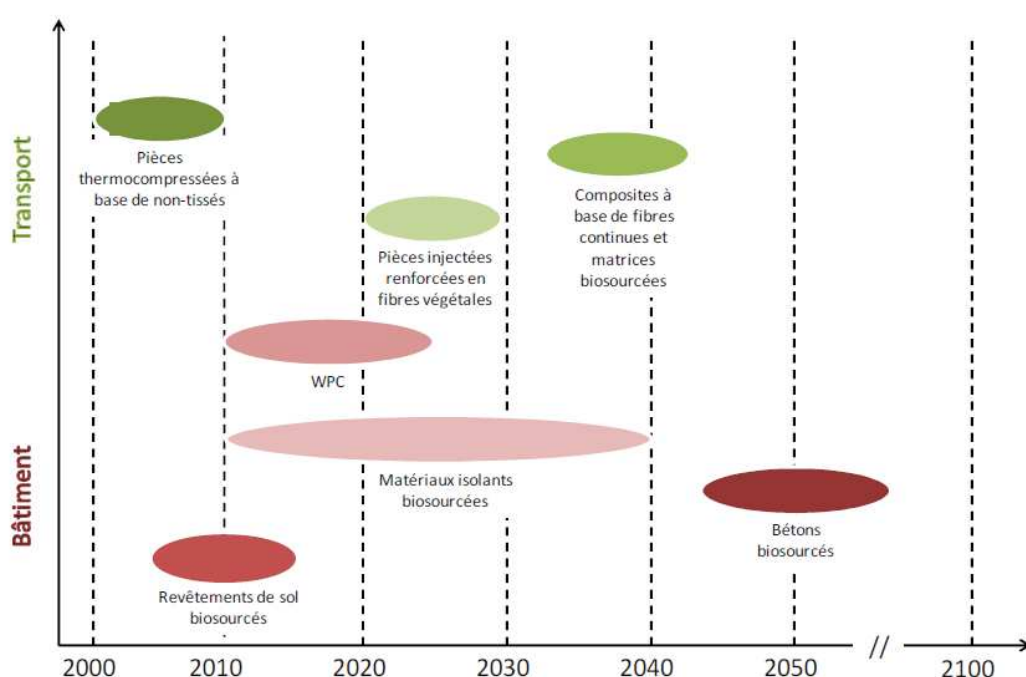


Figure 1.12 Début de l'arrivée des premiers matériaux biosourcés, issus des secteurs transports et bâtiment, dans les filières de gestion de fin de vie [6]

Ainsi, les biocomposites étudiés par la suite que sont le PP/bois et le PLA/lin, constituent actuellement des gisements trop faibles (quel que soit leur procédé de mise en forme). Ils sont alors absents des filières de recyclage et de compostage et sont donc dirigés vers une mise en décharge ou une élimination par incinération (valorisation énergétique).

V.3. Les différents scénarios de fin de vie des matériaux – Considérations générales

V.3.1. La valorisation matière : le recyclage mécanique

Selon l'article L. 541-1-1 du code de l'environnement, le recyclage se définit de la manière suivante : « toute opération de valorisation par laquelle les déchets, y compris les déchets organiques, sont retraités en substances, matières ou produits aux fins de leur fonction initiale ou à d'autres fins. Les opérations de valorisation énergétique des déchets, celles relatives à la conversion des déchets en combustible et les opérations de remblaiement ne peuvent pas être qualifiées d'opération de recyclage. » L'appellation de recyclage mécanique s'oppose à celle de recyclage chimique. Dans le cas du recyclage mécanique, il s'agit d'une technique pour les thermoplastiques basée sur le broyage des matières, qui permet l'obtention de granulés réintégrables dans les cycles d'injection/extrusion sans perte significative de performance et pour plusieurs cycles de production. Dans le cas des thermodurcissables, une fois broyés ils ne peuvent pour leur part être utilisés qu'en tant que charge, aussi bien dans les procédés de plasturgie (extrusion/injection) que pour la formulation de matériaux pour les travaux publics (revêtements de route, trottoirs, etc.)[6].

Partant de cette définition, l'application successive de cycles de transformation à un matériau sans que celui-ci ne soit considéré comme étant un matériau en fin de vie (ou un déchet) ne constitue pas un recyclage mais une retransformation. Par la suite, dans les Chapitres 3 (publications P-1, P-2 et P-3 pour ce qui est des biocomposites PP/bois) et 4 (publication P-4 pour ce qui est des biocomposites PLA/lin), il sera question donc de retransformation des matériaux étudiés car ils ne sont pas issus de gisements existants de déchets. Cela s'apparenterait plus à une retransformation de chutes de production par exemple, où le matériau est connu, identifié, non vieilli et non contaminé par d'autres matières. Dans certains cas, les appellations « régénération mécanique » ou « régénération thermomécanique » sont également employées.

V.3.2. La valorisation biologique : le compostage industriel

Le compostage est un traitement biologique de fin de vie qui met en jeu de manière contrôlée la biodégradabilité de certains déchets. Cette dégradation est un ensemble de phénomènes aboutissant à une déstructuration moléculaire des constituants du déchet. Elle est généralement accompagnée d'une fragmentation physique du matériau. D'une manière générale, un consensus

s'est 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 CO₂ et/ou de CH₄ et, éventuellement, des sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement". Cette définition se retrouve dans au moins 5 normes en vigueur (ISO, CEN) [7]. Par ailleurs, il est à noter qu'un matériau compostable n'est pas forcément biodégradable en milieu naturel. Ainsi, celui-ci se biodégraderait uniquement dans des conditions artificielles induisant entre autres des conditions spécifiques contrôlées (température, pH, composition du milieu, humidité, etc.). A l'inverse, un matériau considéré biodégradable en milieu naturel le sera également en milieu de compostage, les conditions étant plus propices.

Le traitement biologique des déchets organiques biodégradables consiste à exploiter certaines activités microbiennes en les stimulant de manière contrôlée afin de réduire les nuisances des déchets, de les valoriser sous forme énergétique (biogaz) ou sous forme de matière (compost) [20]. On peut classer ces déchets dans 3 grandes catégories par ordre croissant de tonnage [21] :

- Les déchets des collectivités qui sont issus des travaux de voiries, des marchés, des boues et des déchets verts (élagage),
- Les déchets des ménages constitués d'ordures ménagères et de déchets verts,
- Les déchets de l'agriculture, de la sylviculture et de l'agroalimentaire qui constituent le flux le plus important.

L'étude concerne ici le cas de la fermentation aérobie qui est destinée à la production de compost pour l'agriculture contrairement à la fermentation anaérobie qui est un phénomène exploité pour former du biogaz comme source d'énergie.

La Figure 1.13 résume les différentes étapes d'un procédé classique de compostage de déchets verts. Ce schéma représente l'exemple d'un co-compostage de boues d'épuration et de déchets verts et peut donc varier en fonction de la nature exacte des déchets et d'une plateforme de traitement à une autre:

- Les différents déchets sont réceptionnés puis mélangés et broyés pour obtenir une matière homogène. La réduction de dimensions des déchets permet d'accélérer la dégradation au cœur de la matière.
- Celle-ci est ensuite incorporée dans des andains qui sont des grands tas de compost régulièrement remués pour permettre l'aération et donc la fermentation dans des conditions aérobies. A ce stade, le compost peut être l'objet d'analyses diverses pour contrôler la qualité du compost. A cette étape, les déchets sont stabilisés (du point de vue de l'activité biologique) et la masse et le volume sont réduits.
- Il est parfois nécessaire de modifier les caractéristiques de la matière organique par maturation pour lui conférer des propriétés proches de la matière humique. Cette étape s'accompagne d'une activité biologique réduite et d'un besoin en oxygène limité [22].
- Enfin, le compost passe au criblage afin d'éliminer tous les fractions grossières de matières inorganiques et/ou inertes présentes telles que les cailloux, les métaux, etc. avant d'être à nouveau contrôlé pour la commercialisation auprès des particuliers et des professionnels pour l'épandage sur les cultures.

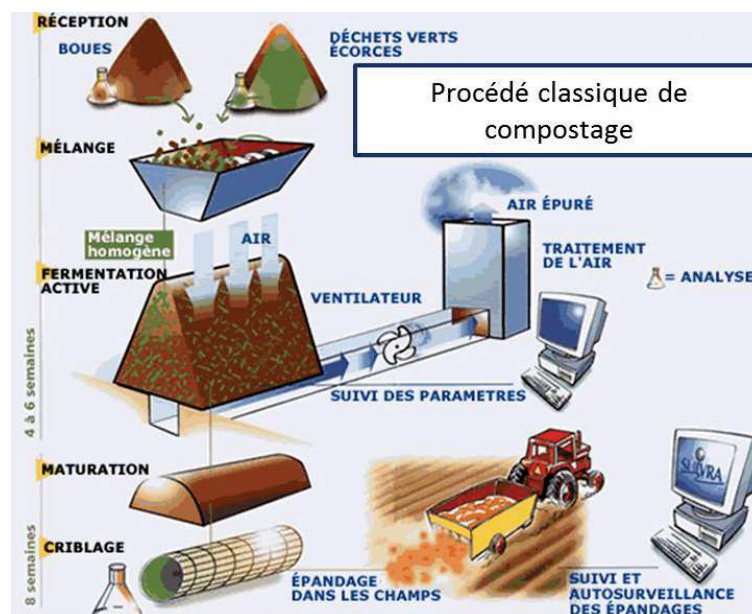


Figure 1.13 Schéma de principe d'un procédé classique de compostage industriel [23]

Ainsi, les contrôles qui ont lieu sur les composts commercialisés doivent respecter des spécifications de la norme française NF U44-051. Il s'agit de répondre à certaines exigences relatives à l'utilisation

mais aussi à des aspects environnementaux. Ce sont des critères sanitaires, toxicologiques et éco-toxicologiques comme :

- Le taux de minéralisation par la teneur en différents composés (ammoniac, eau, gaz carbonique, nitrates, phosphates, sulfates),
- La granulométrie,
- Le taux de métaux lourds et autres polluants,
- Le taux de matière inerte (verre, plastiques, etc.),
- La présence d'agents pathogènes.

Dans l'étude de la compostabilité présentée au Chapitre 4 (publication P-5), les seuls paramètres mesurés seront le pH et le taux de biodégradation (ou de fragmentation) du PLA et du PLA/lin dans le milieu de compostage. La mesure du pH vise à s'assurer du fonctionnement normal du processus de fermentation tandis que la mesure de la masse des échantillons permet de suivre la biodégradation des matériaux dans le compost.

V.3.3. La valorisation énergétique : l'incinération

L'incinération fait partie des procédés thermiques de traitements des déchets. C'est un traitement basé sur la combustion des déchets avec excès d'air. Ce traitement se fait avec ou sans valorisation énergétique. La directive européenne sur l'incinération, du 4 décembre 2000, définit "installation d'incinération" toute installation de traitement thermique, y compris l'incinération par oxydation, pyrolyse, gazéification ou traitement plasmatique [6]. Les matériaux polymères et composites ont une part organique, leur pouvoir calorifique est donc relativement élevé par rapport à d'autres déchets pour leur valorisation comme source d'énergie. Ainsi, l'incinération peut être une solution de proximité pour des gisements de petit tonnage. Par ailleurs, la fibre de verre étant incombustibles, leur substitution par des fibres naturelles augmente significativement le pouvoir calorifique des composites concernés [6].

L'incinération se caractérise par la réduction la plus complète et la plus rapide du volume et de la masse des déchets tout en permettant une valorisation énergétique sous forme de chaleur distribuée par un réseau ou sous forme de production d'électricité. La combustion des déchets se fait entre 700°C et 900°C avec une injection d'air afin de limiter les imbrûlés et ainsi la quantité de

cendres et de mâchefers. Grâce à une chaudière et à une turbine à vapeur, l'énergie est récupérée sous forme de vapeur d'eau puis transformée en électricité. Les composés volatils produits pendant cette combustion sont filtrés par la suite afin de limiter la production de gaz polluants. Les particules fines sont d'abord récupérées, le plus souvent à l'aide de filtres à manche. Les fumées sont ensuite principalement traitées par injection de gouttelettes d'eau, de gouttelettes de lait de chaux, ou de chaux pulvérulente qui piègent les métaux lourds et l'acide chlorhydrique. Les particules solides formées sont donc filtrées et viennent rejoindre le « gâteau de filtration » des filtres à manche. Ceux-ci sont considérés comme des résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM) et sont destinés à l'enfouissement [24].

Le potentiel de valorisation énergétique d'un matériau peut être estimé à partir de son pouvoir calorifique inférieur appelé PCI. Il s'agit de la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée non condensée et la chaleur non récupérée. Cette grandeur se mesure à l'aide d'une bombe calorimétrique selon la procédure normalisée NF EN 14918 et s'exprime en J.kg^{-1} . Les ordres de grandeur sont de l'ordre de 15 000 à 20 000 J.kg^{-1} pour la cellulose (déchets de papier et carton) et 20 000 à 40 000 J.kg^{-1} pour les matières plastiques [24]. Dans le cas de ces présents travaux, on considère que cette valeur de PCI est très proche de la valeur du THR (Total Heat Release) mesuré en microcalorimétrie de combustion (PCFC). Ainsi, dans l'étude de la valorisation énergétique des biocomposites PLA/lin dans le Chapitre 4, le potentiel de valorisation énergétique sera évalué par cette technique.

V.3.4. Autres voies de fin de vie

En plus, des traitements précédemment cités qui seront abordés dans les Chapitres 3 et 4 de ce manuscrit, d'autres voies de fin de vie existent actuellement ou sont en cours de développement ou d'industrialisation pour les moins avancées d'entre eux.

Il a été constaté que la matière première secondaire (matière issue d'un recyclage mécanique) induisait une dégradation des performances. Ceci a pour conséquence de dévaloriser les matières plastiques recyclées et de leur limiter leur utilisation. Ainsi, d'autres procédés de recyclage existent. Le recyclage chimique (ou régénération chimique) est un procédé chimique qui consiste en une solvolysse ou chimiolyse du polymère. Il s'agit d'une technique qui consiste à traiter un matériau à base de polymère par un solvant réactif capable de le dépolymériser. En « désassemblant » le

matériau, il est alors possible de récupérer par filtration une fraction insoluble (fibres de verre, charges minérales) et une fraction liquide, constituée par les produits de dépolymérisation en solution dans le solvant réactif. Ceux-ci sont potentiellement exploitables dans l'industrie chimique en tant que matière première pour le développement de nouveaux composés. Si les technologies commencent à être considérées comme matures à l'échelle laboratoire, elles ne sont pas tout à fait considérées comme telles dans l'industrie pour des motifs technologiques, d'impact environnemental et surtout de prix de revient. Cette technique s'applique aux polymères de condensation (polyamide PA, polycarbonate PC, polyéthylène téréphtalate PET et polyuréthane PU) et les réalisations les plus nombreuses portent surtout sur le PET [24]. Cette technique est par ailleurs utilisée par la société Galactic (Belgique) sur le PLA à échelle industrielle avec le procédé LOOPLA®. Celui-ci consiste à dépolymériser le PLA issu des chutes de production de thermoformage et de non-tissés par solvolysé afin d'obtenir divers produits de dépolymérisation, dont les monomères exploitables pour la synthèse de PLA [6].

La méthanisation consiste à décomposer des déchets organiques naturels en conditions anaérobies par des micro-organismes. Cette fermentation en l'absence d'oxygène dans des conditions contrôlées permet d'obtenir un biogaz principalement composé de méthane ; le digestat (matière solide) est dirigé vers une étape de maturation avant épandage agricole. Dans le cas de biocomposites entièrement compostables, cette technique pourrait éventuellement être envisagée. Il est à noter cependant que les rendements de production d'électricité sont plus faibles par méthanisation que par incinération (320 contre 500 kWh/t respectivement) [24].

Lorsque les filières de recyclage et de compostage n'existent pas, l'incinération et l'enfouissement sont préférés. Dans certains cas, l'enfouissement est même favorisé pour des raisons logistiques et économiques. Malgré son faible coût, la réglementation vise à limiter le recours à l'enfouissement (ou mise en décharge). Ainsi, cette fin de vie est à éviter car elle ne constitue pas une solution durable et n'est pas une valorisation des déchets.

VI. Les différents modes de dégradation des biocomposites

La dégradation des polymères et biocomposites peut être induite par toutes sortes de sollicitations extérieures qui peuvent être rencontrées par le matériau tout au long de son cycle de vie, de sa production jusqu'à son traitement de fin de vie en passant par son utilisation.

Ainsi, un vieillissement thermique et/ou thermo-mécanique peut survenir à toutes les étapes de cycle de vie du matériau : lors de sa production mais également pendant son recyclage mécanique sous des conditions spécifiques de température, de pression et de cisaillement, ainsi que pendant son utilisation. Les vieillissements photochimique et hydrolytique sont plutôt susceptibles d'avoir lieu pendant l'utilisation du matériau sous des conditions climatiques. La biodégradation peut avoir lieu pendant l'utilisation du matériau mais est plus enclin à apparaître dans des conditions de fin de vie telles qu'un stockage en terre (enfouissement) ou un compostage industriel / domestique pour lesquelles de bonnes conditions chimiques, physiques et biologiques sont plus propices à être réunies. La combustion peut survenir durant la durée de fonctionnement du matériau (cas d'un incendie par exemple) mais il est question ici de la combustion inhérente au procédé d'incinération. Les mécanismes décrits dans cette partie sont focalisés sur les matrices polymères étudiées par la suite : le PP et le PLA.

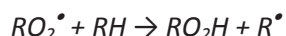
VI.1. Le vieillissement thermo-mécanique

Le vieillissement thermo-mécanique correspond au vieillissement subi par la matière durant sa mise en forme à l'état fondu. Les conditions extérieures de ce vieillissement comprennent l'exposition à des températures élevées, des déformations par cisaillement durant le procédé et la présence d'oxygène au voisinage des zones d'alimentation et des filières. La dégradation ainsi induite correspond à une thermo-oxydation.

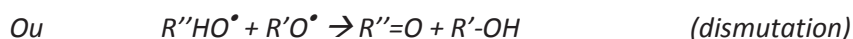
Le schéma réactionnel suivant décrit les mécanismes radicalaires en chaînes de l'oxydation :

Amorçage : $(\text{polymère}) R \rightarrow R^\bullet (\text{radical})$

Propagation : $R^\bullet + O_2 \rightarrow RO_2^\bullet$



Terminaison : $RO_2^\bullet + RO_2^\bullet \rightarrow \text{produits inactifs}$



Partant de ces mécanismes, on peut s'attendre donc à la formation de peroxydes (ROOR), d'hydroperoxydes (ROOH), de cétones et aldéhydes (R=O) et d'alcools (ROH). Par ailleurs, l'amorçage de l'oxydation peut être initiée par voie thermique (thermo-oxydation) ou photochimique (photo-oxydation). L'oxydation se propage essentiellement par arrachement des atomes d'hydrogène suivant les liaisons -CH les plus faibles contenues dans le motif du polymère. Ainsi, pour le PP, c'est le carbone tertiaire (-CH-) qui est le site principal d'attaque de l'oxydation compte-tenu de sa faible énergie de dissociation [25].

Les principales fonctions créées lors de ce phénomène de décomposition sont des carbonyles (>C=O), des carboxyles ($\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—}$) et des hydroxyles ($\text{—}\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{—}$). Une compétition entre scission de chaînes et réticulation subsiste mais c'est la scission de chaînes qui est prédominante dans la plupart des cas concernant le PP [26]. Ce vieillissement ici décrit est conditionné par la morphologie du matériau (cristallinité, charges, renforts...) qui contribuent à des phénomènes macroscopiques contrôlés par des phénomènes de diffusion de l'oxygène.

Le PP étant un polymère semi-cristallin, les réactions d'oxydation se limitent aux phases amorphes qui assurent une plus grande perméabilité à l'oxygène. Généralement, l'oxydation d'un polymère est ralentie à l'état vitreux, car une faible mobilité moléculaire limite la propagation de l'oxygène [25]. La Tg du PP se situant entre 10°C et 25°C suivant les grades, sa phase amorphe est donc la plupart du temps à l'état caoutchoutique, ce qui favorise davantage l'oxydation. Par ailleurs, l'oxydation est contrôlée par la diffusion au sein du matériau qui est favorisée dans les zones amorphes. Les coupures de chaînes ont pour conséquence de provoquer de la chimi-cristallisation. Ainsi les chaînes courtes formées se dégagent des enchevêtrements pour venir intégrer la phase cristalline, entraînant une augmentation du taux de cristallinité. Le PP a donc tendance à se rigidifier, à passer d'un comportement ductile à fragile et à devenir cassant [26].

Dans le cas de la dégradation thermique du PLA, il a également été observé des coupures de chaînes aléatoires, de la dépolymérisation et des réactions d'oxydation et de trans-estérification [27] [28].

VI.2. Le vieillissement photochimique

Le vieillissement photochimique est difficile à étudier car il s'agit d'un processus très lent dans des conditions naturelles. Le recours à des vieillissements photochimiques artificiels accélérés est souvent nécessaire. Dans le cas de la photodégradation, les processus d'oxydation sont prédominants.

Comme dit précédemment, les mécanismes réactionnels de la photo-oxydation sont les mêmes que pour la thermo-oxydation. L'amorçage de l'oxydation photochimique consiste en l'absorption de photons (dans le domaine des UV entre 300 et 400 nm) par le polymère, ce qui va le porter à un état excité et lui conférer une réactivité qu'il n'avait pas à l'état fondamental.

De la même manière que pour la thermo-oxydation, des cétones sont produits lors de la phase de terminaison. Ceux-ci sont photo-réactifs et sont sujets à des mécanismes de type Norrish I et II (Figure 1.14) [29].

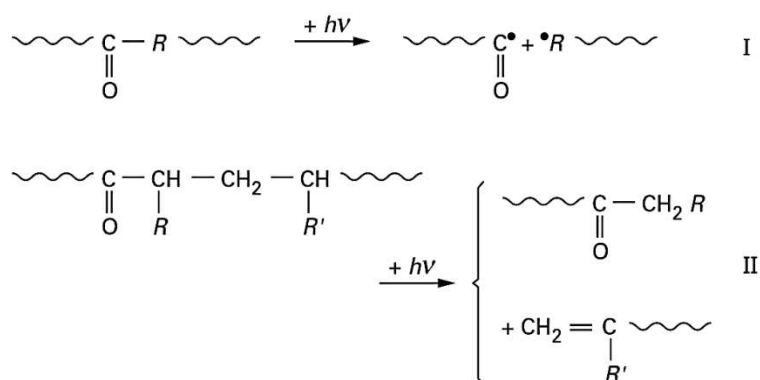


Figure 1.14 Mécanismes de Norrish I et Norrish II des cétones [29]

Ces deux mécanismes conduisent à des coupures de chaînes qui viennent s'ajouter à celles inhérentes à la thermo-oxydation. Dans le cas de Norrish II, des doubles liaisons C=C (vinyliques) sont également formées en conditions photochimiques [30].

Par ailleurs, il est à noter que le vieillissement photochimique est un phénomène contrôlé par la diffusion et se distribue dans l'épaisseur des échantillons, ce qui se traduira par des gradients de dégradation. Cette distribution est fonction de l'absorptivité du matériau, de sa microstructure (zones cristallines et amorphes) et de la présence ou non de charges, pigments ou additifs. La photo-oxydation induit les mêmes conséquences que la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques (caractère rigide, fragile et cassant).

VI.3. Le vieillissement hydrolytique

Le vieillissement chimique par hydrolyse (ou hydrolytique) se caractérise par une dégradation du polymère en milieu aqueux (liquide ou gazeux). Ce type de dégradation touche plutôt les polycondensats tels que les polyesters et les polyamides et notamment le PLA qui est un polyester aliphatique. L'hydrolyse se caractérise généralement par un processus de coupures statistiques des chaînes et est contrôlée par la diffusion de l'eau au sein du polymère et est catalysée en présence d'acide ou de base [29]. Comme dans le cas des autres types de dégradation, l'hydrolyse a tendance à agir dans les zones amorphes, plus perméables aux molécules d'eau.

Dans le cas du PLA, l'hydrolyse des chaînes macromoléculaires produit de l'acide lactique, ce qui rend la réaction auto-catalytique menant à des dégradations rapides et catastrophiques pour le matériau. La Figure 1.15 explicite le mécanisme d'hydrolyse des polyesters qui induit des coupures de chaînes et montre que les espèces formées sont de type alcool et acide. Du fait de la formation de chaînes plus courtes, une chimi-cristallisation a lieu rigidifiant et fragilisant le PLA. De plus, des oligomères de faibles poids moléculaires et des monomères sont formés et quittent les chaînes-mères, ce qui cause une érosion de la surface avec une perte de masse [31].

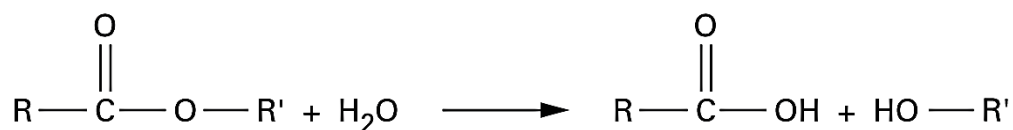


Figure 1.15 Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters [32]

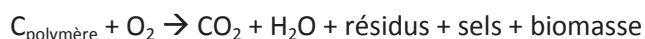
Dans le cas de composites ou de biocomposites, le point faible du matériau face au vieillissement hydrolytique peut provenir de l'interface fibres/matrice. Des ruptures peuvent s'amorcer et se

propager à l'interface dans le cas d'une absorption d'eau pouvant créer des gonflements et des contraintes localisées, ce phénomène est particulièrement significatif lorsque les charges ou les fibres de renfort sont hydrophiles comme c'est le cas avec les fibres naturelles dans les biocomposites [33].

VI.4. La biodégradation

La biodégradation est un mode de dégradation irréversible au même titre que le vieillissement hydrolytique, photochimique ou thermo-mécanique conduisant à des changements de structure d'un matériau caractérisés par une perte des propriétés (structure, résistance mécanique, ...) et/ou une fragmentation. La biodégradation est décrite comme un phénomène de décomposition de matière organique par l'action de micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons). Elle est caractérisée par une fragmentation avec perte des propriétés mécaniques suivie d'une modification chimique et d'une conversion de la matière biodégradable sous forme de dioxyde de carbone, d'eau et de biomasse.

Parmi les facteurs biologiques influençant le milieu de dégradation, on retrouve les micro-organismes et les enzymes. On distingue de nombreuses classes d'enzymes qui donnent lieu à différents mécanismes catalytiques. Pour la biodégradation des polymères, ces mécanismes sont l'hydrolyse et l'oxydation biologique. L'hydrolyse biologique utilise des enzymes de type dépolymérase en général. Les produits de dégradation sont les mêmes que dans l'hydrolyse chimique. A cause de la taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère. Pour des substances organiques telles que les polymères, une hydrolyse équivaut à la coupure des chaînes macromoléculaires pour former des oligomères et des monomères de plus faible masse moléculaire. L'oxydation biologique est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées « oxydoréductases ». Cette oxydation permet également à ces enzymes de dégrader la matière. Elle est possible en condition aérobie qui assure un accès au système au dioxygène de l'air. Le processus de biodégradation peut se traduire par cette équation générale qui induit un phénomène de dépolymérisation du matériau :



Le mécanisme se déroule en plusieurs étapes (Figure 1.16) :

- Tout d'abord, on assiste à la détérioration physico-chimique ou fragmentation du polymère biodégradable, provoquée par des agents extérieurs (broyage, irradiations UV ou thermique) et provoquée par des micro-organismes (bactéries, champignons, etc.),
- Ensuite, le matériau est digéré par les micro-organismes et les enzymes : c'est la bio-assimilation. Le matériau est transformé en métabolites et assimilé dans les cellules.
- Pour finir, une étape de minéralisation des cellules conduit à la formation de molécules simples telles que le CO_2 , l' O_2 , le CH_4 et d'une nouvelle biomasse.

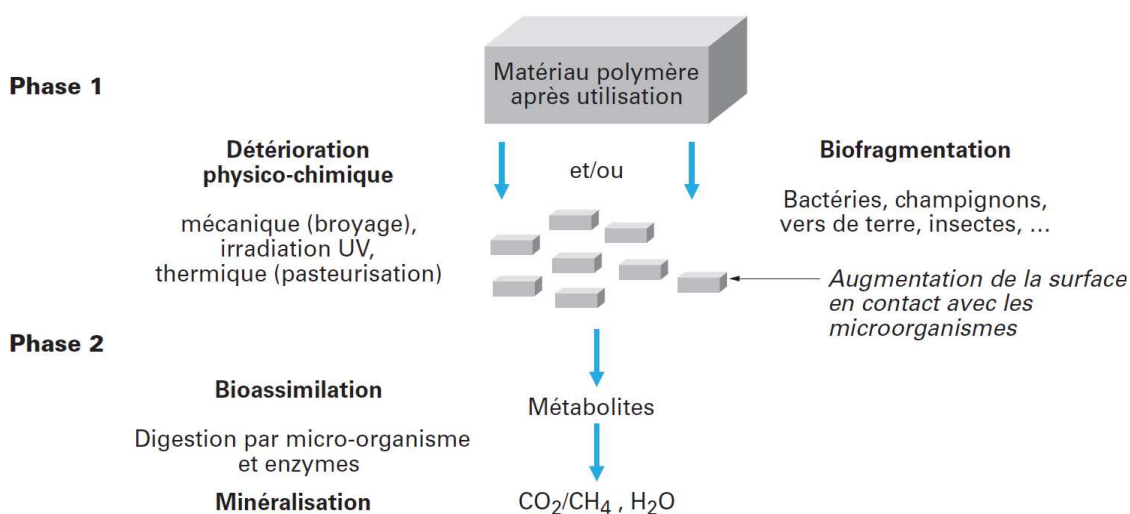


Figure 1.16 Déroulement du mécanisme de biodégradation [34]

La Figure 1.17 montre plus en détail la bio-assimilation du polymère par les micro-organismes. Ces derniers produisent des enzymes, dont les dépolymérase et les oxydoréductases décrits plus haut. Ceux-ci sont des macromolécules protéiques et se chargent de réduire les chaînes macromoléculaires du polymère en monomères ou en molécules intermédiaires plus courtes. Ainsi, la plupart des polymères sont constitués de chaînes bien trop grandes pour passer à travers la membrane cellulaire des micro-organismes, c'est pour cela qu'ils nécessitent cette étape de dépolymérisation avant d'être absorbés et biodégradés dans les cellules microbiennes [35].

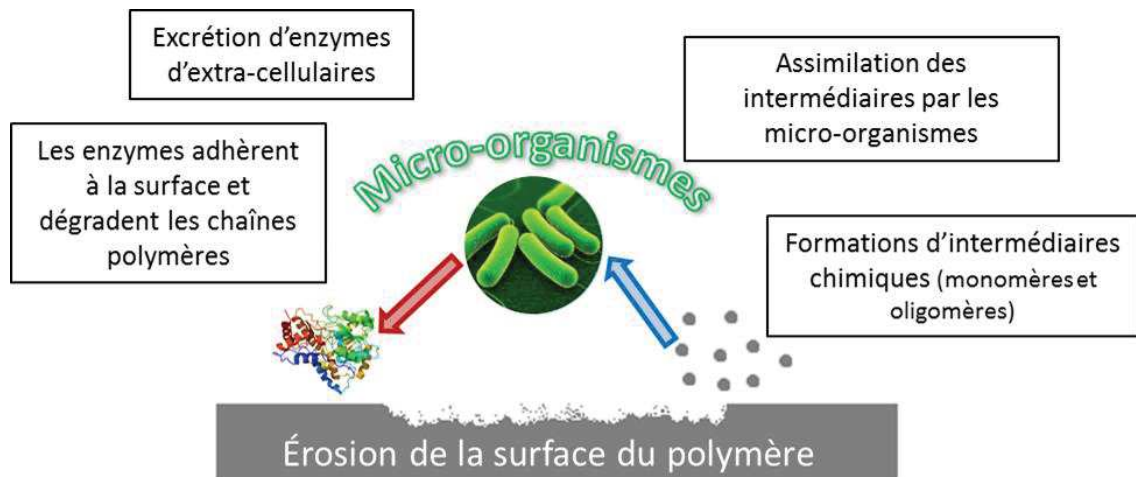


Figure 1.17 Mécanisme de bio-assimilation en surface d'un polymère dans des conditions aérobies, adapté de [36]

Les caractéristiques du ou des polymères constituant le matériau sont aussi déterminant dans la biodégradation :

- Le degré de polymérisation qui conditionne la longueur des chaînes macromoléculaires du polymère. Les chaînes courtes favorisent la biodégradation grâce à une fragmentation plus aisée et assimilation plus facile par les micro-organismes.
- Le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau qui fait varier la quantité d'eau disponible pour la biodégradation et influence le phénomène de fragmentation préalable.
- Le taux de cristallinité du polymère ; plus il est élevé, moins bonne est l'accessibilité des micro-organismes d'où une biodégradation plus lente.
- La géométrie du matériau, son épaisseur mais aussi la surface spécifique du matériau interviennent sur la vitesse de dégradation [37].

VI.5. La dégradation par combustion

La combustion est une réaction chimique fortement exothermique et qui a lieu lors de l'incinération. De manière générale, la combustion d'un polymère se déroule en 5 étapes (Figure 1.18) [15] :

- L'échauffement qui entraîne le ramollissement et la fusion du polymère,
- La dégradation et l'oxydation du polymère qui forment des produits volatils en phase gazeuse,
- L'inflammation de ces produits de dégradation en présence d'oxygène.

- La propagation de la flamme par transfert de chaleur à la surface et au cœur du matériau. Ce mécanisme s'auto-alimente, ce qui permet la propagation,
- L'extinction qui ne peut avoir lieu que quand un des 3 constituants du triangle du feu vient à manquer (combustible, comburant, chaleur).

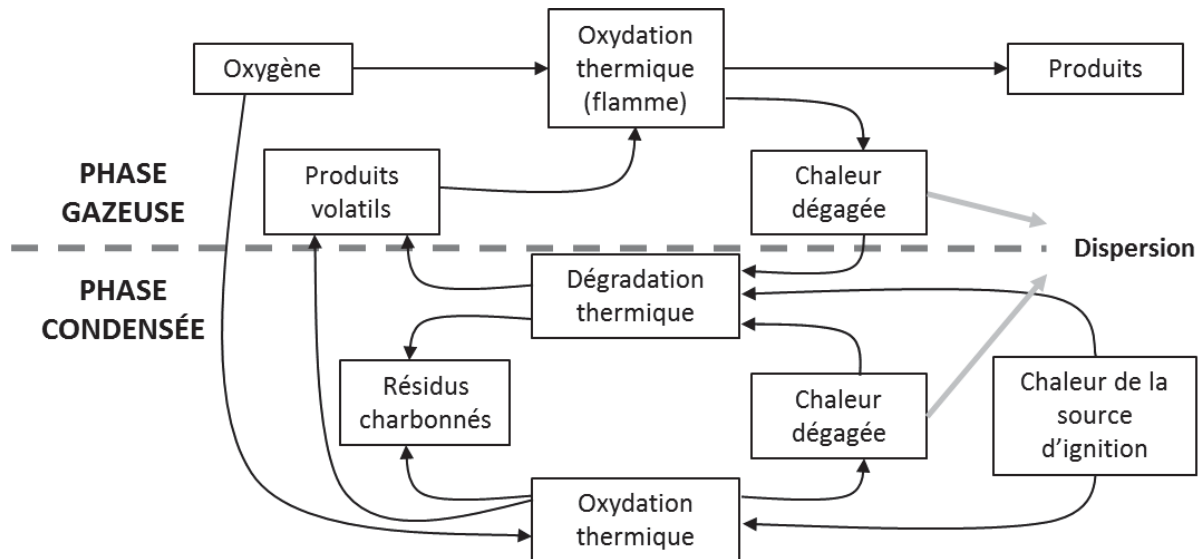


Figure 1.18 Processus général de combustion, adapté de [15] et [38]

Il est à noter que la dégradation par thermolyse qui s'opère pendant la combustion peut suivre quatre mécanismes principaux : la scission aléatoire de chaînes (formation de bouts de chaînes), la dépolymérisation (formation de monomères), l'élimination d'un groupe pendent et la réticulation [15].

VI.6. Impact de la dégradation sur les biocomposites et leur fin de vie

VI.6.1. Vieillessement thermo-mécanique (par retransformation)

La retransformation (ou le recyclage) des matériaux polymères est un sujet largement étudié notamment pour les polymères les plus courants tels que le PP, le PE, le PET ou le PS [39].

Concernant plus précisément la retransformation de biocomposites à matrice PP, Beg et Pickering [40] ont mis en évidence, pour un PP/fibres de bois, une réduction progressive de la tenue mécanique due à une dégradation de la matrice PP et des fibres de bois après plusieurs cycles successifs de mise en œuvre. Bourmaud et Baley [41] ont comparé les propriétés de PP renforcé de

chanvre, de sisal et de fibres de verre après retransformation. Ils ont montré que les propriétés des composites renforcés par des fibres végétales étaient très stables suite aux cycles de retransformation comparativement aux renforts fibres de verre. Cela s'explique par le mode de rupture des fibres végétales : en effet, celles-ci se rompent dans la longueur conservant ainsi leur ratio longueur/diamètre (L/D), facteur important dans la tenue mécanique d'un matériau composite [42]. Des baisses de résistance au choc et de viscosité ont également été observées suite à la retransformation, attribuées à une dégradation thermo-oxydative par coupures de chaînes de la matrice PP lors des cycles successifs [43] [44] [45].

En ce qui concerne le PLA et les biocomposites à matrice PLA, un nombre plus faibles d'études ont abordé leur retransformation. De fortes coupures de chaînes ont été mises en lumière créant ainsi un phénomène de chimi-cristallisation et provoquant des diminutions de la tenue mécanique et la viscosité [46] [47] [48]. Dans le cas d'un PLA/fibres de lin, une faible évolution du rapport L/D a été observée malgré de significatives ruptures des fibres [46].

VI.6.2. Le vieillissement photochimique

La photodégradation des biocomposites, et notamment ceux à base de fibres ou farine de bois, est étudiée depuis plusieurs années. Celle-ci se traduit principalement par une altération des propriétés mécaniques due à de l'oxydation par coupures de chaînes, une érosion de la surface (farinage), un blanchiment de la surface et de la fissuration [49] [50]. Dans les travaux relatés par Kazemi-Najafi et al. [51], il est question du recyclage de WPC à matrice PP ou PE. Il a été mis en évidence une photodégradation des déchets en fin de vie menant à la formation de groupes carbonyles et hydroxyles. Ceux-ci auraient l'effet, par leur polarité, d'améliorer l'interface avec les renforts lignocellulosiques. Par ailleurs, dans le cas du PE qui a tendance à réticuler pendant sa photodégradation, il a été reporté une forte altération de son potentiel de mise en œuvre par recyclage/retransformation. En effet, les phases réticulées ne pouvant atteindre un état fondu, le remplissage d'un moule en injection est impossible.

Par ailleurs, l'équipe de Jansson [52] a étudié l'impact d'une thermo-oxydation sur la retransformation de copolymères PP/PE en fin de vie. La thermo-oxydation ayant les mêmes conséquences au niveau des coupures de chaînes et de la formation de groupes polaires, on suppose que cette dégradation peut être transposée à une photodégradation. Une évolution en dent de scie

a été observée pour l'allongement à la rupture avec l'alternance des cycles de mise en forme et de vieillissement. Ainsi, la déformation chute fortement avec le vieillissement oxydatif mais revient à sa valeur initiale après extrusion. Les travaux de Luzuriaga et al. [53] ont également démontré le même type de comportement avec du PE et du PP soumis à un vieillissement UV artificiel. Une dilution des chaînes dégradées et un réarrangement des chaînes sont supposés être la cause de ces observations.

Pour ce qui du PLA et des biocomposites à matrice PLA, la photodégradation créée principalement des scissions de chaînes menant à un matériau plus dur et cassant [54] [55] [56] [57] [58]. Aucune étude de l'impact d'une photodégradation sur la retransformation du PLA n'a été reportée à ce jour. Par ailleurs, une exposition à un vieillissement UV artificiel accéléré n'a démontré aucune influence majeure de la photodégradation sur la biodégradation par compostage du PLA vierge [59].

VI.6.3. Le vieillissement hydrolytique

L'hydrolyse du PLA a fait l'objet de nombreux travaux et a été établie comme étant la cause de fortes coupures de chaînes, d'une forte cristallinité du polymère (chimicristallisation) et donc d'une chute des propriétés mécaniques. Badia et al. [60] ont mis en évidence une plus faible diffusion de l'eau dans un matériau retransformé trois fois grâce à son caractère hautement cristallin.

Avec l'ajout de fibres végétales, des dégradations plus importantes sont observées. Ainsi, à cause de leur hydrophilie, le biocomposite obtenu possède une plus grande reprise en humidité provoquant des gonflements à l'interface fibres/matrice. Cela cause des fissurations et dégradation par coupures de chaînes plus importante [61] [62].

VII. Conclusion de la revue bibliographique

Ce chapitre a permis d'identifier quels étaient les biocomposites les plus importants actuellement sur le marché et quels seront ceux qui constitueront les gisements de déchets de demain. Par ailleurs, une description des mécanismes de dégradation des polymères et des composites donne une idée du comportement que les biocomposites sont susceptibles d'avoir vis-à-vis de sollicitations environnementales et de traitements de fin de vie.

La littérature démontre que les vieillissements inhérents au cycle de vie du matériau (thermique, photochimique et hydrolytique) peuvent avoir des impacts très néfastes sur ses propriétés et une influence non négligeable sur sa microstructure. Ainsi, par la suite, il est question de traiter ses différents modes de dégradation et de comprendre leur influence sur le biocomposite et sa fin de vie, et plus spécifiquement dans les cas du PP/farine de bois et du PLA/fibres de lin.

VIII. Références

- [1] Plastemart. Global demand for biodegradable and bio-based plastics to more than triple. Disponible sur: http://www.plastemart.com/plastic-facts-information.asp?news_id=21106&news=Global-demand-for-biodegradable-and-biobased-plastics-to-more-than-triple-to-over-1-mln-tons-in-2015 (consulté en décembre 2011).
- [2] B. Hackwell and K. Soezen. The market for wood plastics composites in Europe. WPC Symposium, Biarritz, 2011.
- [3] Institut Technique du Lin - <http://www.lin-itl.com/lin-fibre-en-chiffres-m1-10-smenu2.html> (consulté en décembre 2012)
- [4] Faurecia et Mitsubishi s'unissent sur le bioplastique. Usine Nouvelle, N°3308, 2012, p.22.
- [5] M. Carus, A. Eder. WPC and natural fibre composites : market and trends in Europe, JEC Composites Magazine 89, 2014, p. 23-26.
- [6] ADEME. Identification des gisements et valorisation des matériaux biosourcés en fin de vie en France. Rapport d'étude, 2014, 169 p.
- [7] ADEME. Fiche technique, Plastiques biodégradables, 2005, 4 p.

[8] European Bioplastics – Institute for Bioplastics and Biocomposites IfBB- 2013

[9] C. Baley. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. Techniques de l'Ingénieur, publication am5130, 2013, 24p.

[10] C. Satge, Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides. Thèse de doctorat en Chimie-Chimie-Physique. Limoges : Université de Limoges, 2002, 207 p.

[11] J. Peydecastaing. Etude de la modification chimique du bois par des anhydrides mixtes. Thèse de doctorat en Sciences des Agroressources. Toulouse : Université de Toulouse, 2008, 234p.

[12] La paroi primaire de la cellule végétale. Disponible sur : <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/paroi/architecture.htm> (consulté le 22 octobre 2014).

[13] C. Baley. Polymères renforcés par des fibres végétales et éco-conception, Cabourg, 15 octobre 2013. Disponible sur : rdm.cnrs.fr/spip.php?action=autoriser&arg=1595 (consulté le 22 octobre 2014).

[14] S. Dutta, S. De, B. Saha, Md. I. Alam, Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels, Catalysis Science and Technology 2, 2012, p. 2025-2036. DOI: 10.1039/C2CY20235B

[15] G. Dorez, Formulation et comportement au feu de composites biosourcés. Thèse de doctorat en Chimie et Physicochimie des Matériaux. Montpellier : Université Montpellier II, 2013, 245 p.

[16] A. Roudier, Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin. Thèse de doctorat en Génie Mécanique. Clermont-Ferrand : Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, 2012, 205 p.

- [17] ADEME. Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France, 2011, 84 p.
- [18] ADEME, Marché actuel des bioproduits industriels et des biocarburants & évolutions prévisibles à échéance 2015-2030, 2007, 55 p.
- [19] M.M. Kabir, H. Wang, K.T. Lau, F. Cardona. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview, *Composites Part B: Engineering* 43, Issue 7, 2012, p. 2883-2892. DOI: /10.1016/j.compositesb.2012.04.053.
- [20] R. Bayard, R. Gourdon. Traitement biologique des déchets. *Techniques de l'Ingénieur*, 2010, publication g2060, 26 p.
- [21] ADEME. Les déchets en chiffres. Données et références. 2007, 14 p.
- [22] H. Bewa. Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables. Note de synthèse de l'ADEME. Mars 2005. Disponible sur : <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=23224&p1=02&p2=08&ref=17597>.
- [23] SEDE Benelux, Veolia Environnement. Le compostage. Disponible sur : <http://www.sede.be/fr/metiers/offre/compostage/>. (consulté en janvier 2015).
- [24] A. Damien, Guide du traitement des déchets, 4^{ème} édition, Dunod, Paris, 2006, 549 p.
- [25] J. Verdu. Vieillissement chimique des plastiques, *Techniques de l'ingénieur*, publication am3151, 2002, 14p.
- [26] B. Fayolle. Oxidation induced embrittlement in polypropylene. Thèse de doctorat en Mécanique et Matériaux. Paris: Arts et Métiers ParisTech, 2001, 200 p.

- [27] M.C. Gupta, V.G. Deshmukh. Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid. *Colloid and Polymer Science* 260, Issue 5, 1982, p. 514-517. DOI: 10.1007/BF01452999.
- [28] F. Signori, M-B. Coltelli, S. Bronco. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing, *Polymer Degradation and Stability* 94, Issue 1, 2009, p. 74-82, DOI: /10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.004.
- [29] J. Verdu. Différents types de vieillissement chimique des plastiques, *Techniques de l'Ingénieur*, publication am3152, 2002, 14 p.
- [30] A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, X. Colin. A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 296, 2015, p. 48-65. DOI:/10.1016/j.jphotochem.2014.08.015/
- [31] H. Tsuji. Hydrolytic degradation. In: R. Auras, L.T. Lim, S.E. M. Selke, H. Tsuji. *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2010, p. 345-381. ISBN 978-0-470-29366-9.
- [32] E. Richaud, J. Verdu. Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation, *Techniques de l'Ingénieur*, publication am3152v2, 2011, 20p.
- [33] A. Regazzi. Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposite PLA/lin. Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux. Paris : ParisTech, Ecole Nationale Supérieure des mines de Paris, 2013, 181 p.
- [34] D. Wyart. Les polymères biodégradables, *Techniques de l'Ingénieur*, publication am3579, 2007, 23 p.

- [35] R.J. Mueller. Biodegradability of polymers: regulations and methods for testing. A. Steinbüchel (Ed.), Biopolymers, vol. 10, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [36] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. Biotechnology Advances, Volume 26, Issue 3, May–June 2008, Pages 246-265, ISSN 0734-9750.
- [37] H. Askanian. Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement / biocomposites. Thèse de doctorat en Chimie-Physique, Clermont-Ferrand : Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011, 176 p.
- [38] Fire-safe polymers. Contributeurs Wikipedia. Wikipedia, The Free Encyclopedia. Disponible sur: http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fire-safe_polymers&oldid=641062815. (consulté en janvier 2015)
- [39] K. Hamad, M. Kaseem, F. Deri. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works, Polymer Degradation and Stability 98, 2013, p. 2801-2812. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.025.
- [40] M.D.H. Beg, K.L. Pickering. Reprocessing of wood fiber reinforced polypropylene composites. Part I, Effect on physical and mechanical properties. Composites Part A 39, p. 1091-1100, 2008. DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.04.013.
- [41] A. Bourmaud, C. Baley. Investigations on the recycling of hemp and sisal fiber reinforced polypropylene composites. Polymer Degradation and Stability 92, p. 1034-1045, 2007. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.018

- [42] P.V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology* 59, p. 1625-1640, 1999. DOI: 10.1016/S0266-3538(99)00024-X
- [43] G. Guerrica-Echevarria, J.I. Eguiazabal, J. Nazabal, Effects of processing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene, *Polymer Degradation and Stability* 53, p. 1-8, 1996. DOI: 10.1016/0141-3910(96)00018-3
- [44] Q. Xiang, M. Xanthos, S. Mitra, S.H. Patel, J. Guo, Effects of melt processing on volatile emissions and structural/rheological changes of unstabilized polypropylene, *Polymer Degradation and Stability* 77, p. 93-102, 2002. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00083-6
- [45] M.H. Martins, M.A. De Paoli, Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocessing, *Polymer Degradation and Stability* 78, p. 491-495, 2002. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00195-7
- [46] A. L. Duigou, I. Pillin, A. Bourmaud, P. Davies, C. Baley. Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(l-lactide) composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39, 2008, p. 1471-1478, DOI:/10.1016/j.compositesa.2008.05.008.
- [47] I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, Y. Grohens. Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of PLA. *Polymer Degradation Stability* 93, 2008, p. 31–328. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.005.
- [48] K. Hamad, M. Kaseem, F. Deri. Effect of recycling on rheological and mechanical properties of poly (lactic acid)/polystyrene polymer blend. *Journal of Material Science* 46, 2011, p. 3013–3019.

- [49] W. Wang, M. Sain, P.A. Cooper, Hygrothermal weathering of rice hull/HDPE composites under extreme climatic conditions. *Polymer Degradation Stability* 90, 2005, p. 540 - 545. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.014.
- [50] M.D.H. Beg, K.L. Pickering, Accelerated weathering of unbleached and bleached kraft wood fibre reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation Stability* 93, 2008, p. 1939–1946. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.012.
- [51] S.K. Najafi, Use of recycled plastics in wood plastic composites – A review, *Waste Management* 33, 2013, p. 1898-1905, DOI: 10.1016/j.wasman.2013.05.017.
- [52] A. Jansson, K. Möller, T. Gevert, Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling—mechanical properties, *Polymer Degradation and Stability* 82, 2003, p. 37-46, DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00160-5.
- [53] S. Luzuriaga, J. Kovářová, I. Fortelný, Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability, *Polymer Degradation and Stability* 91, 2006, p. 1226-1232, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.004.
- [54] W. Sakai, N. Tsutsumi. Photodegradation and radiation degradation. In: R. Auras, L.T. Lim, S.E. M. Selke, H. Tsuji. *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2010, p. 113-124. ISBN 978-0-470-29366-9.
- [55] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J-E. Nava-Saucedo. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques, *Chemosphere* 73, 2008, p. 429–442. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064

- [56] S. Belbachir, F.Zaïri, G.Ayoub, U.Maschke, M.Naït-Abdelaziz, J.M.Gloaguen, M. Benguediab, J.M.Lefebvre. Modelling of photodegradation effect on elastic–viscoplastic behavior of amorphous polylactic acid films, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 58, 2010, p. 241-255. DOI: 10.1016/j.jmps.2009.10.003.
- [57] I. Spiridon, K. Leluk, A. M. Resmerita, R. N. Darie. Evaluation of PLA-lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering, *Composites Part B: Engineering*, 2014, In Press. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.10.006
- [58] L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzard, A. Bourmaud, Y. Grohens. Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability* 95, 2010, p. 1751-1758. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.014
- [59] P. Stloukal, V. Verney, S. Commereuc, J. Rychly, L. Matisova-Rychlá, V. Pis, M. Koutny. Assessment of the interrelation between photooxidation and biodegradation of selected polyesters after artificial weathering. *Chemosphere* 88, 2012, p. 1214-1219. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.072.
- [60] J.D. Badia, L. Santonja-Blasco, A. Martínez-Felipe, A. Ribes-Greus. Hygrothermal ageing of reprocessed polylactide. *Polymer Degradation Stability* 97, 2012, p. 1881–1890. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.001
- [61] K.G. Satyanarayana, G.G.C. Arizaga, F. Wypych. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibres – an overview. *Progress in Polymer Science* 34, 2009, p. 982–1021. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002.
- [62] O. Gil-Castell, J.D. Badia, T. Kittikorn, E. Strömberg, A. Martínez-Felipe, M. Ek, S. Karlsson, A. Ribes-Greus. Hydrothermal ageing of polylactide/sisal biocomposites. *Studies of water absorption*

behaviour and Physico-Chemical performance, *Polymer Degradation and Stability* 108, 2014, p. 212-222. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.010.

CHAPITRE 2

MATERIAUX ET

METHODES

CHAPITRE 2 MATERIAUX ET METHODES

	Scénario de fin de vie		
	Retransformation	Compostage	Incinération
Mise en forme et conditionnement des matériaux			
	Extrusion bavis		
	Injection ou thermocompression		
	Cycles broyage / injection ou thermocompression		
Vieillissements des matériaux			
Vieillissement climatique naturel	Exposition extérieure (UV, HR, T) à Alès		
Vieillissement climatique artificiel	Exposition enceinte climatique (UV, HR, T)		
Vieillissement hygrothermique	Exposition enceinte hygrothermique (HR, T)		
Méthodes de caractérisation mécaniques statique et dynamique des matériaux			
	Traction / flexion		
	Choc Charpy		
	Nanoindentation		
	Spectrométrie mécanique dynamique		
Méthode de caractérisation thermique des matériaux			
	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)		
	Analyse thermogravimétrique (ATG)		
Méthodes de caractérisation chimique des matériaux			
	Spectroscopie infrarouge (IRTF)		
	Chromatographie d'exclusion stérique à chaud (SEC)		
Méthodes de caractérisation microstructurale des matériaux			
	Microscope optique		
	Microscope électronique à balayage environnemental (MEBE)		
	Mesures morphologiques des fibres et particules		
Méthodes de caractérisation de la biodégradation des matériaux			
		Compostabilité	
Méthode de caractérisation énergétique des matériaux			
			Microcalorimètre (PCFC)

Tableau 2.1 Résumé des techniques de mise en forme, de vieillissement et de caractérisation pour chaque scénario de fin de vie

I. Méthodologie de l'étude

Après une présentation des matériaux, les techniques utilisées en termes d'élaboration des matériaux, de leur vieillissement, et de leur caractérisation seront décrites. Ces techniques sont résumées dans le Tableau 2.1 en fonction des différents scénarios de fin de vie considérés.

II. Les matériaux

Cette première partie du Chapitre 2 s'intéresse aux matériaux de l'étude et notamment les matrices thermoplastiques, l'agent de couplage ainsi que les charges et renforts utilisés pour formuler les différents matériaux composites étudiés par la suite.

II.1. Les matrices polymères

Le polypropylène est un grade commercial de PP homopolymère de référence H733-07 fourni par la société Braskem (Brésil) conditionné sous forme de granulés. Il s'agit d'un grade d'injection adapté à toutes sortes d'applications telles que les articles ménagers, les jouets, les pièces d'intérieur automobile. Il peut être utilisé seul ou bien avec des charges ou des renforts via une étape de compoundage. Les caractéristiques issues de sa fiche technique [1] sont présentées dans le Tableau 2.2.

Deux grades de polyacide lactique ont été utilisés, tous deux commercialisés sous forme de granulés par la société NatureWorks LLC[®] (Etats-Unis) sous les références Ingeo[™] 7000D et Ingeo[™] 3251D. Le grade Ingeo[™] 7000D a la particularité d'être destiné à l'extrusion-soufflage et est donc adapté à des applications telles que les flacons et les bouteilles destinés à contenir des denrées alimentaires. Sa viscosité est par contre trop élevée pour l'injection de pièces à l'échelle industrielle pour laquelle le grade Ingeo[™] 3251D est plus adapté. Les caractéristiques issues de leur fiche technique [2] [3] sont présentées dans le Tableau 2.3.

PP H733-01			
Index de fluidité (230°C, 2,16kg) (ISO 1133)	7,5 g/10 min	Densité (ISO 1183)	0,9
Module de flexion (ISO 178)	1300 MPa	HDT (0.45 MPa) (ISO 75-2/B)	112°C
Résistance au seuil en traction (ISO 527-2)	34 MPa	Vieillissement accéléré sous air à 150°C	> 360 heures
Allongement au seuil en traction (ISO 527-2)	13%	Résistance au choc Charpy entaillé (ISO 179)	4,5 kJ/m ²

Tableau 2.2 Caractéristiques du PP H733-01 de Braskem

Ingeo™ PLA 7000D			
Index de fluidité (210°C, 2.16kg) (ASTM D1238)	5-15 g/10 min	Température de fusion (ASTM D3418)	145-155°C
Température de transition vitreuse (ASTM D3417)	52-58°C	Densité (ASTM D792)	1,24
Ingeo™ PLA 3251D			
Index de fluidité (210°C, 2.16kg) (ASTM D1238)	80 g/10 min	Température de fusion (ASTM D3418)	155-170°C
Température de transition vitreuse (ASTM D3417)	55-60°C	Densité (ASTM D792)	1,24

Tableau 2.3 Caractéristiques des grades de PLA Ingeo™ 7000D et Ingeo™ 3251D de NatureWorks®

II.2. L'agent de couplage

L'agent de couplage utilisé dans le cas des biocomposites à matrice PP est un PP greffé anhydride maléique, autrement appelé PPgma. Il s'agit de l'OREVAC® CA100 fourni par la société Arkema (France). Le taux d'anhydride maléique greffé est estimé à 1% en masse et la masse moléculaire du PPgma est égale à 25 000 g/mol [4]. Les caractéristiques issues de sa fiche technique [5] sont présentées dans le Tableau 2.4. Pour l'incorporation du PPgma dans le matériau, les granulés d'OREVAC® CA100 ont été introduits par un mélange à sec à température ambiante au sein des granulés de PP selon le taux massique requis.

PPgma OREVAC® CA100			
Index de fluidité (190°C, 0.325kg) (ISO 1133)	10 g/10 min	Densité (ISO 1183)	0,905
Module de flexion (ISO 178)	880 MPa	Résistance au seuil en traction (ISO 527-2)	22 MPa
Résistance à la rupture en traction (ISO 527-2)	22 MPa	Allongement au seuil en traction (ISO 527-2)	12%

Tableau 2.4 Caractéristiques du PPgma OREVAC® CA100 d'Arkema

II.3. Les charges

La farine de bois (épicéa du Jura, France) a été utilisée en tant que charge pour la matrice PP. Elle se présente sous forme d'une poudre fine de granulométrie contrôlée fournie par la société AFT Plasturgie (France). Deux granulométries de farine de bois ont été étudiées: une comprise entre 70-150 μm (appelée G1) et une comprise entre 200 et 500 μm (appelée G2). Ces gammes de taille issues des fiches techniques ont été vérifiées par granulométrie à diffraction laser (Figure 2.1).

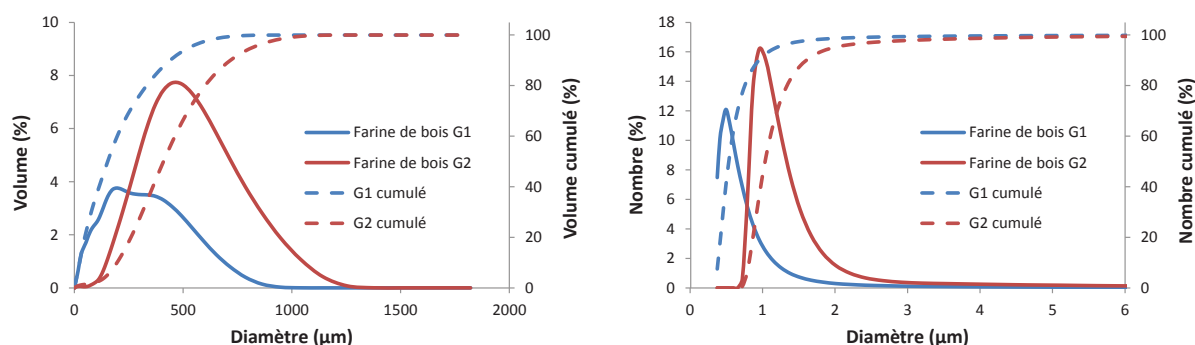


Figure 2.1 Distribution granulométrique en volume (à gauche) et en nombre (à droite) des farines de bois G1 et G2 mesurées par granulométrie laser

L'appareil utilisé est un granulomètre LS13320 de Beckman-Coulter (Etats-Unis) équipé en voie sèche avec un module Tornado. Le taux d'obscurcissement a été fixé à 4% le modèle de Fraunhofer a été utilisé. La distribution en nombre indique des variations importantes avec la distribution en volume à cause de l'hétérogénéité importante de la taille des particules mesurées. Ainsi, un nombre très important de particules très fines (de l'ordre du μm) est obtenue alors que les particules de plus grande taille occupent la majeure partie du volume malgré leur très faible nombre. Par ailleurs, des

écarts importants ont été observés entre les tailles de particules mesurées par microscopie optique et par traitement d'image (cf. §CHAPITRE 2V.4. Méthode de caractérisation microstructurale).

II.4. Les renforts

Des fibres de lin ont été utilisées pour incorporation dans la matrice PLA.

Les fibres de lin référencées FIBRA-S®6A sont fournies par la société Fibres Recherche Développement® (FRD, France). Elles sont considérées comme des fibres dites courtes de longueur moyenne de 6 mm et de diamètre moyen de $260 \pm 150 \mu\text{m}$ et peuvent être mises en œuvre dans des matrices polymères aussi bien par thermocompression que par extrusion et injection. Les caractéristiques issues de leur fiche technique [6] sont présentées dans le Tableau 2.5. Par ailleurs, d'après ces caractéristiques, les fibres de lin en question ont un module élastique spécifique (rapport module/masse volumique) de $24 \text{ GPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Fibres de lin FIBRA-S®6A			
Taux de cellulose	$80\% \pm 1\%$	Densité	1,4 - 1,5
Taux d'hémicellulose	$13\% \pm 1\%$	Module élastique (traction)	$36 \pm 13 \text{ GPa}$
Taux de lignine	$2\% \pm 1\%$	Contrainte maximale (traction)	$750 \pm 490 \text{ MPa}$
Taux de solubles	$4\% \pm 1\%$	Déformation à rupture (traction)	$3\% \pm 1,9\%$
Taux de cendres	$1\% \pm 1\%$	Taux d'humidité	9 - 11%

Tableau 2.5 Caractéristiques des fibres de lin FIBRA-S6A de FRD

III. L'élaboration des biocomposites

Cette partie traite des techniques de mise en œuvre des matériaux utilisés pour la formulation des différents composites étudiés d'une part et l'obtention d'éprouvettes de caractérisation d'autre part. En outre, la méthode de retransformation par broyage puis régénération thermomécanique est abordée.

III.1. L'extrusion

Préalablement à l'extrusion, les différentes matières premières ont été séchées en étuve suivant différentes conditions afin d'éliminer l'humidité accumulée durant le stockage (Tableau 2.6).

L'extrusion est une étape de mise en œuvre de la matière visant à incorporer des charges ou des renforts dans la matrice polymère thermoplastique (avec éventuellement un agent de couplage). Pour cela, une extrudeuse Clextral® BC21 (France) de type bi-vis corotative a été utilisée. Ses vis convoyent et malaxent la matière afin de la ramollir puis d'homogénéiser le mélange avec les fibres. Leurs caractéristiques sont les suivantes : un diamètre de 25 mm, une longueur de 900 mm, une profondeur de filet de 8 mm, un entraxe de 21 mm et un rapport L/D (longueur/diamètre) de 36. Les vis et la filière sont thermorégulées tout le long par 12 éléments de fourreau au total. Les conditions précises d'extrusion sont explicitées plus loin dans les chapitres de résultats.

	Matrices polymères		Agent de couplage	Charges et renforts		
	PP	PLA	PPgma	Farine de bois	Fibres de lin	Fibres de verre
Durée de séchage	/	~15h	4h	~15h	~15h	/
Température de séchage	/	50°C	100°C	80°C	80°C	/

Tableau 2.6 Conditions de séchage en étuve des matières premières avant extrusion

Comme représenté sur la Figure 2.2, avec un profil modélisé sur le logiciel Ludovic® 5.4 (France), la machine est d'abord alimentée en début de vis en granulés de polymère (à droite du schéma). Ces derniers sont ensuite convoyés à une température donnée jusqu'à une zone de malaxage (en vert) où les taux de cisaillement sont tels qu'ils permettent de favoriser l'écoulement du polymère. Une trémie permet ensuite l'alimentation en charges ou renforts qui arrivent après dosage pondéral, le dosage permettant de s'assurer du taux de fibres. Il existe également une zone de dégazage peu avant la filière qui permet grâce à une pompe à vide d'éliminer la vapeur d'eau qui pourrait se former par l'humidité résiduelle. Le jonc de matière produit est plongé dans un bac d'eau pour le refroidissement puis passé dans un granulateur afin d'obtenir des granulés solides.

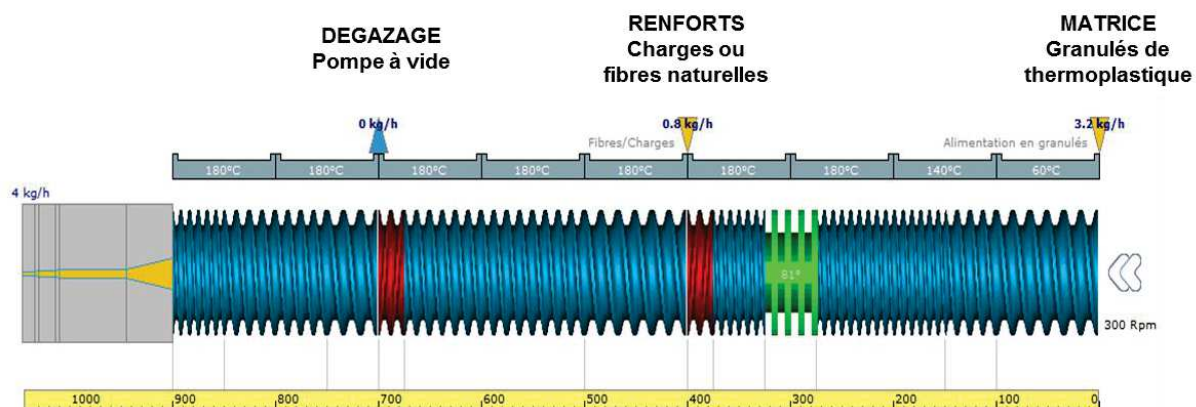


Figure 2.2 Profil de vis de l'extrudeuse Clextral BC21

Suite à l'étape d'extrusion, les granulés obtenus sont séchés en étuve suivant les conditions décrites dans le Tableau 2.7, en vue de leur stockage sans risque de dégradation hydrolytique.

	Biocomposites à matrice PP	Biocomposites à matrice PLA
Durée de séchage	~15h	~15h
Température de séchage	80°C	50°C

Tableau 2.7 Conditions de séchage en étuve des granulés de biocomposite après extrusion

III.2. L'injection

Préalablement à l'injection, les différentes matières premières sont séchées afin d'éliminer l'humidité accumulée pendant le stockage (celui-ci n'étant pas dans des contenants hermétiques). Les températures de séchage restent les mêmes que pour l'extrusion mais les durées sont plus courtes, de l'ordre de 4h.

L'injection permet de mettre en forme à l'état fondu la matière obtenue en extrusion afin d'obtenir des pièces injectées de type haltères ISO 1A. La presse à injecter utilisée est une machine KM50-CX180 de la société Kraus-Maffei® (Allemagne). Le schéma de la Figure 2.3 indique les différents éléments constituant une presse à injecter. Le convoyage et le dosage de la matière se fait grâce à un système monovis / fourreau (Longueur=700mm, L/D=25). La force de fermeture de la presse est de 50t. L'empreinte du moule permet d'injecter deux éprouvettes haltères ISO1A en une seule moulée.

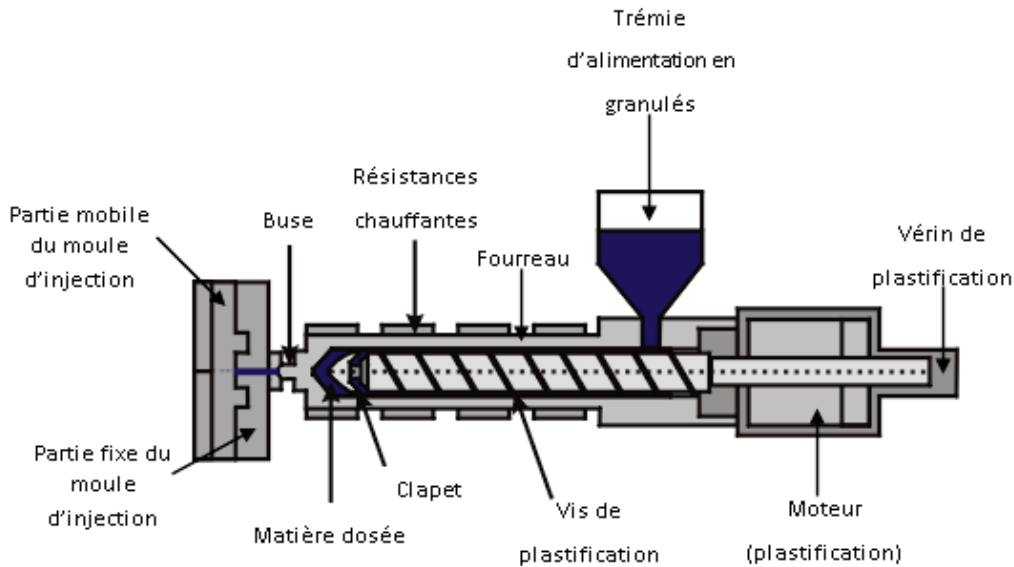


Figure 2.3 Schéma de la composition d'une presse à injecter

III.3. Le broyage

Le broyage a pour objectif de conditionner les éprouvettes haltères injectées pour un nouveau cycle d'injection. Il a été réalisé au moyen d'un broyeur à couteaux de marque RETSCH® SM300 (Allemagne) avec une grille de sortie de 8 mm. Ainsi, les éprouvettes sont introduites directement dans la partie supérieure du broyeur, elles sont ensuite broyées par les couteaux à 700 tours/minute jusqu'à une taille suffisante pour passer à travers la grille de 8 mm (Figure 2.4). En broyant des quantités faibles, de façon discontinue, ce procédé permet d'éviter l'élévation de la température du matériau lors de l'opération de broyage. Les fragments (broyats) de matériau sont récupérés puis séchés dans les mêmes conditions que celles préalables à l'injection.



Figure 2.4 Schéma de fonctionnement d'un broyeur à couteaux [7]

Ainsi, dans ces travaux, un cycle de mise en forme inclut une étape de broyage et une étape d'injection que l'on appellera « retransformation ».

IV. Les conditions de vieillissement

Sont détaillées ci-dessous les conditions de vieillissement visant à simuler le vieillissement en fonctionnement des matériaux étudiés. Le PP est présent aussi bien dans l'automobile que dans la construction. Néanmoins, il est étudié ici avec des charges de farine de bois, formulation particulièrement répandue dans la construction avec des applications de type « decking » par exemple (lames de terrasse). Ainsi, un vieillissement climatique artificiel a été appliqué sur les formulations à matrice PP afin de reproduire la photodégradation induite dans ce genre d'application extérieure. Un vieillissement climatique naturel a également été effectué en parallèle pour s'assurer de la représentativité des conditions artificielles. En ce qui concerne le vieillissement hygrothermique, il a été appliqué sur les formulations à matrice PLA afin de simuler le mode de dégradation le plus défavorable pour ce type de polymère : l'hydrolyse. Les conditions de ces différents vieillissements sont explicitées ci-après.

IV.1. Vieillissement climatique artificiel

Le vieillissement climatique artificiel est appliqué sur les éprouvettes injectées ISO 1A à matrice PP suivant la norme EN ISO 4892-2. La source lumineuse est une lampe à arc au xénon de 3500W dans une enceinte climatique de type Weather-Ometer® ATLAS (USA). Le vieillissement a été effectué au Pôle Européen de Plasturgie (PEP) à Oyonnax, France (Figure 2.5). La méthode A de cette norme correspond à une exposition à la lumière du jour avec une vaporisation d'eau de 18 min toutes les 102 min. Ce cycle est appliqué 168 fois pour une durée totale de 14 jours. Durant l'exposition, la température de l'enceinte est de 60°C et l'humidité relative de 65±5%. L'irradiance de la lampe étant de 60W/m² dans la gamme de longueurs d'ondes comprises entre 300 et 400 nm, les conditions appliquées correspondent théoriquement à une exposition UV en extérieur d'un à deux mois suivant la localisation du site, comme explicité dans le Chapitre 3 ci-après.



Figure 2.5 Carrousel d'exposition des éprouvettes en Weather-Ometer® (à gauche) et banc d'exposition naturelle du C2MA (à droite)

IV.2. Vieillissement climatique naturel

Afin de connaître le degré de représentativité de ces conditions de vieillissement climatique artificiel, un vieillissement climatique naturel est appliqué selon la norme EN ISO 877. Les éprouvettes injectées ISO 1A à matrice PP sont fixées sur une grille en acier galvanisé orientée à 45° vers le Sud au Centre des Matériaux des mines d'Alès ou C2MA (Alès, France) (Figure 2.5). Une seule face est exposée pour être représentatif d'un vieillissement extérieur pour une application dans la construction telle que le « decking » ou le bardage par exemple. La durée de l'essai est fixée à un an de Juin 2012 à Juin 2013.

IV.3. Vieillissement hygrothermique

Le vieillissement hygrothermique qui a été appliqué aux matériaux à matrice PLA suit la norme NF T51-181. Celle-ci préconise un cycle de 24h composé d'une première phase de 8h à 40°C et 90%HR puis d'une seconde phase de 16h à 90°C et 45%HR. Ce type de cycle permet d'alterner entre ambiance sèche et ambiance humide mais aussi entre température faible et haute. Ces conditions de vieillissement ont été sélectionnées en se basant sur l'étude de Tran [8]. Ses travaux ont montré une dégradation intermédiaire des propriétés mécaniques et des longueurs moyennes des chaînes macromoléculaires sur des formulations à base de PLA et de balles de riz. L'enceinte utilisée est de type WKL34 de WEISS Technik (France).

V. Les techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation présentées ci-dessous ont pour rôle de déterminer l'évolution de différentes propriétés des matériaux afin de mieux comprendre leur dégradation en fonction des trois scénarios de fin de vie. Ainsi, pour le scénario de recyclage, de nombreux essais ont été réalisés afin de suivre la dégradation des matériaux étudiés à différentes échelles. Des essais mécaniques en statique et en dynamique ont servi à caractériser à l'échelle macroscopique mais aussi d'avoir une idée de la microstructure de la matrice polymère. La caractérisation thermique et chimique a permis de mieux comprendre l'évolution macromoléculaire au sein du polymère. Et enfin, la microscopie optique et électronique a eu pour rôle l'observation des aspects de surface des échantillons mais aussi des morphologies et des dispersions des charges et renforts. Concernant le scénario de compostage, des essais visant à déterminer la biodégradabilité et la compostabilité ont été effectués à l'échelle du laboratoire sur les formulations à matrice PLA. Enfin, pour ce qui est de l'incinération, les énergies de combustion des matériaux ont été mesurées par microcalorimétrie.

V.1. Méthodes de caractérisation mécanique

V.1.1. Essai de traction

Dans le cas de l'essai de traction, l'éprouvette de type haltère ISO 1A est maintenue par ses deux extrémités dans des mors ou mâchoires (Figure 2.6). L'un de ces mors, fixe, est relié au capteur de force pour la mesure des efforts. L'autre mors, mobile, est relié à un système d'entraînement à vitesse de déplacement constante. L'appareil utilisé est une presse Zwick® Z010 (Allemagne) avec un capteur de force de 10 kN équipée de mors pneumatiques. Les modules de traction de chaque formulation sont mesurés sur 5 éprouvettes haltères à une vitesse de sollicitation de 1 mm/min à température et humidité ambiantes et à l'aide d'un extensomètre de type « clip-on ». Les résistances et les allongements sont déterminés sur 5 éprouvettes à 50 mm/min, la déformation est mesurée par déplacement de la traverse en accord avec la norme ISO 527.

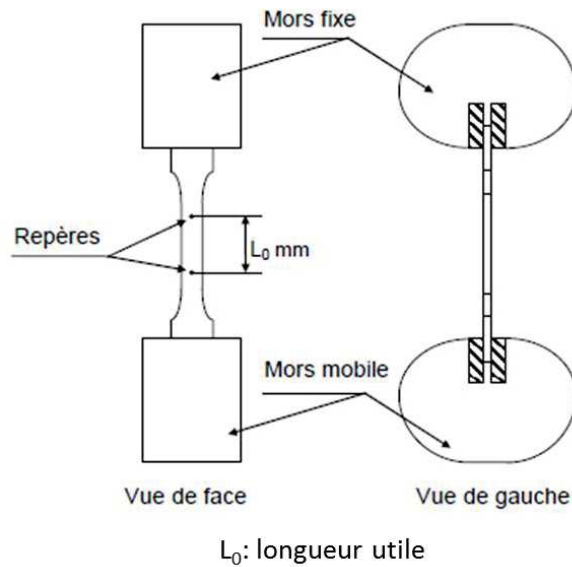
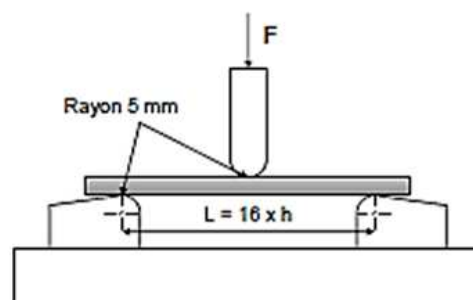


Figure 2.6 Schéma du montage d'une éprouvette pour l'essai de traction [9]

V.1.2. Essai de flexion

Pour l'essai de flexion, l'échantillon rectangulaire est prélevé dans la longueur utile des éprouvettes ISO 1A afin de correspondre à longueur de 80mm. L'échantillon repose sur deux appuis et est soumis à un effort appliqué à vitesse constante perpendiculairement à sa surface (Figure 2.7) en accord avec la norme ISO 178. L'écart entre les points d'appuis est de 64 mm et la vitesse d'essai est de 2 mm/min. La déformation est mesurée par déplacement de la traverse. Les propriétés en flexion sont mesurées sur 5 éprouvettes rectangulaires. L'appareil utilisé est une presse Zwick® Z010 (Allemagne) avec un capteur de force de 2,5 kN.



F: force appliquée
L: distance entre appuis
H: épaisseur de l'éprouvette

Figure 2.7 Schéma du montage d'une éprouvette pour l'essai de flexion [9]

V.1.3. Essai de choc Charpy non entaillé

Les essais de choc Charpy ont été effectués sur les mêmes échantillons rectangulaires que les essais de flexion. Ceux-ci sont placés horizontalement sur deux appuis (Figure 2.8), puis sollicités au choc par l'oscillation d'un pendule (percuteur). Les éprouvettes utilisées sont non entaillées.

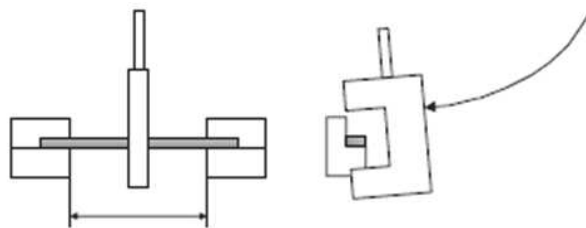


Figure 2.8 Schéma de principe de l'essai de choc Charpy [9]

L'écart entre les points d'appui est de 62 mm et le test a été réalisé sur 15 éprouvettes. Le percuteur de 4 Joules a été choisi. L'appareil utilisé est un pendule Zwick® 5102 (Allemagne).

V.1.4. Essai de nanoindentation

Dans ces travaux, l'essai de nanoindentation consiste à faire pénétrer une pointe Berkovich (pyramide à 3 faces) appelée indenteur dans un matériau plan. Cette technique vise à mesurer les propriétés mécaniques de micro-objets, ici de particules de farine de bois. Avec une pénétration de quelques nanomètres à quelques micromètres, il est possible de mesurer le module élastique et la dureté d'un matériau en surface. Plus de détails sur cette technique et la préparation des échantillons dans le Chapitre 3.

V.1.5. Essais de spectrométrie mécanique dynamique

La spectrométrie mécanique dynamique consiste à mesurer la réponse d'un matériau polymère suite à une sollicitation dynamique en fonction de la fréquence et de la température. A l'état solide, elle donne des renseignements utiles sur le comportement viscoélastique ainsi que la transition vitreuse (T_g) du polymère. A l'état fondu, elle renseigne sur la viscosité du polymère.

CHAPITRE 2 – MATERIAUX ET METHODES

Pour les essais à l'état solide, les éprouvettes de dimensions 4 mm x 10 mm x 32 mm issues des éprouvettes haltères ont été conditionnées 72 h à $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et $50 \% \pm 10 \%$ d'humidité relative. L'appareil utilisé est un DMA50® de la marque 01dB-Metravib (France). Le mode de sollicitation est la traction-compression à une fréquence de 1 Hz. Le déplacement dynamique est de 0,0025 mm et la hauteur sollicitée est de 15mm. La rampe de chauffe est de $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$. La température durant l'essai est comprise entre -40 et 120°C pour le PP (seule matrice étudiée dans ce cas) et deux essais ont été effectués pour chaque formulation.

Quant aux essais de rhéologie à l'état fondu, ils ont été effectués sur un appareil de type ARES de Rheometric Scientific. Avant la réalisation des essais, un fragment d'éprouvette de type haltère a été prélevé sur la partie la plus large. Il est ensuite mis en forme entre deux plateaux parallèles à l'état fondu pour avoir un disque d'1 mm d'épaisseur de 25 mm de diamètre (Figure 2.9). Un mouvement oscillatoire en balayage de 0,1 à 100 rad/s à une déformation correspondant au domaine élastique a été appliqué. Les valeurs présentées sont moyennées sur trois mesures. Les essais sont effectués sous air et à 180°C quelle que soit la matrice polymère (PP ou PLA).

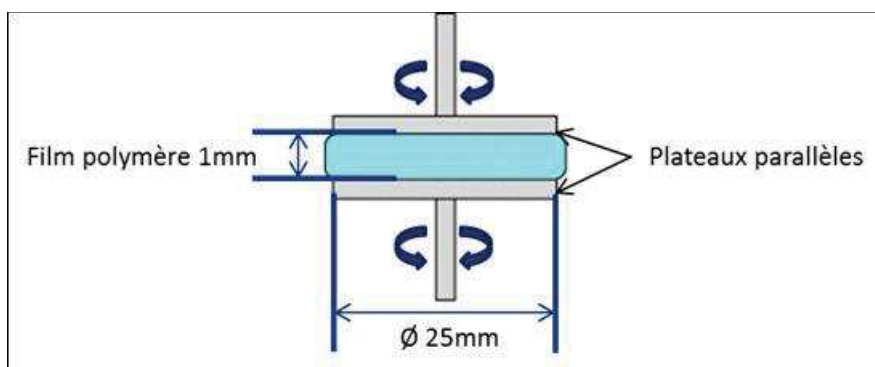


Figure 2.9 Schéma de principe de l'essai de rhéologie en géométrie plan-plan

Plusieurs données peuvent être récoltées telles que les modules de perte et de conservation et le facteur d'amortissement caractérisé par la $\tan(\delta)$. Ici, on s'intéresse aux valeurs de viscosité qui traduit la résistance à l'écoulement. Cette grandeur est importante car elle conditionne entre autre la capacité de la matière à être mise en forme. Par ailleurs, c'est un essai complémentaire des autres techniques car il rend compte des niveaux de dégradation de la matière, dégradation qui peut-être causée par des sollicitations thermomécaniques ou des vieillissements. En outre, l'évolution de la taille ou de l'état de branchement des chaînes macromoléculaires des matrices polymères et de la morphologie des charges et renforts impacte directement les résultats obtenus en rhéologie.

V.2. Méthodes de caractérisation thermique

V.2.1. Essai de DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre un échantillon et une référence, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement en maintenant leurs températures égales. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours du balayage, une variation du flux est observée qui se traduit par un pic sur le thermogramme de DSC. La DSC vise ici à mesurer les températures de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse et le taux de cristallinité.

Les appareils utilisés, les conditions d'essais et les équations de calcul sont mentionnés lors de la présentation des résultats correspondants dans les chapitres 3 et 4.

V.2.2. Essai d'ATG (Analyse Thermo Gravimétrique)

L'ATG est une technique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, d'une température ou d'un profil de température donné afin d'analyser sa décomposition thermique. Les essais d'ATG ont été effectués avec un appareil Perkin Elmer Pyris-1 (Etats-Unis) sous flux d'air jusqu'à 700°C avec une rampe de 10°C/min.

V.3. Méthodes de caractérisation chimique

V.3.1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet l'identification des différents groupements fonctionnels qui caractérisent les matériaux analysés qu'ils soient sous forme gazeuse, liquide ou solide via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Elle permet aussi une identification des fonctions chimiques qui évoluent après une dégradation de ces matériaux.

Un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) de marque Bruker® modèle IFS66 a été utilisé. Les spectres ont été réalisés en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) sur une platine

Bruker®. Le domaine du nombre d'onde balayé s'étend selon une gamme spectrale de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} et un nombre de balayage de 64. Par ailleurs, la technique par ATR ne nécessite pas de préparation d'échantillon spécifique puisqu'elle permet de mesurer en surface du matériau directement.

V.3.2. Chromatographie par exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC, Size Exclusion Chromatography en anglais) est une technique de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique et donc de déterminer leur longueur moyenne en nombre et en masse. Elle peut également être désignée sous le nom de GPC pour chromatographie à perméation de gel (Gel Permeation Chromatography en anglais) à cause des colonnes de séparation qui sont constituées de billes de gel plus ou moins perméables aux macromolécules.

Ainsi, les colonnes de gel constituent la phase stationnaire tandis que le polymère en solution constitue la phase mobile. En mesurant les temps de rétention des molécules contenues dans la phase mobile, il est possible de déterminer la masse moléculaire des chaînes de polymères analysées. En effet, comme indiqué dans la Figure 2.10, plus les molécules sont grandes et plus leur chemin parcouru dans la colonne et donc leur temps de rétention sont courts.

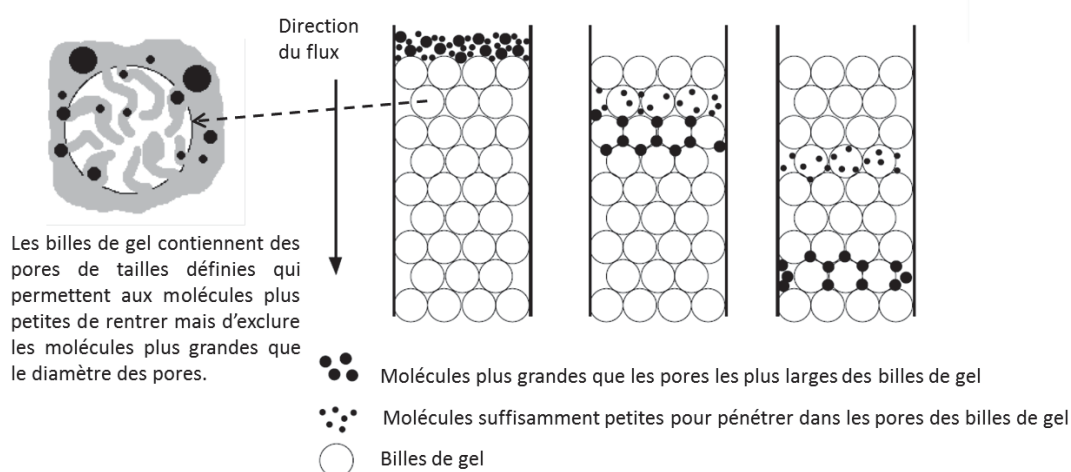


Figure 2.10 Schéma de principe de la SEC [10]

Les différentes conditions d'essais sont détaillées lors de la présentation des résultats correspondants dans le Chapitre 3.

V.4. Méthode de caractérisation microstructurale

V.4.1. Microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE)

Les observations au MEBE ont été utiles pour observer la dégradation de surface des matériaux d'une part, les faciès de rupture ou l'état de dispersion des charges dans la matrice d'autre part. Un appareil Quanta 200 FEG de FEI Company (Etats-Unis) a été utilisé. Les conditions de préparation des échantillons sont mentionnées dans chacun des chapitres 3 et 4 en fonction des aspects observés.

V.4.2. La microscopie optique

La microscopie optique a été utilisée pour analyser la morphologie des charges et des renforts contenus dans la matrice polymère. Avant cette analyse, il est nécessaire de les extraire par la dissolution de la matrice polymère. La solution obtenue est ensuite prélevée sous forme de gouttes avec une pipette en verre puis posée sur des lames de verre destinées aux observations au microscope. L'absence de filtration permet de conserver la totalité des particules pour l'analyse. Les conditions précises de dissolution sont mentionnées par la suite.

Les lames obtenues sont ensuite photographiées au microscope Leica® WILD M10 (Allemagne) avec une caméra Leica® DFC 420. Un filtre à lumière polarisée est utilisé afin de maximiser les contrastes et favoriser la détection des particules par traitement d'image. L'image est ensuite traitée grâce au logiciel Aphelion™ (ADCIS, France) suivant différentes étapes successives : un lissage de l'image pour augmenter la netteté des contours, le seuillage pour binariser l'image, le remplissage des trous afin de remplir les particules, l'élimination des particules sur les bords pour ne mesurer que celles qui sont entières et enfin la mesure de taille des éléments retenus. Les paramètres mesurés sont explicités dans les résultats présentés dans le chapitre 3.

Dans le cas des farines de bois, les résultats obtenus par cette technique diffèrent grandement de ceux de la granulométrie laser (Chapitre 3, §CHAPITRE 3I.1.). En effet, la granulométrie laser (§CHAPITRE 2II.3.) est basée sur la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Cette donnée est ensuite analysée pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction avec le modèle de Fraunhofer. Etant donné que ce modèle considère que les particules mesurées sont sphériques, non poreuses et

opaques, la géométrie très aléatoire des farines de bois induit des résultats différents de ceux obtenus par observations microscopiques.

V.5. Méthodes de caractérisation de la biodégradation

Un matériau est dit biodégradable lorsque celui-ci peut être décomposé par des organismes vivants dans des conditions données (Chapitre 1). Pour que ce phénomène ait lieu, différentes conditions doivent être réunies. Ces dernières peuvent être régulées (cas du compostage industriel) ou non (cas d'une biodégradation en milieu naturel). Le comportement d'un matériau dans telle ou telle type de conditions permet de renseigner sur son caractère biodégradable et/ou compostable. Ainsi, le caractère biodégradable a été évalué à l'aide d'un essai de demande biochimique en oxygène (DBO) des micro-organismes tandis que le caractère compostable a été mesuré par un essai de compostage à l'échelle laboratoire.

V.5.1. Essai de compostage à l'échelle laboratoire

Afin d'évaluer la biodégradabilité en milieu compost, un essai de compostage de 70 jours selon la norme ISO 20200 a été effectué sur le PLA vierge et les biocomposites associés PLA/fibres de lin. L'essai consiste à calculer le degré de désintégration à l'issue d'un cycle de compostage en passant le compost obtenu au tamis afin de récupérer les résidus non désintégrés. La perte de masse de l'échantillon d'essai sert à calculer le degré de désintégration.

La méthode dictée par la norme ISO 20200 permet de déterminer le degré de désintégration des matériaux d'essai en laboratoire, dans des conditions simulant un processus de compostage aérobie intensif. Le milieu d'essai se compose de déchets solides synthétiques et d'une fraction de compost mature provenant d'une installation industrielle de compostage, qui fait office d'inoculum (Tableau 2.8). À ces déchets solides synthétiques, on ajoute de l'eau déionisée afin d'avoir une teneur finale en eau de 55%. La norme préconise d'utiliser comme inoculum du compost mûr bien aéré provenant d'une installation industrielle de compostage aérobie. Cela a été possible grâce au soutien de l'unité de compostage SITA (Suez Environnement), située à Salindres (France), qui a fourni le compost mature nécessaire.

Matériau	Masse sèche %
----------	---------------

Sciure	40
Aliments pour lapin	30
Compost mûr	10
Amidon de maïs	10
Saccharose (sucre)	5
Huile de maïs	4
Urée	1

Tableau 2.8 Composition du milieu de compostage selon la norme ISO 20200

Le réacteur de compostage recommandé par la norme est une boîte en polypropylène ou en tout autre matériau adapté ayant les dimensions : 30 cm x 20 cm x 10 cm (6 litres). La boîte doit avoir un couvercle garantissant une certaine étanchéité afin d'éviter une évaporation excessive et un trou de diamètre 5 mm doit être percé de chaque côté au centre de la largeur, aux deux-tiers de la hauteur, ceci afin de permettre un échange gazeux et de garantir des conditions aérobies pendant toute la phase de compostage.

Des boîtes alimentaires en PP munies de couvercle et de dimensions 25 cm x 20 cm x 5 cm (2 litres) ont été utilisées lors de l'essai. Ce choix permet de disposer de plus de bacs compte-tenu du volume limité des étuves disponibles. Des trous ont bien été percés comme préconisé par la norme. La masse de matière de compostage introduite dans chaque barquette a été réduite afin de respecter un ratio volume de compost / volume d'air équivalent (500 g de masse humide par réacteur contre 1000 g recommandé par la norme). Il est donc possible que cela induise des variations dans les résultats si un effet de masse existe, on ne pourra donc pas tout à fait comparer ces travaux avec des études ayant utilisé des bacs d'un kg. Les échantillons de PLA et de PLA/lin ont été découpés dans des éprouvettes ISO 1A et ont donc une épaisseur de 4 mm et une forme de carré de 20 mm de côté, cinq d'entre eux sont placés dans un même réacteur.

On dispose de 4 réacteurs (bacs d'essai) par matériau : ils ont tous été traités selon la norme ISO 20200, deux des 4 réacteurs ont fait l'objet d'un prélèvement d'un échantillon chaque semaine afin de suivre l'essai chronologiquement. On rajoute aussi un réacteur de référence (bac contenant uniquement le compost) qui permet de valider les conditions d'essai. L'ensemble de l'essai se déroule en étuve à une température constante de 58°C pendant une période de 70 jours afin de

simuler le phénomène exothermique du compostage. Toutefois, des relevés de température réguliers du milieu de compostage ont montré que la température variait entre 48°C et 52°C. Or, la température atteinte en compostage industriel est de l'ordre de 60°C à 75°C en cœur d'andain (la température n'étant pas homogène dans tout le volume de l'andain).

Pour garantir que la biodégradation se fait sous une fermentation aérobie et à une humidité constante, des opérations de mélange et d'hydratation (ajout d'eau déionisée) du milieu sont programmées suivant un planning défini par la norme. Celles-ci permettent l'aération du milieu tout en conservant une teneur en eau suffisante. Tout au long de l'essai, un contrôle de différents paramètres est effectué tels que l'aspect visuel, le pH, la masse de matériau par le prélèvement hebdomadaire d'un échantillon. Ces échantillons prélevés ont aussi fait l'objet d'observations au microscope électronique à balayage environnemental (MEBE).

V.6. Méthode de caractérisation énergétique

V.6.1. Essai de microcalorimétrie (Pyrolysis-combustion flow calorimetry (PCFC))

Le test de microcalorimétrie de combustion nous permet de déterminer les débits calorifiques une quantité très faible de matériau (quelques mg), indépendamment de l'épaisseur de l'échantillon. L'échantillon est pyrolysé selon une rampe en température linéaire (1 K.s^{-1}) dans une chambre balayée sous azote jusqu'à 750°C. Puis, les gaz issus de cette pyrolyse sont oxydés à 900°C dans une seconde chambre en présence d'un mélange d'oxygène et d'azote dans les proportions 20/80 pendant une durée de 10 s. Plusieurs paramètres importants sont obtenus à partir de ce test, tels que le HRR « Heat Release Rate » (vitesse de chaleur dégagée en W.g^{-1}), le THR « Total Heat Release » (chaleur dégagée totale en kJ.g^{-1}) et le HRC « Heat Release Capacity » (capacité de dégagement de chaleur en $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [11]. Le microcalorimètre utilisé est de marque FTT (Angleterre). La quantité de matériau utilisée pour chaque test est comprise entre 2 et 4 mg et trois essais ont été réalisés par échantillon.

Le fonctionnement de cet appareil est schématisé dans la Figure 2.11. L'échantillon est placé dans un creuset (en céramique). Un tube monte le creuset et l'insère dans la chambre de pyrolyse. La montée en température est contrôlée à une vitesse régulière. Les produits de pyrolyse sont balayés

par l'azote et envoyés dans la seconde chambre où ils sont mélangés avec l'oxygène à l'entrée du compartiment de combustion. Les gaz de combustion sont filtrés pour éliminer le CO_2 , l'eau et les gaz acides. Ensuite les gaz passent à travers un débitmètre et un analyseur d'oxygène.

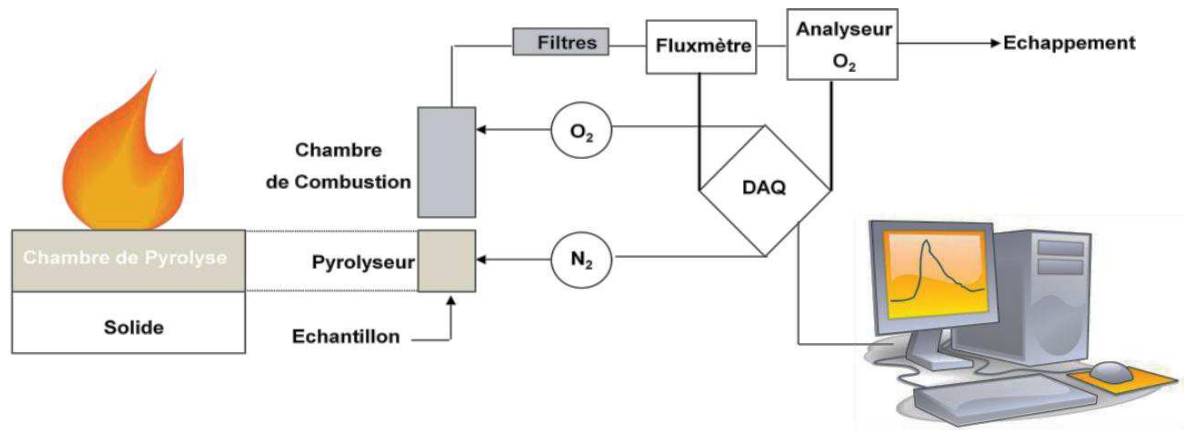


Figure 2.11 Schéma de principe du microcalorimètre (PCFC) [11]

La déconvolution des signaux de consommation d'oxygène est effectuée tout au long de l'essai et permet de déterminer les paramètres HRR, HRC et THR. Le PCFC mesure la vitesse à laquelle la chaleur de la combustion des gaz est libérée. Les gaz issus de ces combustibles sont mélangés avec l'oxygène et brûlés (oxydés) à haute température, et la chaleur de la combustion est mesurée via le taux de consommation d'oxygène. Malgré tous les avantages de PCFC, il présente quelques limites. Par exemple les effets physiques, au cours de la combustion, ne sont pas considérés dans leur globalité (gouttage, intumescence, effets barrière,...).

VI. Référence

[1] Braskem. Braskem PP H733-01, 2012.

[2] NatureWorks. NatureWorks PLA Polymer 7000D, 2005.

[3] NatureWorks. NatureWorks PLA Polymer 3251D, 2012

[4] L. Danyadi; K. Renner; J. Moczo; B. Pukanszky. Wood flour filled polypropylene composites: interfacial adhesion and micromechanical deformations. The Free Library (August 1 2007), [http://www.thefreelibrary.com/Wood flour filled polypropylene composites: interfacial adhesion and...-a0167512251](http://www.thefreelibrary.com/Wood+flour+filled+polypropylene+composites%3A+interfacial+adhesion+and...-a0167512251) (accessed July 29 2014).

[5] Arkema. Arkema OREVAC CA100, 2010.

[6] FRD. Gamme FIBRA-S. FIBRA-S6A, 2011.

[7] Macrolab. Heavy-Duty Cutting Mill SM 300 [en ligne] Disponible sur : http://www.macrolab.com.ua/eng/catalog/preparation_of_laboratory_tests/milling/cutting-mills/sm-300/ (consulté le 12 septembre 2014).

[8] T.P. Tran, Développement de biocomposites à base de poly(acide lactique) et de balles céréalières – Vieillessement des biocomposites et traitement de surfaces des balles. Thèse de doctorat en Sciences des Procédés. Montpellier : Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Montpellier, 2013, 219 p.

[9] PEP. Rapport d'essai laboratoire MPL 128332, Partie 1, 2012, 56 p.

[10] D. Gaur. DRGP DREAM DOT – Gel Permeation Chromatography [en ligne]. Disponible sur : <http://www.drgpdreamdot.com/gel-permeation-chromatography/> (consulté le 15 septembre 2014).

[11] H. Vahabi, Combinaison de nanoparticules et de composés phosphonés pour améliorer le comportement au feu du PMMA. Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux. Montpellier : Université Montpellier II, 2011, 226 p.

CHAPITRE 3

LA FIN DE VIE DES

BIOCOMPOSITES A

MATRICE PP

CHAPITRE 3 LA FIN DE VIE DES BIOCOMPOSITES A MATRICE PP

Le polypropylène (PP) est la deuxième matrice thermoplastique la plus répandue (après le PE) dans la production des WPC. Ce polymère balaie plusieurs applications et est aussi bien présent dans la construction que dans l'automobile et diverses autres utilisations du quotidien. Son utilisation massive en fait donc un polymère d'intérêt en fin de vie grâce à son potentiel de valorisation par recyclage qu'il soit utilisé seul ou chargé.

L'objectif du Chapitre 3 est d'étudier la fin de vie par retransformation de PP seul et de PP chargé de farine de bois. De précédents travaux existent déjà sur la retransformation des composites à matrice PP, que ce soit par injection ou par extrusion avec des fibres lignocellulosiques ou non.

La 1^{ère} partie (**publication P-1**) vise donc à compléter ces connaissances existantes en déterminant l'impact de différents paramètres de formulation comme la taille initiale des particules constituant les charges (farine de bois) et l'ajout d'un agent de couplage (PP greffé anhydride maléique). Ainsi, à mise en forme et conditionnement similaires (extrusion puis cycles de broyage/injection), les formulations étudiées présentent des tendances semblables à la littérature au niveau de l'évolution des propriétés mécaniques malgré des dégradations observées sur les différents composants du matériau. En effet, la farine de bois a montré une déstructuration de ses particules vers des particules plus fines mais aussi une probable dégradation chimique comme ont pu le prouver des essais de nanoindentation. Quant à la matrice PP, les résultats de rhéométrie plan-plan ont démontré une tendance claire de baisse progressive de viscosité en fonction du nombre de cycles de retransformation liée à une scission de chaînes.

La 2^{nde} partie a pour but d'évaluer l'impact du vieillissement photochimique sur le potentiel de recyclabilité de biocomposites PP/farine de bois. Ce vieillissement est particulièrement représentatif des dégradations subies par le matériau durant son fonctionnement en extérieur, que ce soit dans les applications de la construction ou autres. Dans le cas d'applications soumises à une exposition extérieure aux UV, le PP est additivé la plupart du temps de stabilisants UV limitant sa dégradation

photochimique. Ici, il a été choisi de se positionner dans un cas très défavorable où le PP n'est pas stabilisé face aux UV. Ainsi, un vieillissement artificiel accéléré a été appliqué dans un premier temps (**publication P-2**). En parallèle, une exposition naturelle en extérieur a été effectuée sur une durée plus longue dans le but de comparer la représentativité des résultats avec ceux d'une exposition artificielle (**publication P-3**). L'étude du cas du vieillissement artificiel accéléré a fait l'objet d'une étude détaillée des dégradations concomitantes au vieillissement photochimique et à la retransformation du PP seul et de composites PP/farine de bois. La tendance majeure dégagée est un phénomène de « régénération » des propriétés mécaniques par retransformation, et cela malgré les scissions de chaînes importantes observées après vieillissement UV. La principale explication apportée est d'ordre structural et consiste à supposer que les chaînes macromoléculaires dégradées du PP (donc les plus courtes) sont celles qui tendent à cristalliser le plus favorablement à la retransformation, laissant les chaînes longues (non dégradées) supporter les charges mécaniques dans le domaine élastique du matériau. Ceci a alors comme conséquence d'aboutir après retransformation à un module élastique moindre, une meilleure élongation et résistance au choc qu'après vieillissement. Il a été observé également que l'ajout de farine de bois a tendance à limiter la sensibilité du matériau à la photodégradation. Le vieillissement naturel d'une durée d'un an a permis de constater que ces conclusions se vérifiaient également dans des conditions réelles de vieillissement photochimique, et cela malgré le niveau de photodégradation plus élevé obtenu.

I. La retransformation des biocomposites à matrice PP

I.1. Reprocessing of wood flour reinforced polypropylene composites: impact of particle size and coupling agent on composite and particle properties

L. Soccalingame^a, A. Bourmaud^b, D. Perrin^a, J-C. Benezet^a, A. Bergeret^a

a.C2MA, Ecole des Mines d'Alès, 6 Avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex, France

b. LIMATB, Université de Bretagne Sud, Rue de Saint Maudé, 56321 Lorient Cedex, France

ABSTRACT

This work aims to understand the degradation induced by multiple injection molding cycles on numerous properties of wood flour reinforced polypropylene (PP) composites. The influence of the initial wood particle size was studied as well as the influence of the addition of polypropylene grafted with maleic anhydride (PPgma) as a coupling agent at a given rate. Biocomposite compounds (20wt% of wood flour) are produced by twin-screw extrusion. Then, multiple injection and grinding cycles were performed (up to 7 cycles) to obtain normalized samples. The evolution of the wood flour particle characteristics is first assessed by SEM observation, size measurements and nanoindentation experiments. Then, the evolution of the PP matrix microstructure is determined by SEC tests (average molecular weight measurements), rheometer tests and DSC (polymer crystallinity). Finally, material mechanical properties are measured at a macro-scale thanks to tensile tests. Our experimental results show that the composite mechanical properties remain quite stable after 7 processing cycles despite wood flour degradation and PP degradation.

1. Introduction

The use of vegetal fiber reinforced composites is growing since several years. These composites mainly concern thermoplastic polymers reinforced by wood fibers or flour. This trend is mainly fuelled by the building and the automotive industries. One of the most widespread materials is wood

flour reinforced polypropylene (PP) composite that is mainly prevalent in the construction market. Assessing its recycling capability is up to now a challenging economic and scientific goal [1].

Stark and Berger [2] investigated the effects of particle size on the properties of PP filled with wood flour. They concluded that tensile modulus and strength decrease with increasing particle size beyond a 250 μm average particle size. A previous work [3] also showed that fine flour filled composite presents a better strength and modulus and higher elongation than the coarse flour filled composite.

Another relevant parameter to consider is the fiber/matrix interface. Its quality is a prevalent topic of study because of its significance in the composite general properties. Given the poor adhesion between the natural fibers and the conventional polymer matrices, fiber surface treatments can be carried out. Among these, the addition of maleic anhydride grafted polypropylene (i.e. PPgma) is one of the most widespread. PPgma is able to bind PP macromolecular chains to hydroxyl groups present at the natural fiber surface thanks to ester bonds. In a wood sawdust flour reinforced polypropylene composite, tensile modulus and strength, flexural modulus and strength and impact strength were found to be improved by adding maleated PP (PPgma) [4]. Numerous works also show this tendency with various processing parameters, maleic anhydride contents and wood flour rates [5] [6]. However, after a certain amount of this coupling agent, the tensile strength decreases because of its low molecular mass inducing a plasticization effect [7].

Thus, the effect of the wood particle size and the PPgma content on the properties is well known. However, these two factors are not studied during reprocessing cycles in order to simulate recycling in the case of wood flour reinforced PP.

Nevertheless, the reprocessing degradation of wood-fiber reinforced PP composites was studied by several authors among them Beg and Pickering [8]. They reported a gradual reduction of impact strength, tensile modulus and strength and an increase of the tensile elongation and crystallinity rate according to the successive processing cycles of composites. Bourmaud and Baley [9] compared thermal and mechanical properties of PP reinforced with hemp, sisal and glass fibers after reprocessing. SEM pictures display a length fiber reduction after reprocessing. After 7 processing cycles, they show that the tensile modulus decreases by 0.66% and by 10% for hemp and sisal fibers reinforced composites respectively and by 40% for the glass fiber reinforced composite. During

processing, the natural fiber bundles are cut by their length but they also split into finer bundles and single fibers. The glass fibers only break by length and the diameter remains unchanged. Thus, the natural fiber aspect ratio (length/diameter L/D) is less affected than the glass fibers, and the mechanical performance is maintained while reprocessing natural fiber composites. The fiber length and the L/D ratio are two of the major key factors influencing the mechanical properties of a composite material [10]. Its decrease causes a lower rigidity and resistance. In case of a limited degradation of the matrix, the smaller fiber lengths may cause less fiber entanglement which leads to a more ductile composite material. The loss of impact resistance can be due to PP degradation by chain scission. Some rheological tests bring out a significant viscosity reduction, which can be mainly explained by PP chain scission [11] [12] [13].

In most processing studies, general properties of the composites are measured but not the evolution of the mechanical properties of the particles themselves. Wood flour is particles which are sensitive to the high temperatures in extrusion and injection processes. The measurement by nanoindentation of elastic modulus is proposed to assess the evolution of the wood flour particles properties (hardness and elastic modulus) through the successive processing cycles. The nanoindentation showed a considerable potential for in-situ and comparative analysis to obtain local mechanical information from the different constituting layers on plant cell walls. Nanoindentation tests are performed with a Berkovich-type indenter loading the wall at an angle of approximately 25° . Consequently, the resulting three-dimensional stress is not only a result of the deformations and thus modulus in longitudinal direction, but is also affected by the transverse and shear moduli (together micro fibril angle and Poisson ratios) [14]. Thus owing to very different scales and solicitation modes, the average modulus of fibers measured by nanoindentation in longitudinal direction is low compared to the modulus obtained with conventional tensile tests [15] [16]. In literature, nanoindentation was used for comparative studies in hair [17] [18], wood [19] [20] or bamboo cell walls [21]. Moreover, it is a suitable tool to estimate the decrease of cell wall mechanical properties induced by processing [15].

Thus, this paper aims to evaluate the influence of the wood particle size and of a PPgma coupling agent on the degradation of spruce wood flour reinforced PP composites after grinding and injection molding cycles (up to 7 cycles). The evolution of the wood flour particle characteristics is first assessed by SEM observation, size measurements and nanoindentation experiments. Then, the

evolution of the PP matrix microstructure is determined by SEC tests (average molecular weight measurements), rheometer tests and DSC (polymer crystallinity). Finally, material mechanical properties are measured at a macro-scale thanks to tensile tests.

2. Materials & Methods

2.1. Materials

The matrix polymer was a standard homopolymer PP H733-07 grade supplied by Braskem Co. (Brazil) with a melt flow rate of 7.5g/10min (230°C, 2.16kg) according to the ISO1133 standard. PPgma (Orevac® CA100) provided by Arkema Co. (France) was used as coupling agent with a 1%w/w grafting rate and was dry-mixed before processing at 5%w/w of the PP part. The wood flour is based on spruce wood and is obtained from AFT Plasturgie Co. (France). Some characterizations of the initial wood particles are presented in section 3.1. Two wood particle sizes were considered noted G1 and G2. Both wood flours were added at a content of 20% by weight in PP. Table 3.1 sums up the composition of the studied materials regarding the content by weight.

	Wood flour content	PPgma content on the PP part
Neat PP	-	-
PP/WF G1	20%w/w	-
PP/WF G2	20%w/w	-
PP/PPgma/WF G2	20%w/w	5%w/w

Table 3.1 Composition of the studied materials

The processing methodology is summarized in Figure 3.1 and the successive stages are detailed below.

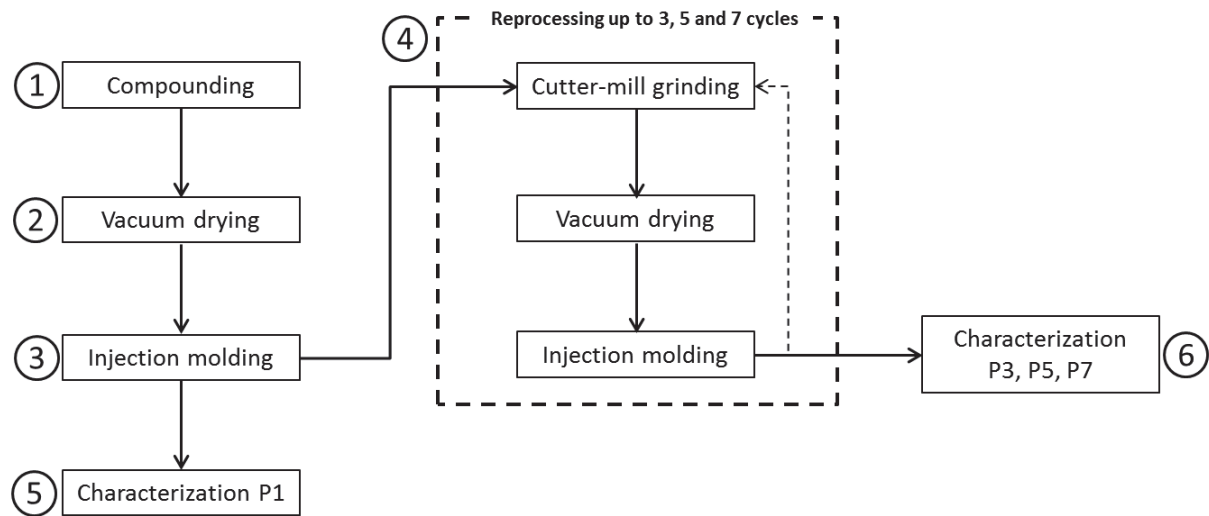


Figure 3.1 Stages of the processing method by grinding and injection

2.2. Compounding

Prior to extrusion, the polymer granules have been dried at least 4h at 80°C and the wood flour, 15h at 80°C. 0 reveals that these drying conditions induce a decrease of WF moisture content from around 4.8% to 0.4% using a Karl Fisher method with a sample heated at 150°C.

In the subsequent phase, the PP matrix and the wood particles were mixed together in a BC21 Clextral co-rotating twin-screw extruder (step ①). Its L/D ratio is 36 with a 25 mm screw diameter and a 900 mm screw length. The heating barrel is composed of 12 modules. Polymer pellets were fed in module 1 and the fiber incorporation was made through a feeding hopper located on module 5. Temperature was set at 180°C along the barrel. The screw speed was arbitrarily fixed at 300 rpm, with a total feeding rate of 4 kg/h.

Extruded compound rods were cooled into water and rapidly dried by air pulsing before the granulating step. Pellets were kept overnight at 80°C in a vacuum oven beforehand to remove the residual humidity (step ②).

2.3. Injection molding and grinding cycles

The pellets were injection molded on a Krauss Maffei KM50-T180CX. The temperature was fixed at 210°C along the barrel. The mold was kept at 25°C by a water cooling system. The plastification and injection speeds were set respectively at 120 rpm and 60 cm³.s⁻¹. The samples were injected to obtain dog-bone samples ISO 1A according to ISO 527-2 (step ③). Some of them were grinded and injected multiple times (step ④) while a set was characterized (step ⑤).

The grinding process was performed in a RETSCH SM300 cutter mill to obtain flakes. The grinding process was carried out at 700 rpm at room temperature with an 8 mm sieve. The flakes were stored at room temperature and vacuum dried overnight at 80°C before injection molding. This protocol was accomplished 1, 3, 5 and 7 times in order to purvey samples called P1, P3, P5 and P7 according to the number of passes they underwent (step ⑥).

2.4. Wood flour characterizations

2.4.1. Thermo-gravimetric analysis (TGA)

To determine the process temperature effect on wood particles, wood flour was tested by thermo-gravimetric analysis (TGA) using a Perkin Elmer Pyris-1 instrument. Measurements were performed under air flow from 25°C to 900°C with a heating rate of 10 °C/min.

2.4.2. Scanning electron microscopy (SEM)

Wood flour dispersion and cell wall were analyzed through scanning electron microscopy (SEM). An Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) Quanta FEG 200 was used.

For the wood flour analysis within the composites, cross-section samples of composites were prepared through the same methodology. They were obtained from the middle part of the dog-bone samples. Then, they were embedded in epoxy resin and the surfaces were carefully polished.

The magnifications were x80 to determine the dispersion, x2 000 to assess the general morphology of the wood cells and x10 000 in order to observe the wood/matrix interface.

2.4.3. Wood particles size measurements

Wood particles size was determined all along the processing steps. Approximately 0.5 g of PP/WF composite fragments was introduced into 20 mL of decalin (decahydronaphthalene). This solution was heat at 150°C and agitated during 30 minutes, sufficient to dissolve the whole PP matrix. The wood particles were sampled from the solution with a glass pipette. Then, 2 drops were laid on a glass side and observed by optical microscope (Leica WILD M10). Crossed polarizers were used to enhance the contrast and help the outline detection of the wood flour. Previous efforts from Le Moigne et al. have demonstrated the effectiveness of this method to detect cellulosic fibers which are highly crystalline and thus birefringent under polarized light [23]. In the case of wood flour, some bundles do not appear on the thresholded pictures because of their brown color.

As shown in Figure 3.2, a brown particle is visible on the polarized picture. After thresholding the image, this particle does not appear because of its too dark color that is not distinguishable for Aphelion software from the black background. These brown particles are mainly the biggest particles and are lignin-rich bundles which are not crystalline contrary to cellulosic ones. As a consequence, some of the biggest particles were not measured as they are not distinguished after image processing. So, average size results were reduced because of this phenomenon.

Pictures were taken at x10 magnification with a Leica DFC 420 camera. 3 glass slides of 10 images were used for each material at the different reprocessing stages. The image processing and analyses were carried out using Aphelion© software developed by ADCIS, France. The overlapping particles were removed by manual correction. The quantity of analyzed particles was about 10,000 per material and per processing stage.

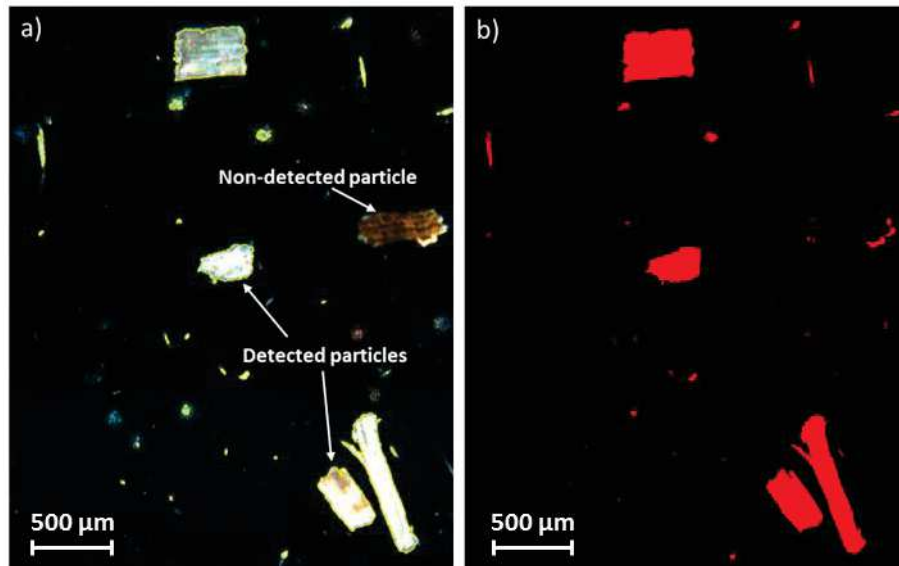


Figure 3.2 Microscopic picture of wood flour particles under polarized light before (a) and after (b) image thresholding by Aphelion© software

Figure 3.6 shows microscopic pictures of WF G1 and WF G2 and no specific shape is identified as one can see fibers, bundles and other very fine particles with random shapes. So, an equivalent diameter parameter was measured with Aphelion© software. It corresponds to the diameter of the circle whose area is equal to the area of the measured object. As a wide result scattering was observed for wood particle size nanoindentation measurements, a box plot representation was used according to the Figure 3.4.

2.4.4. Nanoindentation

Nanoindentation tests were performed in order to determine the indentation modulus and hardness of wood flour either before processing or when it is incorporated in PP during the processing cycles.

Similar cross-section samples as those used for SEM analysis used to perform nanoindentation tests. Indentation tests were performed with a commercial nanoindentation system (Nanoindenter XP, MTS Nano Instruments) at room temperature ($23^{\circ}\text{C} \pm 1$). A continuous stiffness measurement (CSM) technique was carried out. In this technique, an oscillating force at controlled frequency and amplitude is superimposed onto a nominal applied force. The material, which is in contact with the oscillating force, responds with a displacement phase and amplitude [22]. Strain rate during loading

was maintained at 0.05 s^{-1} . The amplitude was 3 nm with a 45 Hz oscillation. The used tip is a Berkovich diamond tip. The depth penetration was set at 400 nm.

For each material analyzed, about 60 indentations were made on the wood flour particles. 30 to 55 indents were retained. Each indent position was checked by AFM imaging thanks to an *in-situ* DME (Hannover, Germany) Dualscope 95-200 AFM equipment. Figure 3.3 shows the indent at the wood cell wall surface by AFM topography. Some of them were carried out at the interface of two walls and possibly in the middle lamella as no specific wall was targeted during these tests.

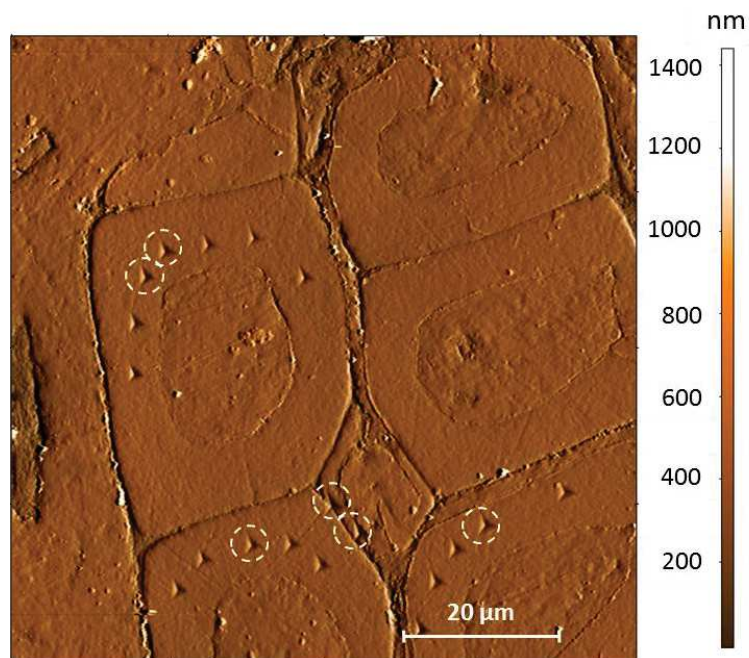


Figure 3.3 AFM cartography of indented surface of the PP/WF G2 composite

As a wide result scattering was observed for nanoindentation measurements, a box plot representation was used in order to facilitate analyses and identify tendencies [23]. As shown in Figure 3.4, the bottom and top of the box represent the value of the studied variable corresponding to the lower and upper quartiles (the 25th and 75th percentiles, respectively) of the cumulative distribution. The line inside the box corresponds to the median value (the 50th percentile) and the ends of the whiskers correspond to the lower and upper deciles (the 10th and 90th percentiles, respectively).

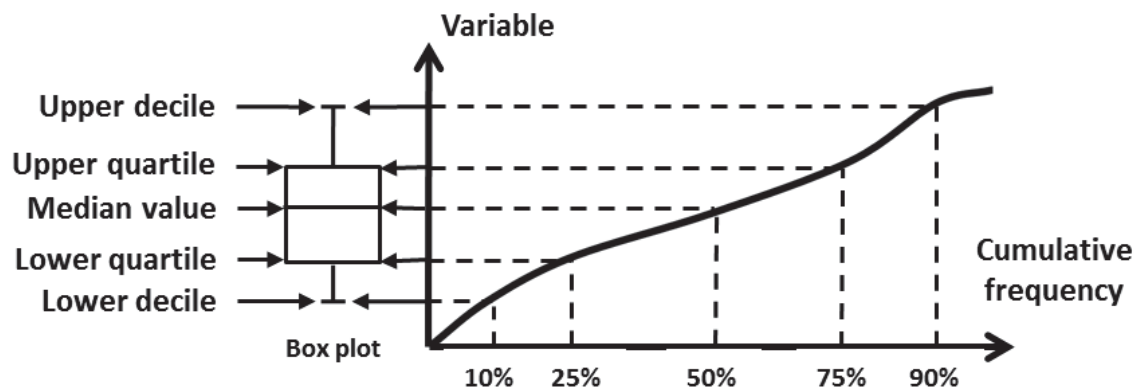


Figure 3.4 A schematic presentation of the box plot method based on the cumulative distribution function of an experimental data set

2.5. Polypropylene matrix characterizations

2.5.1. Size-exclusion chromatography (SEC)

The evolution of average molecular weights (in number $\overline{Mn}$ and in weight $\overline{Mw}$) of PP in neat PP and PP/WF composites was studied to evaluate the effect of successive processing cycles on the PP degradation. Size-exclusion chromatography was performed by Catalyse Co. (Marseille, France). Fragments were cut into the injected samples and solubilized into 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) at a concentration of 3 mg/mL. These solutions were agitated at 150°C and, then filtered before test. The separation was carried out by using a pre-column PLgel Olexis Guard 7.5 x 50 mm and three PLgel Olexis Guard 7.5 x 300 mm columns. The temperature was set at 150 °C, and the flow rate was 1 mL/min. The solvent was 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) with 0.2mg/L of butylhydroxytoluol (BHT) added to stabilize the polymer against oxidative degradation. The standard deviation was determined from two measurements per sample and is included in the 3% to 5% range for $\overline{Mn}$ and 5% to 8% for $\overline{Mw}$.

2.5.2. Rheological measurements

The evolution of the rheological material properties directly reflects changes in molecular parameters such as the chain scission or crosslinking phenomena. Thus, dynamic rheological

measurements were carried out to assess the change in complex viscosity using an ARES rheometer (Rheometric Scientific). The melt viscoelasticity tests in oscillatory shear mode were performed with parallel plate equipment at a fixed temperature of 180°C. The plate diameter was 25 mm and the gap between them was 1 mm. A frequency sweep was carried out from 0.1 to 100 rad/s for each experiment.

The samples were cut into the injected dog-bone shaped samples and placed between the parallel plates. Once the fixed temperature is reached, the gap is controlled at 1 mm. Then, the molten excessive matter is removed and the test is started. At least 3 tests were performed for each material.

2.5.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The melting and crystallization behaviors of PP and PP/WF were assessed for every processing steps through differential scanning calorimetry (DSC) using a Perkin Elmer apparatus (Pyris Diamond) equipped with a cooling attachment, under a nitrogen atmosphere. Two heating steps interspersed with a cooling step from 20°C to 210°C at a constant rate of 10°C/min were carried out. The sample weights were approximately 10 mg. They were analyzed in standard aluminium DSC pans. At least, 2 specimens were used for each test to ensure reproducibility. Melting temperature and enthalpy were obtained from the 2nd heating step. The crystallinity ratio χ_c was calculated according to this equation (1):

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m_{100\%}} \times M_{PP}} \times 100 \quad (1)$$

where ΔH_m is the melting enthalpy of the matrix polymer in the composite and $\Delta H_{m_{100\%}}$ is the melting enthalpy for a 100% crystalline PP polymer. It is considered equal to 209 J/g [24]. M_{PP} is the PP matrix content by weight in the composite. As the wood flour content is 20%w for each composite, M_{PP} is considered equal to 0.8.

2.6. Composite mechanical characterization

2.6.1. Tensile tests

Classical tensile tests were performed to determine mechanical properties of PP and PP/WF composites. The apparatus used for these tensile tests is a Zwick Z010 with a 10 kN load cell and a Clip-On extensometer for displacement measurements during modulus tests. These tests were performed according to the ISO 527 standard: the crosshead speed is set at 1 mm/min for the tensile modulus measurements, 50 mm/min for the break property measurements. Thus, Young modulus, strength and deformation were determined as a function of the reprocessing steps (P1, P3, P5 and P7). 5 measurements were carried out for modulus measurements and for strength and elongation at break measurements.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of particle size and mechanical characteristics of initial wood particles

TGA measurements on WF G1 and WF G2 show typical wood thermal decomposition curves (Figure 3.5). One can see three main peaks for both samples. The first peak below 100°C is attributed to moisture evaporation. The second peak between 200 and 400°C includes extractive decomposition, hemicellulose decomposition and cellulose decomposition. The third peak between 450 and 600°C is attributed to lignin decomposition [25]. As injection molding cycles were performed at 210°C, it can be supposed that extractive and hemicellulose decompositions occur during these successive processing cycles. Otherwise, WF G1 starts to decompose before WF G2. Thus, WF G1 seems more sensitive to thermal degradation.

Wood flour size before processing was measured through image analysis (Figure 3.6). One can see that WF G1 is mainly composed of fine particles with heterogeneous size. In contrary, WF G2 is composed of coarse particles with a small amount of fine ones.

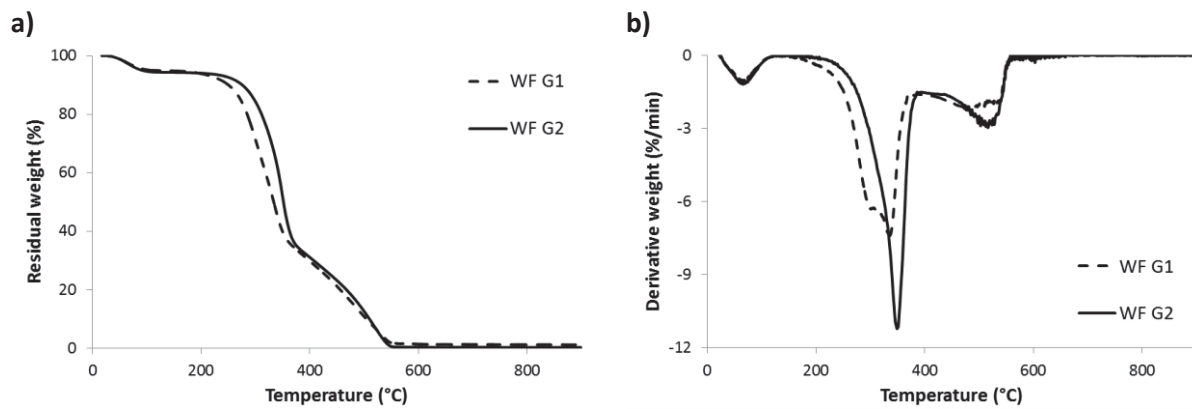


Figure 3.5 Residual weight (a) and derivative weight (b) of WF G1 and WF G2 by TGA under an air atmosphere

Figure 3.7 presents the size distribution curves in number of WF G1 and WF G2 measured through image analysis and confirms these visual observations. The box plot indicates that the mean equivalent diameter is $68\ \mu\text{m}$ for the finest WF, i.e. WF G1, and $108\ \mu\text{m}$ for the coarsest, i.e. WF G2. As explained in section 2.5.2, the measured is under-estimated because of the non-detected lignified particles. This under-estimation is more significant for WF G2 as it contains more lignin-rich bundles. Thus some particles above $200\ \mu\text{m}$ were not detected. Otherwise, the box plot representation shows a wider size distribution for WF G2.

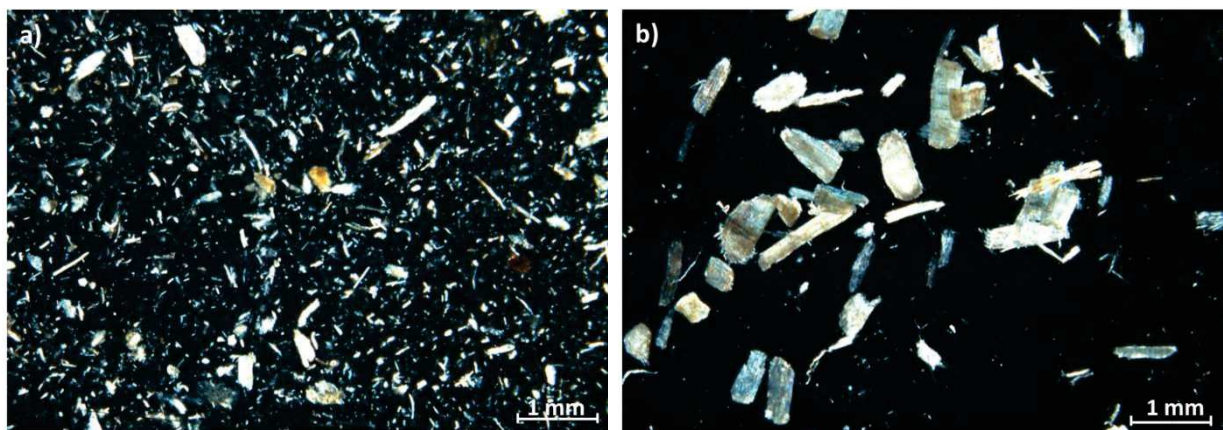


Figure 3.6 Microscopic observations with a crossed polarized light of the two types of wood flour: WF G1 (a) and WF G2 (b) (magnification x10)

Indentation modulus and hardness were measured on the wood particles before extrusion by nanoindentation (Table 3.2). Average indentation modulus and hardness of about 10 GPa and 0.3 GPa respectively were obtained.

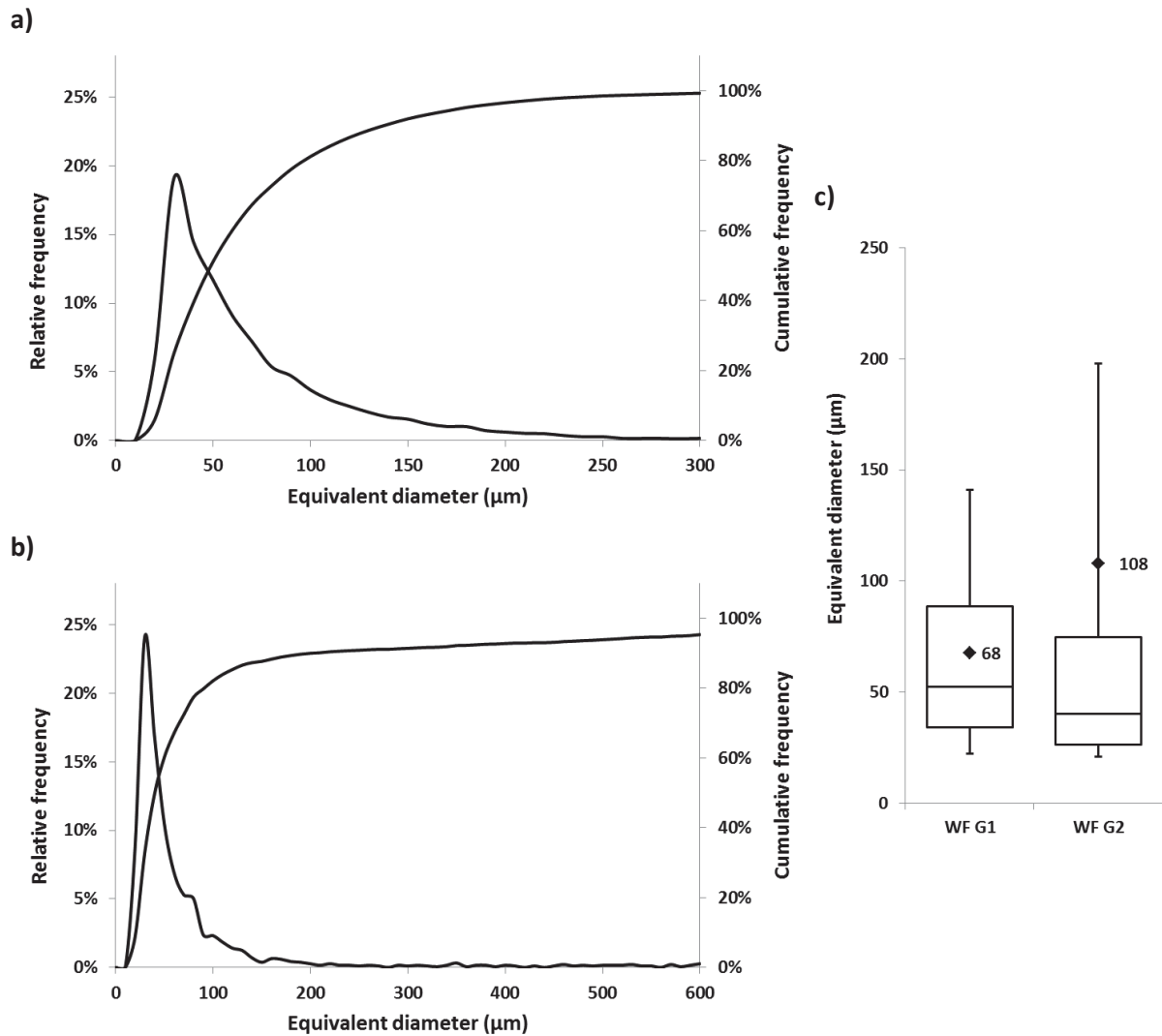


Figure 3.7 Relative and cumulative size distribution in number of WF G1 (a) and WF G2 (b), box plot representation of WF G1 and WF G2 and mean size (square dots) (c)

These values could be compared with literature data despite an important diversity of variety or cell walls. Many authors studied the indentation properties of wood cell walls. Gacitua et al. [26] found indentation modulus between 8 and 11 GPa on eucalyptus cell walls and Bytebier et al. [27] 12-14

GPa by working on chestnut mature tension wood; these values are similar to ours. Nevertheless, in some cases, indentation modulus could be higher as exhibited by Wimmer et al. [27] [28] [29] on spruce wood (between 13 and 21 GPa). This important difference with our data could be explained by the orientation of the wood particles; indeed, the microfibrillar angle (MFA) of the wood cells has a preponderant influence on the measured indentation stiffness [19] [14]. Thus, depending of the particle orientation which isn't controlled within the injected composite, indentation modulus values could be very scattered.

In opposition, the indentation hardness is more reproducible and generally included between 0.25 and 0.4 MPa for wood cell walls [30] [19] [28] [29] which is consistent with our values. Contrary to the modulus, the indentation stiffness is not influenced by the MFA but mainly by the cell wall hemicellulosic matrix [31]. Consequently indentation values are similar if the cell wall biochemical compositions are close.

The moisture content is measured by a Karl-Fisher method and indicates the effect of the drying conditions before extrusion. A reduction in moisture content from about 5% to 0.5% was obtained for both WF.

	Indentation modulus (Gpa)		Indentation hardness (Gpa)		Moisture content (%)			
					Before drying		After drying	
WF G1	10.8	± 2.3	0.26	± 0.08	4.9	± 1	0.4	± 0.2
WF G2	9.2	± 1.5	0.3	± 0.06	4.7	± 0.4	0.4	± 0.3

Table 3.2 Characterizations of the initial wood particles

3.2. Effect of the wood flour size on the composites properties during the processing cycles

3.2.1. Evolution of wood flour particles

Figure 3.8 and Figure 3.9 present SEM cross sections of PP/WF G1 and PP/WF G2 along the processing cycles. The wood particle morphology and size reveal to be modified after 7 cycles. A breakdown of the coarser wood particles can be observed due to high shear rates during processing and grinding steps. This tendency is the most visible in the case of WF G2 where the numerous bundles are breaking progressively. WF G1 seems to be less sensitive thanks to its smaller initial size.

As these coarse particles progressively disappear, the dispersion becomes more and more homogeneous along the cycles.

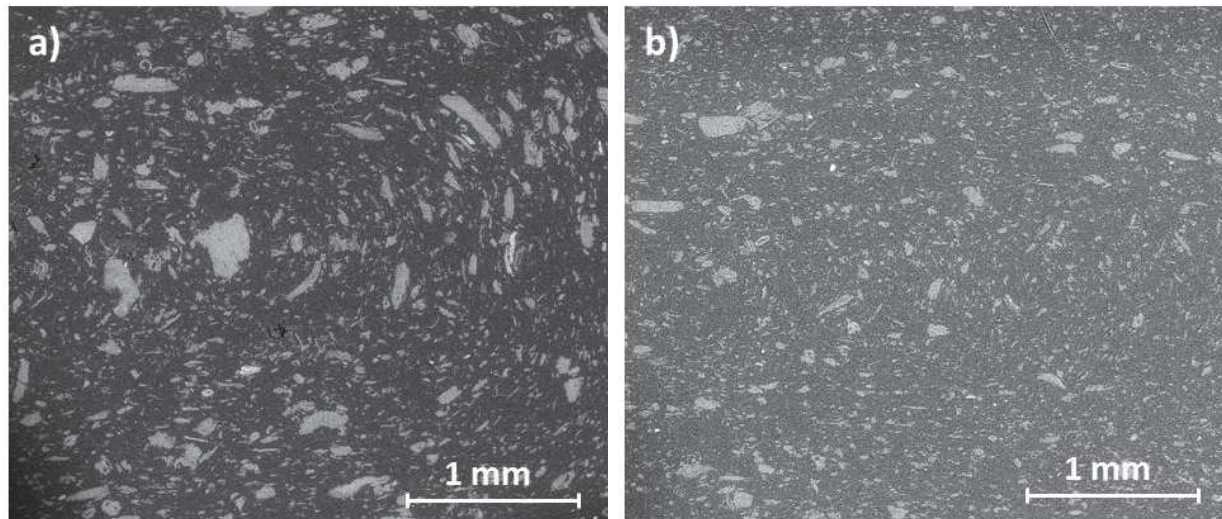


Figure 3.8 SEM micrographs of transversal cross sections of PP/WF G1 at P1 (a) and at P7 (b) (magnification x80)

Figure 3.10 shows the equivalent diameter of WF G1 and WF G2 measured after PP dissolution. These statistical results indicate a slight decrease of particle size caused by processing. However, one can see a progressive decrease of the population of the coarser particles (upper decile) according to the previous visual observations on SEM micrographs. Moreover, in the case of WF G2 (0b), the greatest drop of this population occurred after the extrusion and the first injection cycle and the average equivalent diameter varies from 108 μm to 70 μm . Thus, coarse particles are more sensitive to breakdown than small particles. Afterwards, the impact of the reprocessing cycles is very weak on the size evolution of particles under 70 μm . It means that the process has no effect under this critical equivalent diameter. This critical size phenomenon has been already observed in the case of the reprocessing of flax fibers reinforced PP [32].

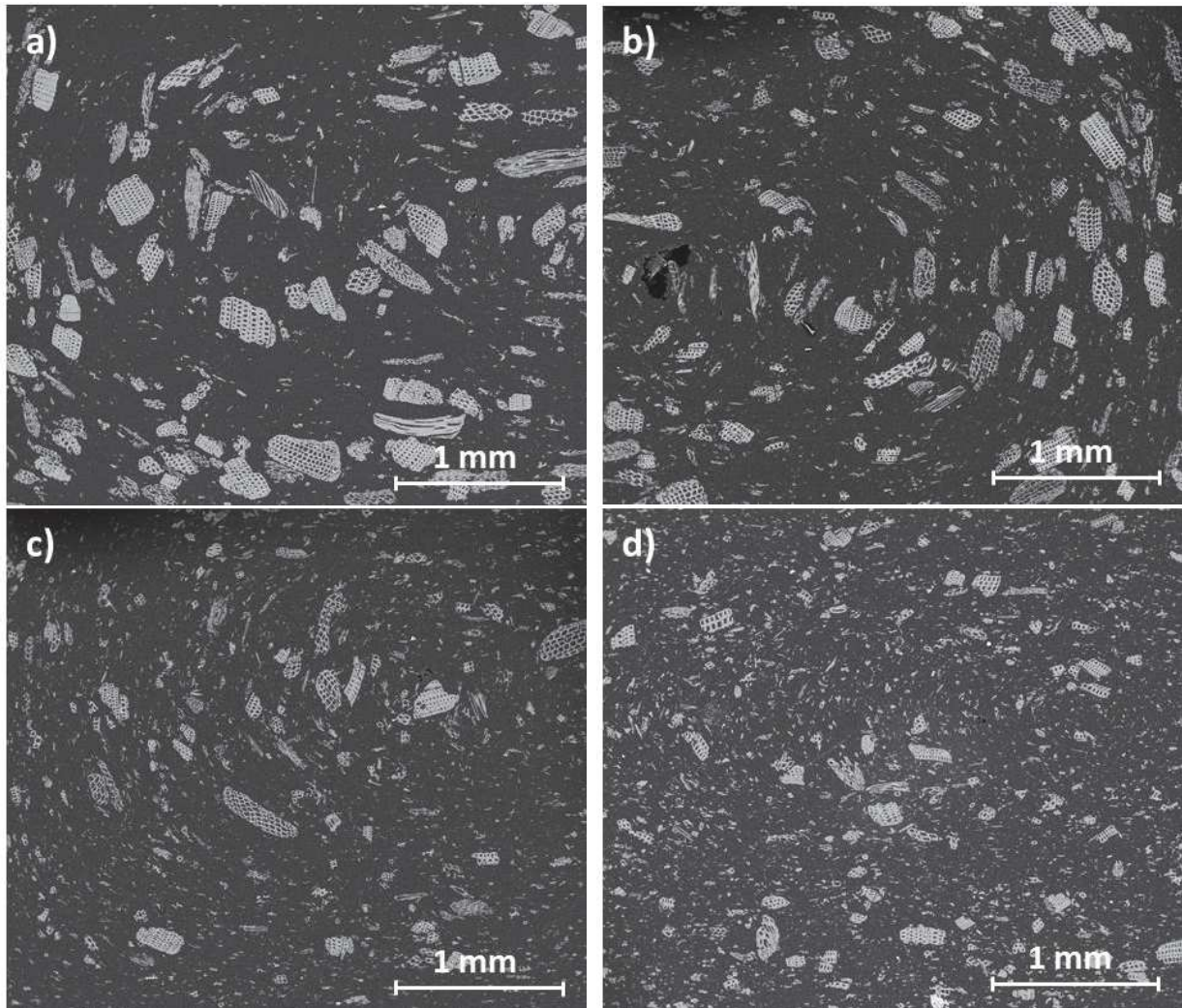


Figure 3.9 SEM micrographs of transversal cross sections of PP/WF G2 at P1 (a), P3 (b), P5 (c) and P7 (d) (magnification x80)

Figure 3.11 indicates the equivalent diameter distribution for WF G1 and WF G2. Particles with an equivalent diameter under $20\ \mu\text{m}$ were excluded. WF G1 shows that the number of coarse particles (above $80\ \mu\text{m}$) decreases with the cycles. Moreover, the population of finest particles (fewer than 60 to $80\ \mu\text{m}$) also increases as they break. In contrary, WF G2 shows that the population above $50\ \mu\text{m}$ increases. This tendency can be explained by the non-detected and lignin-rich biggest particles (cf. section 2.5.2) at the first cycles (above $200\ \mu\text{m}$) which break progressively into finer particles.

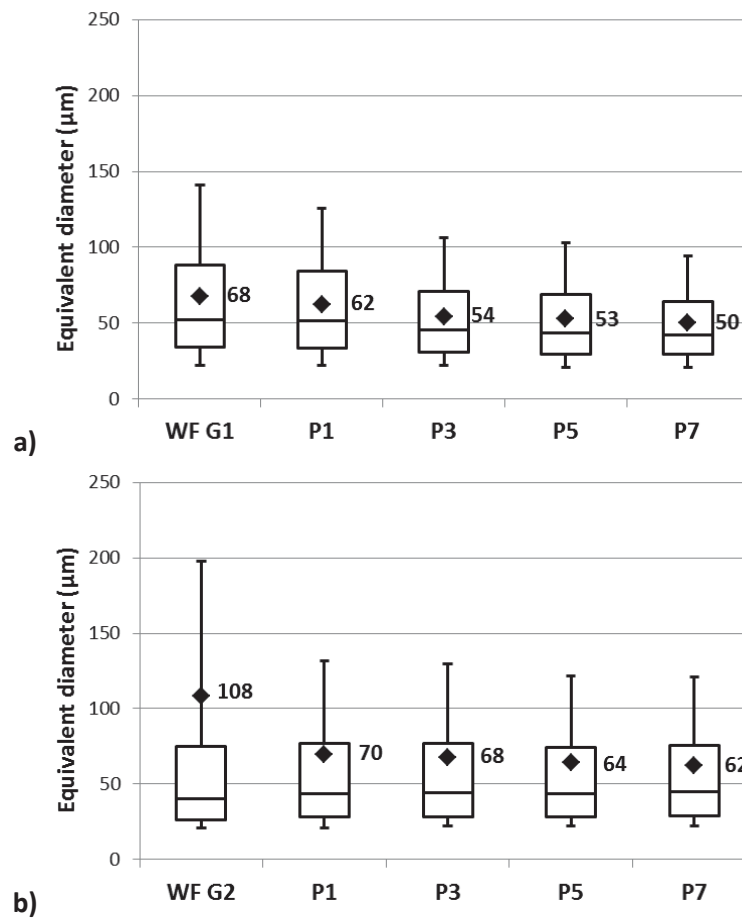


Figure 3.10 Box-plot representation and average (square dots) of the equivalent diameter of WF G1 (a) and WF G2 (b) as a function of processing cycles

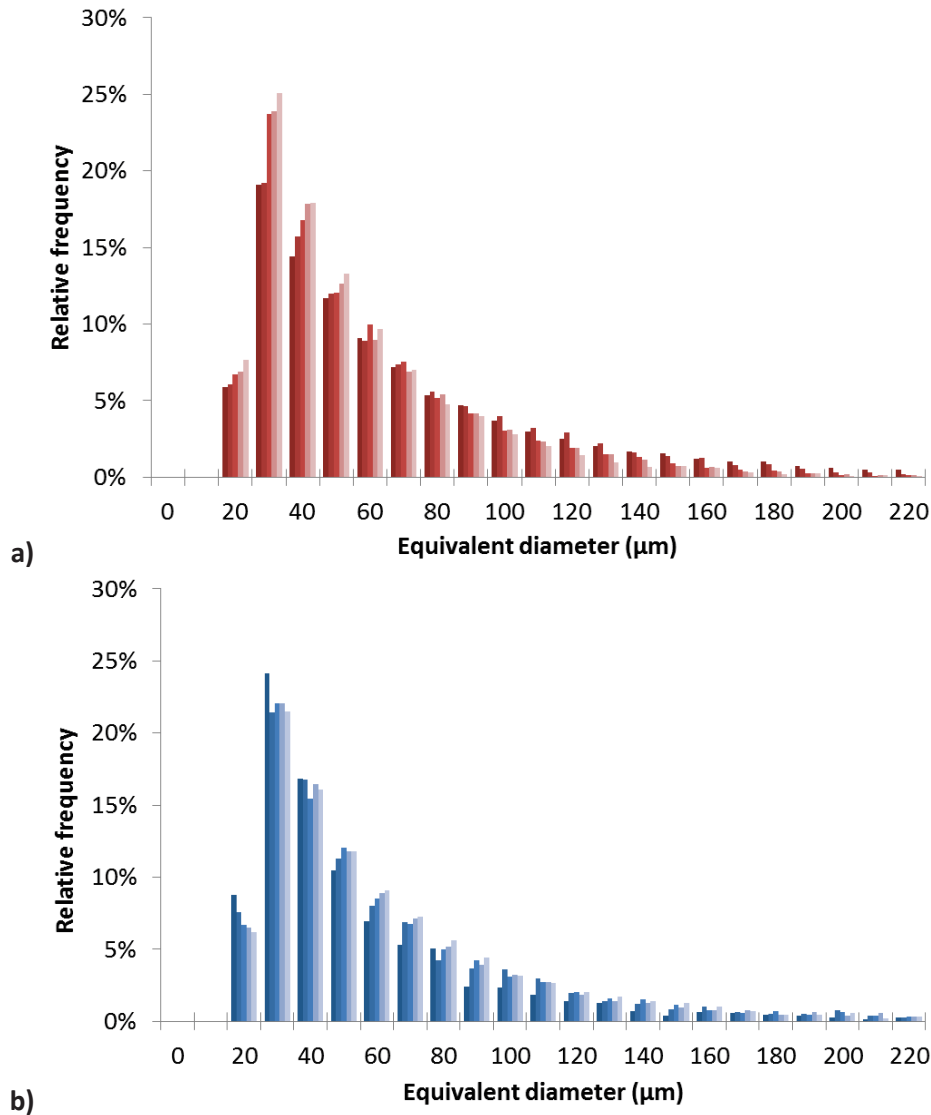


Figure 3.11 Comparison of relative frequency by number of the particle equivalent diameter of WF G1 (a) and WF G2 (b) as a function of processing cycles from the initial state (darker color) to P7 (lighter color)

Figure 3.12 shows the intrinsic modulus and hardness results of the wood particle measured by nanoindentation after the cycles for both composites.

On one part, the moduli of WF G1 and WF G2 (Figure 3.12a and Figure 3.12c) presents maximum values at P3 and P5 in both case. Otherwise, these results do not show a clear tendency through the cycles and present a great variability of the measurements. Because the particle orientation is not controlled, this can be mainly explained by a misalignment between the longitudinal cell axis and the direction of indentation which leads to measurements strongly dependent on microfibril angle into

the wood cell walls [33] [19]. Moreover since any specific wall was targeted in the particles, discrepancies can also be due to structural differences between the middle lamella, primary wall and secondary walls.

On the other part, despite a wide scattering, the hardness results (Figure 3.12c and Figure 3.12d) indicate a significant wood cell wall hardening until P5. As assumed by Konnerth [33] and Gindl [19], the hardness behavior is dominated by polymers constituting the wood cell matrix, i.e. hemicellulose and lignin. The observed tendency may be explained by a degradation of polymers contained in wood cell walls during the successive processing cycles. Furthermore, Yildiz et al. [34] observed that the intrinsic mechanical properties of spruce wood samples decrease by heightening the temperature and duration of a heat treatment. It is mainly correlated to a degradation of hemicellulose components. Indeed, as seen in Figure 3.5, TGA curves show that hemicellulose begins to degrade at 200°C, and injection cycles were performed at 210°C. Hosseinaei et al. [35] showed a strong drop of the wood elastic modulus after a hemicellulose extraction with the nanoindentation technic. They also related a change in lignin arrangement, i.e. the lignin can melt, coalesce and migrate from the cellulose microfibril surfaces because of the high process temperature. In both composite, P7 presents a very great dispersion and a lower mean value than P5. It may be attributed to a migration of lignin components at the cell wall surfaces related by Hosseinaei [35].

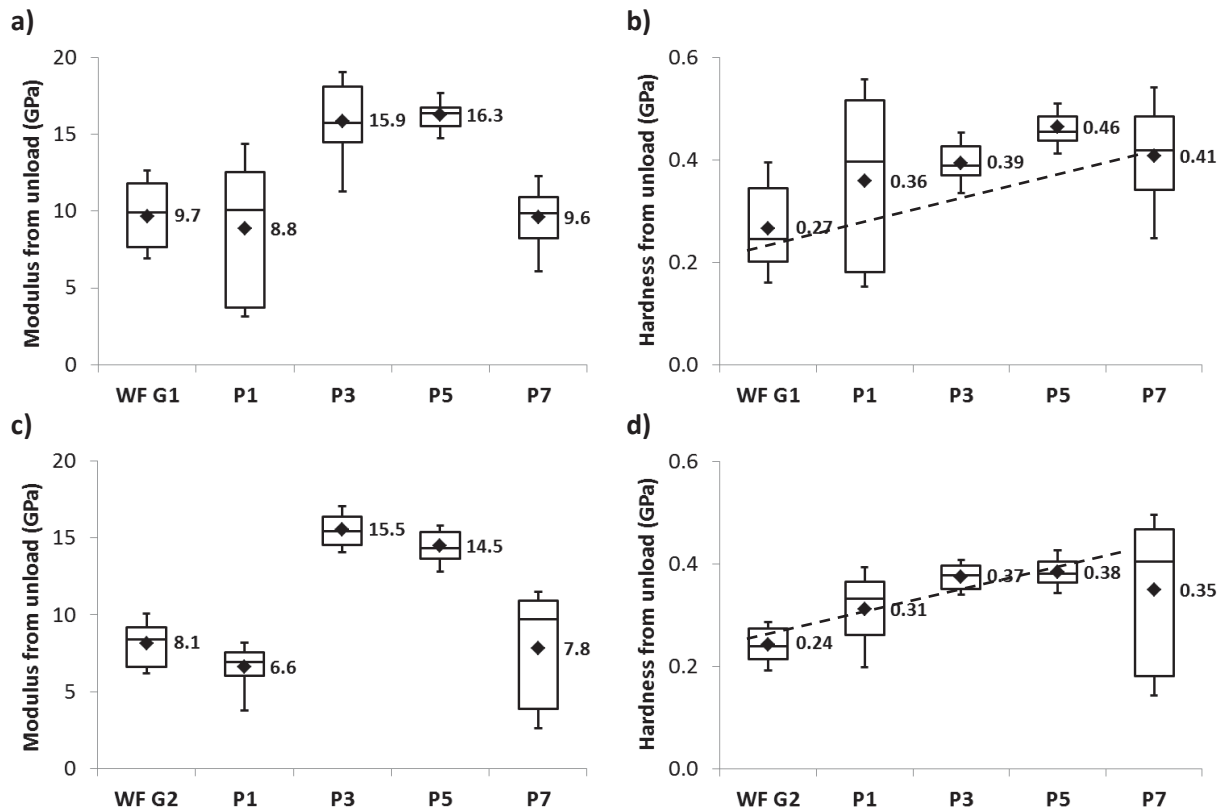


Figure 3.12 Box plot representation and average (square dots) of nanoindentation characteristics of wood cell walls: indentation modulus in WF G1 (a) and WF G2 (c) and indentation hardness in WF G1 (b) and WF G2 (d) through the processing cycles

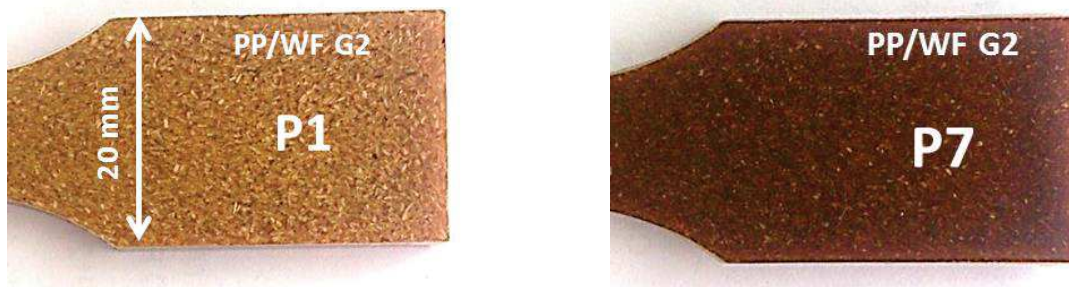


Figure 3.13 Surface color change of PP/WF G2 from P1 to P7

Besides, color change from P1 to P7 as presented in Figure 3.13 shows a darkening of the initial brown colour for PP/WF G2. It can be attributed to the degradation of hemicellulose but also to the migration of lignin components from the wood particles as mentioned for the nanoindentation results. The same trend was observed for PP/WF G1.

3.2.2. Evolution of PP matrix

Table 3.3 presents the change in chain length (molecular weights $\overline{Mn}$ and $\overline{Mw}$) of PP as a function of the processing cycles. An increase in both $\overline{Mn}$ and $\overline{Mw}$ values is observed in presence of wood flour. Moreover, one can see that this increase does not occur at the extrusion stage which was performed at 180°C but only after the first injection cycle (P1) performed at 210°C. We suppose that some natural polymer components, especially hemicellulose components degrade and/or migrate from the wood cell wall and bind with the analyzed PP macromolecules during SEC tests.

As concerns neat PP, an erratic variation of $\overline{Mn}$ was obtained (especially for P5 and P7) with no significant evolution in $\overline{Mw}$. This result may suggest that competitive degradation mechanism occurs up to 5 processing cycles, such as chain scission and crosslinking. As crosslinking should increase the viscosity, the strong drop observed for the Newtonian viscosity leads to suppose that there is mainly a chain scission caused by a thermal oxidation of PP. Moreover, as neat PP is generally supplied with antioxidants (around 0.1%w), these can be completely consumed by the successive process cycles [37]. During the rheological tests performed at 180°C, additional chain scissions can be involved.

Then SEC results indicate a progressive decrease of $\overline{Mn}$ with the processing cycles for PP/WF G1 and PP/WF G2. This decrease seems to be more important from P1 to P7 for PP/WF G2 (-34%) compared to PP/WF G1 (-16%). This result could be related to the coarse particles observed for WF G2 which accentuate shear rates during processing. Moreover $\overline{Mw}$ values remain independent of the processing cycles regarding the standard deviation. This led to conclude that an end-chain scission should occur rather than a random chain scission when PP/WF composites are submitted to successive processing cycles. Otherwise, a decrease of $\overline{Mn}$ with a higher polydispersity index (I_p) can be observed at P3 for both materials. A similar tendency was obtained by Bahlouli et al. [36] while

performing multiple extrusion runs on PP composites. Thus the I_p increase at the third cycle is attributed to the increase of the number of short to medium-sized chains induced by the chain scission described above. After 3 cycles, the number of long chains is reduced leading to a decrease of the polydispersity index (IP).

Materials	Cycles	$\overline{Mn}(\text{g/mol})^a$	$\overline{Mw}(\text{g/mol})^b$	$I_p = \overline{Mw}/\overline{Mn}$	$\eta_0 (\text{Pa.s})^c$
Neat PP	after extrusion	80 030	286 260	3.6	-
	P1	68 870	281 800	4.1	$4\,698 \pm 100$
	P3	65 540	296 150	4.5	$4\,210 \pm 369$
	P5	87 650	281 300	3.2	$2\,830 \pm 240$
	P7	70 000	293 570	4.2	$2\,410 \pm 46$
PP/WF G1	after extrusion	88 800	334 010	3.8	-
	P1	115 080	348 010	3	$7\,787 \pm 285$
	P3	66 630	332 510	5.3	$8\,024 \pm 69$
	P5	105 660	330 680	3.1	$6\,602 \pm 438$
	P7	96 900	338 830	3.5	$5\,671 \pm 220$
PP/WF G2	after extrusion	71 760	336 040	4.7	-
	P1	109 360	328 450	3	$7\,055 \pm 421$
	P3	66 720	323 840	5.1	$6\,289 \pm 268$
	P5	94 630	332 110	3.5	$6\,464 \pm 174$
	P7	72 580	349 050	4.8	$5\,416 \pm 266$

^a Average value with a 3% to 5% standard deviation

^b Average value with a 5% to 8% standard deviation

^c Newtonian viscosity measured at 180°C

Table 3.3 Average molecular weight in number $\overline{Mn}$ and in weight $\overline{Mw}$, polydispersity index and Newtonian viscosity as a function of the number of processing cycles

Newtonian viscosities indicated in 0 show for every material a progressive decrease with processing cycles. In the literature, numerous works deals with the processing of virgin or post-consumer neat PP. It was shown that the viscosity decreased after several processing cycles. This phenomenon was

attributed to chain scission and thermal-oxidation of PP during the high-shear level processing [11] [12] [13]. As only $\overline{Mn}$ values decrease with processing cycles, it can be proposed that an end-chain scission mechanism is the most relevant in our case. Otherwise, the addition of wood flour induces a higher viscosity because of the restriction of the chain mobility and possible bonds between wood particles and PP matrix as already supposed with SEC results. Moreover, the smaller particles (G1) cause a higher viscosity due to a greater specific surface which was also observed by Stark and Berger [2]. No difference between both composites can be observed from P5 as the particle sizes are quite the same.

As chain scissions and thermal treatments are occurring, one can expect for change in crystallinity with the processing cycles (Table 3.4). A slight increase of crystallinity can be noticed with the addition of wood flour. It may be due to a nucleating effect of wood. Otherwise, the neat PP crystallinity seems sparsely affected by the processing cycles while PP/WF the composites show an increase especially between P1 and P3. This corroborates the chain scission phenomenon previously discussed. No influence of the particle size can be underlined.

Number of processing cycles	Neat PP		χ_C PP/WF G1		PP/WF G2	
1	46%	$\pm 0.8\%$	47%	$\pm 1\%$	50%	$\pm 1.5\%$
3	47%	$\pm 0.4\%$	52%	$\pm 0.2\%$	53%	$\pm 1.4\%$
5	47%	$\pm 0.2\%$	51%	$\pm 0.6\%$	54%	$\pm 1.1\%$
7	45%	$\pm 0.6\%$	46%	$\pm 0.2\%$	52%	$\pm 1.5\%$

Table 3.4 Crystallinity percentages from 1 to 7 processing cycles by DSC

3.2.3. Evolution of composite mechanical properties

Figure 3.14 presents the tensile properties obtained for the neat PP and for PP/WF G1 and G2 composites from 1 to 7 processing cycles. Concerning the behavior of neat PP up to 5 processing cycles, a slight increase in Young modulus and strength at break and a gradual decrease of elongation at break are observed. This suggests a prevalent chain scission phenomenon up to 5 cycles according to the decrease in the Newtonian viscosity (Table 3.3). At 7 cycles, an increase in modulus and strength at break occurs and suggests a possible simultaneous crosslinking mechanism.

For every composite, it can be noticed that the tensile stiffness is well preserved along 5 processing cycles and then decreases. The strength at break remains similar until the 7 processing cycles as a gradual increase of the elongation at break occurs. The good preservation of the tensile stiffness and strength along the processing cycles corroborate well the tendency found by Bourmaud and Baley [9] for a flax fiber composite which reveals that the natural fiber bundles split into finer fibers during the process and that it is not detrimental to the composite mechanical performances. Otherwise, it is well known that higher fiber size produces higher strength and elasticity but lower elongation [38] [2] due to a favored crack propagation. It can be slightly observed on the present tensile results. Both composites show a slight increasing elongation with the processing cycles because the particle size lessens as the crack propagation.

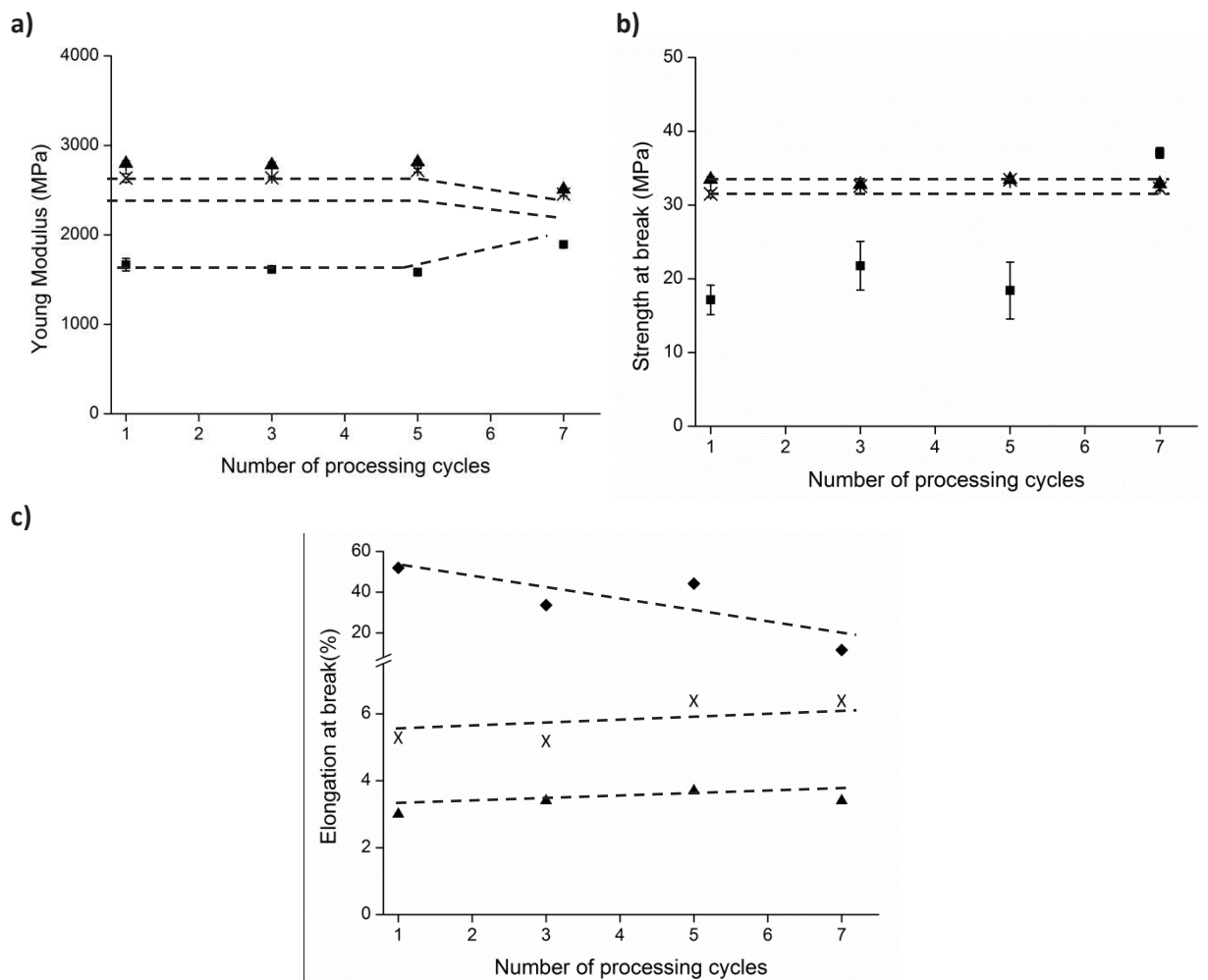


Figure 3.14 Young modulus (a), strength at break (b) and elongation at break (c) measured by tensile test at 1, 3, 5 and 7 processing cycles of neat PP (■), PP/WF G1 (X) and PP/WF G2(▲)

3.3. Effect of the addition of PPgma on the composites properties during the processing cycles

3.3.1. Evolution of wood flour particles

By comparing SEM pictures of PP/WF G2 and PP/PPgma/WF G2 at P1 (Figure 3.9 and Figure 3.15 respectively), the wood particles show a similar breakdown because of the processing cycles with a progressive improvement of particle dispersion.

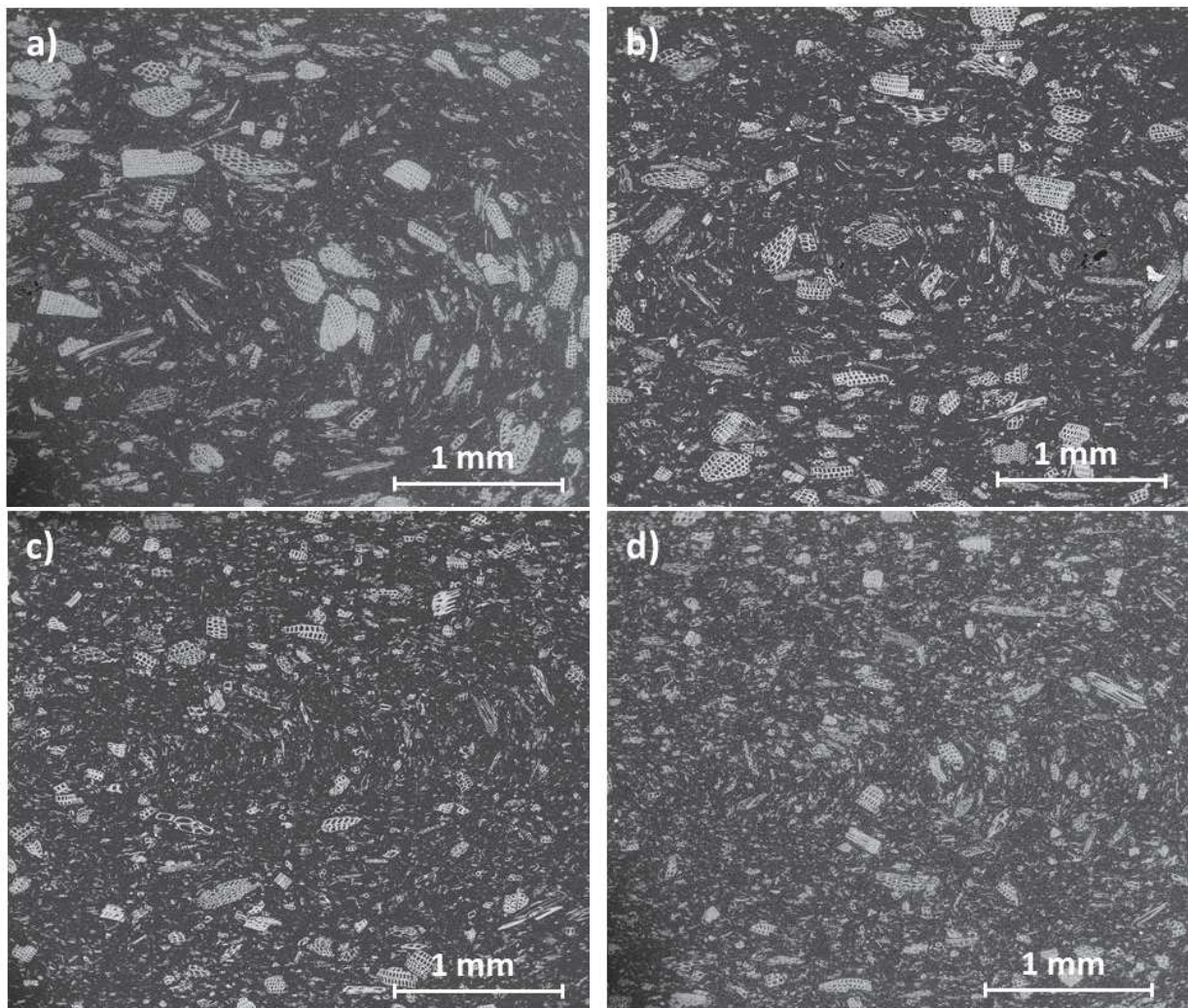


Figure 3.15 SEM micrographs of transversal cross sections of PP/PPgma/WF G2 at P1 (a), P3 (b), P5 (c) and P7 (d) (magnification x80)

Figure 3.16 shows the equivalent diameter of WF G2 in the PP/PPgma/WF composite and indicate the same evolution that PP/WF. Thus, the coupling agent does not impact the breakdown tendency of wood particles at these conditions and content. Moreover, the largest decrease is also observed after the first cycle because of the high sensitivity of coarse particles. The impact of the reprocessing cycles shows the same tendency than PP/WF. So, the addition of PPgma does not influence the particle breakdown.

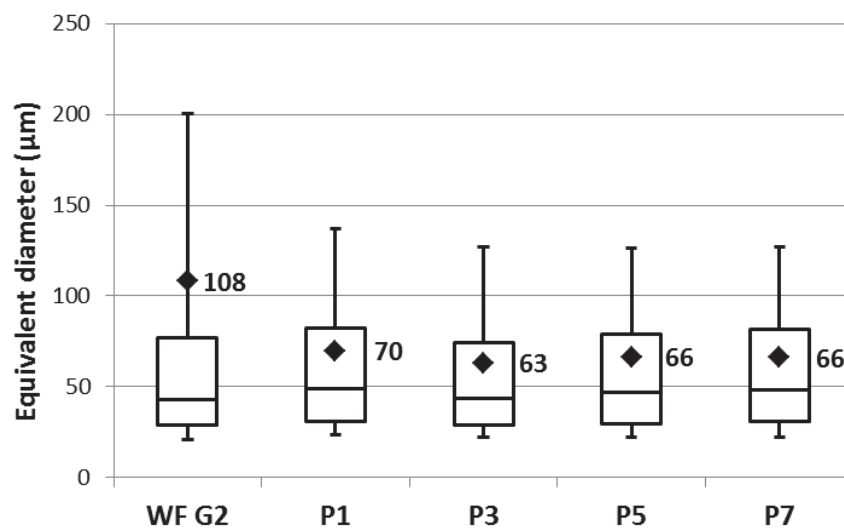


Figure 3.16 Box-plot representation and average (square dots) of the equivalent diameter of WF G2 in the PP/PPgma/WF composite as a function of processing cycles

Figure 3.17 indicates the equivalent diameter distribution for WF G2 in the presence of PPgma. The tendency is the same than PP/WF and also suggests that the wider particles at the initial state were non-detected because of their high lignin content. Indeed, the number of particles between 50 μm and 220 μm increases.

Figure 3.18 indicates nanoindentation results of WF G2 while added to PP/PPgma/WF. Previous nanoindentation results in WF G2 into PP/WF (Figure 3.12) have shown that no clear tendency concerning the modulus can be observed through the cycles despite maximum values at P3 and P5. Similarly to PP/WF G2, PP/PPgma/WF G2 composite shows that the wood particle hardness increases until the 5th cycle (P5). In this present case, modulus and hardness show similar tendency

with the addition of PPgma. A degradation and migration phenomenon of hemicellulose and lignin can explain these results. No influence from PPgma was detected on nanoindentation results.

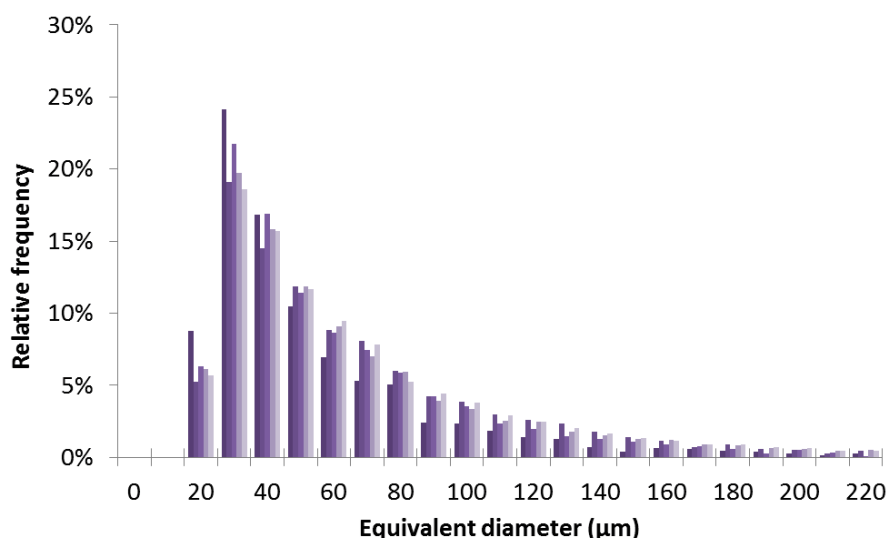


Figure 3.17 Relative frequency by number of the particle equivalent diameter of WF G2 in the PP/PPgma/WF composite as a function of processing cycles from the initial state (darker color) to P7 (lighter color)

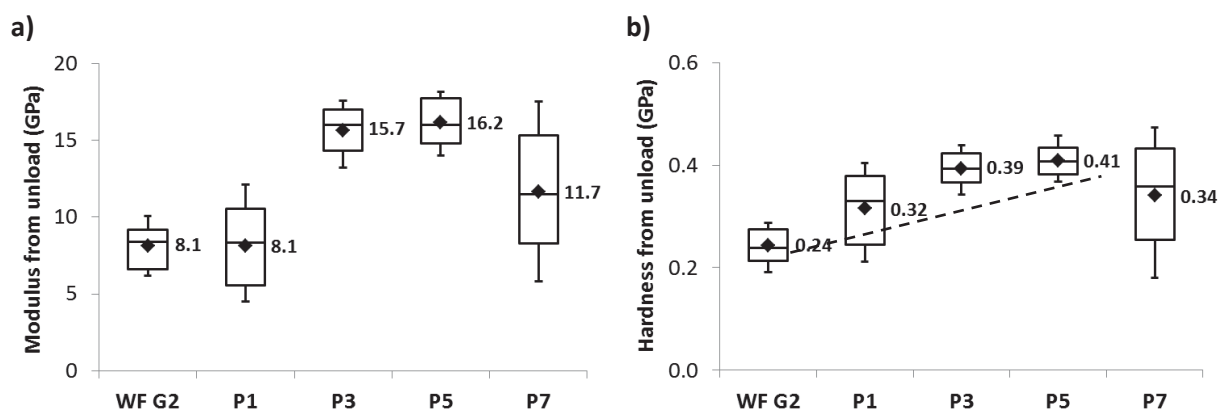


Figure 3.18 Box plot representation and average (square dots) of nanoindentation characteristics of wood cell walls: indentation modulus (a) and indentation hardness (b) of WF G2 in the PP/PPgma/WF composite through the processing cycles

3.3.2. Evolution of PP matrix

Average molecular weight results for PP/PPgma/WF G2 are presented in Table 3.5. A significant decrease of $\overline{Mn}$ (-53%) and $\overline{Mw}$ (-10%) is observed at P1 in presence of PPgma due to the incorporation of low molecular weight chains. During processing, the presence of PPgma has a

significant effect on the average chain length. Indeed a progressive increase of $\overline{Mn}$ is observed for PP/PPgma/WF G2 as a decrease was obtained without PPgma. This phenomenon can be explained by a part of the PPgma which is not bound at the first cycle (P1) because the process parameters were not sufficient to initiate all the possible links between the coupling agent and the wood hydroxyl groups. The processing may induce a better reactivity by a repeated thermal and shear solicitation on the PPgma. Moreover, the increased polydispersity index after 7 cycles corroborate this hypothesis contrary to PP/WF where only chain scission was observed.

Materials	Cycles	$\overline{Mn}$ (g/mol)	$\overline{Mw}$ (g/mol)	$Ip = \overline{Mw}/\overline{Mn}$	η_0 (Pa.s)
PP/PPgma/WF G2	P1	51 440	299 110	5.8	$4\,058 \pm 244$
	P3	73 650	308 630	4.2	$6\,424 \pm 173$
	P5	80 120	308 510	3.9	$5\,688 \pm 237$
	P7	81 190	290 640	3.6	$4\,194 \pm 411$

Table 3.5 Average molecular weight in number $\overline{Mn}$ and in weight $\overline{Mw}$, polydispersity index and Newtonian viscosity as a function of the number of processing cycles of PP/PPgma/WF G2 composite

Concerning the Newtonian viscosity evolution, it was previously observed that PP/WF G2 composite viscosity shows a gradual decrease as PP/PPgma/WF G2 shows a very low viscosity at P1 (due to the molecular weight of PPgma) and then, an increase close to the other composites. The viscosity results reveal to be well correlated to the SEC results concerning the chain scission tendency and the lack of reactivity of PPgma at the first cycle. Otherwise, the complex viscosity reaches a maximum value at the third cycle and a decrease afterward. It can be explained by a competition between chain branching and chain scission phenomena at this stage.

Number of processing cycles	χ_C			
	PP/WF G2		PP/PPgma/WF G2	
1	50%	$\pm 1.5\%$	45%	$\pm 3.3\%$
3	53%	$\pm 1.4\%$	49%	$\pm 1.2\%$
5	54%	$\pm 1.1\%$	47%	$\pm 0.8\%$
7	52%	$\pm 1.5\%$	46%	$\pm 0.9\%$

Table 3.6 Crystallinity percentages from 1 to 7 processing cycles for PP/WF G2 and PP/PPgma/WF G2 composites

Crystallinity evolution is summarized in Table 3.6. Results show that the addition of PPgma does not induce a nucleating effect with wood flour as the crystallinity of PP/PPgma/WF is similar to neat PP. Otherwise, as already seen for PP/WF G1 and G2; PP/PPgma/WF shows an increase in crystallinity which also corroborates a slight chain phenomenon at the latest cycles.

3.3.3. Evolution of composite mechanical properties

Figure 3.19 shows the tensile properties of the PP/PPgma/WF G2 composites. It can be observed that the addition of PPgma induces greater stiffness and strength thanks to a compatibilisation effect as already seen by Kord [4]. Concerning the reprocessing behavior, the tendency is the same with the free-PPgma composite: the modulus and strength remain quite stable while the elongation increases because of the particle size reduction.

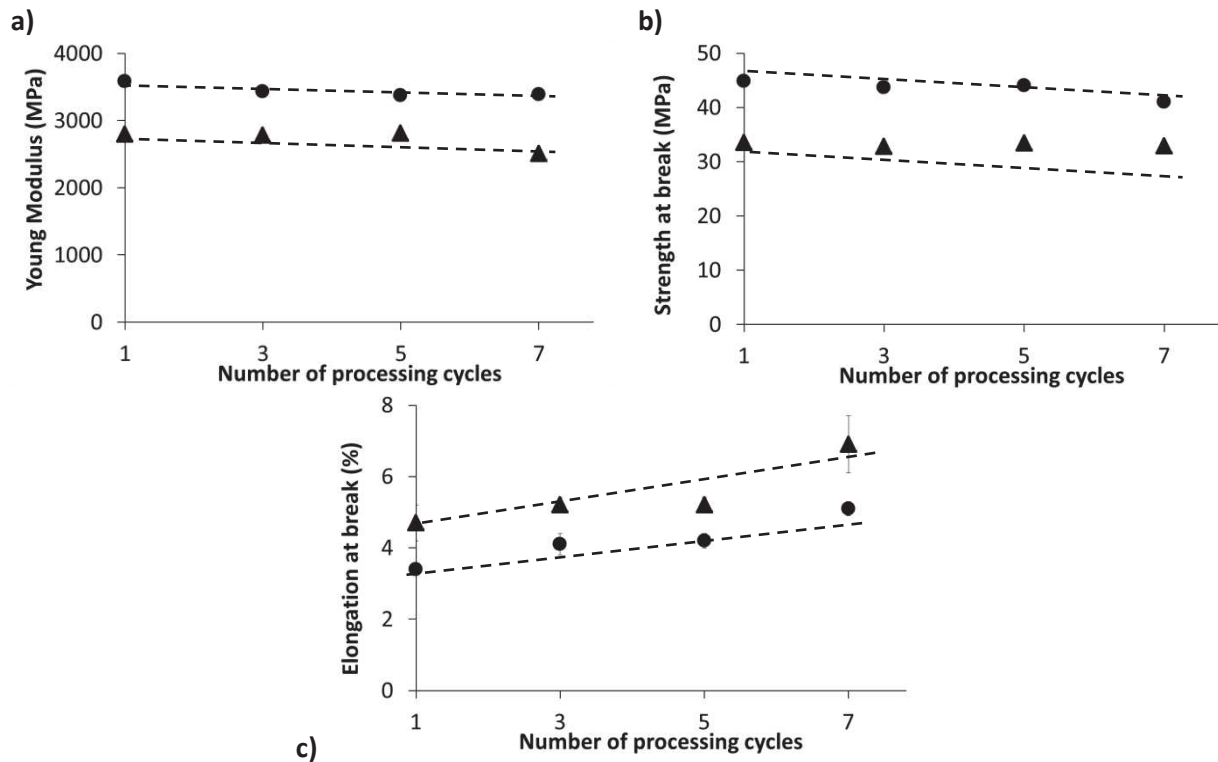


Figure 3.19 Young modulus (a), strength at break (b) and elongation at break (c) measured by tensile test at 1, 3, 5 and 7 processing cycles of PP/WF G2 (▲) and PP/PPgma/WF G2 (●)

4. Conclusion

This paper aimed to evaluate the influence of the wood particle size and of a PPgma coupling agent on the degradation of spruce wood flour reinforced PP composites after grinding-injection molding cycles (up to 7 cycles).

Concerning the comparison between WF G1 and WF G2, the numerous results have shown a similar tendency. Nanoindentation measurements have shown a hardening phenomenon of wood flour particles through the cycles which can be explained by a progressive degradation of extractives and hemicellulose and migration of lignin. Particle equivalent diameter measurements revealed that the coarser particles are more sensitive to breakdown during the processing cycles. Furthermore, wood particles size remains quite stable globally while the dispersion into PP is improved during the cycles. The microstructure assessment determined by SEC, rheometer and DSC tests have shown a chain scission phenomenon. The tensile tests indicate a very good stability of the studied composites until

5 cycles. As the results between both wood flour sizes were quite similar, further studies with greater size range can show more significant tendencies.

Although the addition of PPgma as a coupling agent has presented a high impact on tensile properties, no impact was observed on nanoindentation results. Wood cell wall hardness shows the same tendency than PP/WF G2 explained by a possible hemicellulose and lignin degradation. Particle size measurements revealed a similar trend during the cycles with PP/WF G2. SEC, rheometer and DSC results have shown a lack of reactivity of PPgma at the first cycles and a slight chain scission at the latest cycles.

Afterwards, despite a hardening of wood particles and a chain scission phenomenon, wood flour reinforced PP composites revealed to be very stable through the cycles. Although a degradation of both components, the reprocessing is not very detrimental to the mechanical properties after 5 cycles in these conditions. For a better understanding, process parameters and other wood and coupling agent contents should be considered to assess numerous degradation levels.

Furthermore, others protocols for wood particle size measurements should be developed to detect lignin-rich particles for microscopic image processing and a way to analyze wood particles hemicellulose and lignin content after PP dissolution must be found to assess the chemical evolution of wood during the cycles.

Acknowledgements

Authors thank the ADEME for financial support (convention n° 1101C0066, acronym ENOLIBIO “End Of Life of BIOcomposites”), Mr. Jean-Marie Taulemesse for his assistance with scanning electron microscopy, Mr. Alain Diaz for his cross-section preparation and Dr. Anne-Sophie Caro-Bretelle for her help with Aphelion software.

References

- [1] J.E. Winandy, N.M. Stark, C.M. Clemons. Considerations in recycling of wood-plastic composites, 5th Global Wood and Natural Fiber Composites Symposium, April 27-28, 2004 in Kassel, Germany.
- [2] N. Stark, M. J. Berger. Effect of species and particle size on properties of wood-flour-filled polypropylene composites. Functional Fillers for Thermoplastics & thermosets. December 8-10, 1997 in San Diego, USA.
- [3] S.N. Maiti, K. Singh, Influence of wood flour on the mechanical properties of polyethylene. Journal of Applied Polymer Science 32, p. 4285-4289, 1986. DOI: 10.1002/app.1986.070320341
- [4] B. Kord, Influence of Maleic Anhydride on the Flexural, Tensile and Impact Characteristics of Sawdust Flour Reinforced Polypropylene Composite, World Applied Sciences Journal 12, p. 1014-1016, 2011.
- [5] N. Sombatsompop, C. Yotinwattanakumtorn, C. Thongpin, Influence of type and concentration of maleic anhydride grafted polypropylene and impact modifiers on mechanical properties of PP/wood sawdust composites. Journal of Applied Polymer Science 97, p. 475–484, 2005. DOI: 10.1002/app.21765
- [6] Hee-Soo Kim, Byoung-Ho Lee, Seung-Woo Choi, Sumin Kim, Hyun-Joong Kim, The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 38, Issue 6, p. 1473-1482, 2007. DOI: 10.1016/j.compositesa.2007.01.004
- [7] A.M. Krzysik, J.A Youngquist, Bonding of air-formed woodfiber/polypropylene fiber composites. International Journal of Adhesion & Adhesives 11, p. 235-240, 1991.
- [8] M.D.H. Beg, K.L. Pickering. Reprocessing of wood fiber reinforced polypropylene composites. Part I, Effect on physical and mechanical properties. Composites Part A 39, p. 1091-1100, 2008. DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.04.013

- [9] A. Bourmaud, C. Baley. Investigations on the recycling of hemp and sisal fiber reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability* 92, p. 1034-1045, 2007. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.018
- [10] P.V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology* 59, p. 1625-1640, 1999. DOI: 10.1016/S0266-3538(99)00024-X
- [11] G. Guerrica-Echevarria, J.I. Eguiazabal, J. Nazabal, Effects of processing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene, *Polymer Degradation and Stability* 53, p. 1-8, 1996. DOI: 10.1016/0141-3910(96)00018-3
- [12] Q. Xiang, M. Xanthos, S. Mitra, S.H. Patel, J. Guo, Effects of melt processing on volatile emissions and structural/rheological changes of unstabilized polypropylene, *Polymer Degradation and Stability* 77, p. 93-102, 2002. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00083-6
- [13] M.H. Martins, M.A. De Paoli, Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocessing, *Polymer Degradation and Stability* 78, p. 491-495, 2002. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00195-7
- [14] A. Jäger, T. Bader, K. Hofstetter, J. Eberhardsteiner, The relation between indentation modulus, microfibril angle, and elastic properties of wood cell walls, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42, p. 677-685, 2011. DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.02.007
- [15] A. Bourmaud, C. Baley, Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation, *Polymer Degradation and Stability* 95, p. 1488-1494, 2010. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.022
- [16] W. Gindl, M. Reifferscheid, R.-B. Adusumalli, H. Weber, T. Röder, H. Sixta, T. Schöberl, Anisotropy of the modulus of elasticity in regenerated cellulose fibres related to molecular orientation, *Polymer* 49, p. 792-799, 2008. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.12.016

- [17] G. Wei, B. Bhushan, P.M. Torgerson, Nanomechanical characterization of human hair using nanoindentation and SEM, *Ultramicroscopy Proceedings of the Sixth International Conference on Scanning Probe Microscopy, Sensors and Nanostructures* 105, p. 248-266, 2005. DOI: 10.1016/j.ultramic.2005.06.033
- [18] G. Wei, B. Bhushan, Nanotribological and nanomechanical characterization of human hair using a nanoscratch technique, *Ultramicroscopy Proceedings of the Seventh International Conference on Scanning Probe Microscopy, Sensors and Nanostructures* 106, p. 742-754, 2006. DOI: 10.1016/j.ultramic.2005.12.009
- [19] W. Gindl, T. Schöberl, The significance of the elastic modulus of wood cell walls obtained from nanoindentation measurements, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35, p. 1345-1349, 2004. DOI: 10.1016/j.compositesa.2004.04.002
- [20] W.T.Y. Tze, S. Wang, T.G. Rials, G.M. Pharr, S.S. Kelley, Nanoindentation of wood cell walls: Continuous stiffness and hardness measurements, *Composites Part A Applied Science and Manufacturing* 38, p. 945-953, 2007. DOI: 10.1016/j.compositesa.2006.06.018
- [21] Y. Yu, B. Fei, B. Zhang, X. Yu, Cell-wall mechanical properties of bamboo investigated by in-situ imaging nanoindentation, *Wood and Fiber Science* 39, p. 527-535, 2007.
- [22] A. Bourmaud, C. Baley, Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling. *Polymer Degradation and Stability* 94, p. 297–305, 2009. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.12.010
- [23] N. Le Moigne, M. van den Oever, T. Budtova, A statistical analysis of fibre size and shape distribution after compounding in composites reinforced by natural fibres, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42, Issue 10, p. 1542-1550, 2011. DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.07.012
- [24] L.H. Sperling. *Introduction to Physical Polymer Science*, Fourth Edition (2006), John Wiley & Sons Inc, p. 244. ISBN: 9780471757115.

- [25] W. Jin, K. Singh, J. Zondlo, Pyrolysis Kinetics of Physical Components of Wood and Wood-Polymers Using Isoconversion Method, *Agriculture* 3, p. 12-32, 2013. DOI: 10.3390/agriculture3010012
- [26] W. Gacitua, A. Ballerini, J.P. Lasserre, D. Bahr, Nanoindentations and ultrastructure in eucalyptus nitens with micro and mesocracks, *Maderas. Ciencia y Tecnologia* 9, p. 259-270, 2007. DOI: 10.4067/S0718-221X2007000300006
- [27] K. Bytebier, O. Arnould, P. Arinero, B. Clair, T. Alméras, Towards nanomechanical characterization of developing wood cell walls at different maturation steps, 6th Plant Biomechanics Conference, 2009 in Cayenne.
- [28] R. Wimmer, B.N. Lucas, Comparing mechanical properties of secondary and cell corner middle lamella in spruce wood, *IAWA Journal* 18, p. 77-88, 1997.
- [29] R. Wimmer, B.N. Lucas, T.Y Tsui, W.C. Oliver, Longitudinal hardness and Young's modulus of spruce tracheid secondary walls using nanoindentation technique. *Wood Science & technology* 31, p. 131-141, 1997. DOI: 10.1007/BF00705928
- [30] W. Gindl, H.S. Gupta, C. Grünwald, Lignification of spruce tracheid secondary cell walls related to longitudinal hardness and modulus of elasticity using nano-indentation. *Canadian Journal of Botany* 80, p. 1029-1033, 2002. DOI: 10.1139/b02-091
- [31] M. Eder, O. Arnould, J.C. Dunlop, J. Hornatowska, L. Salmén, Experimental micromechanical characterisation of wood cell walls. *Wood Science and Technology* 47, p. 163-182, 2013. DOI: 10.1007/s00226-012-0515-6
- [32] G. Ausias, A. Bourmaud, G. Coroller, C. Baley, Study of the fibre morphology stability in polypropylene-flax composites, *Polymer Degradation and Stability* 98, Issue 6, June 2013, Pages 1216-1224, 2013. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.006

[33] J. Konnerth, N. Gierlinger, J. Keckes, W. Gindl, Actual versus apparent within cell wall variability of nanoindentation results from wood cell walls related to cellulose microfibril angle, *Journal of Materials Science*, p. 4399 - 4406, 2009. DOI: 10.1007/s10853-009-3665-7

[34] S. Yildiz, E.D. Gezer, U.C. Yildiz, Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat, *Building and Environment* 41, Issue 12, p. 1762-1766, 2006. DOI: 10.1016/j.buildenv.2005.07.017

[35] O. Hosseinaei, S. Wang, T.G. Rials, C. Xing, Y. Zhang, Effects of decreasing carbohydrate content on properties of wood strands, *Cellulose* 18, Issue 3 , p. 841-850, 2011. DOI: 10.1007/s10570-011-9519-x

[36] N. Bahlouli, D. Pessey, C. Raveyre, J. Guillet, S. Ahzi, A. Dahoun, J.M. Hiver, Recycling effects on the rheological and thermomechanical properties of polypropylene-based composites, *Materials & Design* 33, Pages 451-458, 2012. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.04.049

[37] S. Kazeem Najafi, Use of recycled plastics in wood plastic composites – A review, *Waste Management* 33, Issue 9, p. 1898-1905, 2013. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.05.017

[38] H. Bouafif, A. Koubaa, P. Perré, A. Cloutier, Effects of fiber characteristics on the physical and mechanical properties of wood plastic composites. *Composites: Part A* 40, p. 1975-1981, 2009. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.06.00

II. La retransformation après vieillissement des biocomposites à matrice PP

II.1. Reprocessing of artificial UV-weathered wood flour reinforced polypropylene composites

L. Soccalingame^a, D. Perrin^a, J-C. Benezet^a, S. Mani^b, F. Coiffier^b, E. Richaud^c, A. Bergeret^a

a. C2MA, Ecole des Mines d'Alès, 6 Avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex, France

b. PEP, Pôle Européen de Plasturgie, Rue Pierre et Marie Curie, 01100 Bellignat, France

c. PIMM, UMR CNRS 8006, Arts et Métiers ParisTech, 151 boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France

ABSTRACT

This work aims to determine and understand the influence of UV weathering on the reprocessing of a wood-plastic composite (WPC), i.e. of a wood flour reinforced polypropylene (PP) composites. Two wood flour contents (10% w/w and 30% w/w) were studied in comparison with neat PP. Compounds were produced by twin-screw extrusion. Then, normalized samples were obtained by injection molding and exposed to an artificial UV weathering using a xenon arc climatic chamber in order to simulate a long-term outdoor exposure. After this weathering stage, photo-degraded samples were submitted to grinding and injection cycles and characterized through different experimental techniques. The visual evolution of the surface was followed by optical microscopy and scanning electron microscopy. In order to understand the material physical degradation, the mechanical behavior was measured thanks to tensile, Charpy impact and DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) tests. The assessment of the microstructural evolution was performed by differential scanning calorimetry (crystallinity ratio), size exclusion chromatography (average molecular weights) tests and infrared spectroscopy (chemical structure). Additional rheological tests assessed assumptions on degradation mechanisms.

1. Introduction

The industrial use of wood-plastic composite (WPC) is growing since several years around the world. These composites are prevalent in outdoor decking applications and concern thermoplastic polymers reinforced by wood fibers or flour. The most widespread polymer matrices are polypropylene (PP), polyethylene (PE) and polyvinyl chloride (PVC). This study will focus on wood flour reinforced polypropylene composites. Assessing WPC recycling capability is up to now a challenging economic and scientific goal. According to Winandy et al. [1], the main issues that need to be studied to handle the recycling of these materials are the raw material effects, processing behaviors and environmental properties.

Concerning the raw material effects, Youngquist et al. [2] examined the effect of virgin versus recycled raw materials for both phases – matrix and reinforcement - on the properties of WPCs. No variation in the WPC mechanical and physical properties between virgin polyethylene (HDPE) and recycled HDPE from milk bottles were observed. The same authors compared hemlock fiber with demolition wood fiber and found that they were equivalent. The use of fibers from waste newspapers in PP or HDPE matrix was also investigated and reveals to provide satisfactory properties and an aptness to be reprocessed (re-extruded and injection molded) numerous times with no detrimental effects in mechanical properties. Adhikari et al. [3] investigated both recycled and virgin HDPE matrices with wood flour with regards to the wood content and coupling agent (maleic anhydride grafted polypropylene). They found that these parameters were determining factors concerning water absorption and swelling, two major phenomena regarding WPC durability. Otherwise, in the same study, the composites obtained from post-consumer HDPE revealed to be quite similar than the ones made from the virgin HDPE. Otherwise, our previous study [4] has highlighted no significant influence of wood flour particle size on the properties after reprocessing (up to seven injection molding and grinding cycles) of wood flour reinforced polypropylene. Moreover, the same work underlined that the addition of maleic anhydride grafted polypropylene (as coupling agent) allowed to increase efficiently mechanical properties but did not have any impact on the mechanical stability of these composites through the reprocessing cycles.

In connection with processing effects, the study of processing impacts on WPC properties leads to the assessment of thermal degradation of each component. This thermal degradation can result on

one hand in both cross-linking and chain scission of the polymer matrix and on the other hand in structural and chemical attrition of the wood flour. These phenomena can occur at different levels and have more or less impact on the global composite properties. Since almost two decades, many studies have found that successive processing cycles induce a polymer matrix chain scission indicating a thermal oxidation during reprocessing in both neat and reinforced polypropylene and polyethylene composites. This behavior is induced by a polymer chain degradation due to a severe thermal and stress cycle during the process [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10] [11] [12] [13]. It was reported that PP is notably less stable than PE [14]. Otherwise, Migneault et al. [15] compared extrusion and injection molding processes for HDPE with wood flour. They observed better physical and mechanical properties for injection than extrusion. The injection process results in better fiber alignment in the main flow direction, as polymer-rich surfaces may prevent some defects such as exposed fibers and voids. Moreover, this kind of polymer layer hinders water absorption and swelling and promotes a better durability. Concerning natural filler degradation, some papers focused on vegetal fibers or flour behavior during processing. Reprocessing induces a decrease in the fiber size because of high shear rates during process. However, this fiber structural breakdown may have a low impact on the mechanical properties of the composite [4] [16] [17] [18]. Otherwise micromechanical tests by nanoindentation carried in a previous study [4] have shown a progressive increase of wood particle intrinsic hardness through the processing cycles. This phenomenon is explained by a possible degradation or migration of hemicellulose and lignin components.

As summarized by Azwa et al. [19] the number of papers published on the degradation of synthetic and natural fiber reinforced polymer composites due to environmental parameters raised significantly for the past 10 years. Environmental parameters concern mainly fungal decay, UV and moisture exposures. Pendleton et al. [20] observed that mycelium decay on wood flour reinforced HDPE is generally concentrated on the exterior of the sample and more specifically in the interfacial gaps between the wood and the thermoplastic matrix. They also noted that the decay induces surface erosion and decreases global mechanical properties. Generally, the higher the wood fiber content, the greater is the potential for fungal decay to occur [21]. Another major degradation factor of WPCs is outdoor exposure which is mainly characterized by a combined UV/humidity exposure. Weathering performed on WPCs generally induced a mechanical property alteration due to oxidation reactions (chain scission, crosslinking), a surface erosion with flouing effect, a surface yellowing and bleaching, a surface cracking, crystallinity changes and dimensional instability

(swelling and shrinking) [22] [23]. About vegetal fiber ageing, it was found that two successive reactions may occur: i) formation of paraquinone chromophoric structures generated by oxidation and chain scission of lignin, causing yellowing, ii) conversion of paraquinone into hydroquinone, causing bleaching [22] [24]. Moreover, a strong fiber swelling phenomenon was observed, leading to better light penetration, to the appearance of micro cracks at the material surface and at the fiber-matrix interface, to surface embrittlement and to dimensional instability [24]. Otherwise, about PP, the presence of oxygenated functional groups such as hydroperoxydes and carbonyl groups leads to further photo-oxidation [24] occurring more readily in post-consumer polyolefins already exposed to UV light than in virgin polyolefins. The addition of wood particles in plastics results in oxidation sites, and in an increased change in properties after weathering [1].

Few studies handled the impact of weathering on WPC recycling. In a review from Kazemi-Najafi et al. [25], numerous studies were cited concerning the use of post-consumer PP or PE as a polymer matrix for WPCs. It was found that the recycling potential is high in WPCs as the global mechanical properties are not much impacted with recycled waste plastics as already cited above. Concerning PP and PE matrices, weathering degradation generally consists in an oxidation phenomenon caused by high temperature and/or UV exposures. This oxidation leads to the formation of radicals in the polymer, resulting in both chain scission and crosslinking. Crosslinking induces the increase of polymer chain length and entanglement which enhances global mechanical properties of the composite. Thermoplastics degradation by crosslinking was reported for various polyethylene studies under UV weathering. It was shown that this phenomenon induces a lower melt flow index compromising strongly the aptness of the material to be reprocessed because crosslinked polymers do not melt [25]. On the contrary, chain scissions induce a decrease in global mechanical properties and in polymer viscosity. Furthermore, the oxidation of PP or PE leads to carbonyl and hydroxyl groups which are polar groups. It was noticed that these polar groups improve compatibility between polar fillers such as lignocellulosic fibers, bettering interface between untreated natural fibers and polymer matrix [25].

Otherwise, Jansson et al. [26] studied the thermal oxidation impact on reprocessing cycles of post-consumer PP/PE copolymers. A zigzag shaped elongation-at-break curve was observed, i.e. the elongation drops considerably after each ageing step and returns approximately to the initial value after extrusion. A combination of three mechanisms was proposed: i) changes in the crystallinity

ratio, ii) degradation located at the surface and iii) dilution of degraded polymer chains after re-extrusion. Combining extrusion and ageing degrades stronger than ageing or reprocessing does separately. Luzuriaga et al. [27] used the same type of methodology with various polymers and an accelerated UV weathering. This study showed that melt flow indexes (MFI) of PP and HDPE are highly impacted by reprocessing combined with UV ageing. HDPE presented a zigzag MFI curve which evidenced a competition between chain scission and crosslinking phenomena. In contrary, PP indicated a progressive increase in MFI meaning that a chain scission occurred during both ageing and reprocessing without the shorter polymer chains being diluted. Afterwards, a similar conclusion were expressed by both Jansson et al. [26] and Luzuriaga et al. [27]: as the content and the type of additives contained in commercialised polymer granules are frequently unknown, a complete understanding of the results remains elusive.

Finally in a review from Vilaplana and Karlsson [28], it was stated that the quality of recycled plastics always depends on the degree of mixing (presence of incompatible mixed fraction), the degree of degradation (chemical and physical evolutions) and the presence of low molecular weight compounds (contaminants, impurities, degradation products and additives). Whereas this background review aims to synthetize each important parameter to study the PP and PE degradation induced by processing cycles and ageing, this paper purposes to evaluate the influence of UV weathering on the potential of reprocessing of spruce wood flour reinforced PP composites (grinding-injection molding cycles).

The main goal is to assess and understand the evolution of viscoelastic properties and macromolecular chain behavior. First, the visual evolution of the surface was followed by optical microscopy and scanning electron microscopy. Then, in order to understand the material physical degradation, the mechanical behavior was measured thanks to tensile, Charpy impact and DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) tests. The assessment of the microstructural evolution was performed by differential scanning calorimetry (crystallinity ratio), size exclusion chromatography (average molecular weights) and infrared spectroscopy (chemical structure). Additional rheological tests assessed assumptions on degradation mechanisms by using the Cole-Cole model dedicated to investigate the polymer microstructure at the molten state.

2. Materials & Methods

2.1. Raw materials

Polypropylene (PP) used in this study is a standard homopolymer PP H733-07 grade supplied by Braskem Co. (Brazil) with a melt flow rate of 7.5g/10min (230°C, 2.16kg) according to ISO 1133 standard. Maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP) with a 1% w/w grafting rate is used as coupling agent and provided by Arkema Co. (France) under the trademark Orevac® CA100. It was dry-mixed before processing at 3% w/w of the PP. The wood flour is based on spruce wood with a particle size included in the 200 µm to 500 µm range and is obtained from AFT Plasturgie Co. (France). The wood flour was added at 10% w/w and 30% w/w in the matrix.

2.2. Processes and artificial weathering

The processing methodology is summarized in Figure 3.20 and the successive stages are detailed below.

The PP matrix and the wood particles are mixed together in an Evolum® HT32 Cleextral (France) co-rotating twin-screw extruder (step ①). Its L/d ratio is 44 with a 32 mm screw diameter and a 1408 mm screw length. Temperature is set at 180°C along the barrel. The screw speed is arbitrarily fixed at 200 rpm with a total feeding rate of 14 kg/h. The extruder is equipped with a double extrusion die with a diameter of 4 mm. The two extruded compound rods are cooled into water and granulated. Pellets are kept 4h at 35°C (step ②) in an air-pulsing Piovan® dryer.

The pellets are injection molded to produce normalized samples on a Krauss-Maffei KM50-T180CX. The temperature is fixed at 180°C along the barrel. The mold is kept at 30°C by a water cooling system. The plasticization and injection speeds are set respectively at 60 rpm and 60 cm³.s⁻¹. The samples are injected to obtain dog-bone samples 1A according to ISO 527-2 (step ③). Samples are characterized at this step to evaluate their initial stage (INIT).

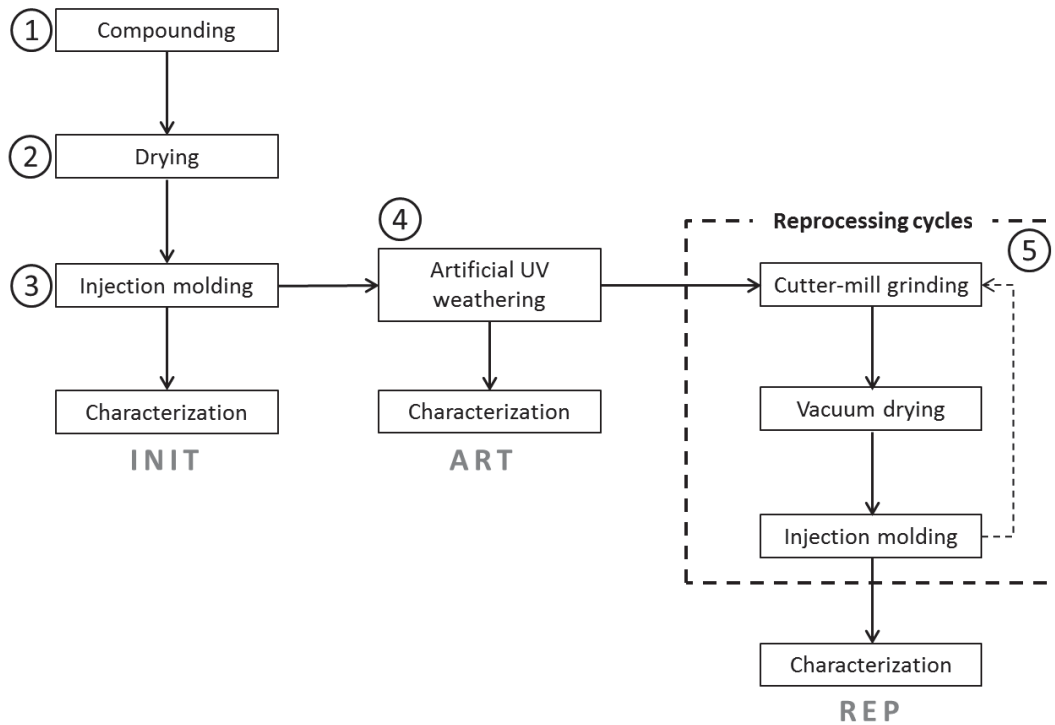


Figure 3.20 Stages of the weathering and reprocessing method

ISO 1A samples are exposed according to EN ISO 4892-2 standard in a xenon arc chamber Weather-Ohmeter (WOM) from Atlas Co. with a 3500 W lamp. The lamp characteristics report an irradiance of 60 W/m² in the range of 300 nm to 400 nm (UV radiations). A 120-min cycle was applied and repeated 168 times for total exposure duration of 14 days. This cycle is composed of two stages: a 102-min of UV exposure at 60°C and 65±5 %HR followed by an 18-min water spraying (step ④). As reported in Table 3.7 for three outdoor exposure benchmark sites [29], these conditions equal to a range of 2 to 3 months of natural exposure considering UV radiations only (300-400 nm).

Location	Climate type	Average solar radiant exposure in one year		Equivalent duration for the WOM exposure ^c	
		Total ^a	UV ^b	in days	in months
Florida, USA	Sub Tropical	6588 MJ/m ²	280 MJ/m ²	95	3.2
Bandol, France	Mediterranean	5500 MJ/m ²	382 MJ/m ²	69	2.3
Arizona, USA	Desert	8004 MJ/m ²	334 MJ/m ²	79	2.6

^a Solar radiation measured between 300 nm and 3000 nm

^b Solar radiation measured between 300 nm and 400 nm

^c Regarding UV radiations only, according to 168 cycles of 120 minutes (EN ISO 4892-2)

Table 3.7 Comparison of natural weathering with xenon arc chamber Weather-Ohmeter (WOM) artificial weathering [29]

Aged samples are characterized (ART stage), then grinded and injected to simulate recycling (step ⑤). The grinding process is performed in a RETSCH SM300 cutter mill to obtain flakes. The grinding process is carried out at 700 rpm at room temperature with an 8 mm sieve. The flakes are stored at room temperature and vacuum dried overnight at 80°C before injection molding. This protocol is accomplished 2 times (REP stage). Samples used in this study are detailed in Table 3.8.

Wood flour content by weight	Unaged	UV aged	UV aged then reprocessed
0%	PP _{INIT}	PP _{ART}	PP _{REP}
10%	PP/WF10 _{INIT}	PP/WF10 _{ART}	PP/WF10 _{REP}
30%	PP/WF30 _{INIT}	PP/WF30 _{ART}	PP/WF30 _{REP}

Table 3.8 Designation of the studied materials

2.3. Characterization of surface evolution

2.3.1. Optical microscopy

Color and texture changes of the sample surface are visually assessed with a Leica WILD M10 optical microscope. Pictures are taken at x10 and x50 magnifications with a Leica DFC 420 camera. Pictures from a same material are taken with the same light intensity to properly discern color changes.

2.3.2. Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM)

Environmental scanning electron microscopy (ESEM) is performed using a Quanta FEG 200 set-up in order to have a better visual appreciation of the surface degradation. Surfaces were carbon coated beforehand. Samples were observed on their ageing-exposed surface at 15kV.

2.4. Mechanical characterization by solid-state static and dynamic tests

2.4.1. Tensile tests

Tensile characterizations are carried out at $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ and $50\% \pm 10\%\text{HR}$ according to the ISO 527 standard. A Zwick® 1455 model apparatus is used with a 20 kN load cell and a Clip-On extensometer for displacement measurements during modulus tests. The crosshead speed is set at 1 mm/min for the tensile modulus measurements, 50 mm/min for the break property measurements. 5 measurements are carried out for modulus measurements and for strength and elongation at break measurements.

2.4.2. Charpy tests

Impact strength is measured with a Charpy pendulum impact tester Zwick® 5102. The tests are performed at $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ and $50\% \pm 10\%\text{HR}$ according to the ISO 179 standard and repeated for 10 samples. A 4 J pendulum is chosen. The unnotched samples are sawn from the ISO 1A injected samples.

2.4.3. Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)

A DMA 50 apparatus is used to DMTA tests on 4 mm x 10 mm x 35 mm samples sawn from ISO 1A samples. The samples are stressed in tensile mode with a 1 Hz frequency. A temperature sweep is carried out from -20°C to 120°C with a temperature ramp of $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The relaxation behavior is evaluated in order to characterize the polymer matrix degradation. Two samples are tested for each studied material.

2.5. Characterization of the polymer microstructure

2.5.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The melting and crystallization behaviors of biocomposites and neat polymer are assessed through differential scanning calorimetry (DSC) using a Q100 TA Instruments® equipped with a cooling attachment, under a nitrogen atmosphere. Two heating steps interspersed with a cooling step from 30°C to 220°C at a constant rate of 5°C.min⁻¹ are carried out. The sample weights are approximately 5 mg. They are analyzed in standard aluminium DSC pans. At least, 2 specimens are used for each test to ensure reproducibility. Melting enthalpy is obtained from the 1st and the 2nd heating steps. The crystallinity χ_c was calculated according to the Equation (1):

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{W \times \Delta H_{m100\%}} \times 100 \quad (1)$$

Where ΔH_m is the melting enthalpy of the composite, W is the PP content by weight in the composite and $\Delta H_{m100\%}$ is the melting enthalpy for a 100% crystalline PP polymer. It is considered equal to 209 J/g [30].

2.5.2. Rheological tests

The evolution of the rheological material properties directly reflects changes in molecular parameters such as the chain scission and crosslinking phenomena. Thus, dynamic rheological measurements are carried out to assess the change in complex viscosity using an ARES rheometer (Rheometric Scientific®). The melt viscoelasticity tests in oscillatory shear mode are performed with parallel plate equipment at a fixed temperature of 180°C. The plate diameter is 25 mm and the gap between them was 1 mm. A frequency sweep was carried out from 0.1 to 100 rad.s⁻¹ for each experiment.

The samples are cut at the extremities of the injected dog-bone samples and placed between the parallel plates. Once the fixed temperature is reached, the gap is controlled at 1 mm. Then, the molten excessive matter is removed and the test is started. At least 3 tests are performed for each material.

2.5.3. Size Exclusion Chromatography (SEC)

Size-exclusion chromatography is performed in a high temperature gel permeation chromatograph to determine the evolution of the average molecular weights in weight and in number and the polydispersity index of PP. Fragments are cut in the injected samples and solubilized into 1,2,4-trichlorobenzene (Chromasolv, Sigma–Aldrich®) at a concentration of 1 mg.mL⁻¹. The eluent was stabilized with 0.03 wt% of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT, Fluka) to stabilize the polymer against oxidative degradation. These solutions are agitated during 15 min at 150°C and, then filtered before test. The tests are carried out on a PL-GPC 220® from Agilent Technologies equipped with a guard column and two columns branded PLGel Olexis® as well as a refractive index detector. The temperature was set at 135 °C, and the flow rate was 1 mg.mL⁻¹. The calibration curve was established from four Polystyrene Shodex® narrow standards of respective molecular weights of 1.47.10⁶, 2.57.10⁵, 4.65.10⁴ and 7.21.10³ g.mol⁻¹. Results were then corrected using the so-called “universal calibration”, based on Mark–Houwink’s relationship.

2.5.4. Infrared spectroscopy

Infrared spectroscopy is carried out to assess the evolution of specific chemical groups during the degradation phenomenon induced by weathering and reprocessing. Spectra from weathered materials are obtained on the exposed surface. A spectrometer IFS66 from Bruker® is used in ATR mode (Attenuated Total Reflectance). The spectra are measured from 400 cm⁻¹ to 4000 cm⁻¹ with a 2 cm⁻¹ resolution. The mentioned peaks were normalized with the 2915 cm⁻¹ attributed to a C-H stretching band of methylene groups CH₃. This band is chosen as a reference because it changed minimally during weathering [31].

3. Results and discussion

3.1. Evolution of the surface aspect

The sample surface aspect is presented on Figure 3.21, Figure 3.22 and Figure 3.23 for PP, PP/WF10 and PP/WF30 respectively as a function of the different stages (INIT, ART and REP). No specific visual

degradation can be observed for PP samples. On the contrary, wood composites present very strong visual surface variations.

For both PP/WF10 and PP/WF30, weathering induces a wood particle bleaching and a protrusion of these particles at the surface with many cracks into PP matrix and at the particle edges. For PP/WF30, this degradation is so important that a flouring phenomenon is obtained: the sample crumbles on the exposed surface. It was shown that this wood bleaching is well-known and is mainly due to the lignin chromophoric groups absorbing in the UV/visible region. Absorption of UV light initiates the photochemical reactions of wood surfaces leading to the formation of aromatic and other free radicals, which causes the degradation of lignin and photo-oxidation of cellulose and hemicelluloses, effectually causing discoloration. This discoloration of wood surfaces results from the loss of methoxyl content of lignin photo-dissociation of carbon-carbon bonds and formation of carbonyl-based chromophoric groups like ortho- and para-quinone structures [32] [33].

Then, after reprocessing, the surfaces recover a glossy aspect thanks to injection molding process with no protrusion of the wood particles. The bleached aspect has disappeared but the global color is slightly darker than the initial state.

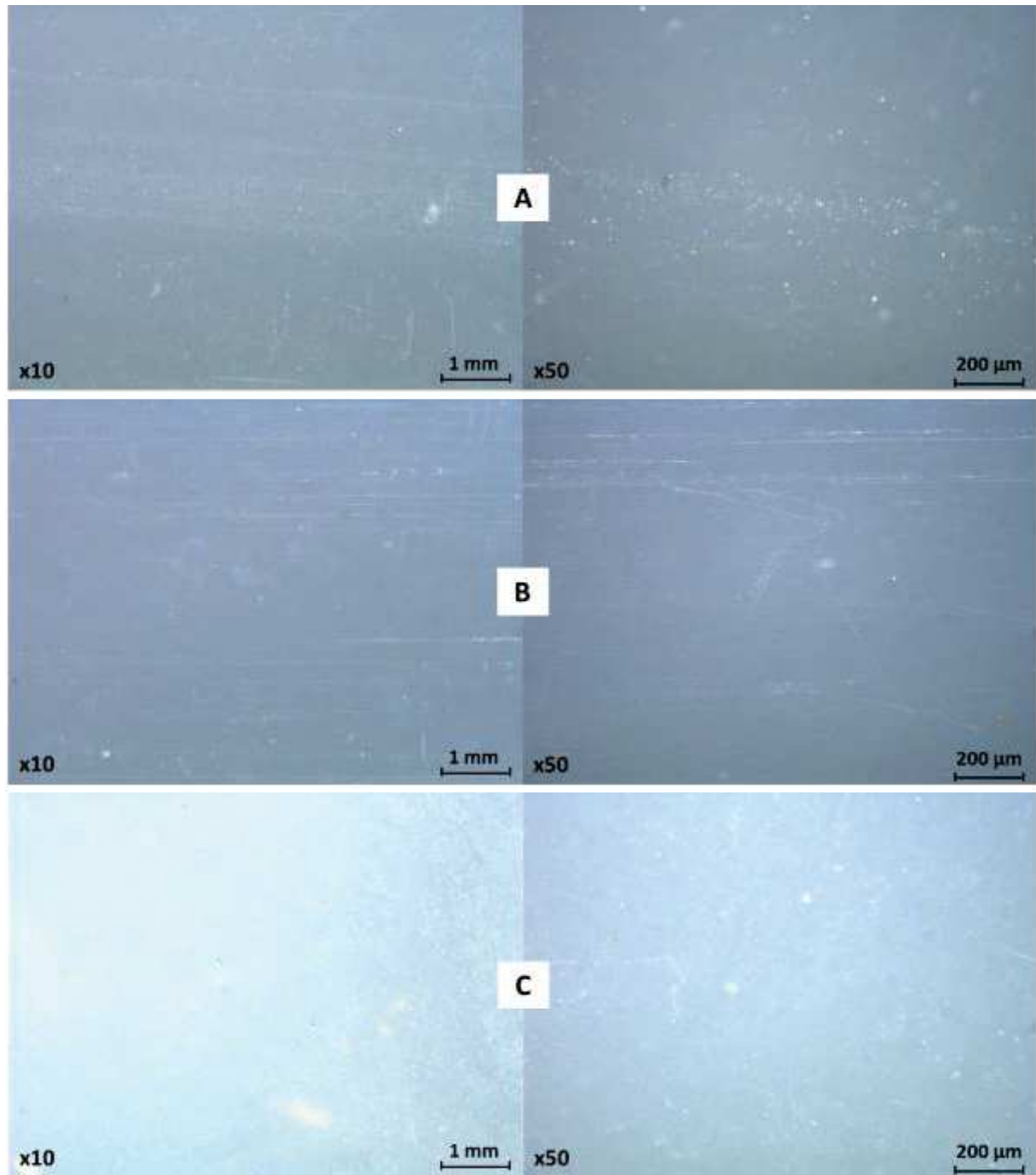


Figure 3.21 Micrographs of PP surface at the different stages: PP_{INIT} (A), PP_{ART} (B) and PP_{REP} (C)

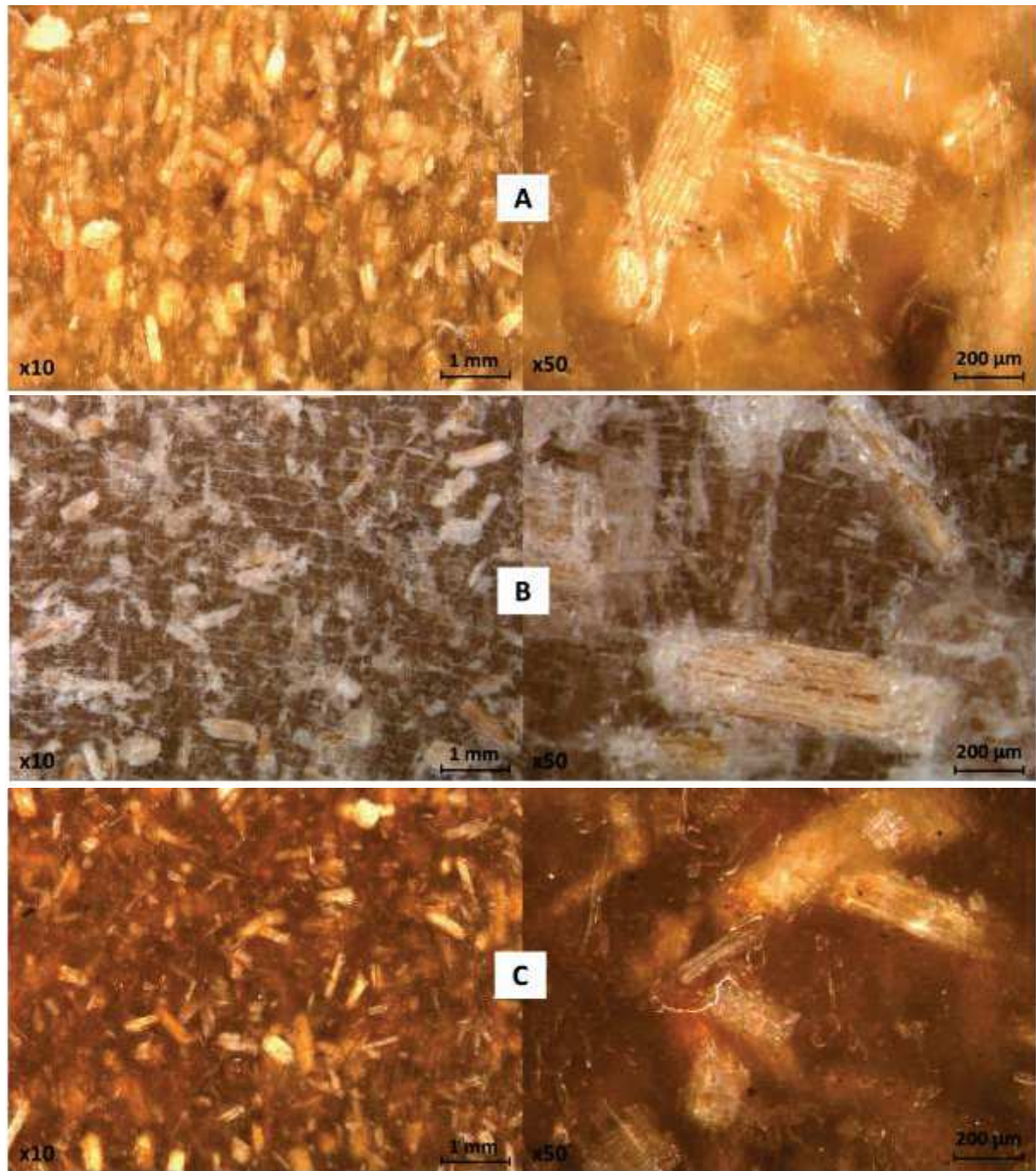


Figure 3.22 Micrographs of PP/WF10 surface at the different stages: PP/WF10_{INIT} (A), PP/WF10_{ART} (B) and PP/WF10_{REP} (C)

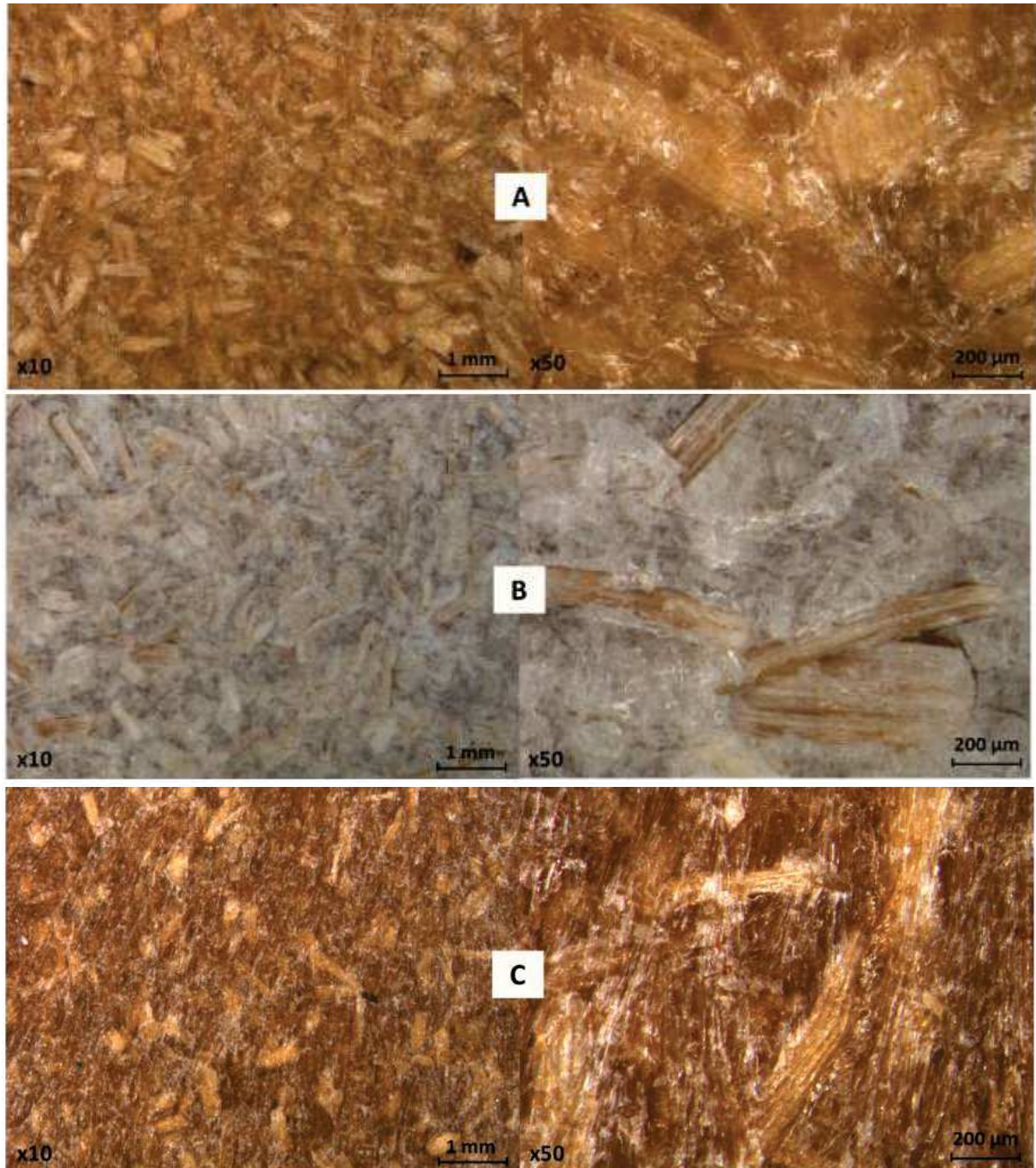


Figure 3.23 Micrographs of PP/WF30 surface at the different stages: PP/WF30_{INIT} (A), PP/WF30_{ART} (B) and PP/WF30_{REP} (C)

Figure 3.24 presents ESEM pictures performed after weathering (ART) and after reprocessing (REP) on the PP/WF10 and PP/WF30 surfaces for a better contrast. Pictures at the initial state displays a very smooth surface thanks to injection molding whatever the considered material so, they are not shown here. After weathering, PP/WF10_{ART} exhibits numerous micro-cracks and the protrusion of

some wood particles at the surface. It can be found with a higher magnification that some parts of the PP matrix are detaching from the sample. Concerning PP/WF30_{ART}, a high wood content is observed at the surface with many cavities around the wood, matching with the PP debonding. This debonding must be favored by the water spraying during the weathering cycles that washes the surface. After reprocessing, both materials display a smoother surface with some asperities.

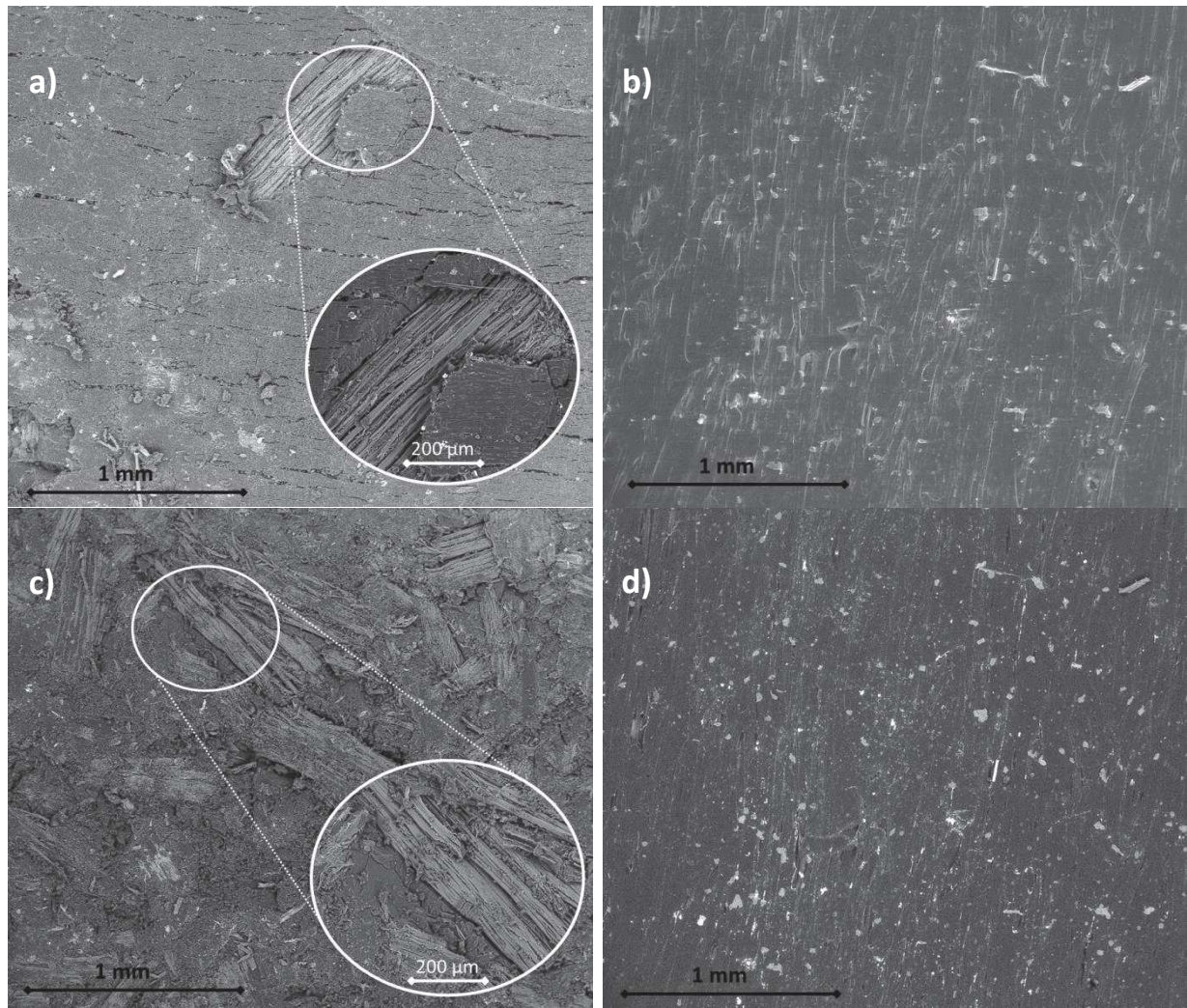


Figure 3.24 ESEM pictures of the sample surface of PP/WF10_{ART} (a), PP/WF10_{REP} (b), PP/WF30_{ART} (c) and PP/WF30_{REP} (d)

3.2. Evolution of mechanical behavior

Figure 3.25 shows tensile properties of all studied material at each stage. Elastic modulus values present an expected increase with the addition of wood flour at the initial stage. For each material,

the artificial weathering induces a slight increase (3% to 9%) which can be explained by the promotion of PP crystallization induced by shorter macromolecular chains resulting from a predominant chain scission phenomenon occurring during the weathering [34].

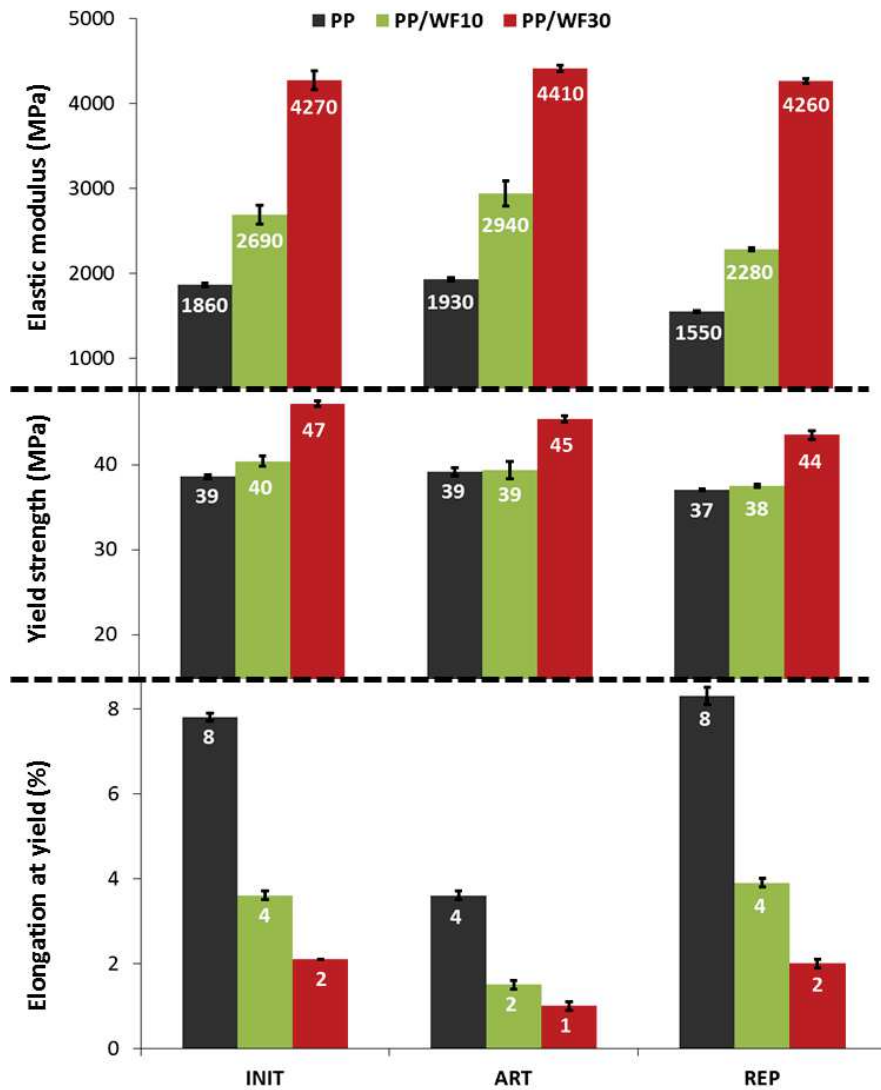


Figure 3.25 Tensile properties of PP and PP/WF composites at the initial state (INIT), at the weathered state (ART), at the reprocessed state after weathering (REP)

Then, the reprocessing step after weathering brings modulus values down, lower than the initial state for PP and PP/WF10. Otherwise, PP/WF30 modulus turns back to its initial value and shows the least variations. Lignin is supposed to play a positive role in retarding photodegradation of

composites due to its structure of hindered phenols [35] [36]. Opacification of the material can also be an important factor to limit the light scattering.

Considering the yield strength, PP/WF10 does not present a higher value than PP contrary to PP/WF30 at the initial stage. It may be explained by an insufficient wood flour content to reveal a significant improvement in the yield strength for PP/WF10 despite the addition of the MAPP coupling agent. Tensile yield strengths show a very stable behavior through the successive ART and REP stages for each material.

Concerning the tensile elongation at yield, the addition of wood flour shows an expected decrease at the initial stage correlating the elastic modulus tendency. For each material, the artificial weathering induces a 50% decrease. This decrease can be explained by a strong chain scission phenomenon correlating assumptions from modulus evolution [34]. Then, the reprocessing step after weathering turns elongation at yield values back to the initial state for PP and PP/WF composites.

Results from un-notched Charpy tests are plotted in Figure 3.26. One can see that PP does not break at the initial state thanks to its ductile property. The impact strength decreases with the addition of wood flour in agreement with the modulus and the elongation at yield variations. PP does break after the weathering step but return to its ductile state after reprocessing. Concerning PP/WF10, the same tendency is observed with a drop after weathering, and a “regeneration” of impact properties after reprocessing. As observed for tensile characteristics, PP/WF30 is not really sensitive to weathering and reprocessing.

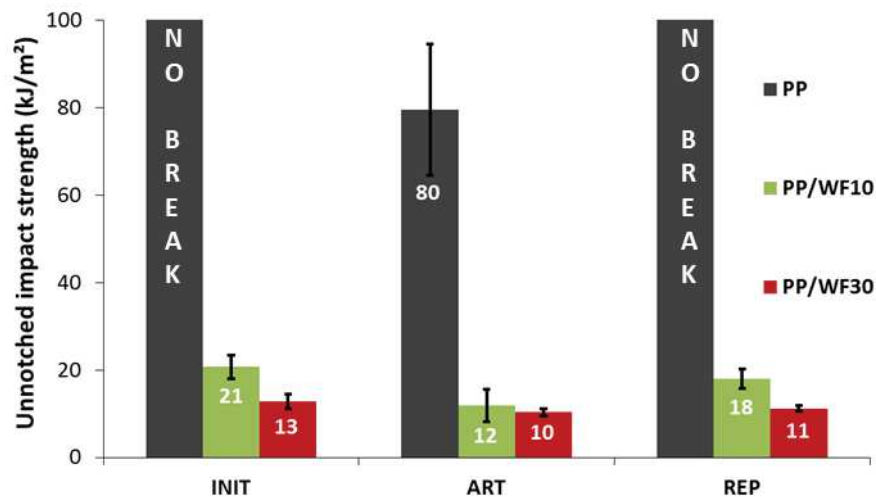


Figure 3.26 Un-notched impact strength by Charpy tests of PP and PP/WF composites at the initial state (INIT), at the weathered state (ART), at the reprocessed state after weathering (REP)

To sum up the results obtained from static mechanical tests, the addition of wood flour reduces the ductility of PP and reduces the sensitivity against degradation by weathering and reprocessing, especially for PP/WF30. A “regeneration” tendency can be observed with the reprocessing as it enables to partially or totally recover the degraded properties such as the elastic modulus, the elongation at yield and the impact strength. This phenomenon can be explained by a competition between chain scission and crosslinking mechanisms as well as a transfer of degraded chains from amorphous phases to crystalline phases as related by Jansson et al. [26] and Luzuriaga et al. [27]. Indeed, as PP is a semi-crystalline polymer, one can suppose at the initial state that the most degraded chains must be chains from the amorphous phase. Consequently, rigidity and impact strength decreases with weathering but tensile strength remains unchanged. After the reprocessing step, the material is wholly molten and homogenized: degraded chains which are shorter tend to reorganize during cooling into crystalline phases while the non-degraded ones compose the amorphous phase. Afterwards, degraded chains seem to show a weak effect on the reprocessed material mechanical properties.

To consolidate this hypothesis, DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) tests are carried out to assess the damping factor $\tan(\delta)$ as a function of temperature as shown on Figure 3.27 for PP and PP/WF composites. In the case of semi-crystalline polymers such as PP, two transition temperatures coexists. At the glassy state, T_{α} matches with the chain relaxation into the amorphous phases and is

related to the glass transition temperature T_g . At the rubbery state, $T\alpha_c$ matches mainly with the chain relaxation into the crystalline phases [37]. Table 3.9 summarizes the mean values of $T\alpha$ and $T\alpha_c$ for each material and step.

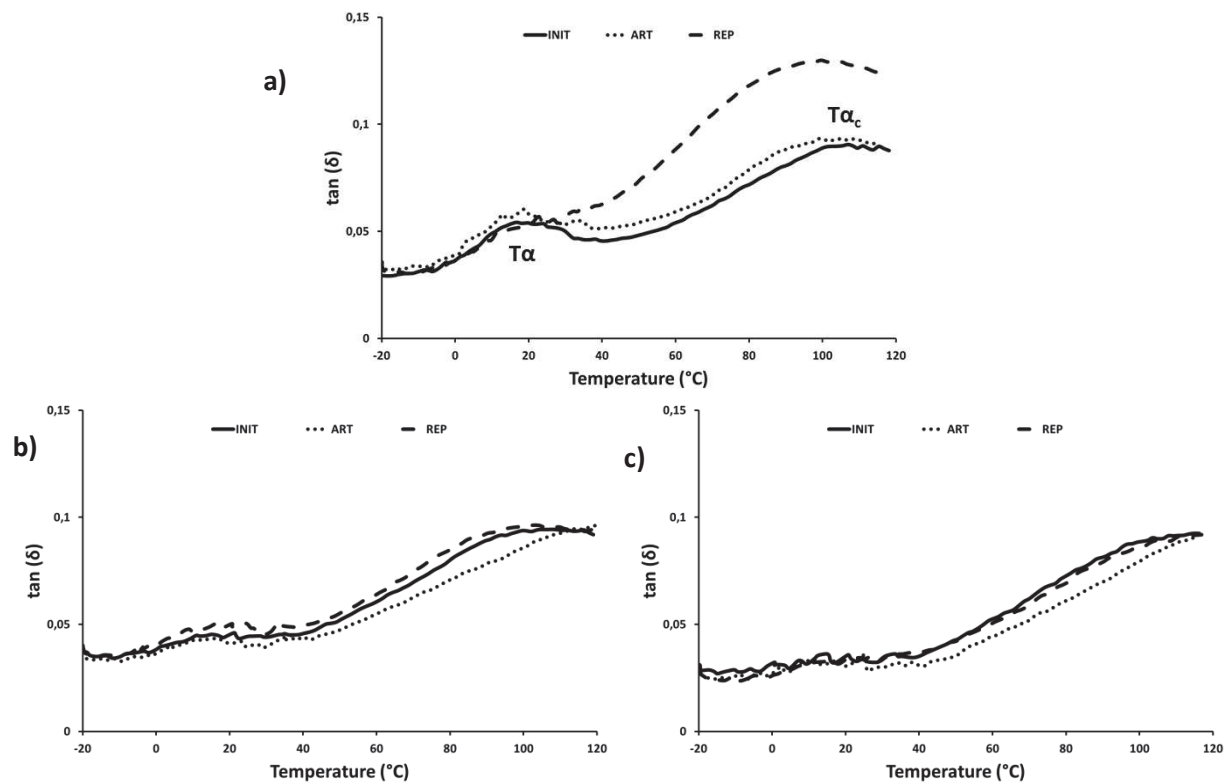


Figure 3.27 DMTA results: damping factor $\tan(\delta)$ as a function of temperature for PP (a), PP/WF10 (b) and PP/WF30 (c) at the initial state (full line), at the weathered state (dotted line), at the reprocessed state after weathering (dashed line)

As concerns PP, $T\alpha$ peak intensity remains unchanged whatever the considered steps (INIT, ART, REP). Otherwise, a decrease in the $T\alpha$ mean value from $21.2 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (INIT) to $19.0 \pm 1.5^\circ\text{C}$ after weathering (ART) is first observed and may be caused by chain scissions enabling better macromolecular chain mobility in the amorphous phase. Then $T\alpha$ increases until $23.4 \pm 0.1^\circ\text{C}$ after reprocessing of weathered PP (REP) which corroborates the hypothesis that the new amorphous phase may include non-degraded macromolecular chains with less mobility. Concerning $T\alpha_c$, the intensities of PP_{INIT} and PP_{ART} peaks are close but a shift on the peak towards lower temperatures (from $114.0 \pm 2.3^\circ\text{C}$ to $108.0 \pm 1.2^\circ\text{C}$) can be observed. On the contrary, PP_{REP} shows an increase in peak intensity with a lower temperature ($101.8 \pm 0.9^\circ\text{C}$) compared to PP_{ART} indicating a degradation

of the crystalline phase chains. Indeed, these crystalline chains are shorter and present a higher relaxation level because of their higher mobility.

As concerns the wood flour reinforced composites (PP/WF10 and PP/WF30), they both show a lower $T\alpha$ at the initial state ($20.0 \pm 1.8^\circ\text{C}$ and $17.2 \pm 2.8^\circ\text{C}$ for PP/WF10 and PP/WF30 respectively compared to $21.2 \pm 0.5^\circ\text{C}$ for PP_{INIT}) possibly because of the presence of unreacted MAPP which plasticizes the PP matrix. Concerning PP/WF10, the global ART damping factor is slightly lower than the INIT one. Moreover, the $T\alpha$ values show a decrease from $20.0 \pm 1.8^\circ\text{C}$ to $17.0 \pm 0.4^\circ\text{C}$ due to chain scissions during weathering as already observed for neat PP. After reprocessing, an increase of $T\alpha$ from $17.0 \pm 0.4^\circ\text{C}$ to $23.9 \pm 0.8^\circ\text{C}$ is also observed and corroborates the PP results and the “regeneration” hypothesis. The $T\alpha_c$ value is not measurable at the weathered state (ART) but increases from $106.9 \pm 2.5^\circ\text{C}$ (INIT) to $104.4 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (REP) revealing a possible degradation of crystalline chains. Concerning PP/WF30, no significant variation is observed through the steps. Moreover $T\alpha$ peak almost disappears, that can be explained by the high wood content strongly limiting damping mechanisms by particle-particle frictions, particle-polymer frictions [38], and good interface between the natural filler and PP as MAPP has been added [39]. It matches previous tendencies observed for tensile and Charpy tests.

Materials	$T\alpha$ ($^\circ\text{C}$)		$T\alpha_c$ ($^\circ\text{C}$)	
PP_{INIT}	21.2	± 0.5	114.0	± 2.3
PP_{ART}	19.0	± 1.5	108.0	± 1.2
PP_{REP}	23.4	± 0.1	101.8	± 0.9
$PP/WF10_{\text{INIT}}$	20.0	± 1.8	106.9	± 2.5
$PP/WF10_{\text{ART}}$	17.0	± 0.4	N.D	-
$PP/WF10_{\text{REP}}$	23.9	± 0.8	104.4	± 0.1
$PP/WF30_{\text{INIT}}$	17.2	± 2.8	N.D	-
$PP/WF30_{\text{ART}}$	11.6	± 0.6	N.D	-
$PP/WF30_{\text{REP}}$	17.9	± 1.4	N.D	-

Table 3.9 Relaxation temperatures $T\alpha$ and $T\alpha_c$ measured by DMTA tests (N.D.: not detected) for PP and PP/WF composites at the initial state (INIT), at the weathered state (ART), at the reprocessed state after weathering (REP)

3.3. Evolution of the polymer microstructure

3.3.1. Crystallinity variations

The crystallinity percentages are calculated from the melting enthalpy on the first and the second heat ramp for the PP/WF composites. The results are gathered in The photodegradation at the ART stage is prevalent in the amorphous phase and the degraded chains crystallise because of their shortness and mobility. At the REP stage, these short chains are the ones which crystallise first but their quantity did not influence the PP crystallisation.

		Crystallinity percentages (%)			
		PP/WF10		PP/WF30	
1st heating ramp	INIT	49.4	± 0.3	57.1	± 4.5
	ART	53.2	± 2.2	60.9	± 3.1
	REP	48.9	± 0.3	55.5	± 3.0
2nd heating ramp	INIT	50.0	± 1.4	49.5	± 0.5
	ART	52.0	± 1.5	52.5	± 1.4
	REP	52.4	± 0.3	52.1	± 1.0

Table 3.10. As the melting enthalpy measured during the first heat ramp is related to the initial crystallinity, it depends on the thermal background of the sample i.e. the ageing and/or reprocessing step. It can be observed a 4% increase in the crystallinity ratio from 49.4 ± 0.3 % to 53.2 ± 2.2 % and from 57.1 ± 4.5 % to 60.9 ± 3.1 % for PP/WF10 and PP/WF30 respectively after the artificial weathering stage (ART) which is attributed to a chain scission as mentionned before [34]. It matches well with observations from mechanical properties such as elastic modulus and elongation at yield. After reprocessing (REP), this crystallinity returns quite to its initial value.

Concerning results from the second heat ramp, a slight increase of the crystallinity after weathering wich remains similar after reprocessing can be highlighted. This trend is also explained by a chain scission phenomenon due to photo-degradation but the reprocessing does not furthermore significantly influence the crystallisation.

The photodegradation at the ART stage is prevalent in the amorphous phase and the degraded chains crystallise because of their shortness and mobility. At the REP stage, these short chains are the ones which crystallise first but their quantity did not influence the PP crystallisation.

		Crystallinity percentages (%)			
		PP/WF10		PP/WF30	
1 st heating ramp	INIT	49.4	± 0.3	57.1	± 4.5
	ART	53.2	± 2.2	60.9	± 3.1
	REP	48.9	± 0.3	55.5	± 3.0
2 nd heating ramp	INIT	50.0	± 1.4	49.5	± 0.5
	ART	52.0	± 1.5	52.5	± 1.4
	REP	52.4	± 0.3	52.1	± 1.0

Table 3.10 Crystallinity percentages measured by DSC tests for PP/WF composites at the initial state (INIT), at the weathered state (ART), at the reprocessed state after weathering (REP)

3.3.2. Rheological behavior

Rheological results are plotted in Figure 3.28 using a Cole-Cole diagram representation. Cole-Cole model enables to determine informations about the polymer microstructure at the melt state. Cole-Cole diagram representation consists in plotting the imaginary part of the complex viscosity η^* as a function of its real counterpart. If the studied polymeric material obeys the Cole-Cole model, plotted data form a circular arc described as follow (Equation 2) [40]:

$$\eta^*(i\omega) = \frac{\eta_0}{1 + (i\omega\lambda)^{(1-\alpha)}} \quad (2)$$

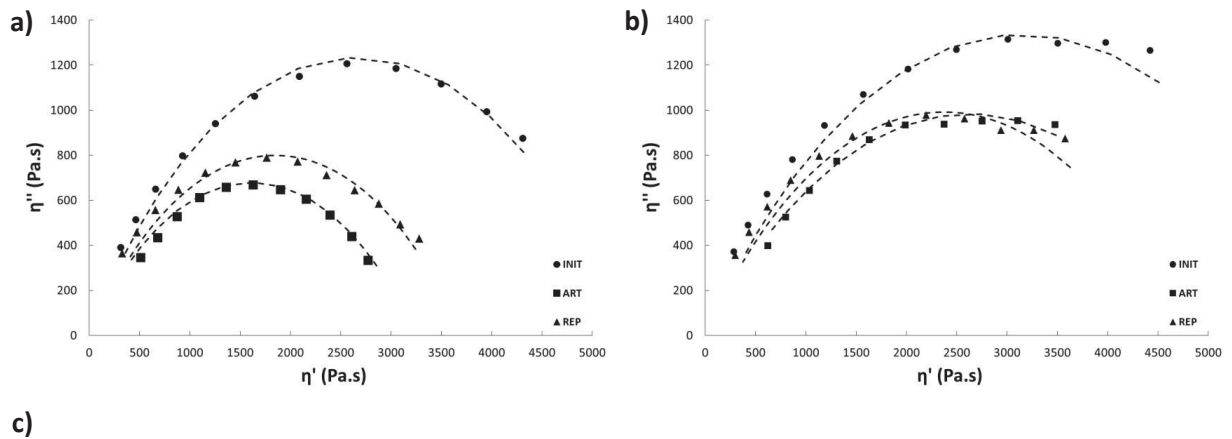
where ω is the test pulsation, λ is the macromolecular chain relaxation time, α is the dispersion parameter and η_0 is the newtonian viscosity. Thus, the complex viscosity and the concomittant molecular motions are dependent on frequency for the mechanical relaxation of stress. The real and imaginary part of the complex viscosity as modeled by the Cole-Cole function can be derived from these two following Havriliak and Negami equations (Equations 3 and 4) [41]:

$$\eta'(\omega) = \frac{\eta_0 (1 + (\omega\lambda)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right))}{1 + 2(\omega\lambda)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\lambda)^{2(1-\alpha)}} \quad (3)$$

$$\eta''(\omega) = \frac{\eta_0 (\omega\lambda_0)^{(1-\alpha)} \cos(\alpha\frac{\pi}{2})}{1 + 2 (\omega\lambda_0)^{(1-\alpha)} \sin(\alpha\frac{\pi}{2}) + (\omega\lambda_0)^{2(1-\alpha)}} \quad (4)$$

Thanks to these two equations and experimental data, one can determine the relaxation time λ , the dispersion parameter α and the newtonian viscosity η_0 by extrapolation to low frequencies. These parameters are representative of the polymer mobility and the polymer chain length above melting temperature. For instance, works from Verney [42] or Askanian [43] highlighted conspicuous correlations between Cole-Cole results and degradation mechanisms during ageing for numerous polymers – chain scission and cross-linking mechanisms. Verney [42] presents for UV-weathered PP films a progressive drop of newtonian viscosity and a diminishing circular arc both caused by a chain scission phenomenon.

Concerning PP (Figure 3.28a), a strong drop of viscosity after weathering can be observed with chain scission phenomenon. However, the reprocessing step induces an increase which can be related to a crosslinking phenomenon. PP/WF10 (Figure 3.28b) also presents a decrease of viscosity after weathering. Nevertheless, ART and REP display very close curves. PP/WF30 (Figure 3.28c) has a higher viscosity because of its high wood content and shows the clearest tendency with a progressive decrease of viscosity related only to a chain scission mechanism.



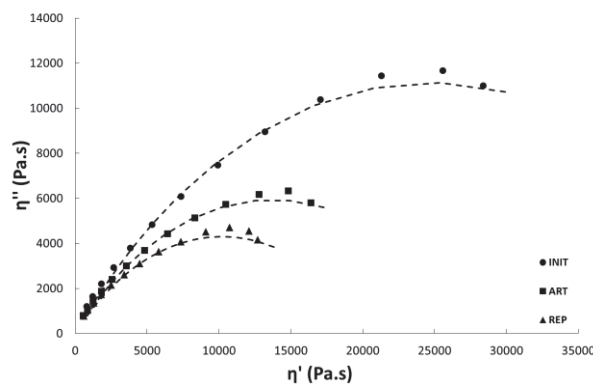


Figure 3.28 Rheological results in complex plane diagrams with Cole-Cole model in dashed line of PP (a), PP/WF10 (b) and PP/WF30 (c) at every stage (INIT, ART and REP)

Table 3.11 lists the parameters calculated with the Cole-Cole model as well as the average molecular weights in number ($\overline{Mn}$) and in weight ($\overline{Mw}$) and polydispersity index ($I_p = \overline{Mw}/\overline{Mn}$) measured through SEC. Concerning PP, the relaxation time λ diminishes (-49%) with weathering as expected because of chain scissions then increases after reprocessing (+18%) showing a slight crosslinking mechanism. The evolution in the distribution parameter α corroborates the evolution in the polydispersity index I_p showing a slight wider chain length distribution after weathering then reprocessing. At the initial stage, the wood composites exhibit much higher relaxation times (+50% for PP/WF10 and +88% for PP/WF30 composites both compared to PP) because of the presence of wood particles while they show a decrease in time relaxation related to chain scission after weathering and reprocessing (-38% for PP/WF10_{REP} compared to PP/WF10_{INIT} and -44% for PP/WF30_{REP} compared to PP/WF30_{INIT}). The very low values of average molecular weights after weathering can be explained by the fact that analysed fragments after UV ageing are collected in the first microns at the exposed surface of the samples. After reprocessing entire dog-bone samples were grinded so that SEC data correspond to a mean value of more or less degraded areas of the materials. So, SEC values after weathering are not representative of an average chain weight of the whole material as the weathering is a surface phenomenon.

Materials	λ (s) ^a	α ^b	η_0 (Pa.s) ^c	$\overline{Mn}$ (g/mol) ^a	$\overline{Mw}$ (g/mol) ^b	$I_p = \overline{Mw}/\overline{Mn}$
PP _{INIT}	0.61	0.45	5 316	74 999	253 554	3.4
PP _{ART}	0.31	0.50	3 260	6 703	30 264	4.4

PP _{REP}	0.38	0.48	3 700	23 129	128 080	4.8
PP/WF10 _{INIT}	1.21	0.49	6 312	66 992	406 077	6.1
PP/WF10 _{ART}	1.56	0.54	5 282	18 800	181 000	9.6
PP/WF10 _{REP}	0.75	0.50	4 745	55 356	375 266	6.8
PP/WF30 _{INIT}	5.18	0.46	49 482	67 427	409 905	6.1
PP/WF30 _{ART}	4.19	0.48	27 380	40 647	370 752	9.1
PP/WF30 _{REP}	2.90	0.49	20 450	65 814	408 303	6.2

^a Relaxation time calculated from Cole-Cole model on experimental results at 180°C

^b Distribution parameter of relaxation times from Cole-Cole model on experimental results at 180°C

^c Newtonian viscosity calculated from Cole-Cole model on experimental results at 180°C

Table 3.11 Rheological parameters and SEC results for PP and PP/WF composites as a function of the steps (INIT, ART and REP)

3.4. Evolution of chemical characteristics

Infrared spectroscopy is used to determine structural and chemical changes of the studied materials after weathering and reprocessing. Spectra from PP and PP/WF composites were normalized on the 2915 cm⁻¹ band corresponding to C-H stretching from CH₃ groups in PP which is a reference band because it changes minimally in presence of wood and during weathering [31]. The wood flour spectrum enables to identify wood specific peaks.

Spectrum from wood flour and every material at the initial state were plotted in Figure 3.29. Main bands from both wood and PP were indicated. Hydroxyl groups are preponderant in wood flour and the high wood content composite PP/WF30. In comparison with neat PP at the initial stage, the PP/WF composites show a high peak at 1650 cm⁻¹ matching with a vinyl group C=C or a conjugated C-O bond [45]. One can also see an important broad peak (especially for PP/WF30) in the range of 1650–1500 cm⁻¹ corresponding to C=C stretching of the lignin aromatic ring. These specific peaks can be attributed to the presence of wood flour through cellulose, hemicellulose and lignin components. Otherwise, these wood components also contribute to the carbonyl regions in the range of 1800–1680 cm⁻¹ which are specific to the PP degradation by thermal oxidation [44]. The ether vibration band from cellulose and hemicellulose at 1150–1000cm⁻¹ is really high with wood flour [32]. It is quite visible on the PP/WF30 because some wood particles are protruded from the surface.

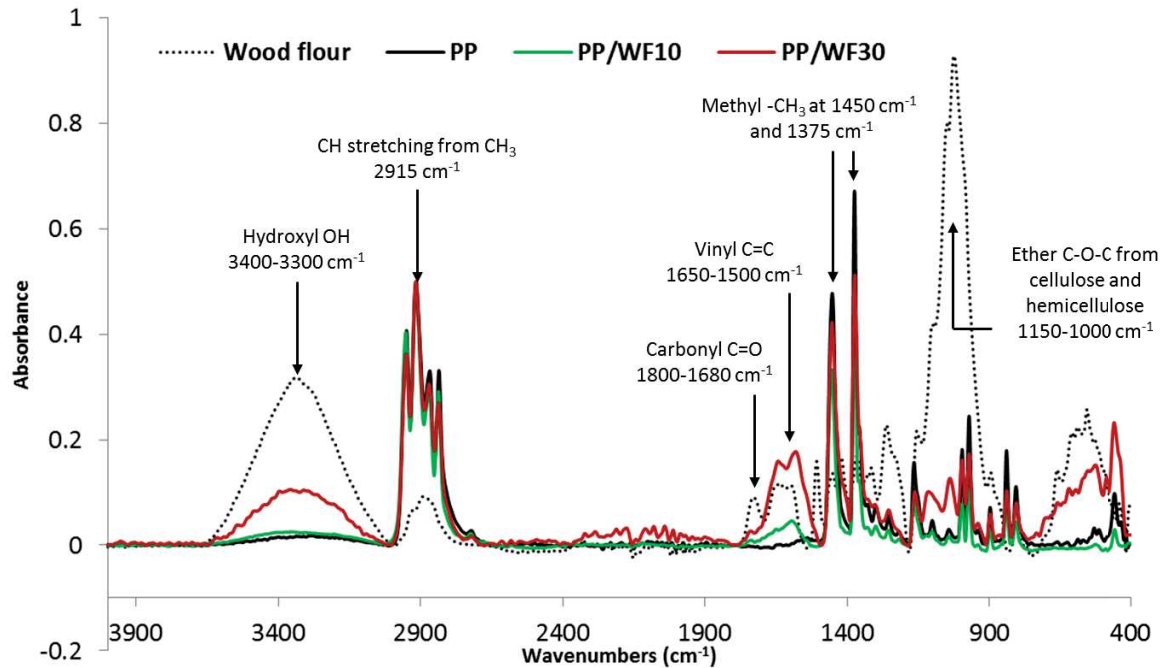


Figure 3.29 Infrared spectra of wood flour and each material at the initial stage

The following investigation for weathering and reprocessing is focused on the analysis of carbonyl and vinyl groups in the range of 1800 cm⁻¹ to 1680 cm⁻¹ and 1650 cm⁻¹ to 1500 cm⁻¹ respectively [44] (Figure 3.30). As concerns the effects of weathering, neat PP shows on the exposed surface an intensity increase of three main peaks: 1715 cm⁻¹ attributed to carboxylic acid, 1650 cm⁻¹ and 1590 cm⁻¹ attributed to vinyl groups which are formed for PP photo-degradation. The formation of vinyl groups is attributed to Norrish II reaction [47]. Concerning the PP/WF_{ART} composites, the appearance of a carbonyl peak located at 1715 cm⁻¹ is observed after weathering. It can be attributed both to wood and PP oxidation [24] [32] [33]. Otherwise PP/WF30_{ART} displays a high intensity of the wood specific peaks (1650 and 1590 cm⁻¹) meaning that the wood content is higher on the exposed surface as already seen with the microscopic observations (Figure 3.23 and Figure 3.24). Nevertheless, as the PP/WF exposed surfaces were very rough because of the micro-cracking phenomenon, it does alter the infrared signal quality leading to a lot of noise.

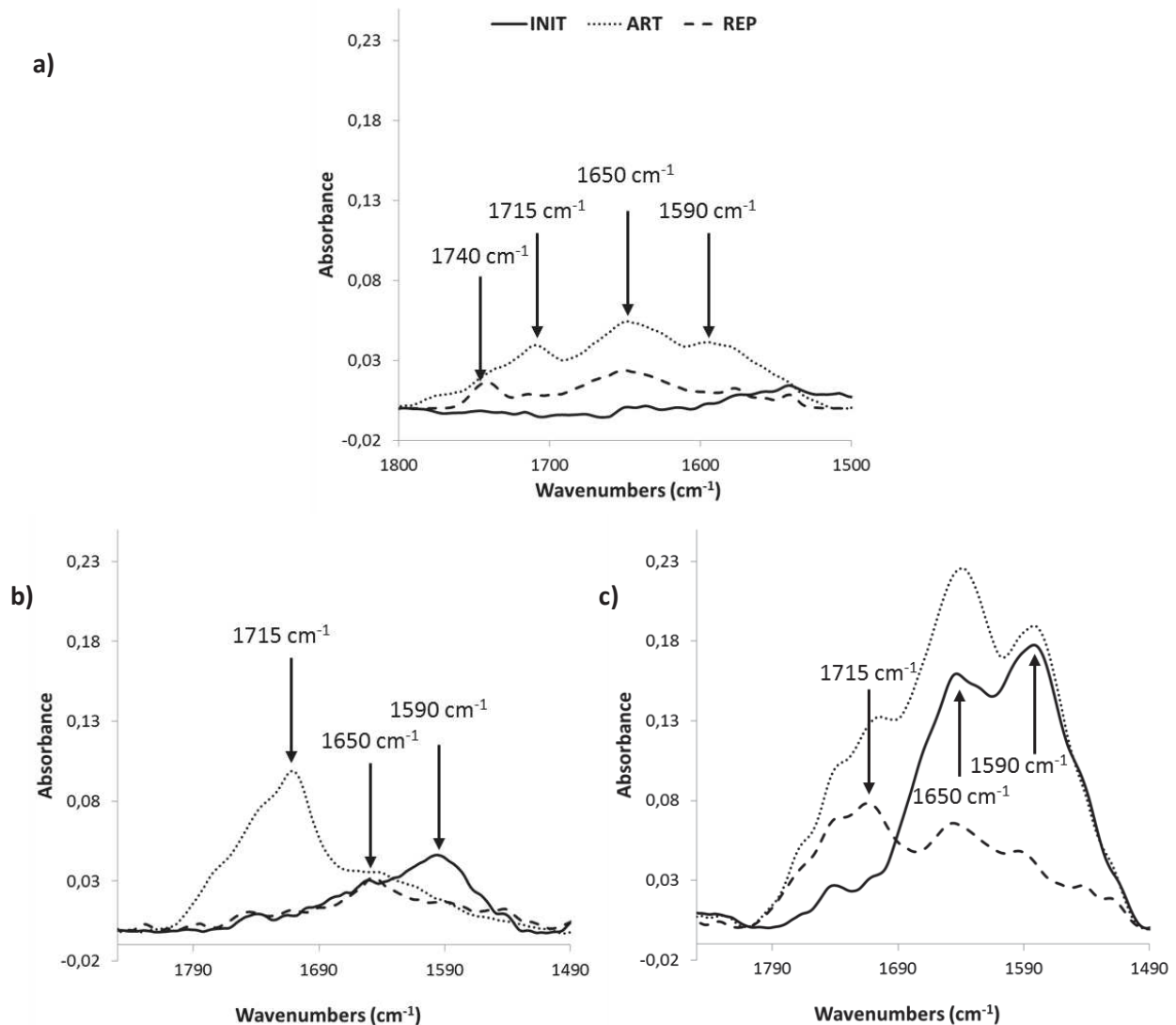
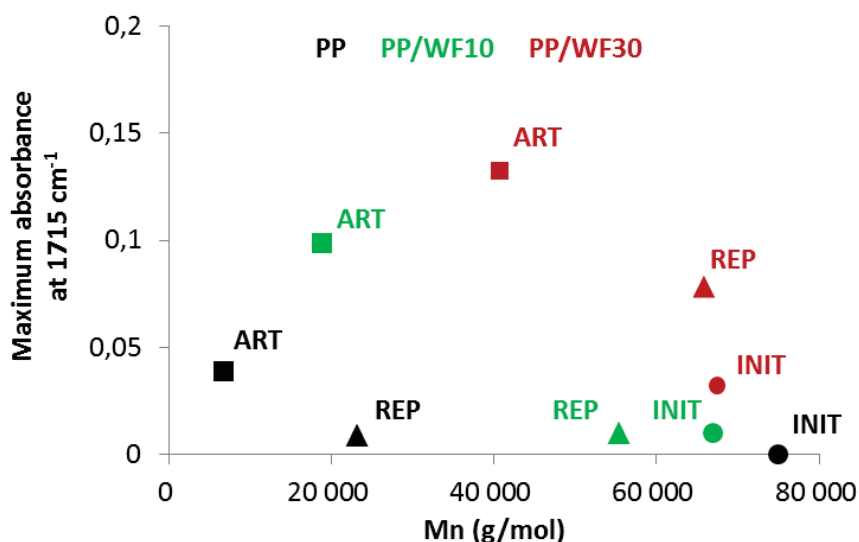


Figure 3.30 Infrared spectrum in the carbonyl and vinyl range [1800-1500 cm⁻¹] of PP (a), PP/WF10 (b) and PP/WF30 (c) at every stage (INIT, ART and REP)

After reprocessing, the peak intensities decrease due to the homogenization of the material through grinding and injection molding. Indeed, the degraded chains from the sample skin and the non-degraded ones from the sample core are mixed together. For neat PP, the studied peaks reach a very low absorbance level but two peaks remain visible: 1650 cm⁻¹ and 1740 cm⁻¹, the second one being ascribed to ester groups. For the PP/WF composites, the wood specific band intensities diminish because protruded wood from the weathered state was mixed into the material by reprocessing.

In Figure 3.31, the carbonyl absorbance at 1715 cm^{-1} is plotted as a function of the molecular weights in number and in weight for PP and PP/WF composites at the different stages. At the INIT stage, the higher $\overline{Mw}$ values for the PP/WF composites can be attributed to possible linkages between wood components and PP. It may be due to bonds formed between hydroxyl groups from oxidized wood and oxidized PP or reactions resulting from the presence of MAPP. At the ART stage, it can be observed that chain lengths are lower when the carbonyl intensities are the higher for every material (at the ART stage). So, the formation of carbonyl groups especially acid carboxylic ones is correlated with the chain scission mechanism of PP. In the PP/WF composites, the lignin degradation also leads to higher carbonyl intensity.

While comparing the three materials, trends are similar: the weathering induces the highest carbonyl absorbance and the strongest chain scission. The reprocessing of PP and PP/WF10 shows very low carbonyl indexes which are close to the initial values. Indeed, the carbonyl groups are mixed and diluted into the non-degraded matrix. Concerning PP/WF30, the REP stage shows an intermediate peak intensity value because of the protruded wood at the surface of the sample.



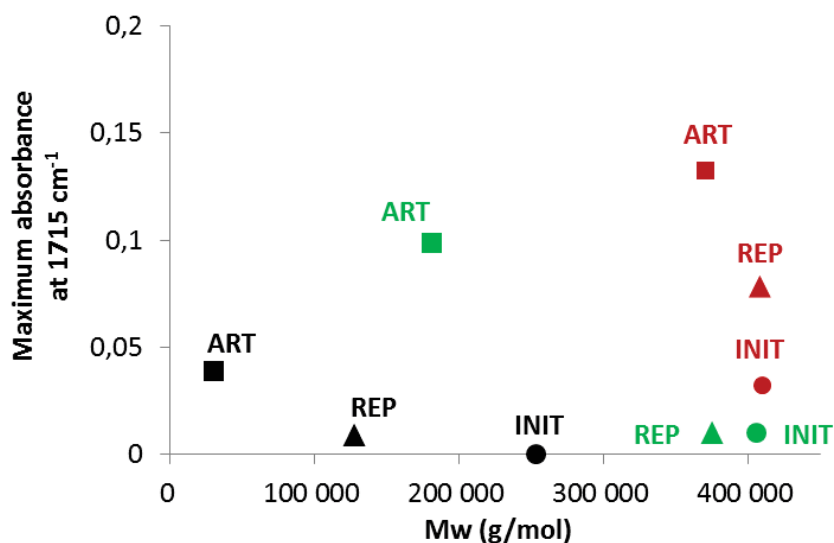


Figure 3.31 Carbonyl absorbance at 1715 cm⁻¹ as a function of $\overline{M}_n$ and $\overline{M}_w$ for PP, PP/WF10 and PP/WF30 at every stage (● INIT, □ ART and ▲ REP)

A scheme is proposed to understand the physical mechanisms observed in this study (Figure 3.32). Degraded chains are drawn in blue while non-degraded chains are in red. At the initial state, the semi-crystalline PP is composed of non-degraded chains in crystalline and amorphous phases. At the weathering state (ART), the photo-oxidation induces a chain scission. It is well-known that this phenomenon is prevalent in amorphous phases because of the higher oxygen permeability [46]. The shorter chains tend to crystallize thanks to their mobility and their ease to rearrange. Results from tensile elongation, impact tests, T_α measurements by DMTA tests, crystallinity and viscosity measurements correlate well with the proposed mechanism. During the reprocessing by injection molding (REP), the molten state allow the degraded chains (mainly from the sample skin) and the non-degraded ones (mainly from the sample core) to be mixed together leading to a homogenized material as seen with the SEC results. During the cooling step, the degraded chains crystallize first and the amorphous phases are mainly composed of non-degraded chains. This explains the “regeneration” trend observed with tensile and impact tests and T_α measurements as the amorphous phases are responsible of the measured properties. DMTA has also revealed for neat PP that the crystalline phases were composed of degraded chains with a significant shift of T_{ac} (Figure 3.27a).

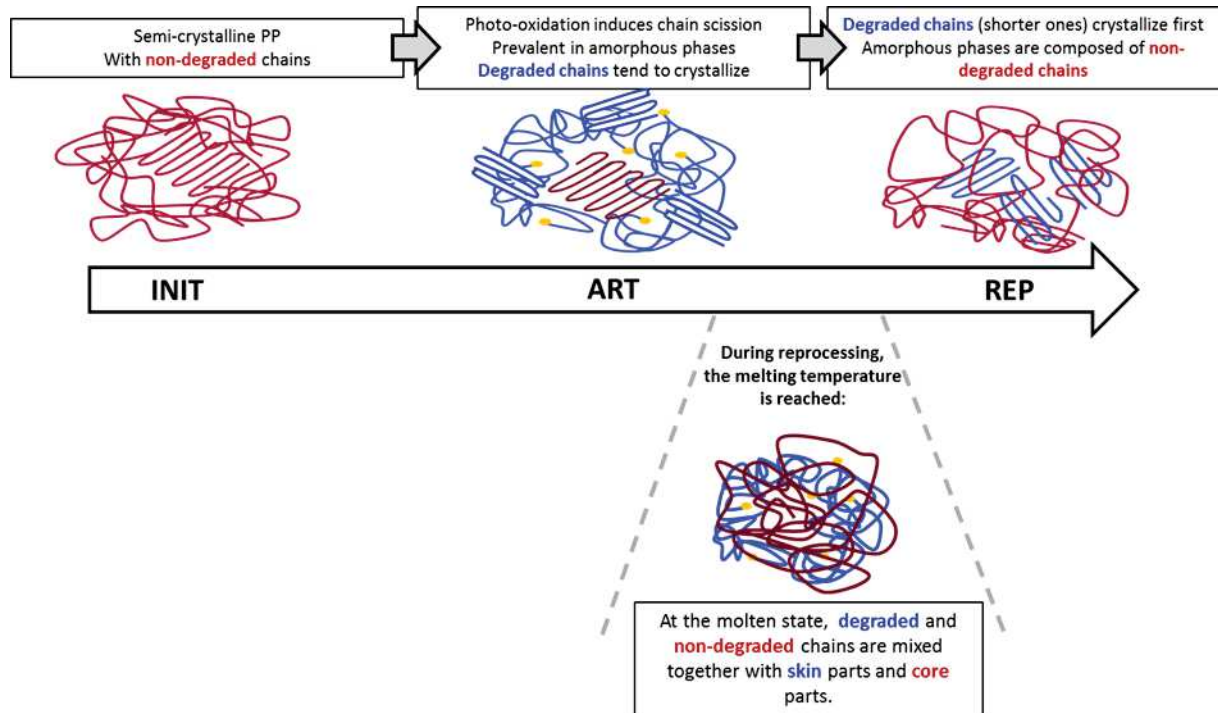


Figure 3.32 Scheme of the microstructure evolution after weathering (ART) and reprocessing stages (REP)

4. Conclusion

The aim of this work was to assess the influence of artificial UV weathering on the potential of reprocessing of spruce wood flour reinforced PP composites (grinding-injection molding cycles) with 10% w/w and 30% w/w of wood content. Numerous experiments were carried out at the initial (INIT), aged (ART) and reprocessed (REP) stages.

The visual observation of the surfaces after weathering has shown no significant variation for the neat PP and strong bleaching and micro cracking phenomena with wood protrusion at the surface for PP/WF composites. After reprocessing, the neat PP remains similar while the PP/WF composites display the disappearance of the bleaching effect and a darker brown color.

The static mechanical properties measured by tensile and impact tests have highlighted a “regeneration” phenomenon. Despite the mechanical degradation due to chain scission during photo-oxidation occurring at the ART step, the reprocessing step (REP) induces a recovering of their

initial properties. Moreover, dynamic mechanical spectrometry carried out by DMTA has presented the same “regeneration” trend regarding the glass transition temperature (T_g) with a shift of T_g peak after reprocessing. These relaxation temperatures were more difficult to detect for the PP/WF composites because of the wood particles restraining the PP macromolecular chain mobility. DSC, rheological and SEC tests have revealed a chain scission due to UV weathering. In particular, DSC and rheological tests have shown that the reprocessing step seem to not promote this chain scission furthermore. SEC results disclosed that the reprocessing step consists mainly in mixing degraded chains and non-degraded ones, leading to an intermediate average chain length. Otherwise, results suggest the better stability with higher wood content, probably due to lignin which could protect the composites from photodegradation due to its functions of stabilization and anti-oxidation or the opacification of the material limiting the UV light scattering into the polymer.

Infrared spectroscopy analyzes led us to conclude that the photo-degradation did occur for the wood flour and the PP matrix leading to carbonyl groups. The reprocessing step induces the mixing and the dilution of the degraded chains into the material and the injection of smooth samples with a low wood content at the surface. Moreover, the formation of acid carboxylic groups was well correlated with the PP chain scission mechanism.

Acknowledgements

Authors are embedded to ADEME French organization for the financial support (convention n° 1101C0066, acronym ENOLIBIO “END Of Life of BIOcomposites”), and would like to thank Mr. Jean-Marie Taulemesse for his assistance with scanning electron microscopy. The PIMM would like to thank the CARNOT-ARTS Institute for funding.

References

- [1] J.E. Winandy, N.M. Stark, C.M. Clemons. Considerations in recycling of wood-plastic composites, 5th Global Wood and Natural Fiber Composites Symposium, April 27-28, 2004 in Kassel, Germany.

- [2] J.A. Youngquist, G.E. Myers, J.M. Muehl, A.M. Krzysik, C.M. Clemons, Composites From Recycled Wood and Plastics. Final Report for U.S. Environmental Protection Agency, Project #IAGDW-12934608-2. USDA, forest Service, forest Products Laboratory, Madison WI, 1993.
- [3] K.B. Adhikary, S.P., M.P. Staiger, Dimensional stability and mechanical behaviour of wood–plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE), Composites Part B: Engineering 39, 2008, p. 807-815, DOI: 10.1016/j.compositesb.2007.10.005.
- [4] L. Soccalingame, A. Bourmaud, D. Perrin, J-C. Benezet, A. Bergeret, Reprocessing of wood flour reinforced polypropylene composites: impact of particle size and coupling agent on composite and particle properties. Polymer Degradation and Stability 113, 2015, p. 72-85. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.020.
- [5] G. Guerrica-Echevarria, J.I. Eguiazabal, J. Nazabal, Effects of processing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene. Polymer Degradation and Stability 53, 1996, p. 1-8. DOI: 10.1016/0141-3910(96)00018-3.
- [6] J.J. Balatinecz, M.M. Sain. The influence of recycling of wood fiber plastic composites, Macromolecular symposia 135, 1998, p. 167-173. DOI: 10.1002/masy.19981350119.
- [7] S.V. Canevarolo, Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions, Polymer Degradation and Stability 70, 2000, p. 71-76, DOI: 10.1016/S0141-3910(00)00090-2.
- [8] Q. Xiang, M. Xanthos, S. Mitra, S.H. Patel, J. Guo, Effects of melt processing on volatile emissions and structural/rheological changes of unstabilized polypropylene. Polymer Degradation and Stability 77, 2002, p. 93-102.
- [9] M.H. Martins, M.A. De Paoli, Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Processing, Polymer Degradation and Stability 78, 2002, p. 491-495. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00195-7.

- [10] H.M. da Costa, V.D. Ramos, Marisa C.G. Rocha, Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion, *Polymer Testing* 24, 2005, p. 86-93, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2004.06.006.
- [11] C. Meran, O. Ozturk, M. Yuksel, Examination of the possibility of recycling and utilizing recycled polyethylene and polypropylene, *Materials & Design* 29, 2008, p. 701-705, DOI: 10.1016/j.matdes.2007.02.007.
- [12] S. Kazemi-Najafi, M. Mostafazadeh- Marznaaki, M. Chaharmahali, M. Tajvidi, Effect of thermo-mechanical degradation of polypropylene on mechanical properties of wood–polypropylene composites, *Journal of Composite Materials* 43, 2009, p. 2543–2554, DOI: 10.1177/0021998309345349
- [13] N. Bahlouli, D. Pessey, C. Raveyre, J. Guillet, S. Ahzi, A. Dahoun, J.M. Hiver, Recycling effects on the rheological and thermomechanical properties of polypropylene-based composites, *Materials & Design* 33, 2012, p. 451-458, DOI: 10.1016/j.matdes.2011.04.049.
- [14] C. Sadrmohaghegh, G. Scott, Effect of reprocessing on polymers: Part II—Polypropylene, *Polymer Degradation and Stability* 3, 1981, p. 333-340, DOI: 10.1016/0141-3910(81)90039-2.
- [15] S. Migneault, A. Koubaa, F. Erchiqui, A. Chaala, K. Englund, M. P. Wolcott, Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood–plastic composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40, 2009, p. 80-85, DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.10.004.
- [16] A. Bourmaud, C. Baley. Investigations on the recycling of hemp and sisal fiber reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability* 92, 2007, p. 1034-1045. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.018.
- [17] A. Bourmaud, A. Le Duigou, C. Baley, What is the technical and environmental interest in reusing a recycled polypropylene–hemp fibre composite?, *Polymer Degradation and Stability* 96, 2011, p. 1732-1739, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.08.003.

- [18] L. Augier, G. Sperone, C. Vaca-Garcia, M-E. Borredon, Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride)-based composites, *Polymer Degradation and Stability* 92, 2007, p. 1169-1176, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.04.010.
- [19] Z.N. Azwa, B.F. Yousif, A.C. Manalo, W. Karunasena, A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres, *Materials & Design* 47, 2013, p. 424-442, DOI: 10.1016/j.matdes.2012.11.025.
- [20] D. E. Pendleton, T.A. Hoffard, T. Adcock, B. Woodward, M.P. Wolcott, Durability of an extruded HDPE/wood composite, *Forest Product Journal* 52, 2002, p. 21-27.
- [21] M. Mankowski, J.J. Morrell, Patterns of fungal attack in wood-plastic composites following exposure in a soil block test, *Wood and Fiber Science* 32 , 2000, p. 340-345.
- [22] M.D.H. Beg, K.L. Pickering, Accelerated weathering of unbleached and bleached kraft wood fibre reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation Stability* 93, 2008, p. 1939–1946. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.012.
- [23] W. Wang, M. Sain, P.A. Cooper, Hygrothermal weathering of rice hull/HDPE composites under extreme climatic conditions. *Polymer Degradation Stability* 90, 2005, p. 540 - 545. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.014.
- [24] L.M. Matuana, S. Jin, N.M. Stark, Ultraviolet weathering of HDPE/wood–flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer. *Polymer Degradation Stability* 96, 2011, p. 97–106. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.10.003.
- [25] S.K. Najafi, Use of recycled plastics in wood plastic composites – A review, *Waste Management* 33, 2013, p. 1898-1905, DOI: 10.1016/j.wasman.2013.05.017.
- [26] A. Jansson, K. Möller, T. Gevert, Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling—mechanical properties, *Polymer Degradation and Stability* 82, 2003, p. 37-46, DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00160-5.

- [27] S. Luzuriaga, J. Kovářová, I. Fortelný, Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability, *Polymer Degradation and Stability* 91, 2006, p. 1226-1232, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.004.
- [28] F. Vilaplana, S. Karlsson, Quality Concepts for the Improved Use of Recycled Polymeric Materials: A Review. *Macromolecular Materials and Engineering* 293, 2008, p. 274–297, DOI: 10.1002/mame.200700393
- [29] ATLAS Material Testing Solutions, “Benchmark Climates” (n.d.), Retrieved June 17th 2014 online from <http://atlas-mts.com/services/natural-weathering-testing-services/static-weathering/benchmark-climates/>.
- [30] L.H. Sperling. *Introduction to Physical Polymer Science*, Fourth Edition (2006), John Wiley & Sons Inc, p. 244. ISBN: 9780471757115.
- [31] L.M. Matuana, N.M. Stark, Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* 86, 2004, p. 1-9, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2003.11.002.
- [32] K.K. Pandey, T. Vuorinen, Comparative study of photodegradation of wood by a UV laser and a xenon light source, *Polymer Degradation and Stability* 93, 2008, p. 2138–2146. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.08.013.
- [33] K. Chaochanchaikul, K. Jayaraman, V. Rosarpitak, N. Sombatsompop, Influence of lignin content on photodegradation in wood/HDPE composites under UV weathering. *BioResources* 7, 2012, p. 38-55. 18p.
- [34] B. Fayolle, E. Richaud, J. Verdu, F. Farcas, Embrittlement of polypropylene fibre during thermal oxidation, *Journal of Materials Science* 43, 2008, p. 1026-1032. DOI: 10.1007/s10853-007-2242-1.
- [35] A.A. Morandim-Giannetti, J.A.M. Agnelli, B.Z. Lanças, R. Magnabosco, S.A. Casarin, S.H.P. Bettini. Lignin as additive in polypropylene/coir composites: thermal, mechanical and morphological properties, *Carbohydrate Polymers* 87, 2012, p. 2563–2568. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.11.041.

- [36] C. Pouteau, P. Dole, B. Cathala, L. Averous, N. Boquillon. Antioxidant properties of lignin in polypropylene, *Polymer Degradation and Stability* 81, 2003, p. 9-18. DOI: /10.1016/S0141-3910(03)00057-0.
- [37] S. Farzaneh and A. Tcharkhtchi, "Viscoelastic Properties of Polypropylene Reinforced with Mica in and Transition Zones," *International Journal of Polymer Science*, 2011, Article ID 427095, 5 pages, 2011. DOI: 10.1155/2011/427095
- [38] L. E. Nielsen and R. F. Landel, *Particle-Filled Polymers, Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, New York, NY, USA, 2nd edition, 1994.
- [39] A. Etaati, S. Pather, Z. Fang, H. Wang, The study of fibre/matrix bond strength in short hemp polypropylene composites from dynamic mechanical analysis. *Composites Part B: Engineering* 62, 2014, p. 19-28. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.02.011.
- [40] J. Laffargue, *Etude et modélisation des instabilités du procédé de soufflage de gaine*, PhD thesis in Material Science and Engineering. Paris : Ecole des Mines de Paris, 2003, 168 p.
- [41] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer* 8, 1967, p. 161–210. DOI: 10.1016/0032-3861(67)90021-3.
- [42] V. Verney, *Rheology, oxidation and polymer aging*, *Rhéologie*, Vol. 13 (2008).
- [43] H. Askanian, *Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement/biocomposites*, PhD thesis in Chemistry – Physics. Clermont-Ferrand : Université Blaise Pascal, 2011, 164 p.
- [44] J. S. Fabiyi, A. G. McDonald, M. P. Wolcott, P. R. Griffiths, Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes. *Polymer Degradation and Stability* 93, 2008, p. 1405–1414. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.024

[46] S. Suzuki, Y. Nakamura, A.T.M.K. Hasan, B. Liu, M. Terano, H. Nakatani, Dependence of tacticity distribution in thermal oxidative degradation of polypropylene. *Polymer Bulletin* 54, 2005, p. 311-319. DOI: 10.1007/s00289-005-0389-y

[45] S. Butylina, M. Hyvärinen, T. Kärki, A study of surface changes of wood-polypropylene composites as the result of exterior weathering. *Polymer Degradation and Stability* 97, 2012, p. 337-345, DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.014.

[47] A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, X. Colin, A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 296, 2015, p. 48-65. DOI: /10.1016/j.jphotochem.2014.08.015.

II.2. Reprocessing of natural UV-weathered wood flour reinforced polypropylene composites

L. Soccalingame^a, D. Perrin^a, J-C. Benezet^a, A. Bergeret^a

a.C2MA, Ecole des Mines d'Alès, 6 Avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex, France

ABSTRACT

This work aims to determine and understand the influence of a one-year natural UV weathering on the reprocessing of a wood-plastic composite (WPC). Moreover, a comparison with a previous study dealing with an artificial UV weathering purposes to determine if similar mechanisms are observed with more extreme conditions. Injected samples of wood flour reinforced polypropylene composites were submitted to a natural outdoor exposure followed by a reprocessing cycle (grinding and injection). Neat PP and PP/wood flour (10%w and 30%w wood content) were investigated. The visual aspect evolution of the surface was followed by optical microscopy. In order to understand the material physical degradation, the mechanical behavior was measured thanks to tensile and Charpy impact tests. The assessment of the microstructural evolution was performed by differential scanning calorimetry (crystallinity ratio), rheological tests (viscosity), size exclusion chromatography (average molecular weights) tests and infrared spectroscopy (chemical structure).

1. Introduction

The wood-plastic composites (WPCs) mainly concern thermoplastic polymers reinforced by wood fibers or flour and are widespread in outdoor decking applications. The most common polymer matrices are polypropylene (PP), polyethylene (PE) and polyvinyl chloride (PVC). With the growing use of WPC, their end-of-life issue is expected to become larger and increasingly difficult and expensive. Assessing WPC recycling capability is up to now a challenging economic and scientific goal. According to Winandy et al. [WIN2004], weathering impacts must be investigated among other parameters to handle the recycling of these materials are the raw material effects.

Several previous studies investigated the reprocessing of WPC and the use of recycled polymer for the WPC manufacturing. Positive results were found as satisfactory properties and a good aptness to be recycled were observed [YOU1993] [ADH2008] [SOC2014]. The study of processing impacts on WPC properties leads to the assessment of thermal degradation of each component. This thermal degradation can result on one hand in both cross-linking and chain scission of the polymer matrix and on the other hand in structural and chemical attrition of the wood flour. These phenomena can occur at different levels and have more or less impact on the global composite properties. Since almost two decades, many studies have found that successive processing cycles induce a polymer matrix chain scission due to a severe thermal and stress cycle during the process [GUE1996] [BAL1998] [CAN2000] [XIA2002] [MAR2002] [DAC2005] [MER2008] [KAZ2009] [BAH2012] [SOC2014]. Concerning natural filler degradation, some papers focused on vegetal fibers or flours behavior during processing. Reprocessing induces a decrease in the fiber size because of high shear rates and chemical attrition caused by high temperatures during process. However, this fiber structural breakdown may have a low impact on the mechanical properties of the composite [BOU2007] [BOU2011] [AUG2007] [SOC2014].

A major degradation factor during the life cycle of WPCs is outdoor exposure which is mainly characterized by a combined UV/humidity exposure. Weathering performed on WPCs generally induced a mechanical property alteration, a surface erosion with flouring effect, a surface yellowing and bleaching, a surface cracking, crystallinity changes and dimensional instability (swelling and shrinking) [BEG2008] [WAN2005] [SOCb2014]. About vegetal fiber ageing, it was found that the lignin degradation is the source of the bleaching phenomenon [BEG2008] [MAT2011]. Moreover, the appearance of micro cracks and dimensional instability was attributed to a strong fiber swelling phenomenon [MAT2011]. The addition of wood particles in plastics results in oxidation sites and in an increased change in properties after weathering [WIN2004]. In another study, a better resistance to photodegradation was observed with the increase of wood flour content [SOCb2014]. Concerning the PP matrix degradation in WPCs, weathering degradation generally consists in an oxidation phenomenon caused by high temperature and/or UV exposures [KAZ2013]. This oxidation leads to the formation of radicals in the polymer, resulting in both chain scission and crosslinking. Chain scission is most likely to produce for PP matrices and decreases the polymer chain length and entanglement which deteriorates mechanical and rheological properties of the composite. Furthermore, the oxidation of PP leads to carbonyl and hydroxyl groups which are polar groups. It

was noticed that these polar groups improve compatibility between polar fillers such as lignocellulosic fibers, bettering interface between untreated natural fibers and polymer matrix [KAZ2013].

Otherwise, Jansson et al. [JAN2003] studied the thermal oxidation impact on reprocessing cycles of post-consumer PP/PE copolymers. A zigzag shaped elongation-at-break curve was observed, i.e. the elongation drops considerably after each ageing step and returns approximately to the initial value after extrusion. A combination of three mechanisms was proposed: i) changes in the crystallinity ratio, ii) degradation located at the surface and iii) dilution of degraded polymer chains after re-extrusion. Combining extrusion and ageing degrades stronger than ageing or reprocessing does separately. Luzuriaga et al. [LUZ2005] used the same type of methodology with various polymers and an accelerated UV weathering. This study has shown that the melt flow index (MFI) of PP is highly impacted by reprocessing combined with UV ageing. PP indicated a progressive increase in MFI meaning that a chain scission occurred during both ageing and reprocessing without the shorter polymer chains being diluted. Afterwards, a similar conclusion were expressed by both Jansson et al. [JAN2003] and Luzuriaga et al. [LUZ2005]: as the content and the type of additives contained in commercialised polymer granules are frequently unknown, a complete understanding of the results remains elusive. Concerning the reprocessing of weathered PP based WPCs, a previous work highlighted the same trends than Jansson et al. [JAN2003] with the recovering of mechanical properties after reprocessing of artificially UV weathered samples [SOCb2014].

To consolidate those conclusions about the reprocessing behavior of weathered WPCs, this work aims to determine and understand the influence of a one-year natural UV weathering on the reprocessing of PP based WPCs. A comparison with an artificial UV weathering is proposed to determine if tendencies are in accordance between these types of UV weathering. Similar mechanisms are observed with natural conditions and a higher degradation rate

Injected neat PP and PP/wood flour (10%w and 30%w wood content) were submitted to a natural outdoor exposure followed by a reprocessing cycle (grinding and injection). The evolution in surface visual aspects was followed by optical microscopy. The mechanical behavior was measured thanks to tensile and Charpy impact tests to understand the material physical degradation. Differential scanning calorimetry (crystallinity ratio), rheological tests (viscosity), size exclusion chromatography

(average molecular weights) tests and infrared spectroscopy (chemical structure) were performed to assess the microstructural evolution.

2. Materials & Methods

2.1. Raw materials

Polypropylene (PP) used in this study is a standard homopolymer PP H733-07 grade supplied by Braskem Co. (Brazil) with a melt flow rate of 7.5g/10min (230°C, 2.16kg) according to ISO 1133 standard. Maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP) with a 1%w/w grafting rate is used as coupling agent and provided by Arkema Co. (France) under the trademark Orevac® CA100. It was dry-mixed before processing at 3%w/w of the PP. The wood flour is based on spruce wood with a particle size included in the 200 µm to 500 µm range and is obtained from AFT Plasturgie Co. (France). The wood flour was added at 10%w/w and 30%w/w in the PP/MAPP matrix.

2.2. Processes and natural weathering

The processing methodology is summarized in Figure 3.33 and the successive stages are detailed below.

Beforehand, the wood flour is dried 15h at 80°C to remove moisture from the particles. Then, the PP matrix and the wood particles are mixed together in a BC21 Clextral (France) co-rotating twin-screw extruder (step ①). Its L/d ratio is 36 with a 25 mm screw diameter and a 900 mm screw length. Temperature is set at 180°C along the barrel. The screw speed is fixed at 300 rpm with a total feeding rate of 4 kg/h. The extruder is equipped with a 4 mm die diameter. The extruded compound rods are cooled into water and granulated. Pellets are kept 6h at 80°C (step ②) in an air-pulsing apparatus.

The pellets are injection molded to produce normalized samples on a Krauss-Maffei KM50-T180CX. The temperature is fixed at 210°C along the barrel. The mold is kept at 25°C by a water cooling system. The plasticization and injection speed are set respectively at 120 rpm and 60 cm³.s⁻¹. The

samples are injected to obtain dog-bone samples 1A according to ISO 527-2 (step ③). Samples are characterized at this step to evaluate their initial stage (INIT).

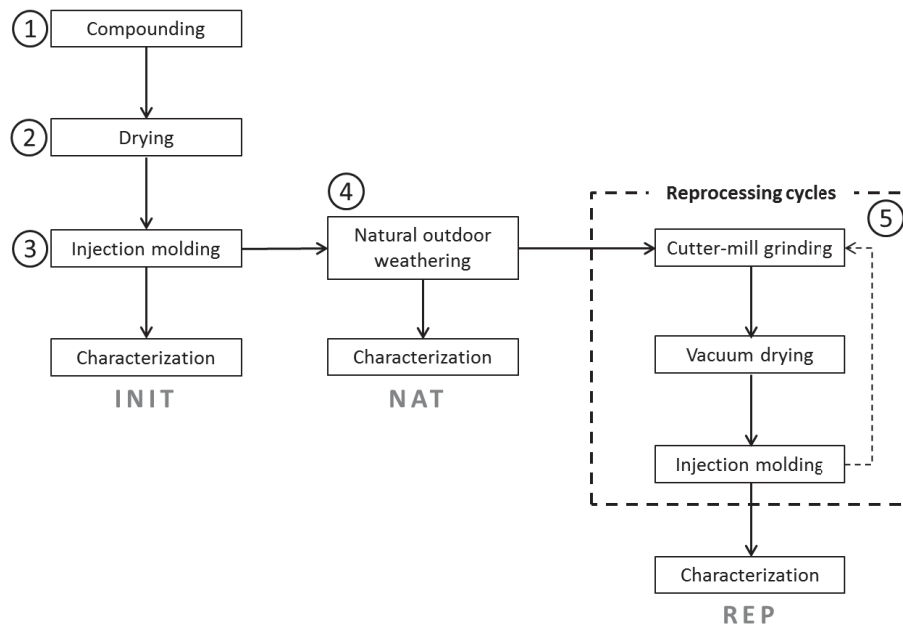


Figure 3.33 Stages of the weathering and reprocessing method

ISO 1A samples are exposed according to EN ISO 877 standard in natural site in the South of France on galvanized steel racks (Figure 3.34). The exposure started in June 2012 and finished in June 2013 and included climatic conditions from the four annual seasons. According to the mentioned standard, the samples are fixed on the racks at an angle of 45° with the ground on a flat land and directed toward the South.

Aged samples are characterized (NAT stage), then grinded and injected to simulate recycling (step ⑤). The grinding process is performed in a RETSCH SM300 cutter mill to obtain flakes. The grinding process is carried out at 700 rpm at room temperature with an 8 mm sieve. The flakes are stored at room temperature and vacuum dried overnight at 80°C before injection molding (REP stage).



Figure 3.34 Exposure racks used in this study

Samples used in this study are detailed in Table 3.12.

Wood flour content by weight	Unaged	UV aged	UV aged and reprocessed
0%	PP _{INIT}	PP _{NAT}	PP _{REP}
10%	PP/WF10 _{INIT}	PP/WF10 _{NAT}	PP/WF10 _{REP}
30%	PP/WF30 _{INIT}	PP/WF30 _{NAT}	PP/WF30 _{REP}

Table 3.12 Designation of the studied materials

2.3. Characterization of surface aspect evolution

Color and texture changes of the sample surface are visually assessed with a Leica WILD M10 optical microscope. Pictures are taken at x10 and x50 magnifications with a Leica DFC 420 camera. Pictures from a same material are taken with the same light intensity to properly discern color changes.

2.4. Mechanical characterization

2.4.1. Tensile tests

Classical tensile tests are performed on a Zwick Z010 apparatus with a 10 kN load cell. These tests are performed according to the ISO 527 standard. The crosshead speed is set at 50 mm/min for the break property measurements. 5 measurements are carried out for strength and elongation at break measurements.

2.4.2. Charpy tests

Impact strength is measured with a Charpy pendulum impact tester ZWICK 5102. The tests are performed according to the ISO 179 standard and repeated for 10 unnotched samples. A 4 J pendulum is chosen. The unnotched samples are sawn from the ISO 1A injected samples.

2.5. Characterization of the polymer microstructure

2.5.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The melting and crystallization behaviors of biocomposites and neat polymer are assessed through differential scanning calorimetry (DSC) using a Perkin Elmer apparatus (Pyris Diamond) equipped with a cooling attachment, under a nitrogen atmosphere. Two heating steps interspersed with a cooling step from 30°C to 220°C at a constant rate of 10°C.min⁻¹ are carried out. The sample weights are approximately 10 mg. They are analyzed in standard aluminum DSC pans. At least, 2 specimens are used for each test to ensure reproducibility. Melting enthalpies are obtained from the 1st and the 2nd heating step. The crystallinity χ_c is calculated according to (Equation 1):

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{W \times \Delta H_{m100\%}} \times 100 \quad (1)$$

Where ΔH_m is the melting enthalpy of the composite, W is the PP content by weight in the composite and $\Delta H_{m100\%}$ is the melting enthalpy for a 100% crystalline PP polymer. It is considered equal to 209 J/g [SPE2006].

2.5.2. Rheological tests

The evolution of the rheological material properties directly reflects changes in molecular parameters such as the chain scission and crosslinking phenomena. Thus, dynamic rheological measurements are carried out to assess the change in complex viscosity using an ARES rheometer (Rheometric Scientific). The melt viscoelasticity tests in oscillatory shear mode are performed with parallel plate equipment at a fixed temperature of 180°C. The plate diameter is 25 mm and the gap

between them is 1 mm. A frequency sweep is carried out from 0.1 to 100 rad.s⁻¹ for each experiment.

The samples are cut at the extremities of the injected dog-bone samples and placed between the parallel plates. Once the fixed temperature is reached, the gap is controlled at 1 mm. Then, the molten excessive matter is removed and the test is started. At least 3 tests are performed for each material.

2.5.3. Size Exclusion Chromatography (SEC)

The evolution of average molecular weights (in number $\overline{Mn}$ and in weight $\overline{Mw}$) of PP in neat PP and PP/WF composites is studied to evaluate the effect of successive processing cycles on the PP degradation. Size-exclusion chromatography is performed by Catalyse Co. (Marseille, France). Fragments are cut into the middle part of the dog-bone injected samples and solubilized into 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) at a concentration of 3 mg.mL⁻¹. These solutions are agitated at 150°C and, then filtered before test. The separation is carried out by using a pre-column PLgel Olexis Guard 7.5 x 50 mm and three PLgel Olexis Guard 7.5 x 300 mm columns. The temperature is set at 150 °C, and the flow rate is 1 mL.min⁻¹. The solvent is 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) with 0.2mg.L⁻¹ of butylhydroxytoluol (BHT) added to stabilize the polymer against oxidative degradation. Two tests were performed for each sample.

2.5.4. Infrared spectroscopy

Infrared spectroscopy is carried out to assess the evolution of specific chemical groups during the degradation phenomenon induced by weathering and reprocessing. A spectrometer IFS66 from Bruker® is used in ATR mode (Attenuated Total Reflectance). The spectra are measured from 400 cm⁻¹ to 4000 cm⁻¹ with a 2 cm⁻¹ resolution on the sample exposed surface. The mentioned peaks were normalized with the 2912 cm⁻¹ attributed to a C-H stretching band of methyl groups CH₃. This band is chosen as a reference because it changed minimally during weathering [STA2004].

3. Results and discussion

3.1. Evolution of the surface aspect

The sample surface aspect is presented on Figure 3.35, Figure 3.36 and Figure 3.37 for PP, PP/WF10 and PP/WF30 respectively as a function of the different stages (INIT, NAT and REP).

Some differences have been highlighted with artificial weathering performed on the same compositions [SOCb2014]. Indeed, neat PP surfaces (Figure 3.35) exhibit more important cracking phenomena due to photodegradation during outdoor weathering (NAT step) than during artificial UV weathering. Moreover, the reprocessing step leads to a material displaying a strong yellowing effect.

For both PP/WF10 and PP/WF30, outdoor weathering induces a wood particle bleaching and a protrusion of these particles at the surface with many cracks into the PP matrix (Figure 3.36 and Figure 3.37) as for artificial weathering. This degradation is so important that a flouring phenomenon is obtained on the exposed surface. The bleaching leads to an entirely white surface with no brown parts visible. The surface is whiter than in the case of artificial weathering [SOCb2014]. It was previously shown that this wood bleaching is well-known and is mainly due to the lignin chromophoric groups absorbing in the UV/visible region. This photo-degradation is explained by two competing reactions in the literature [CHA2012] [MUA2006]: the first one is lignin oxidation, which leads to the formation of paraquinone chromophoric structures, and the second one involves reduction of the paraquinone structures to hydroquinones, which leads to photo-bleaching. Then, after reprocessing, the surfaces recover a glossy aspect thanks to injection molding process with no protrusion of the wood particles. The bleached aspect has disappeared but the global color is much darker than the initial state. Similar phenomena were observed in the case of UV artificial ageing [SOCb2014].

Moreover, some black particles are visible as aggregates accumulated into the cracks. These black aggregates are supposed to be airborne pollutants such as combustion residues from industrial or domestic activities or emissions from road transport in the surrounding area of the natural ageing site.

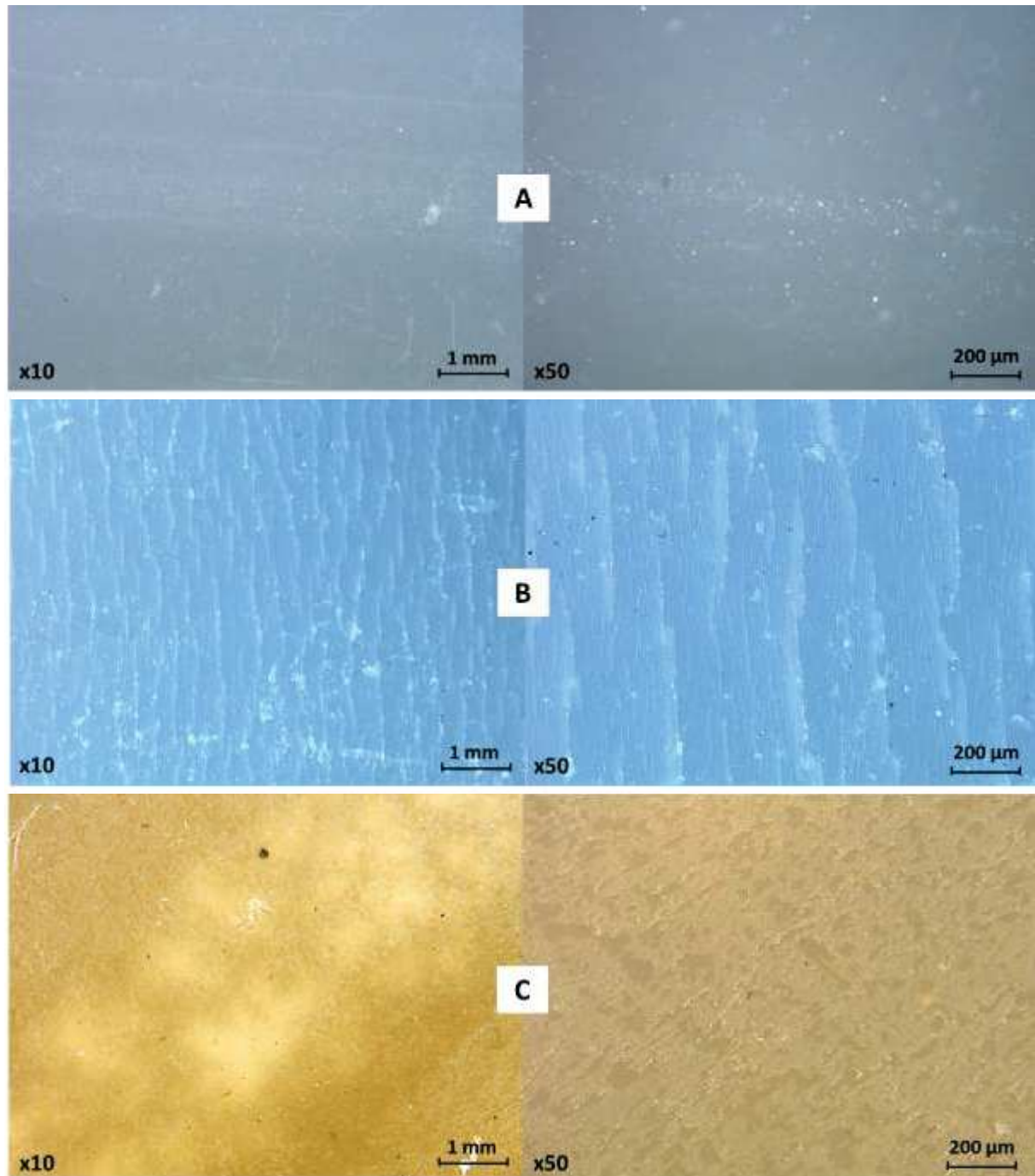


Figure 3.35 Micrographs of PP surface at the different stages: PP_{INIT} (A), PP_{NAT} (B) and PP_{REP} (C)

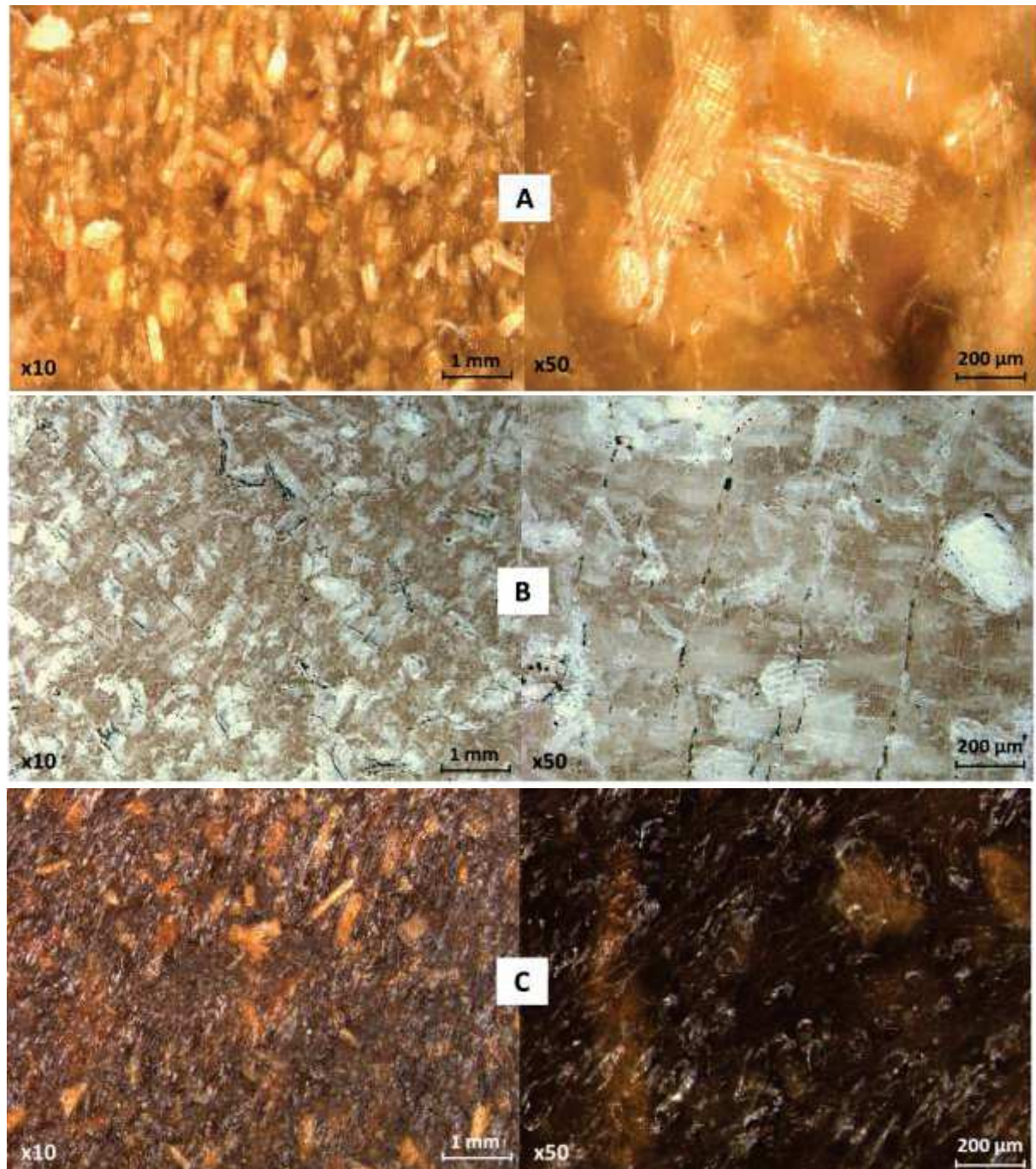


Figure 3.36 Micrographs of PP/WF10 surface at the different stages: PP/WF10_{INIT} (A), PP/WF10_{NAT} (B) and PP/WF10_{REP} (C)

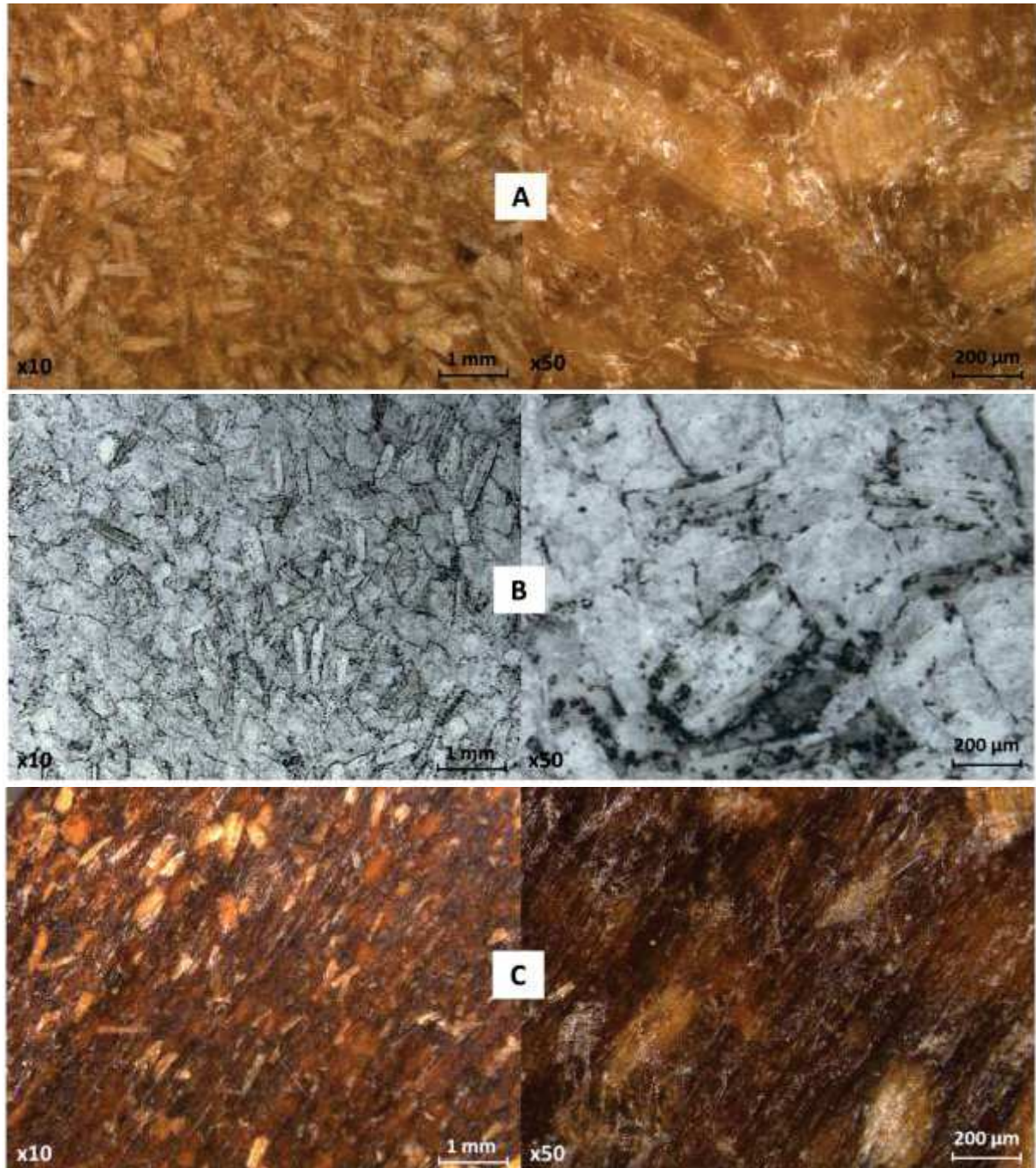


Figure 3.37 Micrographs of PP/WF30 surface at the different stages: PP/WF30_{INIT} (A), PP/WF30_{NAT} (B) and PP/WF30_{REP} (C)

3.2. Evolution of mechanical behavior

Figure 3.38 shows some tensile properties for all studied material at each stage. A decrease in the tensile ultimate strength with the weathering was observed due to a chain scission mechanism by

photodegradation. A high drop is observed for neat PP compared to biocomposites. Then, the reprocessing step after weathering brings strength values up and the initial value is reached for all materials. The similar tendency was found for the reprocessing of artificially weathered samples [SOCb2014]. Although the degradation rate is more important due to more extreme conditions, the “regeneration” mechanism is still valid

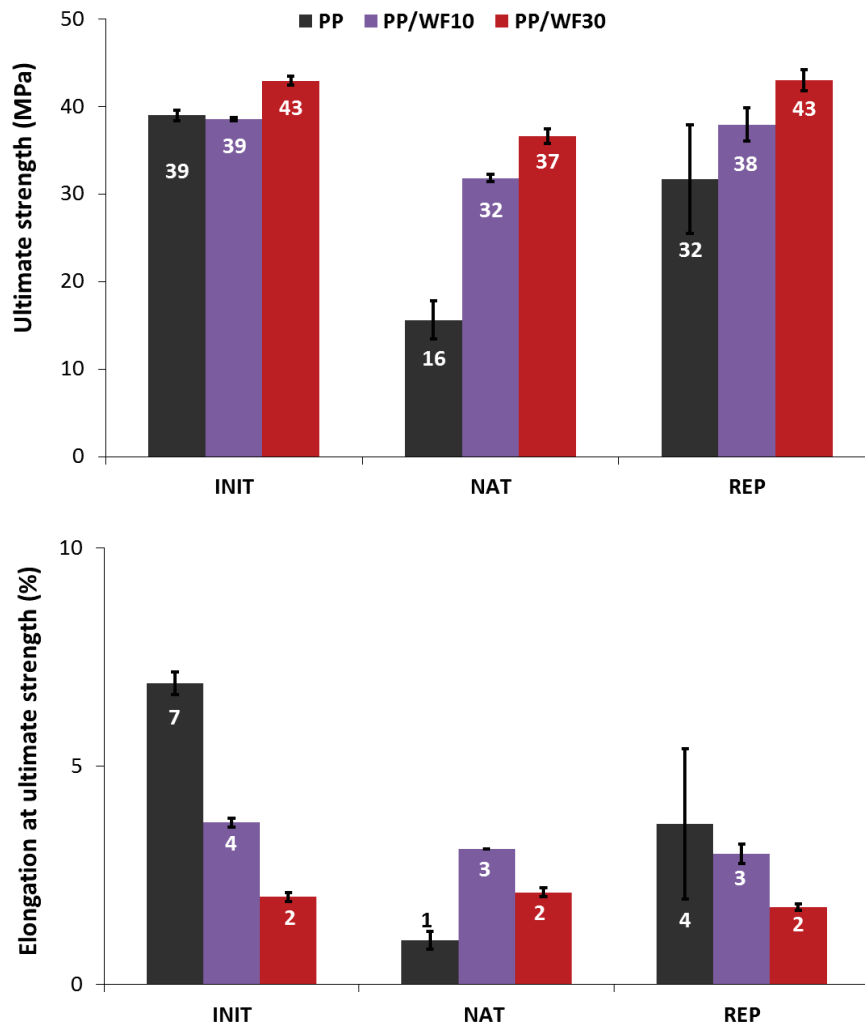


Figure 3.38 Tensile ultimate strength and elongation at ultimate strength of PP and PP/WF composites at the initial state (INIT), at the weathered state (NAT), at the reprocessed state after weathering (REP)

About the tensile elongation at ultimate strength, the addition of wood flour decreases the deformation rate because the PP chain mobility is restrained by wood particles. Neat PP exhibits a large drop from 15% to 1% due to chain scission but recovers little ductility after reprocessing (4%).

Concerning the PP/WF composites, no significant variation of the elongation was observed after weathering and reprocessing. The addition of wood flour seems to stabilize the PP polymer against degradation.

Results from unnotched Charpy tests are plotted in Figure 3.39. No break for neat PP is observed at the initial state thanks to its ductile property. PP does break after the weathering step but return to its ductile state after reprocessing with high impact strength value confirming the tendency found with tensile elongation. Concerning PP/WF10 and PP/WF30, the same tendency is observed with a drop after weathering, and “regeneration” of impact properties after reprocessing. This phenomenon is less significant for PP/WF30. It can be noticed that the same tendencies were obtained for artificial weathering samples [SOCb2014].

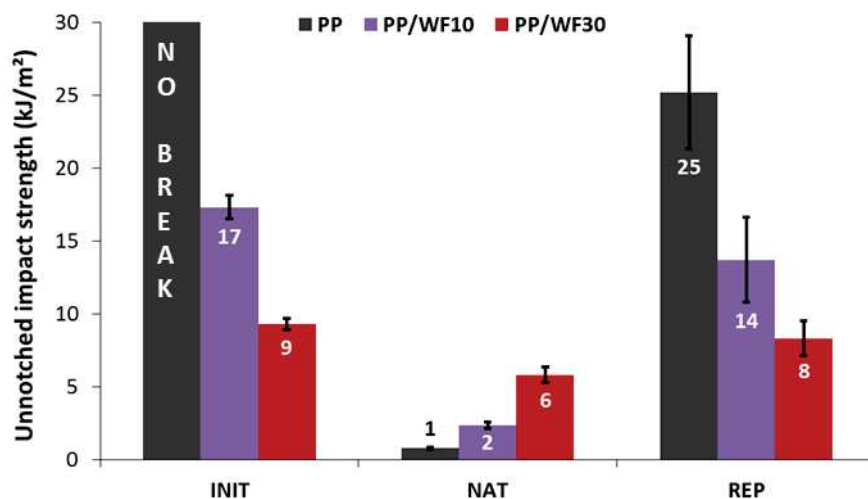


Figure 3.39 Unnotched impact strength by Charpy tests at the initial state (INIT), at the weathered state (NAT), at the reprocessed state after weathering (REP)

To sum up the results obtained from static mechanical tests, the addition of wood flour reduce the ductility of PP and reduces the sensitivity against degradation by natural weathering and reprocessing. A “regeneration” tendency can be observed with the reprocessing as it enables to recover a part of tensile ultimate strength, elongation at ultimate strength and impact strength. The same tendencies were previously obtained for artificial weathered and reprocessed samples [SOCb2014]. In this case, in agreement with literature [JAN2003] [LUZ2005], it was suggested that a competition between chain scission and crosslinking mechanisms occurs as well as a transfer of degraded chains from amorphous phases to crystalline phases.

3.3. Evolution of the polymer microstructure

3.3.1. Crystallinity variations

The crystallinity percentages are calculated from the melting enthalpy on the first and the second heating ramp. The results are gathered in Table 3.13. As the melting enthalpy measured during the first heating ramp is related to the initial crystallinity, it depends on the thermal background of the sample i.e. the ageing and/or reprocessing step. Concerning PP/WF composites, despite the high result scattering, a decrease of the crystallinity percentage is observed for both heating ramps. It is supposed that the presence of PP degradation products from photodegradation may limit the polymer crystallisation phenomenon. In the second heating ramp, the REP sample recovered its initial value. Degradation products may be detrimental to the polymer crystallisation phenomenon and the initial crystallinity value is regained after reprocessing. With artificial weathering [SOCb2014], an inverse tendency was found: the crystallinity ratio increases after weathering because of a chain scission degradation. The first heating ramp revealed that the REP stage reached the initial value matching with observations from mechanical results. On the contrary, the second heating ramp showed that crystallinity values are the same after the REP stage leading to conclude the reprocessing did not influence significantly the crystallisation and chain length.

		χ_c			
		PP/WF10		PP/WF30	
1 st heating ramp	INIT	46.0%	± 0.9%	42.3%	± 4.2%
	NAT	45.5%	± 0.1%	37.8%	± 2.0%
	REP	44.2%	± 1.6%	42.2%	± 2.0%
2 nd heating ramp	INIT	50.7%	± 0.5%	46.9%	± 3.1%
	NAT	43.6%	± 3.1%	43.4%	± 2.3%
	REP	46.9%	± 0.2%	47.0%	± 2.0%

Table 3.13 Crystallinity percentages measured by DSC tests

3.3.2. Rheological behavior

Rheological results are plotted in Figure 3.40 using a Cole-Cole diagram representation (imaginary part of the complex viscosity η^* as a function of its real counterpart) for PP/WF composites. Concerning neat PP, the polymer was too degraded and not sufficiently viscous to perform the rheological tests at the NAT and REP stages. This last result differs from those obtained for artificial

weathered samples [SOC2014] where similar viscosities were obtained for neat PP and PP/WF10 composites. In accordance with Havriliak and Negami equations [HAV1967], the relaxation time λ , the relaxation time dispersion α and the newtonian viscosity η_0 by extrapolation to low frequencies can be determined as developed in our previous study [SOCb2014]. These parameters are representative of the polymer mobility and the polymer chain length above melting temperature. In earlier studies, [VER2008] [ASK2011] correlations between Cole-Cole results and degradation mechanisms during ageing for numerous polymers were highlighted. Thus a progressive drop of newtonian viscosity and a diminishing circular arc caused by a chain scission phenomenon is expected as reported by Verney [VER2008]. Nevertheless, the addition of wood flour induces significant gaps between experimental data (in dots) and the Cole-Cole models (in dashed lines). Wood particles must change PP rheological behavior.

Figure 8 shows that PP/WF10 presents a progressive decrease of viscosity after weathering and reprocessing related only to a chain scission mechanism. PP/WF30 has a higher viscosity because of its high wood content and shows also a decrease of viscosity after weathering. The PP/WF30_{REP} circular arc is slightly smaller than the PP/WF30_{NAT} meaning that a chain scission also occurs during reprocessing. As concerns artificial weathering [SOCb2014], neat PP viscosity was measurable and showed a progressive decrease of viscosity due to chain scission. Similar trends were observed with the PP/WF composites.

Table 3.14 lists the parameters calculated with the Cole-Cole model as well as average molecular weights in number ($\overline{Mn}$) and in weight ($\overline{Mw}$) and polydispersity index ($I_p = \overline{Mw}/\overline{Mn}$) measured through SEC for the PP/WF composites. For PP/WF_{NAT} samples, both exposed and non-exposed surfaces were analyzed.

At the initial stage PP/WF30 exhibit a higher relaxation time λ than PP/WF10 because of the higher wood content restraining the polymer chain mobility (3.2 s for PP/WF30 and 1.1 s for PP/WF10). The same trend is observed for the newtonian viscosity η_0 . Moreover, their respective chain weights by weight and by number are very close.

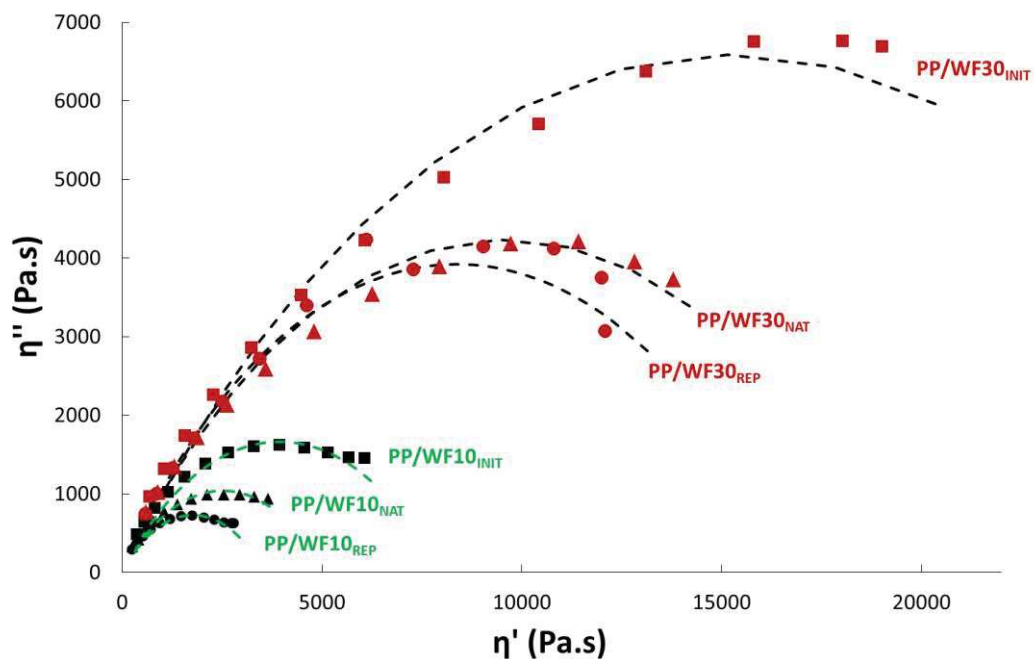


Figure 3.40 Rheological results in complex plane diagrams with Cole-Cole model in dashed line of PP/WF10 (a) and PP/WF30 (b) at every stage (INIT, NAT, REP)

Concerning PP/WF10 and PP/WF30 composites, the relaxation time λ diminishes mainly after reprocessing and for high WF content (from 1.1 s to 0.6 s for PP/WF10 and from 3.2 s to 1.4 s for PP/WF30). The distribution parameter α does not show a significant variation whatever the composites and stages. The newtonian viscosity η_0 that is commonly higher for high WF content shows a progressive decrease after every step as expected with chain scission phenomenon. This decrease is about -55% for PP/WF10 and -45% for PP/WF30. These results are in agreement with SEC measurements. If SEC data between exposed and unexposed surfaces are compared, it can be highlighted that a stronger chain scission by photodegradation on the exposed surface occurs. SEC results after the REP stage show intermediate values meaning that the reprocessing has induced a mix of more or less degraded areas of the materials by grinding and injection molding of the whole dog-bone samples.

As concerns artificial weathering [SOCb2014], same degradations were observed after UV exposure with decreases in relaxation times, viscosities, chain lengths and polydispersity indexes. Otherwise, a slight crosslinking was supposed after reprocessing.

Materials		λ (s) ^a	α ^b	η_0 (Pa.s) ^c	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$I_p = \overline{M}_w/\overline{M}_n$
PP/WF10 _{INIT}		1.06	0.49	7 875	69 640 ± 2 970	294 095 ± 32 067	4.2
PP/WF10 _{NAT}	Exposed surface	0.98	0.5	5 023	25 185 ± 233	178 535 ± 6 385	7.1
	Unexposed surface				55 120 ± 3 889	323 565 ± 3 274	5.9
PP/WF10 _{REP}		0.63	0.5	3 548	38 280 ± 622	247 745 ± 5 452	6.5
PP/WF30 _{INIT}		3.23	0.48	30 512	55 070 ± 2 249	281 055 ± 24 204	5.1
PP/WF30 _{NAT}	Exposed surface	1.87	0.47	19 170	31 025 ± 8 987	259 490 ± 17 918	8.8
	Unexposed surface				53 145 ± 1 336	308 970 ± 13 718	5.8
PP/WF30 _{REP}		1.44	0.44	16 734	46 235 ± 2 355	273 720 ± 3 974	8.9

^a Relaxation time calculated from Cole-Cole model on experimental results at 180°C

^b Distribution parameter of relaxation times from Cole-Cole model on experimental results at 180°C

^c Newtonian viscosity calculated from Cole-Cole model on experimental results at 180°C

Table 3.14 Rheological parameters and SEC results for the PP/WF composites as a function of the step (INIT, NAT and REP)

3.4. Evolution of chemical characteristics

Infrared spectroscopy is used to determine structural and chemical changes of the studied materials after weathering and reprocessing. The present investigation is focused on the analysis of carbonyl and vinyl groups in the range of 1800 cm⁻¹ to 1680 cm⁻¹ and 1650 cm⁻¹ to 1500 cm⁻¹ respectively [FAB2008] (Figure 3.41).

In comparison with neat PP at the initial stage, the PP/WF composites show a high peak at 1650 cm⁻¹ matching with a vinyl group C=C or a conjugated C-O bond attributed to wood components [BUT2012]. An important broad peak (especially for PP/WF30) in the range of 1610 cm⁻¹ – 1500 cm⁻¹ corresponding to C=C stretching of the lignin aromatic ring is observed. It is due to the presence of wood particles at the surface. Otherwise, these components also contribute to the carbonyl regions which are specific to the PP degradation by thermal oxidation [FAB2008].

After natural weathering, neat PP shows on the exposed surface an intensity increase between 1800 cm⁻¹ and 1500 cm⁻¹. The highest increase is observed for the peak located at 1715 cm⁻¹ attributed to carboxylic acid, then for peaks located at 1650 cm⁻¹ and 1590 cm⁻¹ attributed to vinyl groups. These evolutions are typical of PP degradation. It can be noticed that these peaks are much higher than those previously observed after artificial weathering [SOC2014].

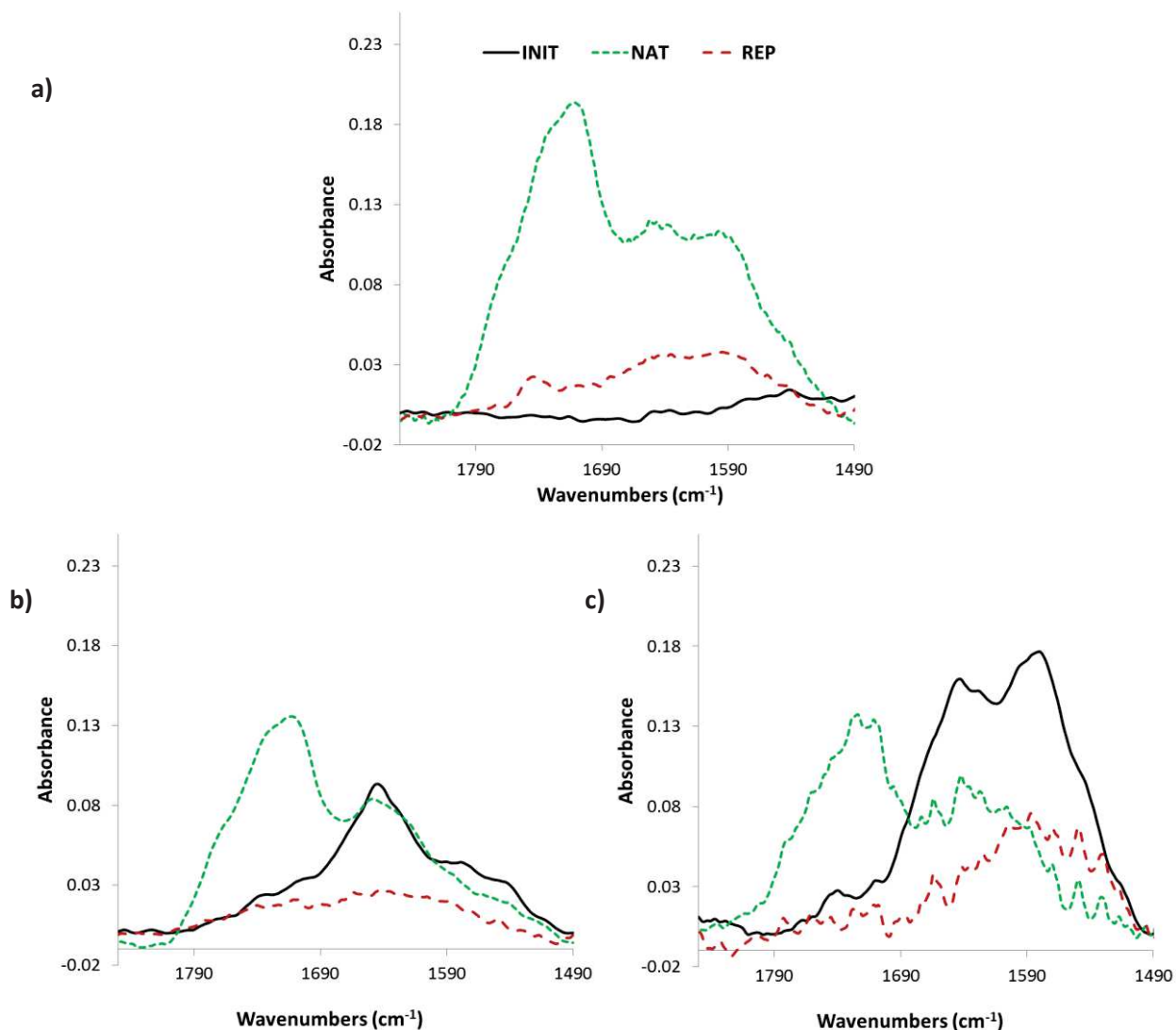


Figure 3.41 Infrared spectrum of PP (a), PP/WF10 (b) and PP/WF30 (c) at the different stages

Concerning the PP/WF_{NAT} composites, same trends are observed. In these cases, the 1715 cm⁻¹ peak attributed to carboxylic acid is related to both PP and lignin photodegradation [MAT2011]. It can be noticed that some differences exist between the effect of natural and artificial weathering. Artificial weathering affects more the peaks located at 1650 cm⁻¹ and 1590 cm⁻¹ than those related to carbonyl groups [SOCb2014]. Nevertheless, as the PP/WF30 exposed surface was very rough because of the strong micro-cracking phenomenon, it does alter the infrared signal quality leading to a lot of noise.

After reprocessing, the peak intensities decrease due to the homogenization of the material through grinding and injection molding. Indeed, the degraded chains from the sample skin and the non-degraded ones from the sample core are mixed together.

4. Conclusion

The aim of this work was to assess the influence of natural outdoor UV weathering on the potential of reprocessing of spruce wood flour reinforced PP composites (grinding-injection molding cycles) with 10%wt and 30%wt wood content. Numerous experiments were carried out at the initial (INIT), aged (NAT) and reprocessed (REP) stages.

The visual observation of the surfaces after weathering has shown a strong micro cracking phenomenon for neat PP and PP/WF composites. Moreover, the PP/WF composites have exhibited a surface bleaching and a wood particle protrusion which are more important with the higher wood content. After reprocessing, the neat PP became yellow while the PP/WF composites display the disappearance of the bleaching effect and a darker brown color.

The static mechanical properties measured by tensile and impact tests have highlighted a “regeneration” phenomenon. Despite the mechanical degradation due to chain scission during photo-oxidation, the reprocessing step leads the studied materials to recover their initial properties. DSC, rheological and SEC tests have revealed a chain scission due to UV weathering. In particular, rheological tests have shown that the reprocessing step seems to slightly promote this chain scission furthermore. SEC results disclosed that the reprocessing step consists mainly in mixing degraded chains and non-degraded ones, leading to an intermediate average chain length.

Infrared spectroscopy analyzes led to conclude that the photo-degradation induces the formation of carbonyl groups attributed to both wood flour and PP degradation. The reprocessing step induces the mixing and the dilution of the degraded chains into the material and the injection of smooth samples with a low wood content at the surface.

A regeneration mechanism was observed and correlates well with previous results with artificial UV weathering [SOCb2014]. Although the one-year natural weathering is more detrimental than the 14-

days artificial weathering, similar trends in photodegradation and regeneration after reprocessing were highlighted.

Acknowledgements

Authors are embedded to ADEME French organization for the financial support (convention n° 1101C0066, ENOLIBIO “END Of Life of BIOcomposites”).

References

[WIN2004] J.E. Winandy, N.M. Stark, C.M. Clemons. Considerations in recycling of wood-plastic composites, 5th Global Wood and Natural Fiber Composites Symposium, April 27-28, 2004 in Kassel, Germany.

[YOU1993] J.A. Youngquist, G.E. Myers, J.M. Muehl, A.M. Krzysik, C.M. Clemons, Composites From Recycled Wood and Plastics. Final Report for U.S. Environmental Protection Agency, Project #IAGDW-12934608-2. USDA, forest Service, forest Products Laboratory, Madison WI, 1993.

[ADH2008] K.B. Adhikary, S.P., M.P. Staiger, Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE), Composites Part B: Engineering 39, 2008, p. 807-815, DOI: 10.1016/j.compositesb.2007.10.005.

[SOC2014] L. Soccalingame, A. Bourmaud, D. Perrin, J-C. Benezet, A. Bergeret, Reprocessing of wood flour reinforced polypropylene composites: impact of particle size and coupling agent on composite and particle properties, Polymer Degradation and Stability 2014 (In Press).

[GUE1996] G. Guerrica-Echevarria, J.I. Eguiazabal, J. Nazabal, Effects of processing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene. Polymer Degradation and Stability 53, 1996, p. 1-8. DOI: 10.1016/0141-3910(96)00018-3.

[BAL1998] J.J. Balatinecz, M.M. Sain. The influence of recycling of wood fiber plastic composites, Macromolecular symposia 135, 1998, p. 167-173. DOI: 10.1002/masy.19981350119.

[CAN2000] S.V. Canevarolo, Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions, *Polymer Degradation and Stability* 70, 2000, p. 71-76, DOI: 10.1016/S0141-3910(00)00090-2.

[XIA2002] Q. Xiang, M. Xanthos, S. Mitra, S.H. Patel, J. Guo, Effects of melt processing on volatile emissions and structural/rheological changes of unstabilized polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 77, 2002, p. 93-102.

[MAR2002] M.H. Martins, M.A. De Paoli, Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Processing, *Polymer Degradation and Stability* 78, 2002, p. 491-495. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00195-7.

[DAC2005] H.M. da Costa, V.D. Ramos, Marisa C.G. Rocha, Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion, *Polymer Testing* 24, 2005, p. 86-93, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2004.06.006.

[MER2008] C. Meran, O. Ozturk, M. Yuksel, Examination of the possibility of recycling and utilizing recycled polyethylene and polypropylene, *Materials & Design* 29, 2008, p. 701-705, DOI: 10.1016/j.matdes.2007.02.007.

[KAZ2009] S. Kazemi-Najafi, M. Mostafazadeh- Marznaaki, M. Chaharmahali, M. Tajvidi, Effect of thermo-mechanical degradation of polypropylene on mechanical properties of wood–polypropylene composites, *Journal of Composite Materials* 43, 2009, p. 2543–2554, DOI: 10.1177/0021998309345349

[BAH2012] N. Bahlouli, D. Pessey, C. Raveyre, J. Guillet, S. Ahzi, A. Dahoun, J.M. Hiver, Recycling effects on the rheological and thermomechanical properties of polypropylene-based composites, *Materials & Design* 33, 2012, p. 451-458, DOI: 10.1016/j.matdes.2011.04.049.

[AUG2007] L. Augier, G. Sperone, C. Vaca-Garcia, M-E. Borredon, Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride)-based composites, *Polymer Degradation and Stability* 92, 2007, p. 1169-1176, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.04.010.

[BOU2007] A. Bourmaud, C. Baley. Investigations on the recycling of hemp and sisal fiber reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability* 92, 2007, p. 1034-1045. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.018.

[BOU2011] A. Bourmaud, A. Le Duigou, C. Baley, What is the technical and environmental interest in reusing a recycled polypropylene–hemp fibre composite?, *Polymer Degradation and Stability* 96, 2011, p. 1732-1739, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.08.003.

[BEG2008] M.D.H. Beg, K.L. Pickering, Accelerated weathering of unbleached and bleached kraft wood fibre reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation Stability* 93, 2008, p. 1939–1946. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.012.

[WAN2005] W. Wang, M. Sain, P.A. Cooper, Hygrothermal weathering of rice hull/HDPE composites under extreme climatic conditions. *Polymer Degradation Stability* 90, 2005, p. 540 - 545. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.014.

[MAT2011] L.M. Matuana, S. Jin, N.M. Stark, Ultraviolet weathering of HDPE/wood–flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer. *Polymer Degradation Stability* 96, 2011, p. 97–106. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.10.003.

[KAZ2013] S.K. Najafi, Use of recycled plastics in wood plastic composites – A review, *Waste Management* 33, 2013, p. 1898-1905, DOI: 10.1016/j.wasman.2013.05.017.

[JAN2003] A. Jansson, K. Möller, T. Gevert, Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling—mechanical properties, *Polymer Degradation and Stability* 82, 2003, p. 37-46, DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00160-5.

[LUZ2005] S. Luzuriaga, J. Kovářová, I. Fortelný, Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability, *Polymer Degradation and Stability* 91, 2006, p. 1226-1232, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.004.

[CHA2012] K. Chaochanchaikul, K. Jayaraman, V. Rosarpitak, N. Sombatsompop, Influence of lignin content on photodegradation in wood/HDPE composites under UV weathering. *BioResources* 7, 2012, p. 38-55. 18p.

[HAV1967] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer* 8, 1967, p. 161–210. DOI: 10.1016/0032-3861(67)90021-3.

[VER2008] V. Verney, Rheology, oxidation and polymer aging, *Rhéologie*, Vol. 13 (2008).

[ASK2011] H. Askanian, Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement/biocomposites, PhD thesis in Chemistry – Physics. Clermont-Ferrand : Université Blaise Pascal, 2011, 164 p.

[FAB2008] J. S. Fabiyi, A. G. McDonald, M. P. Wolcott, P. R. Griffiths, Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes. *Polymer Degradation and Stability* 93, 2008, p. 1405–1414. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.024

[BUT2012] S. Butylina, M. Hyvärinen, T. Kärki, A study of surface changes of wood-polypropylene composites as the result of exterior weathering. *Polymer Degradation and Stability* 97, 2012, p. 337-345, DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.014.

[STA2004] L.M. Matuana, N.M. Stark, Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* 86, 2004, p. 1-9, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2003.11.002.

[MUA2006] M. Muasher, M. Sain. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. *Polymer Degradation Stability* 91, 2006, p. 1156–1165. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.024.

[SOCb2014] L. Soccalingame, D. Perrin, J-C. Benezet, S. Mani, F. Coiffier, E. Richaud, A. Bergeret. Reprocessing of artificial UV-weathered wood flour reinforced polypropylene composites. To be submitted in PDST, 2014.

III. Conclusion du Chapitre 3

Ce chapitre a permis de compléter les données de la littérature concernant la compréhension du comportement en retransformation de biocomposites à matrice PP, et cela en étudiant des paramètres de formulation puis de vieillissement sur des biocomposites PP/farine de bois.

La première partie des travaux a consisté à simuler le recyclage de PP/farine de bois au travers de cycles successifs de retransformation (cycles de moulage par injection et de broyage). Une étude poussée de différents paramètres a démontré peu d'influence de la taille initiale des particules de farine de bois (dans une gamme de diamètre moyen entre 20 et 200 μm) et de l'ajout de PPgma à un taux massique de 5% en tant qu'agent de couplage sur la stabilité des propriétés mécaniques jusqu'à 5 à 7 cycles de retransformation. Ainsi, la rupture progressive des particules semble conduire à une taille critique d'environ entre 50 et 60 μm à partir de laquelle les particules de farine de bois ne sont que peu ou pas sensibles à une dégradation de leur morphologie. En outre, des essais de nanoindentation ont mis en lumière une augmentation de la dureté des particules de bois au fil des cycles de retransformation signifiant principalement une dégradation des hémicelluloses. Des essais rhéologiques et des mesures de masses moléculaires moyennes du PP ont mis en évidence une dégradation par scission de chaînes due aux températures et aux taux de cisaillement en jeu lors de la retransformation. Par ailleurs, l'ajout de PPgma a permis d'améliorer significativement la tenue mécanique du matériau grâce à un couplage entre les particules de bois et la matrice PP. En outre, la retransformation a pour effet bénéfique d'initier ces réactions de couplage et d'améliorer la dispersion des charges dans le polymère. La tendance globale est une bonne stabilité des propriétés mécaniques face aux cycles de retransformation, rejoignant plusieurs conclusions issues de la littérature et cela malgré l'observation de la dégradation des différents composants du matériau.

Afin d'être plus représentatif des réalités industrielles, un vieillissement préalable a été appliqué dans le but de simuler une exposition à des conditions climatiques durant le cycle de fonctionnement du matériau. Un vieillissement UV artificiel accéléré a été réalisé sur les éprouvettes injectées qui sont soumises par la suite à une retransformation. En parallèle, une exposition extérieure au vieillissement naturel d'une durée d'un an a été effectuée afin de corroborer les faits observés entre les deux types de vieillissement.

L'exposition à des vieillissements climatiques a provoqué pour l'ensemble des matériaux des dégradations liées à des scissions de chaînes. En conséquence, des baisses plus ou moins importantes des propriétés mécaniques et rhéologiques, des altérations de l'aspect de surface par blanchiment et farinage ont été observées. A l'échelle macromoléculaire, la chute des valeurs de longueurs de chaînes, la formation de groupements carbonyles et la prédominance du bois en surface du matériau ont été mesurées suite au vieillissement. La retransformation de ces matériaux vieillis a montré un phénomène de « régénération » des propriétés grâce à un mécanisme de réarrangement des chaînes macromoléculaires lors du refroidissement observé par DMTA et DSC. Les mesures de masses moléculaires et de viscosité ont révélé que le mécanisme de scission de chaînes était prédominant face à la réticulation. Par ailleurs, la retransformation a pour effet d'homogénéiser à l'état fondu les chaînes dégradées et les chaînes non dégradées, mais aussi le polymère de surface et le polymère à cœur du matériau, ce qui a pour effet de diluer les effets de la dégradation photochimique sur les propriétés finales. Il a été également observé que ces conclusions sont particulièrement significatives sur le PP vierge et que l'ajout de bois a tendance à limiter la photodégradation du PP dans ces conditions.

Cette étude de la retransformation de formulations PP/farine de bois a démontré un effet peu néfaste sur le comportement des matériaux en question dans ces conditions spécifiques malgré des dégradations de leurs différents constituants. Pour une meilleure compréhension de la dégradation des particules de bois dans la matrice, des analyses chimiques devraient être pertinentes afin de mesurer l'évolution de leur composition. En outre, cette étude mériterait d'être transposée à une échelle plus importante, l'objectif serait alors de déterminer si les mêmes conclusions seraient observées dans des conditions de mise en œuvre et notamment de cisaillement différentes.

CHAPITRE 4

LA FIN DE VIE DES

BIOCOMPOSITES A

MATRICE PLA

CHAPITRE 4 LA FIN DE VIE DES BIOCOMPOSITES A MATRICE PLA

Le PLA est le polymère totalement biosourcé le plus répandu. Ce thermoplastique a pour particularité d'être non pas biodégradable mais compostable. Ce matériau permet donc de balayer trois scénarios de fin de vie dans cette étude : le recyclage, le compostage et l'incinération.

Ainsi, l'objectif du Chapitre 4 est d'étudier la fin de vie du PLA seul et du PLA renforcé de fibres de lin.

De la même manière que dans le cas du PP, la 1^{ère} partie (**publication P-4**) vise à déterminer l'impact de différents paramètres de formulation sur la retransformation: l'ajout de fibres de lin, le type de grade commercial utilisé. Les travaux se sont focalisés tout d'abord sur l'influence de la technique de mise en œuvre pour la production des éprouvettes d'essai par injection ou par thermocompression. Enfin, l'étude de l'influence d'un vieillissement en humidité sur la retransformation a permis d'observer un effet bénéfique d'un cycle de retransformation sur les propriétés mécaniques comme observé dans le cas des composites à matrice PP (Chapitre 3). Les tendances obtenues ont mené à la conclusion que les phénomènes physico-chimiques étaient les mêmes pour les deux matrices, et cela avec des vieillissements et des procédés différents.

La 2^{nde} partie (publication P-5) traite d'une fin de vie par compostage pour le PLA et le PLA / fibres de lin. Un vieillissement préalable de ces matériaux par humidité ou par exposition extérieure aux UV a été réalisé. Un test de compostabilité à l'échelle laboratoire de 70 jours a été effectué afin de déterminer l'élimination par fragmentation des échantillons par mesure de perte de masse.

Enfin, des mesures d'énergies de combustion au microcalorimètre (PCFC) sur les mêmes échantillons avant et après vieillissement ont montré des variations possiblement corrélées avec le niveau de dégradation du PLA et donc de ses masses moléculaires moyennes. Ces résultats sont de nature plus exploratoire et sont les prémices pour une étude plus poussée de l'impact d'une dégradation du polymère sur son énergie de combustion.

I. La retransformation des biocomposites à matrice PLA

I.1. Effect of molding conditions and weathering on the reprocessing of flax fiber reinforced polylactic acid (PLA) biocomposites

L. Soccalingame^a, D. Perrin^a, J-C. Benezet^a, A. Bergeret^a

ABSTRACT

This work aims to determine the reprocessing behavior simulated through multiple molding/grinding cycles of flax fiber reinforced polylactic acid (PLA) composites regarding either the PLA crystallinity, or the processing techniques used for preparing composite samples (injection or compression moldings) and the artificial ageing (humidity weathering) before reprocessing. The assessment of the microstructural evolution was performed by differential scanning calorimetry (specific temperatures and enthalpies). The mechanical behavior was evaluated thanks to flexural and Charpy impact tests. Results suggest that PLA and PLA reinforced by 20% by weight of flax fibers showed similar trends with degradation by chain scission caused by temperature and high shear rates during processing. The PLA grade may induce variations in flax fiber degradation due to variations of initial viscosity. Comparison between the processing methods shows discrepancies in degradation levels as cycle duration and shear rates seem to influence the degradation. Despite a strong drop in mechanical properties due to humidity weathering, a regeneration phenomenon is observed as PLA regains its mechanical initial values. The PLA/flax composite is less sensitive to this phenomenon.

1. Introduction

Research and development activities about the polylactic acid (PLA) are quite high as the literature reveals that the number of published articles related to this polymer increased significantly over the past decade [CAR2013]. It can be attributed to the discovery of a new way to produce high molecular weight PLA in the 1990's, but also to the rising green movement which is promoting the use of bio-based polymers. Nowadays, PLA can be progressively transforming to a commodity thermoplastic with applications such as food and cosmetic packaging or automotive parts, etc. The

use of natural reinforcements introduced in PLA is relevant for more durable applications such as the car industry for which high mechanical strengths and low weights are required. With the ever-growing use of PLA and PLA biocomposites, their end-of-life issue is expected to get larger and increasingly difficult and expensive. Thus efficient waste management solutions are necessary. Although PLA is a compostable material, which would significantly reduce its waste issue, the knowledge about the material recycling and changes in the properties of PLA upon its multiple processing cycles is a relevant topic [SOR2013]. The mechanical recycling process could extend a polymer useful life while making substantial reductions in environmental impacts as seen in numerous Life Cycle Assessment (LCA) studies [LAU2013]. Also known as physical recycling, the mechanical recycling or reprocessing consists in grinding down the plastic and then reprocessing it to produce a new component that may, or may not, be the same as its original use [CUI2003].

Reprocessing usually involves mechanical and thermal degradation of both the matrix and the reinforcement. For PLA, Pillin et al. [PIL2008] studied thermo-mechanical effects of reprocessing on the mechanical properties by multiple injection cycles. A reduction of resistance and strain at break was observed as elastic modulus remained constant up to seven injection molding cycles. The viscosity of PLA decreases sharply from 3 960 Pa.s to 713 Pa.s after only one injection cycle. The mechanical degradation was too detrimental for an industrial application of the recycled PLA polymer. It was attributed to the PLA degradation by chain scission during processing. Results with added stabilizers such as quinone showed that the main mechanism of the degradation of PLA is through formation of free radicals and not by the hydrolysis caused by moisture [PIL2008].

Multiple extrusions of PLA up to 10 cycles were investigated by Żenkiewicz et al. [ZEN2009] using a twin-screw extrusion compounding followed by injection molding. The tensile strength and strain values of PLA did not really depend on the number of cycles and exhibit a very slight decrease with, respectively a 5.2% and a 2.4% reduction after 10 extrusion cycles. On the contrary, the impact strength clearly decreased with the number of extrusions with a 20.2% total reduction after 10 cycles. The melt flow rate (MFR) was found to reach more than three times the initial value and the thermal stability of PLA showed a slight decrease while the cold crystallization temperature and the melting point are lowered with increasing the number of cycles because of a chain scission mechanism. No effect on the glass transition was observed [ZEN2009].

A recent paper from Badia et al. [BAD2012a] also confirmed the chain scission phenomenon as a result of multiple mechanical reprocessing cycles of PLA. It was shown that an amorphous PLA remains amorphous after reprocessing despite the thermo mechanical degradation. Moreover, differential scanning calorimetry (DSC) analysis highlighted the persistence of the cold-crystallization peak with a crystallization enthalpy increasing with the reprocessing steps. Hygrothermal ageing test was also investigated using three-times reprocessed and virgin PLA [BAD2012b]. It was highlighted that the water diffusion rate decreased with the number of reprocessing cycles, and increased with higher hygrothermal ageing temperatures. The degradation was ascribed to chain scission reactions promoted by temperature but also to hydrolytic chain scissions with the presence of water in the polymer. This degradation was particularly significant at higher temperatures and for PLA reprocessed more than once [BAD2012b].

Duigou et al. [DUI2008] studied the reprocessing of PLA/flax fiber biocomposites by multiple injection cycles. Despite the molecular weight reduction induced by a chain scission during reprocessing, the stiffness is not affected by the reprocessing while the tensile strength and the elongation at break are decreased. In addition to steric exclusion chromatography (SEC) tests [DUI2008], the chain scission was revealed by rheological measurements where it was noticed a drop of viscosity due to reprocessing cycles [HAM2011]. The mechanical behavior was the consequence of the increasing of crystallinity in PLA phase after processing cycles with chain scission [PIL2008] and by fiber damage. A low evolution of fiber aspect ratio was observed due to a combination of length reduction and bundle division [DUI2008]. Although the effect of a decrease in the fiber length was not really investigated, it was suggested to be an important factor in the observed deterioration of mechanical properties [SOR2013].

As concerns PLA and PLA/vegetal fibers composites weathering, many papers have been published. It is well known [SAT2009] [GIL2014] that the addition of natural fibers in PLA induced higher water absorption, material swelling and physical degradation. Indeed, differential swelling between fibers and matrix provoked a cracking effect at the surface. A reduction of molecular weight and a wider molecular weight distribution due to the chain scission was mainly found. As a consequence, a decrease of the cold-crystallization temperature with increasing crystallinity index in composites suggested shorter polymer chains as well as a nucleating effect of natural fibers. Moreover with

higher crystallinity, a reduction of the diffusion coefficient was shown suggesting that crystal formation acted as a barrier and hindered water diffusion.

Nevertheless further works need to be done to explore the reprocessing behavior of PLA based biocomposites that are previously exposed to a hydrolytic and/or a thermo mechanical degradation. Therefore, this paper will first purpose to evaluate the influence of the PLA crystallinity through the comparison of two commercial grades on the reprocessing of a PLA/flax biocomposite (20% by weight of flax fibers). Then, the influence of the processing way used for biocomposite manufacturing, i.e. injection molding and compression molding, on the reprocessing behavior of PLA based biocomposites was investigated. Afterwards, the impact of the hydrolytic weathering on the reprocessing behavior was studied. The assessment of the microstructural evolution was performed by differential scanning calorimetry (crystallinity ratio). In order to understand the material physical degradation, the mechanical behavior was measured thanks to tensile, flexural and Charpy impact tests. The surface aspect evolution was also observed to assess the surface degradation after weathering.

2. Materials & Methods

2.1. Materials

Two polylactic acid (PLA) grades were used in this study: Ingeo™ 7000D (named afterwards PLA 7000D) and Ingeo™ 3251D (named PLA 3251D from NatureWorks LLC (USA)). Ingeo™ 7000D is an injection stretch blow molding grade designed to manufacture plastic bottles for food applications. Ingeo™ 3251D is an injection molding grade designed to manufacture miscellaneous products with thin-walled parts. .

Flax fibers under the trademark FIBRA-S®6A are provided by Fibres Recherche Développement (France). Datasheets [FRD2011] indicate a mean length is 6 mm with a mean diameter of $260 \pm 150 \mu\text{m}$, a density of $1.4\text{-}1.5 \text{ g.cm}^{-3}$. As concerns mechanical properties, they claim a tensile elastic modulus of $36 \pm 13 \text{ GPa}$, a yield strength and an elongation at break of $750 \pm 490 \text{ MPa}$ and $3 \pm 1.9\%$ respectively. These flax fibers are added at 20% by weight in the polymer matrix.

2.2. Processing methodology

The processing methodology is summarized in Figure 4.1 and the successive stages are detailed below.

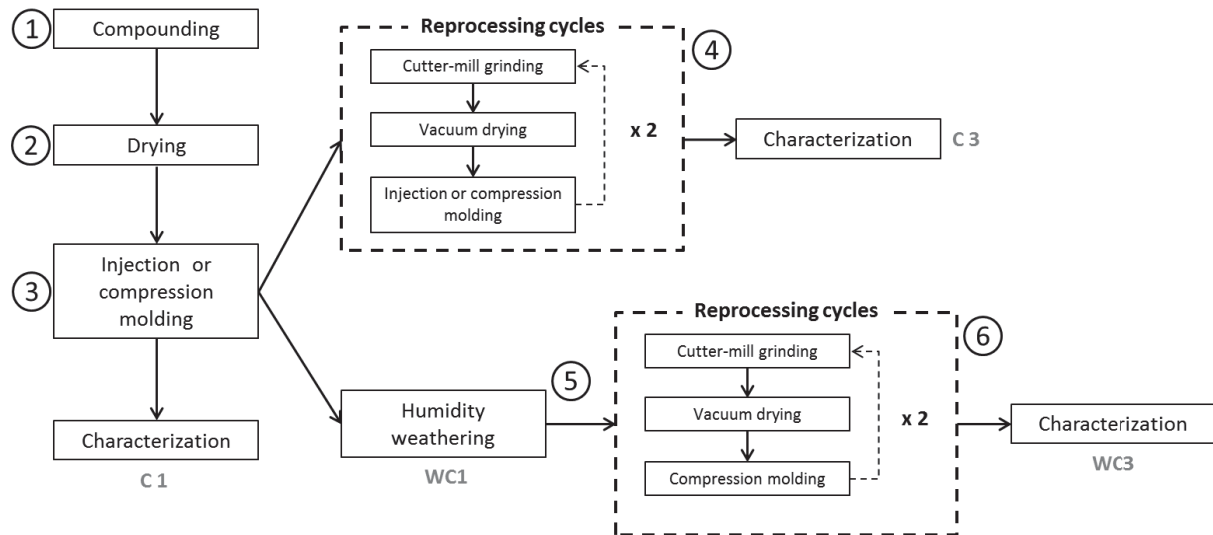


Figure 4.1 Stages of the weathering and reprocessing method

Prior to extrusion, PLA granules have been dried for at least 15h at 50°C and flax fibers for 15h at 80°C to remove residual water.

In the subsequent phase, PLA and flax fibers were mixed together in a BC21 Clextral co-rotating twin-screw extruder (step ①). Its L/D ratio is 36 with a 25 mm screw diameter and a 900 mm screw length. The heating barrel is composed of 12 modules. Polymer pellets were fed in module 1 and the fiber incorporation was made through a feeding hopper located on module 5. Temperature was set at 170°C along the barrel. The screw speed was fixed at 300 rpm, with a total feeding rate of 4 kg/h. The neat PLA granules were obtained in the same processing conditions with no fiber addition.

Extruded compound rods were cooled into water and rapidly dried by air pulsing before the granulating step. Pellets were kept overnight at 50°C in a vacuum oven beforehand to remove the residual humidity (step ②).

The effect of the two processing methods was compared on the reprocessing behavior. Thus, the pellets obtained from the compounding step (step ①) were either injection molded on a Krauss

Maffei KM50-T180CX or compression molded using a Darragon type 3 press with a 100 t closing force (step ③).

As concerns injection molding, the temperature was fixed at 180°C along the barrel. The mold was kept at 25°C by a water cooling system. The plasticization and injection speeds were set respectively at 120 rpm and 15 cm³.s⁻¹. The injection pressure is 2 325 bars and the packing pressure is 500 bars. The cycle duration is 45 s. The samples were injected to obtain dog-bone samples ISO 1A according to ISO 527-2. Some of them were grinded and injected multiple times while a set was characterized (step ④).

As concerns compression molding, PLA or PLA/flax pellets were first introduced in 100x100x4 mm³ steel square molds with Teflon® sheets to avoid polymer adhesion on the molds, then heated at 180°C during 4 min. A 50 bars pressure was applied during 1 min, following by a 100 bars pressure during 1 min and again a 50 bars pressure during 30 s. Afterwards, the molds were removed from the compression molding press and cooled in air. Similarly to injection molding, some samples were grinded and compression molded multiple times while a set was characterized (step ④ and ⑥).

Whatever the process used, the reprocessed samples were named with the letter C followed by their number of cycles. The injection molded samples were named IM while the compression molded ones were named CM. Therefore C1 was processed through one cycle and is the initial state. C2 and C3 were submitted to two and three processing cycles respectively: the first being the initial state followed by one or two grinding/injection or compression cycles.

The grinding process was performed in a RETSCH SM300 cutter mill to obtain flakes on injected and compression molded samples. The grinding process was carried out at 700 rpm at room temperature with an 8 mm sieve. Samples were introduced separately and slowly to avoid over-heating. The flakes were stored at room temperature and vacuum dried overnight at 80°C before injection molding or compression molding.

2.3. Weathering conditions

Standard NF T51-181 was used to study the effect of heat and humidity in cyclic conditions (step ⑤). The cycling ageing conditions are the following: 95% relative humidity (HR) and 40°C during 8h

then, 45%HR and 85°C during 16h. This 24h cycle was applied three times using a WEISS Technik WKL34 weathering chamber. Weathered samples are called W. To assess the recyclability of PLA and PLA/flax submitted to an extreme humidity weathering, two reprocessing cycles by grinding/compression molding cycles were performed (step ⑥), the obtained samples were named WC3.

2.4. Microstructural characterization

The melting and crystallization behaviors of biocomposites and neat polymer were assessed through differential scanning calorimetry (DSC) using a Perkin Elmer apparatus (Pyris Diamond) equipped with a cooling attachment, under a nitrogen atmosphere. Two heating steps interspersed with a cooling step from 20°C to 200°C at a constant rate of 10°C.min⁻¹ were carried out. The sample weights are about 10 mg. They were analyzed in standard aluminum DSC pans. At least, 2 specimens were used for each test to ensure reproducibility. The crystallinity X_c was calculated on the first and the second heating ramp according to the Equation 1:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{W \times \Delta H_{m100\%}} \times 100 \quad (1)$$

where ΔH_m is the melting enthalpy of the composite, ΔH_c is the crystallization enthalpy of the composite, W is the PLA content by weight in the composite and $\Delta H_{m100\%}$ is the melting enthalpy for a 100% crystalline PLA polymer. It is considered equal to 93.7 J/g [DUI2008].

2.5. Mechanical characterization

2.5.1. Flexural tests

Flexural tests were performed to determine mechanical properties of PLA and PLA/flax composite. The apparatus used for these tensile tests is a Zwick Z010 press with a 2.5 kN load cell and three-point bending set-up. These tests were performed according to the ISO 178 standard. Five measurements were carried out for modulus, strength and deformation measurements.

2.5.2. Charpy tests

Impact strength was measured with a Charpy pendulum impact tester ZWICK 5102. The tests were performed according to the ISO 179 standard and repeated for 10 unnotched samples. A 4 J pendulum is chosen. The unnotched samples are sawn from the ISO 1A injected samples.

3. Results and discussion

3.1. Influence of the PLA nature on the reprocessing behavior of PLA/flax composite

The reprocessing ability of both PLA commercial grades and corresponding PLA/flax fibers composites was compared in the case of injection molding samples by studying the evolution in microstructural and mechanical (bending and impact solicitations) properties.

3.1.1. Microstructural characterization

DSC curves are plotted for both IM-PLAs and corresponding IM-PLA/flax fiber composites on Figure 4.2. At the initial state (C1) (Figure 2a), typical thermal behaviors are observed for both IM-PLA 7000D and IM-PLA 7000D/flax with a shoulder around 60°C attributed to glass transition temperature (T_g), an exothermic peak attributed to crystallization (T_c) and two endothermic peaks (T_{m1} and T_{m2}) attributed to melting. The presence of two peaks has been commonly attributed in the literature to two distinct crystalline forms. These are simultaneously present in the polymer but do not melt at the same temperatures. Slight differences can be observed between IM-PLA 7000D and IM-PLA 3251D. Indeed an additional crystallization peak just prior the unique melting peak is obtained. These differences are often explained in literature by variations of either the PLA molecular weight distribution, or the crystallinity and the (L,D) enantiomer proportions in PLA [FAM2010]. When flax fibers are incorporated in both PLAs, similar thermal behaviors are observed than for corresponding neat PLAs..

After reprocessing (C3) (Figure 4.2b), as concerns IM-PLA 7000D and its corresponding composite and IM-PLA 3251D, no significant change occurs between C1 and C3 curves except the fact that melting peaks are well separated when samples are reprocessed (C3). As concerns IM-PLA

3251D/flax fiber composite, it can be observed a disappearance of the first and the second crystallization peaks and the appearance of a double melting peak on the heating ramp. However, the crystallization peak occurred during the cooling step, so the crystallinity ratio was calculated with no subtraction of the crystallinity enthalpy. These microstructure changes can be induced by a too high crystallinity ratio after reprocessing (possible high amount of short chains) restraining too much the chain mobility. As a consequence, the heating ramp did not allow the material to crystallize.

Melting and crystallization enthalpies and temperatures are summarized in Table 4.1 and Table 4.2 for IM-PLA 7000D and IM-PLA 3251D based samples respectively, after one and three processing cycles (C1 and C3).

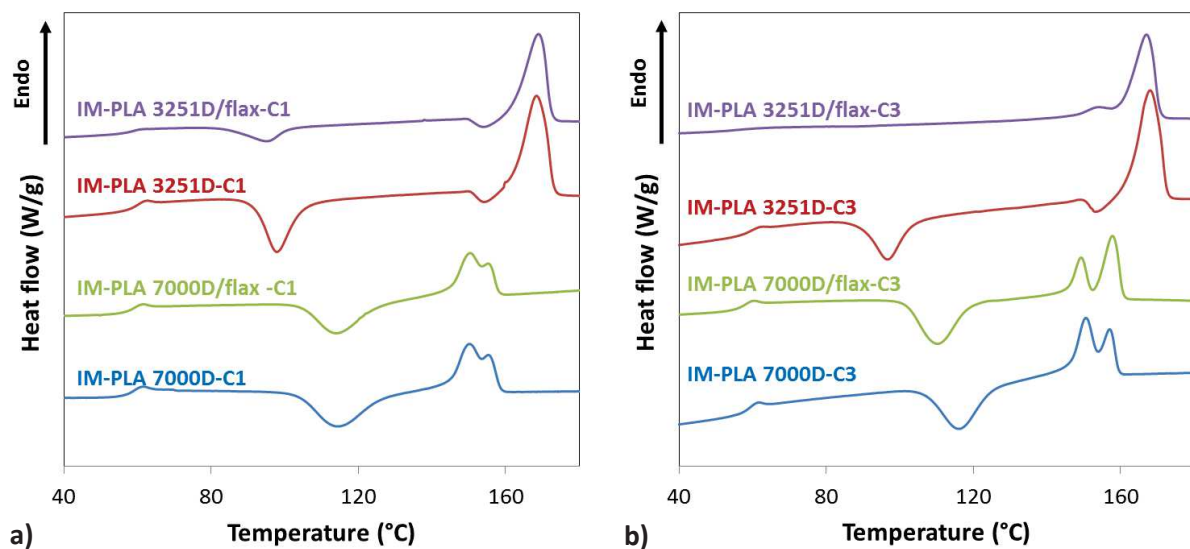


Figure 4.2 Thermograms on the second heating ramp of IM-PLA 7000D and IM-PLA 3251D and corresponding IM-PLA/flax fiber after one (C1) (a) and three (C3) (b) processing cycles

Concerning IM-PLA 7000D based samples (Table 1), it can be observed that the addition of flax fibers does not impact the IM-PLA specific temperatures while the crystallization enthalpy is slightly higher for composites than for neat IM-PLA implying that fibers are nucleation sites that improve the IM-PLA crystallization [PIC2011]. Moreover the reprocessing does not modify specific temperatures of IM-PLA 7000D and the corresponding composite whereas the crystallization enthalpies are slightly higher after 3 cycles than after one. This suggest that some chain scissions have occurred during reprocessing leading to a little more crystallized phase during heating because of the short chain mobility. Otherwise, all IM-PLA 7000D based samples keep being amorphous as the calculated

crystallinity ratios are negligible. Otherwise, melting enthalpies are slightly inferior to crystallization enthalpy suggesting that the crystallinity phases were not completely molten at 180°C.

	IM-PLA 7000D		IM-PLA 7000D/flax	
	C1	C3	C1	C3
Tg (°C)	59.7 ± 0.8	58.4 ± 0.5	58.5 ± 0.4	57.3 ± 2.3
Tc (°C)	116.1 ± 1.1	116.8 ± 0.6	116.1 ± 2.9	111.4 ± 1.5
ΔHc (J/g)	30.0 ± 1.3	32.4 ± 4	32.8 ± 1.6	35.3 ± 0.1
Tm1 (°C)	151.2 ± 0.9	150.1 ± 0.1	151.2 ± 1.1	150.3 ± 1.4
Tm2 (°C)	155.8 ± 0.1	157 ± 0.3	155.5 ± 0.0	158.8 ± 1.3
ΔHm (J/g)	28.1 ± 1.6	31.2 ± 3.1	30.1 ± 0.3	35.0 ± 4.3
Xc	Negligible	Negligible	Negligible	Negligible

Table 4.1 Thermal properties of PLA 7000D and corresponding PLA/flax fiber composites obtained by injection molding after one and three processing cycles (C1 and C3)

Concerning IM-PLA 3251D based samples (Table 4.3), different evolutions were observed. First of all it can be seen that IM-PLA 3251D is a crystalline PLA as IM-PLA 7000D was an amorphous one. The reprocessing and the addition of flax fibers induce a significant increase in the crystallinity ratio. No variation in Tg and Tc was observed because of the presence of flax fibers or the reprocessing. Nevertheless a different behavior seems to take place for IM-PLA 3251D/flax fibers composite after 3 reprocessing cycles with an additional melting peak located at 153.7±0.2°C, i.e. at a lower temperature. Thus, flax fibers and reprocessing may generate chain scissions leading to an increase in crystallinity ratio and in the case of the composite reprocessed 3 times to two crystalline phases in agreement with the double melting peak. Otherwise, IM-PLA 3251D/flax composite has a different crystallization behavior as a crystallization peak appears during the cooling step and not the heating step. So, the crystallinity ratio was calculated with no subtraction of the crystallinity enthalpy.

	IM-PLA 3251D		IM-PLA 3251D/flax	
	C1	C3	C1	C3
Tg (°C)	58.8 ± 0.9	57.9 ± 1.4	59.0 ± 1.0	56.9 ± 0.4
Tc1 (°C)	98.0 ± 0.2	96.3 ± 0.8	95.6 ± 0.5	96.3* ± 0.2
Tc2 (°C)	154.0 ± 0.1	153.8 ± 0.6	154.7 ± 0.9	N.D.
ΔHc1 (J/g)	29.3 ± 3.0	22.0 ± 1.3	8.9 ± 0.0	29.2* ± 0.2
Tm1 (°C)	N.D.	N.D.	N.D.	153.7 ± 0.2
Tm2 (°C)	168.5 ± 0.1	167.4 ± 1.1	169.9 ± 1.2	167.1 ± 0.1
ΔHm (J/g)	41.4 ± 0.8	43.1 ± 1.2	33.2 ± 0.3	39.0 ± 0.8
Xc	9.5%	18.4%	28.7%	52.0%

* These values were measured during the cooling step

Table 4.2 Thermal properties of PLA 3251D and corresponding PLA/flax fiber obtained by injection molding at one and three processing cycles (C1 and C3) (N.D.: Non Detected)

3.1.2. Bending properties

Flexural results of both IM-PLA commercial grades and corresponding IM-PLA/flax fibers composites are presented in Figure 4.3 after one and three processing cycles (C1 and C3).

At the initial state (C1) data show that IM-PLA 3251D displays slight higher bending properties than IM-PLA 7000D with increased values for the elastic modulus (+5%) and yield strength (+12%) and a decreased value for elongation at yield (-20%). This result may be explained by the fact that IM-PLA 3251D is a crystalline polymer (Xc about 10%) as IM-PLA 7000D is an amorphous one.

As concerns IM-PLA 7000D/ flax composite, it can be shown that the addition of flax fibers influences clearly the material stiffness at the initial state (C1) by increasing deeply the modulus (+38%) and slightly the yield strength (+4%) and decreasing deeply the deformation at yield (-43%) due to an increase of the crystallinity ratio from 9.5% to 18.4%. As concerns IM-PLA 3251D/flax composite, the same evolutions were obtained (+39% and -58% for modulus and deformation at yield respectively). Otherwise, a drastic decrease in yield strength was given in evidence (-23%) in presence of flax fibers that could be related to a weak flax fiber/matrix interface in the case of PLA 3251D. Moreover, it can be observed that IM-PLA 3251D based composite has a higher modulus than IM-PLA 7000D based composite in agreement with previously higher modulus of neat IM-PLA 3251D.

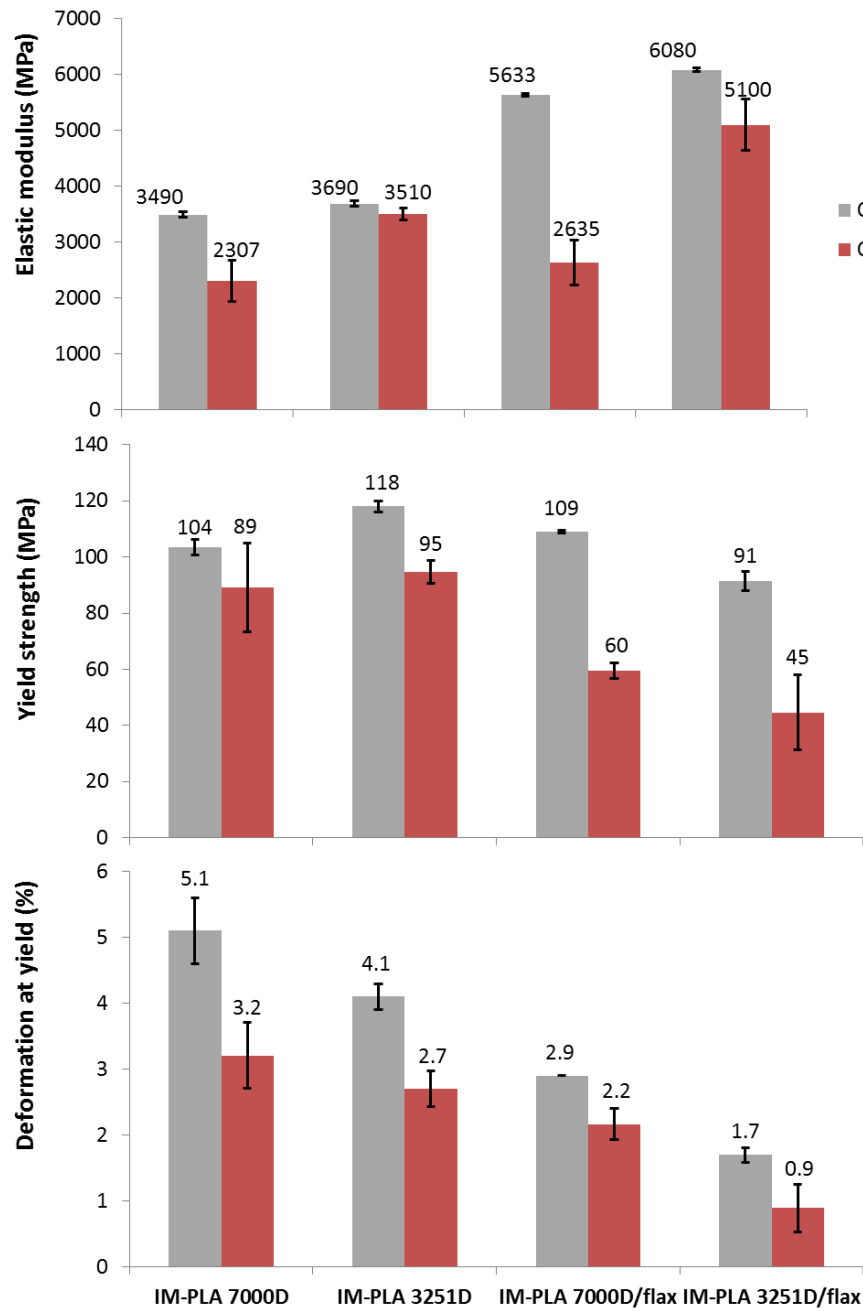


Figure 4.3 Flexural properties of PLA 7000D and PLA 3251D and of corresponding PLA/flax fiber obtained through injection molding after one and three processing cycles (C1 and C3).

After reprocessing (C3), a decrease in every property in quite the same extend is observed for both IM-PLAs and both IM-PLA/flax fibers composites. Nevertheless IM-PLA 3251D seems to be less sensitive to degradation (-5% in elastic modulus compared to C1) than PLA 7000D (-34%). The same tendency is observed for IM-PLA/flax fiber composites with a higher degradation during reprocessing for IM-PLA 7000D based composite (-53% in elastic modulus compared to C1) than for IM-PLA 3251D

based composite (-16%). This result could be related to the higher melt viscosity of PLA 7000D (melt flow index MFI at 210°C and 2.16kg of 10g/10min – ASTM D1238) than the one of PLA 3251D (MFI of 80g/10min in the same conditions) [NW2005] [NW2012] so that higher shear stresses during reprocessing of IM-PLA 7000D based samples may occur inducing a higher fiber damage and PLA chain scission. This is in agreement with a previous study suggesting that the decrease in the fiber length and aspect ratio due to high shear rates is a determinant factor explaining the deterioration of mechanical properties [SOR2013]. Moreover, amorphous polymers such as PLA 7000D are more sensitive to chain scissions as degradation occurs first in amorphous phases.

3.1.3. Impact properties

Impact resistance of both IM-PLA commercial grades and corresponding IM-PLA/flax fibers composites are presented in Figure 4.4 after one and three processing cycles (C1 and C3).

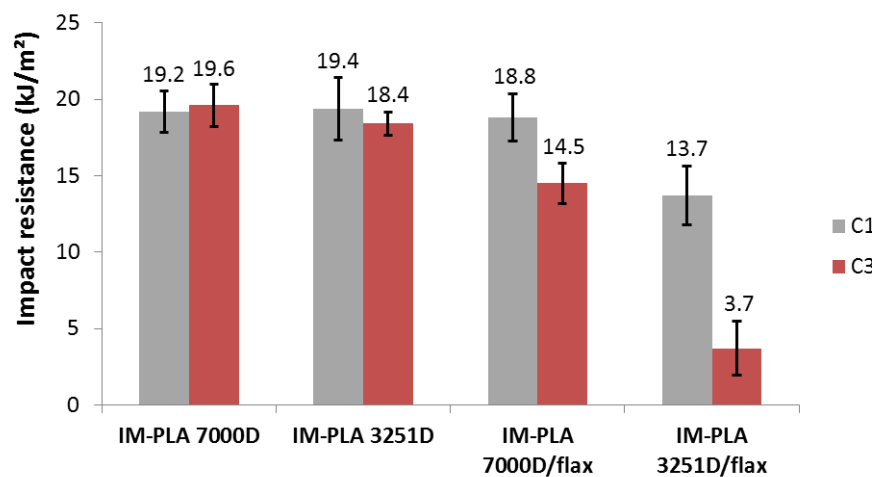


Figure 4.4 Impact resistance of PLA 7000D and PLA 3251D and of corresponding PLA/flax fiber by injection molding after one and three processing cycles (C1 and C3)

IM-PLA 7000D and IM-PLA 3251D at C1 or C3 are quite similar. As concerns biocomposites at the initial state (C1), the IM-PLA 3251D/flax composite has lower impact resistance than IM-PLA 7000D/flax composite due to the higher stiffness and lower elongation of the PLA 3251D grade leading to a brittle polymer. After reprocessing (C3), the neat PLAs present little degradation while PLA/flax composites show a strong reduction in resistance, especially with the PLA 3251D commercial grade. It suggests that the impact resistance is more affected by the occurrence of fiber damages than by PLA chain scission.

3.2. Impact of the process on the reprocessing behavior of PLA/flax composite

In order to investigate the impact of two reprocessing technics, injection molding and compression molding are compared for neat PLA and PLA/flax fiber composite in the case of PLA 7000D.

3.2.1. Microstructural characterization

DSC curves after one and three compression molding cycles are presented in Figure 4.5. Neat PLA processed by compression molding (CM-PLA 7000D-C1) exhibit a single melting peak at the initial state (C1) as a double melting was observed when PLA was processed by injection molding (IM-PLA 7000D-C1) (Figure 1). Compression molded PLA/flax fiber composite (CM-PLA 7000D/flax-C1) shows a broad peak suggesting two overlapped melting peaks such as it was the case for injection molded samples (IM-PLA 7000D/flax-C1). After reprocessing (C3), neat PLA 7000D-C3 shows a double melting peak as it has been processed by injection or compression molding. As concerns PLA/flax fiber composites (CM-PLA 7000D/flax-C3), a single melting peak was obtained after three reprocessing cycles as two melting peaks were obtained for injection molded samples (IM-PLA 7000D/flax-C3) (Figure 1). These changes could be attributed to thermal degradation leading to changes in crystallization mechanism during DSC experiments due to the shorter chain rearrangement.

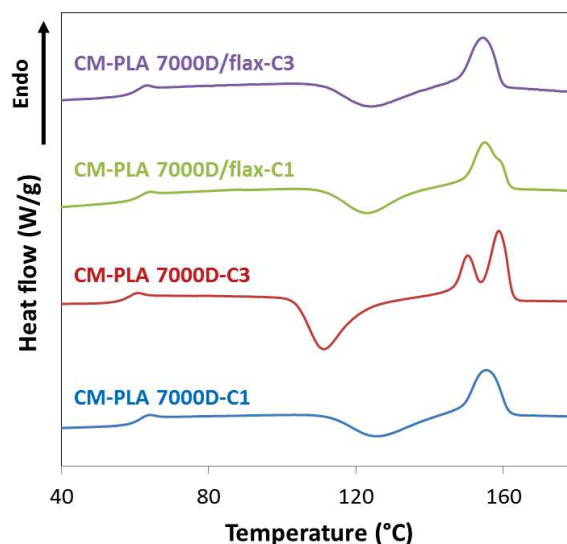


Figure 4.5 Thermograms of PLA 7000D and corresponding PLA/flax fiber composites obtained by compression molding after one and three processing cycles (C1 and C3)

Melting and crystallization enthalpies and temperatures are summarized in Table 4.3 for the compression molded materials. If the CM-PLA 7000D sample is not considered, CM-samples led to slight higher temperatures values (60°C, 124°C and 154°C for T_g, T_c and T_m respectively) at the initial state (C1) than IM-samples (58°C, 116°C and 150°C for T_g, T_c and T_m respectively). Moreover lower enthalpies are obtained for CM-samples (23 J/g) than for IM-samples (30 J/g). As concerns reprocessed CM-PLA-C3, the reprocessing induces a decrease in T_g and T_c matching with a higher chain mobility due to chain scissions. A higher crystallization enthalpy is also noticeable meaning that the crystallization mechanism during DSC experiments is promoted by the shorter chains. Otherwise, the neat PLA remains amorphous as seen before (Table 4.1). Concerning the compression molded PLA/flax fiber composites, no significant variation of specific temperatures is observed after 3 cycles. But, the melting enthalpy is higher than the crystallization enthalpy suggesting a semi-crystalline material because of the presence of short chains.

	CM-PLA 7000D		CM-PLA 7000D/flax	
	C1	C3	C1	C3
T _g (°C)	61.0 ± 0.4	57.0 ± 0.5	59.5 ± 1.8	59.7 ± 0.5
T _c (°C)	125.9 ± 0.1	111.2 ± 0.6	122.8 ± 0.4	124 ± 0.1
ΔH _c (J/g)	23.1 ± 0.7	39.0 ± 0.6	23.7 ± 0.4	21.5 ± 0.6
T _{m1} (°C)	156.0 ± 0.9	150.3 ± 0.1	153.9 ± 1.4	154.5 ± 0.4
T _{m2} (°C)	N.D.	158.7 ± 0.1	N.D.	N.D.
ΔH _m (J/g)	23.6 ± 0.3	38.0 ± 2.2	22.8 ± 0.6	24.1 ± 1.2
X _c	Negligible	Negligible	Negligible	3.5%

Table 4.3 Thermal properties of CM-PLA 7000D and corresponding CM-PLA/flax fibers composites obtained by compression molding after one and three processing cycles (C1 and C3) (N.D.: Non Detected)

3.2.2. Bending properties

Flexural results of the studied materials obtained through injection and compression moldings are shown in Figure 4.6 for one and three processing cycles. It can be clearly observed that all compression molded samples exhibit lower mechanical properties than injection molded samples. If both processes were set up at 180°C, other conditions such as pressure or duration were different. As the applied pressure is lower for compression molding than for injection molding, defects such as

voids may be present. Moreover, the injection cycle lasts 45 s while the compression molding lasts 6 min 30 s (no cooling duration included). This longer duration implies that PLA is exposed to more thermal degradation, explaining the weaker mechanical behavior.

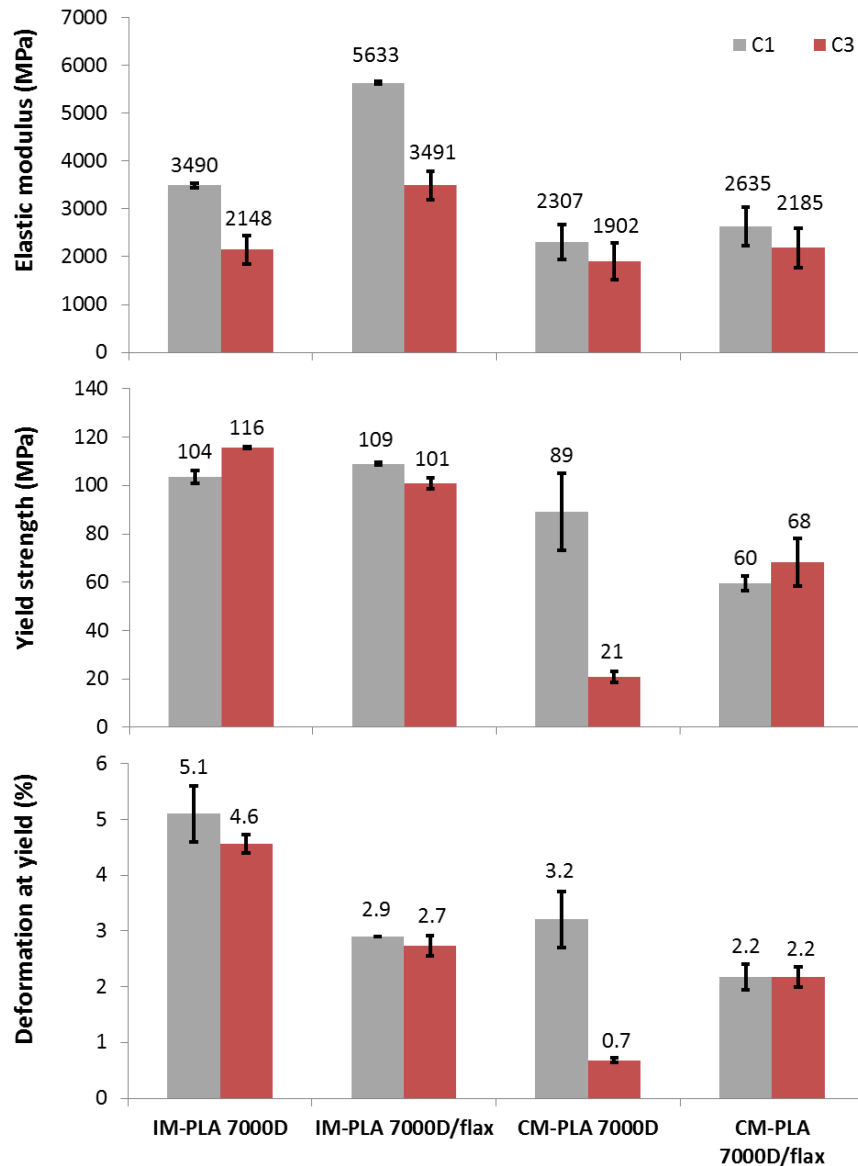


Figure 4.6 Flexural properties of PLA 7000D and the corresponding PLA/flax fiber composites obtained by injection and compression moldings after one and three processing cycles (C1 and C3)

Concerning the effect of reprocessing for compression molded samples, mechanical degradation is also observed, especially for neat PLA as elastic modulus exhibits just a slight decrease (-17%), yield strength (-76%) and elongation at yield (-78%) display large drops after reprocessing. PLA/flax fiber composite are not affected by reprocessing as concerns bending properties. It can be assumed that

the presence of flax can have a thermal stabilizing effect and can create sufficient entanglement between fibers to ensure strength, even in the case of PLA 7000D.

3.2.3. Impact properties

Impact resistance of C1 and C3 samples obtained by both processing technics are presented in Figure 4.7. Impact resistance results are in agreement with those of bending tests. Compression molded samples have low impact properties. A higher decrease in impact resistance due to reprocessing is obtained neat PLA compared to the PLA/flax composite. This later is not affected by the reprocessing. However, a slight degradation did occur for PLA/flax fiber composite obtained by injection molding suggesting that high shear rates during processing can be more detrimental to PLA/flax composite degradation.

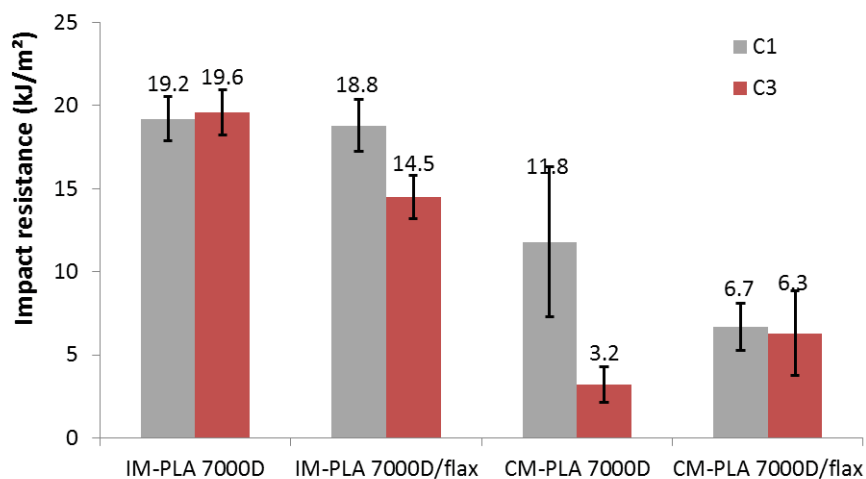


Figure 4.7 Impact resistance of PLA 7000D and corresponding PLA/flax fiber composites by injection molding after one and three processing cycles (C1 and C3) by injection and compression molding

3.3. Impact of a humidity weathering on the reprocessing of PLA/flax composites

Humidity and temperature cycles were applied on both injection and compression molded PLA 7000D and corresponding PLA/flax composite samples to simulate weathering. Then weathered compression molded samples were reprocessed two times more (WC3). Surface aspect, then microstructure and mechanical properties evolution were determined.

3.3.1. Surface aspect evolution

Photographs of injected sample surface are presented in Figure 4.8. Compression molded samples (not presented here) show a similar surface aspect evolution. Non weathered samples show a very smooth surface with a transparent aspect for neat PLA. After weathering, neat PLA exhibits a whitening and opacity effect related to a high crystallinity.

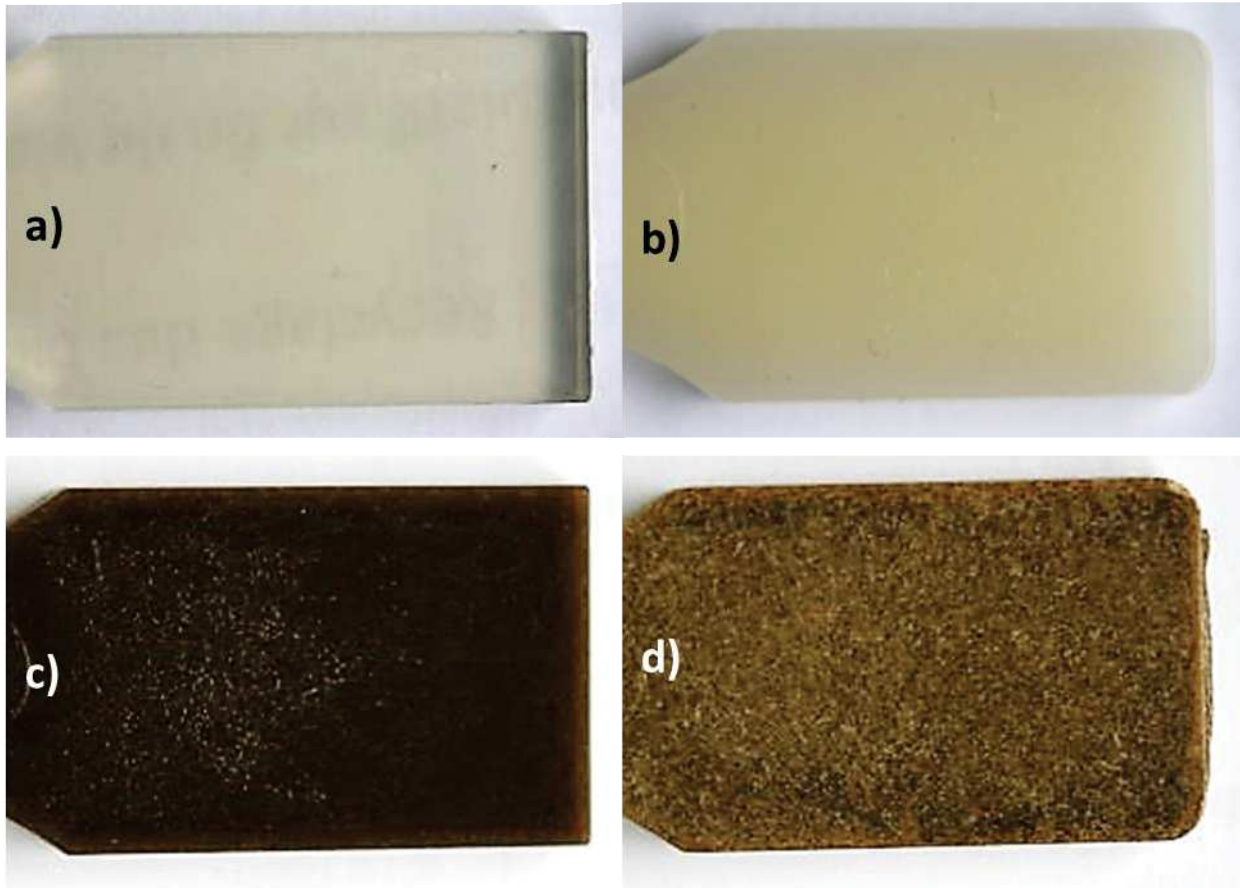


Figure 4.8 Pictures of injected samples of PLA before (a) and after weathering (b) and PLA/flax fiber composite before (c) and after weathering (d)

As concerns PLA/flax fiber composite, a lighter brown color and a rougher surface are obtained after weathering attributed to a high crystallinity and possible formation of micro-cracks at the fiber/matrix interface. Indeed, the humidity weathering induces a PLA hydrolytic degradation leading to shorter chains by chain scission. These shorter chains have a better capability to rearrange to form crystalline phases [REG2013].

3.3.2. Microstructural characterization

DSC curves of weathered injection and compression molded materials (WC1) are presented in Figure 4.9. Both heating ramps are represented. The first heating ramp is representative of the both effects of processing and weathering. It is during the first heating ramp that differences between weathered materials can be obtained. Indeed it can be observed that the thermograms obtained during the second ramp turn back to typical curves with a crystallization peak and two melting peaks as previously seen (Figure 4.2). Results during the first heating ramp do not show any crystallization peak for every weathered material. It is attributed to the formation of a high crystalline polymer after humidity weathering as short chains are formed due to chain scission degradation.

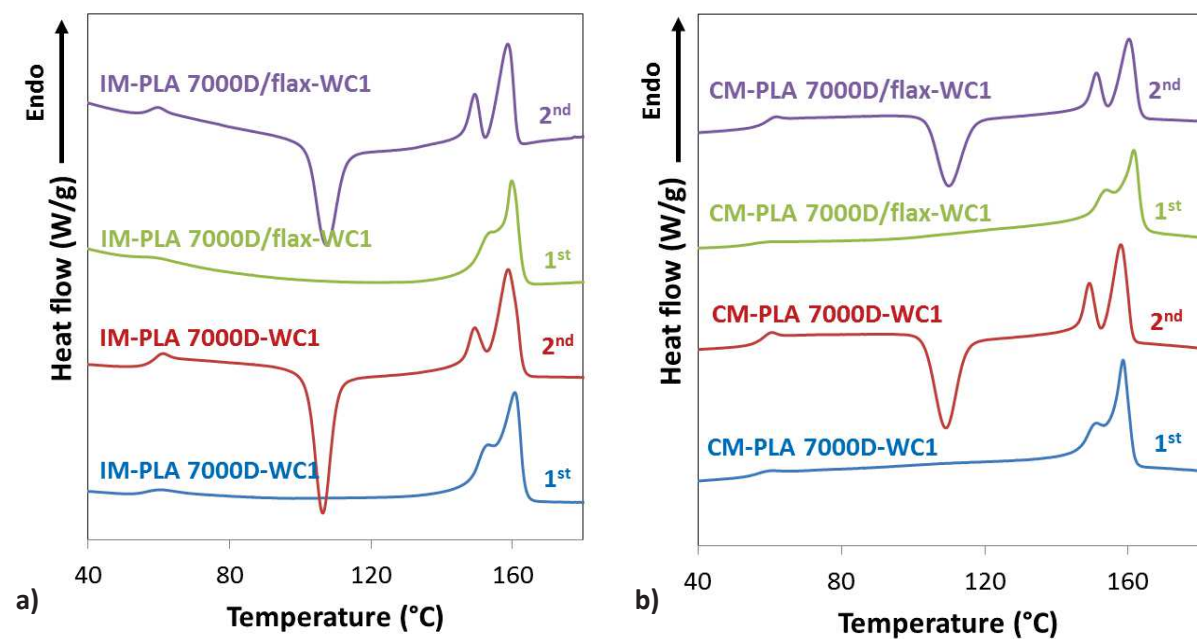


Figure 4.9 First and second heating ramp thermograms of weathered PLA 7000D and corresponding PLA/flax fiber composites obtained by injection (a) and compression molding (b)

DSC curves of reprocessed compression molded samples (WC3) are presented in Figure 4.10 (only the first heating run). Curves from each stage are also shown for comparison. CM-PLA curves suggest that weathering (WC1) and reprocessing (C3) induce independently a clear degradation phenomenon with a decreasing crystallization temperature and a different melting behavior. Otherwise, the reprocessing of weathered samples (WC3) leads to very similar curve than the initial state (C1). As concerns CM-PLA/flax composites, the weathering is the most degrading step (WC1)

with a crystallization peak shifted to lower temperatures whereas the reprocessing (C3) leads to a similar curve than the initial state (C1).

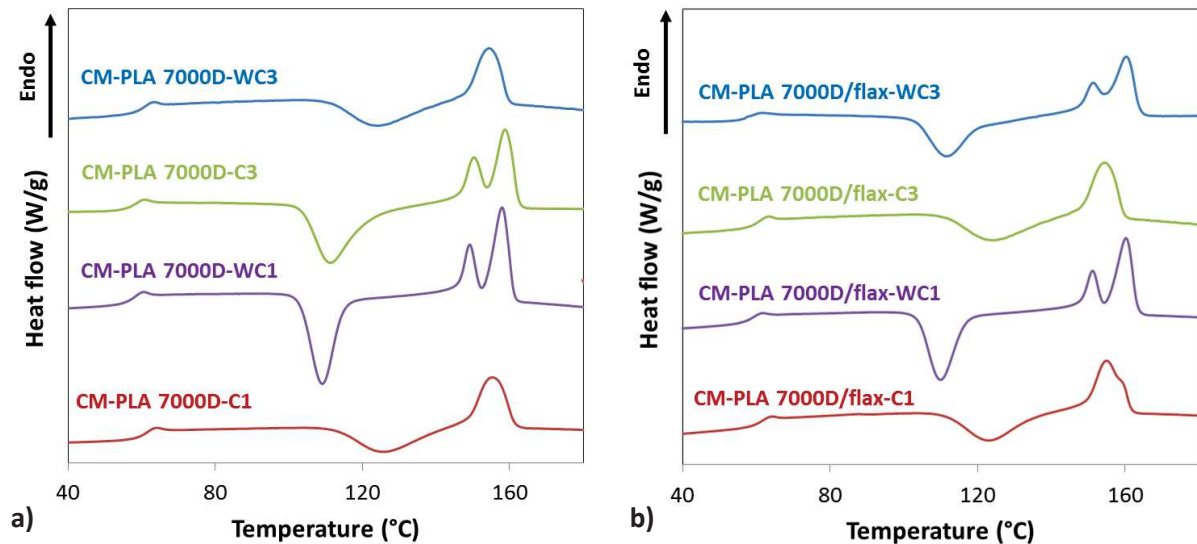


Figure 4.10 First heating ramp thermograms of PLA 7000D (a) and corresponding PLA/flax fiber composites (b) obtained by compression molding at every stage

Melting and crystallization enthalpies and temperatures of weathered samples (WC1) are summarized in Table 4.4 and Table 4.5. A high crystallinity ratio is obtained during the first heating ramp both for neat PLA (about 44%) and PLA/flax fiber composite (about 50%). This phenomenon is more significant on the PLA/flax fiber composite with approximately 5% more crystallinity compared to PLA due to nucleation role of flax fibers. By comparing injection and compression molding, no significant impact of the processing method on the weathering degradation was found. On the second heating ramp, the decrease in T_g is noticeable compared to non-weathered materials (Table 4.3). A shift of the crystallization peak (T_c) to lower temperatures as well as smaller enthalpies is attributed with the chain scission mechanism. Thus, thermal properties are regained after reprocessing despite the chain scission degradation observed for reprocessing and weathering. Otherwise, a slight crystallinity ratio can be measured after reprocessing suggesting a sufficient degradation to promote the crystallization mechanism.

	IM-PLA 7000D-WC1		IM-PLA 7000D/flax-WC1	
	1 st heating ramp	2 nd heating ramp	1 st heating ramp	2 nd heating ramp
T _g (°C)	N.D.	57.6 ± 0.6	N.D.	55.2 ± 1.7
T _c (°C)	N.D.	106.4 ± 0.1	N.D.	105.5 ± 2.6
ΔH _c (J/g)	N.D.	35.0 ± 0.1	N.D.	30.9 ± 1.1
T _{m1} (°C)	153.0 ± 0.6	149.8 ± 0.7	154.9 ± 2.7	148.8 ± 0.8
T _{m2} (°C)	160.8 ± 0.2	159.5 ± 0.9	159.4 ± 0.4	157.3 ± 1.9
ΔH _m (J/g)	42.0 ± 0.4	38.9 ± 0.5	37.2 ± 4.1	31.6 ± 4.9
X _c	44.8%	4.2%	49.6%	0.9%

Table 4.4 Thermal properties of PLA 7000D and corresponding PLA/flax fiber composites obtained injection molding after weathering (N.D.: Non Detected)

	CM-PLA 7000D-WC1		CM-PLA 7000D/flax-WC1	
	1 st heating ramp	2 nd heating ramp	1 st heating ramp	2 nd heating ramp
T _g (°C)	N.D.	56.1 ± 0.7	N.D.	58.2 ± 0.2
T _c (°C)	N.D.	108.7 ± 0.6	N.D.	110.3 ± 0.4
ΔH _c (J/g)	N.D.	36.8 ± 1.2	N.D.	29.5 ± 0.6
T _{m1} (°C)	151.6 ± 1.2	149.9 ± 1.1	153.7 ± 0.4	151.2 ± 0.0
T _{m2} (°C)	159.9 ± 1.6	158.9 ± 1.3	161.8 ± 0.2	160.3 ± 0.1
ΔH _m (J/g)	41.4 ± 3.2	39.2 ± 3.5	37.9 ± 0.7	33.9 ± 1.0
X _c	44.2%	2.6%	50.6%	5.9%

Table 4.5 Thermal properties of PLA 7000D and corresponding PLA/flax fiber composites obtained compression molding after weathering (N.D.: Non Detected)

Second heating ramp DSC results from reprocessed samples after weathering (WC3) are reported in Table 4.6. Values from the first heating are not presented because of similarity with these ones.

In previous works [SOCa2014] [SOCb2014], it was shown that during the reprocessing, the molten state allows the degraded chains (mainly from the sample skin) and the non-degraded ones (mainly from the sample core) to be mixed together leading to a homogenized material. The degraded chains crystallize and the amorphous phases are mainly composed of non-degraded chains. This explains the “regeneration” trend observed with mechanical tests. As the crystallinity ratio is low after reprocessing of weathered sample (3.7% and 4.7% for PLA and PLA/flax fiber composite Table 4.6), crystallinity phases are not sufficient to reinforce the polymer and increase stiffness.

	CM-PLA 7000D-WC3		CM-PLA 7000D/flax WC3	
T _g (°C)	59.0	± 0.3	57.5	± 0.7
T _c (°C)	124.0	± 0.4	111.4	± 2.6
ΔH _c (J/g)	21.1	± 0.1	26.7	± 1.9
T _{m1} (°C)	154.5	± 0.5	151.3	± 0.9
T _{m2} (°C)	N.D.		160.3	± 0.1
ΔH _m (J/g)	24.6	± 1.6	31.1	± 1.0
X _c	3.7%		4.7%	

Table 4.6 Second heating ramp thermal properties of PLA 7000D and corresponding PLA/flax fiber composites obtained by compression molding after the reprocessing stage of weathered samples (N.D.: Non Detected)

3.3.3. Bending properties

Flexural properties of non-weathered and weathered PLA and PLA/flax are presented in Figure 4.11 for both processing methods. The humidity weathering induces for every material and every process the same tendency: an increase in elastic modulus and a sharp decrease in yield strength and deformation at yield related to an important chain scission during the hydrolytic degradation [BAD2012b]. Similar trends are observed with compression molded samples meaning that the processing method does not influence the PLA and PLA/flax degradation during weathering.

In Figure 4.12, flexural properties are compared for PLA and PLA/flax as a function of the different degradation steps for compression molded samples. The reprocessed stage and weathered state show that degradation occurs in both cases and that weathering is more detrimental than reprocessing under those specific conditions. The reprocessing of weathered samples suggests a “regeneration” phenomenon of neat PLA. Indeed, elastic modulus, yield strength and deformation at yield values turn back approximately to their initial values. This can be attributed to the crystallization of degraded chains during reprocessing leading an amorphous phase mainly composed of non-degraded chains [SOCa2014] [SOCb2014]. The PLA/flax composite exhibits the same “regeneration” trend but with smaller results which are not sufficient to recover the initial values.

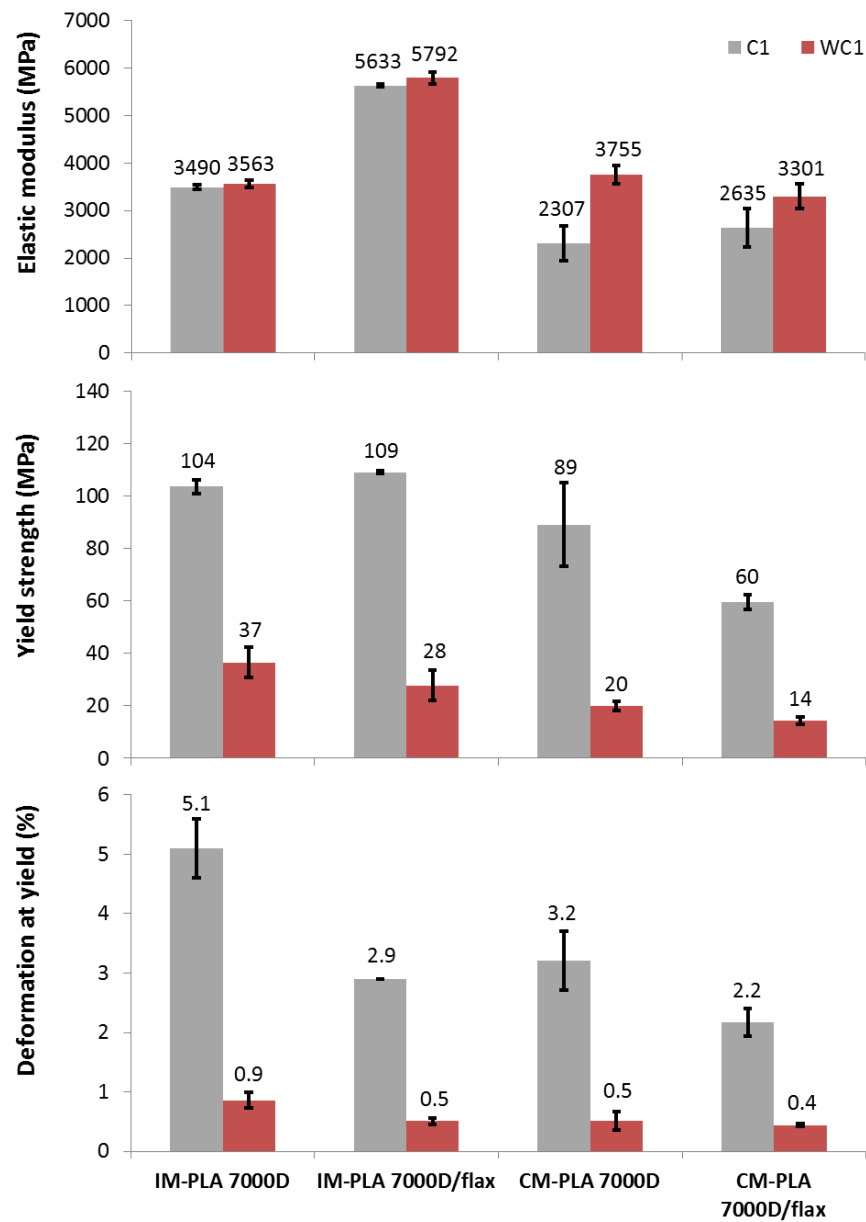


Figure 4.11 Flexural properties of PLA 7000D and corresponding PLA/flax fiber composites obtained by injection and compression molding before and after weathering

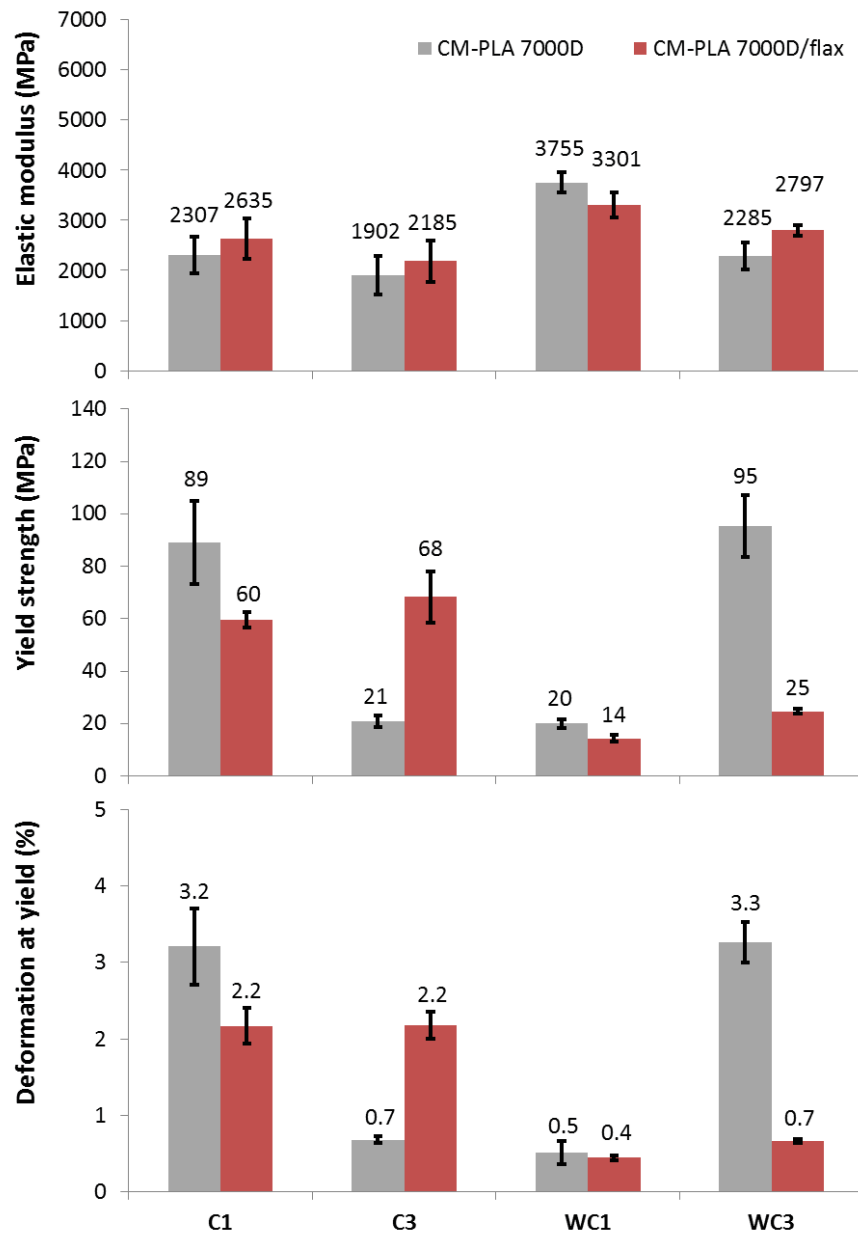


Figure 4.12 Flexural properties of PLA 7000 D and PLA/flax fiber composite obtained by compression molding after reprocessing, after weathering and after reprocessing of weathered samples

3.3.4. Impact properties

Results from Charpy impact tests exhibit the same trends with an important decrease of resistance due to weathering (Figure 4.13). Again, the processing method does not influence this degradation behavior. The comparison of impact resistance for each stage (Figure 4.14) also suggests that weathering is more detrimental than reprocessing on the PLA and PLA/flax. A “regeneration”

tendency occurred only for PLA as the impact resistance regains a high value close to the initial one. However, the PLA/flax composite does not exhibit this trend at all.

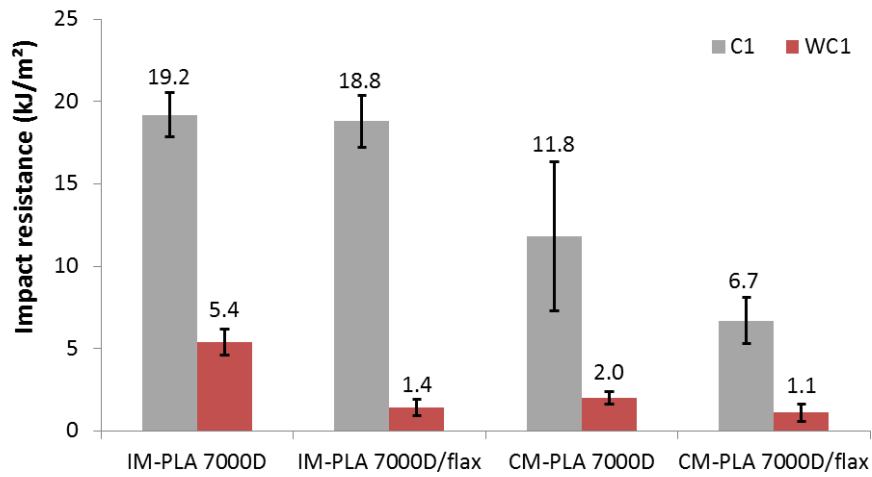


Figure 4.13 Impact resistance of PLA 7000D and corresponding PLA/flax fiber composite obtained by injection and compression moldings before and after weathering

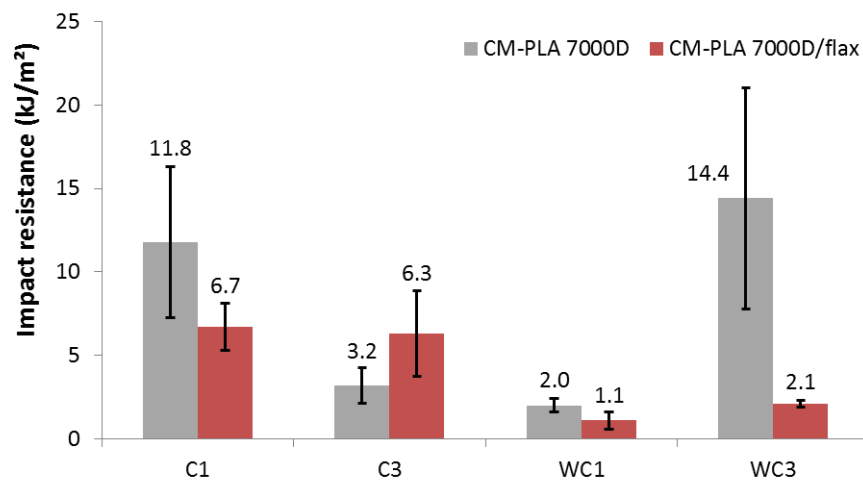


Figure 4.14 Impact resistance of PLA 7000D and corresponding PLA/flax fiber composite obtained by compression molding after reprocessing, after weathering and after reprocessing of weathered samples

4. Conclusion

The reprocessing by grinding/injection cycles of PLA and PLA/flax composite showed similar trends with degradation by chain scission caused by temperature and high shear rates during processing. Nevertheless, the PLA/flax composite seems more sensitive to this degradation as PLA chain scissions and fiber damages may occur simultaneously during reprocessing. More important flax fiber damages are suggested for the PLA 3251D as the injection grade 3251D has a lower viscosity inducing higher shear deformation during reprocessing.

Materials obtained from compression molding have lower mechanical properties than obtained from injection molding. It was attributed to the presence of voids and longer cycle duration for the compression process leading to more thermal degradation. Similar trends were observed between the two processing methods concerning the influence of reprocessing. Otherwise, the PLA/flax composite seems to be less sensitive to reprocessing degradation by compression molding than by injection molding as no high shear rates are applied during this compression molding.

The exposure to an extreme humidity weathering revealed a chain scission degradation impacting significantly mechanical properties and crystallization behavior. This hydrolytic degradation appears to be independent from the processing method as the trends are quite similar.

The reprocessing of weathered samples showed a “regeneration” phenomenon for neat PLA as the materials regained their initial values concerning mechanical and thermal values, especially for neat PLA. The PLA/flax composite displayed a similar trend but not sufficient to completely recover the initial values.

More investigations are needed for a complete understanding of the structural and chemical phenomena occurring during the reprocessing of weathered samples such as size exclusion chromatography SEC measurements and rheological tests to assess the microstructure changes (chain entanglements and chain lengths). Measurements of flax fiber size, aspect ratio and dispersion can also be useful results to understand the flax fiber evolution during reprocessing.

Afterwards, it can be said that despite their compostability, PLA and PLA/flax composite can also be recycled at their end of life. However, processing optimization and stabilizing agents may be needed for better properties.

Acknowledgements

Authors are embedded to ADEME French organization for the financial support (convention n°1101C0066, acronym ENOLIBIO “END Of Life of BIOcomposites”). Authors would like to thank Pierre-Maxime Gourvennec and Antoine Rainaut for performing the reprocessing cycles and some of the mechanical and DSC tests.

References

[CAR2013] M. Carus, W. Baltus, D. Carrez, H. Kaeb, J. Ravenstijn, S. Zepnik. Market study and Database on Bio-based Polymers in the World Capacities, Production and Applications: Status Quo and Trends towards 2020, Nova-Institut, 2013, 12 p.

[SOR2013] A. Soroudi, I. Jakubowicz. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review, European Polymer Journal 49, 2013, p. 2839-2858, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.07.025.

[LAU2013] A. Laurent, I. Bakas, J. Clavreul, A. Bernstad, M. Niero, E. Gentil, M.Z. Hauschild, T.H. Christensen. Review of LCA studies of solid waste management systems – Part I: Lessons learned and perspectives, Waste Management 34, 2014, p. 573-588, DOI: 10.1016/j.wasman.2013.10.045.

[CUI2003] J. Cui, E. Forssberg. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. Journal of Hazardous Materials B 99, 2003, p. 243–263, DOI: 10.1016/S0304-3894(03)00061X.

[PIL2008] I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, Y. Grohens. Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of PLA. Polymer Degradation Stability 93, 2008, p. 31–328. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.005.

[HAM2011] K. Hamad, M. Kaseem, F. Deri. Effect of recycling on rheological and mechanical properties of poly (lactic acid)/polystyrene polymer blend. *Journal of Material Science* 46, 2011, p. 3013–3019.

[SAT2009] K.G. Satyanarayana, G.G.C. Arizaga, F. Wypych. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibres – an overview. *Progress in Polymer Science* 34, 2009, p. 982–1021. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002.

[ZEN2009] M. Żenkiewicz, J. Richert, P. Rytlewski, K. Moraczewski, M. Stepczynska, T. Karasiewicz. Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid). *Polymer Testing* 28, 2009, p. 412–418. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2009.01.012.

[BAD2012a] J.D. Badia, E. Strömberg, S. Karlsson, A. Ribes-Greus. Material valorisation of amorphous polylactide. Influence of thermo-mechanical degradation on the morphology, segmental dynamics, thermal and mechanical performance. *Polymer Degradation Stability* 97, 2012, p. 670–678. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.019.

[BAD2012b] J.D. Badia, L. Santonja-Blasco, A. Martínez-Felipe, A. Ribes-Greus. Hygrothermal ageing of reprocessed polylactide. *Polymer Degradation Stability* 97, 2012, p. 1881–1890. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.001

[DUI2008] A. L. Duigou, I. Pillin, A. Bourmaud, P. Davies, C. Baley. Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(l-lactide) composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39, 2008, p. 1471-1478, DOI:/10.1016/j.compositesa.2008.05.008.

[NW2005] NatureWorks. NatureWorks PLA Polymer 7000D, 2005.

[NW2012] NatureWorks. NatureWorks PLA Polymer 3251D, 2012

[FRD2011] FRD. Gamme FIBRA-S. FIBRA-S6A, 2011.

[PIC2011] K.L. Pickering, M.A. Sawpan, J. Jayaraman, A. Fernyhough. Influence of loading rate, alkali fibre treatment and crystallinity on fracture toughness of random short hemp fibre reinforced

polylactide bio-composites. Composites Part A 42, 2011, p. 1148–1156. DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.04.020.

[GIL2014] O. Gil-Castell, J.D. Badia, T. Kittikorn, E. Strömberg, A. Martínez-Felipe, M. Ek, S. Karlsson, A. Ribes-Greus. Hydrothermal ageing of polylactide/sisal biocomposites. Studies of water absorption behaviour and Physico-Chemical performance, Polymer Degradation and Stability 108, 2014, p. 212-222. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.010.

[REG2013] A. Regazzi, Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposite PLA/lin. PhD thesis in Material Chemistry. Paris : ParisTech, Ecole Nationale Supérieure des mines de Paris, 2013, 181 p.

[FAM2010] L. Fambri, C. Migliaresi. Crystallization and thermal properties. In: R. Auras, L.T. Lim, S.E. M. Selke, H. Tsuji. Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. John Wiley & Sons, Inc., 2010, p. 113-124. ISBN 978-0-470-29366-9.

II. Le compostage et la biodégradation des biocomposites à matrice PLA

II.1. Impact of weathering on composting behavior of polylactic acid and flax fiber reinforced polylactic acid composite

L. Soccalingame^a, D. Perrin^a, J-C. Benezet^a, A. Bergeret^a

ABSTRACT

This work aims to determine the impact of the addition of flax fiber and the influence of a prior artificial humidity and natural UV weathering on the composting behavior of polylactic acid (PLA). PLA and PLA/flax composite samples were obtained by extrusion and injection molding. A standardized humidity weathering and a one-year natural outdoor weathering were applied on the samples. Then, composting tests were performed according to the ISO 20 200 standard. The material initial state was characterized through differential scanning calorimetry (DSC) and flexural tests. Then, the composting experiments were performed for 70 days. The PLA and PLA/flax composite biodegradation during composting is followed by SEM observations and weekly weighing. Results show a complete biodegradation at the end of the 70 days. The presence of flax fibers does not significantly impact the biodegradation process. Artificial weathering induces a strong chain scissions and a high crystalline polymer as well as a slight influence on biodegradation by delaying the beginning of disintegration. Natural weathering does not impact significantly PLA properties and does not influence the biodegradation process.

1. Introduction

Polylactic acid (PLA) is currently one of the most promising bio-based polymers. As a consequence PLA is the subject of an abundant literature with several reviews and book chapters [AVE2004] [AUR2004] [MEH2005]. PLA properties can vary considerably ranging for example from an amorphous to a semi-crystalline polymer, from soft elastic to a stiff high strength material and from a linear to a branched macromolecular architecture.

It is well known that all these properties directly impact PLA composting behavior. Two consecutive steps are involved in PLA composting mechanisms, i.e. a hydrolytic degradation and an enzymatic one. PLA degradation starts by surface hydrolysis leading to random polymer chain scission and then surface erosion. This phenomenon forms water-soluble compounds and lactic acid which are rapidly metabolized by miscellaneous micro-organisms into CO₂, water and biomass as composting is an aerobic process [SHA2008]. In a study from Pantani and Sorrentino [PAN2013], the influence of PLA microstructure on the biodegradation was assessed. The crystallinity ratios were controlled through hydrolytic ageing and annealing. They reported that the formation of low molecular weight oligomers formed by the degradation can diffuse away from the sample surface and became available to the enzymatic attack. The formation of crystalline phases leads to a denser structure more impermeable to the enzymatic attack and to oligomer diffusion slowing down the biodegradation rate. Previously, Cai et al. [CAI1996] also reported that the highly crystalline residues formed by hydrolytic degradation appear to be very resistant to enzymatic degradation.

Some papers related the influence of natural fibers on the PLA composting behavior. Pradhan et al. [PRA2010] studied the composting of wheat straw and soy straw reinforced PLA composites and highlighted that the biodegradation of the PLA component in natural fiber composites is significantly enhanced in comparison to neat PLA. Iovino et al. [IOV2008] found that natural fibers play a minor role during the biodegradation of PLA/starch/coir fibers composites. Way et al. [WAY2012] reported increases in biodegradation rates of PLA/maple fiber composites with fiber treatments such as sodium hydroxide, acetylation or silanation treatments. Investigations these PLA based composites are still required for a better understanding.

Moreover PLA and PLA/natural fiber biocomposite are well known to be sensitive to weathering. Numerous studies investigated artificial ageing tests, involving temperature and/or humidity and/or UV exposure on PLA, PLA biocomposites and PLA blends and studied the impact of these ageing on various properties such as mechanical and thermal properties. Several degradation mechanisms were proposed among them chain scissions by Norrish II mechanisms [SAK2010] [LUC2008] [BEL2010] as concerns photodegradation (UV exposure). These chain scissions may lead to a slight impact in Young modulus but significant decreases in strength and elongation measured by tensile tests [SPI2014]. As concerns hydro- or hygro-thermal ageing, hydrolysis by cleavage of the –C–O ester bond (mainly in the amorphous phases) is the main involved mechanism [RIC2011]. This

hydrolysis leads to higher crystallinity ratio, lower glass transition temperature and very fragile mechanical behavior [SOCd2014] [PAN2013] [COD2012]. Some natural weathering was also performed on PLA based materials. Zaidi et al. [ZAI2010] observed an increase in indentation hardness after a 6-month natural outdoor exposure. Literature shows that this phenomenon could be less important with the addition of wood lignin stabilizing the material [SPI2014]. Nevertheless just a few papers made an assessment of the effect of weathering on their composting behavior. Accelerated artificial UV weathering is reported to not affect significantly the biodegradation kinetic by composting of neat polyesters such as Ecoflex, PBAT, PLA [STL2012], PHB and PCL [SAN2001].

This paper purposes to assess first the influence of flax fibers regarding composting biodegradation of PLA/flax fiber biocomposites. Then the impact of an artificial (humidity/temperature) ageing and a natural outdoor weathering (involving temperature, humidity and UV exposure) on PLA and PLA/flax fiber biocomposite will be studied. DSC and mechanical tests will be performed to characterize the material before the composting process. The PLA and PLA/flax composite biodegradation during composting is monitored through SEM observations and weighing.

2. Materials & Methods

2.1. Materials

The PLA grade is IngeoTM 7000D from NatureWorks LLC (USA). IngeoTM 7000D is an injection stretch blow molding grade designed to manufacture plastic bottles for food applications.

The flax fibers are FIBRA-S®6A provided by Fibres Recherche Développement (France). They are in the form of bundles and their average length is 6 mm with a mean diameter of $260 \pm 150 \mu\text{m}$. Their density is 1.5 and their tensile elastic modulus is $36 \pm 13 \text{ GPa}$. Their yield strength and its elongation at break are respectively $750 \pm 490 \text{ MPa}$ and $3 \pm 1.9\%$ [FRD2011]. These flax fibers are added at 20% by weight in the matrix.

2.2. Methodology

The methodology is summarized in Figure 4.15 and the successive stages are detailed below.

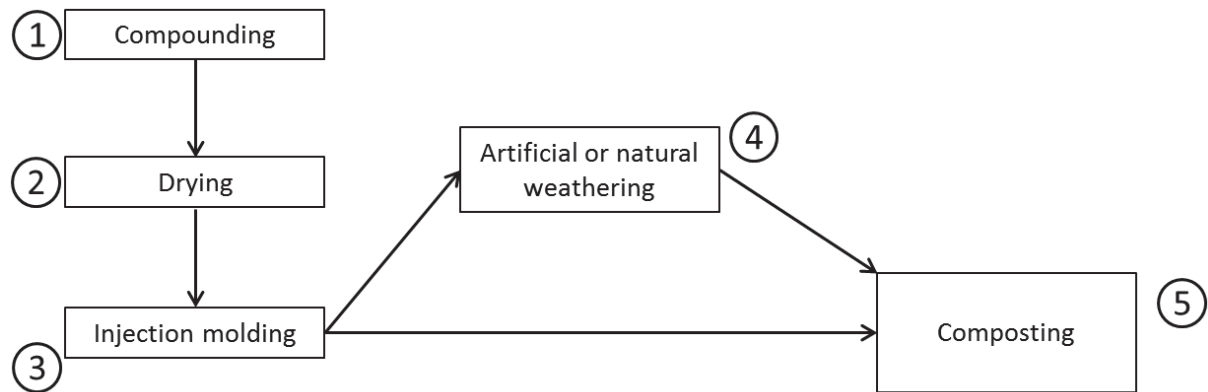


Figure 4.15 Methodology scheme

2.2.1. Sample preparation

Prior to extrusion, PLA granules have been dried for at least 15h at 50°C and flax fibers for 15h at 80°C to remove residual water.

In the subsequent phase, PLA and flax fibers were mixed together in a BC21 Cleextral co-rotating twin-screw extruder (step ①). Its L/D ratio is 36 with a 25 mm screw diameter and a 900 mm screw length. Temperature was set at 170°C along the barrel. The screw speed was fixed at 300 rpm, with a total feeding rate of 4 kg/h. The neat PLA granules were obtained in the same processing conditions with no fiber addition.

Extruded compound rods were cooled into water and rapidly dried by air pulsing before the granulating step. Pellets were kept overnight at 50°C in a vacuum oven beforehand to remove the residual humidity (step ②).

Thus, the pellets obtained from the compounding step were injection molded on a Krauss Maffei KM50-T180CX (step ③). The temperature was fixed at 180°C along the barrel. The mold was kept at 25°C by a water cooling system. The samples were injected to obtain dog-bone samples ISO 1A according to ISO 527-2.

Some of the injected samples were weathered (step ④). Extremities parts of unaged and aged samples were cut to obtain 15 x 15 x 4 mm samples for composting (step ⑤).

2.2.2. Artificial and natural weathering conditions

Artificial weathering was performed according to NF T51-181 standard. The following heat and humidity cyclic tests (step ④) were applied: 95% relative humidity (HR) and 40°C during 8h then, 45%HR and 85°C during 16h. This 24h cycle was applied three times using a WEISS Technik WKL34 weathering chamber.

Natural weathering was performed according to EN ISO 877 standard in natural site in the South of France on galvanized steel racks. The exposure started in June 2012 and finished in June 2013. According to the mentioned standard, the samples are fixed on the racks at an angle of 45° with the ground on a flat land and directed toward the South.

2.2.3. Composting conditions

Composting was performed according to the ISO 20200 standard (step ⑤). Solid synthetic waste mixture was prepared from 40% of sawdust, 30% of rabbit food, 10% of compost (provided by SITA, France), 10% of corn starch, 5% sugar, 4% corn oil and 1% urea. Water was added to reach a water content of 55% by weight. 500 g of this mixture was dispatched into polypropylene containers as reactors. Containers are smaller than recommended dimensions from the standard: 24.5 x16 x 6 cm.

Five samples from a same material were buried into the solid synthetic waste in each reactor. Three reactors were used for each material. These ones were introduced in an air circulation oven (Heraeus, Germany) at 58 °C for 70 days. The aerobic conditions were guaranteed by periodical gentle mixing of the solid synthetic wet waste.

One reactor was dedicated to weekly weighing. Thus the five samples were softly cleaned with no use of water then weighed. Subsequently they were put back into their reactor.

The two other reactors were used for ESEM observations. One sample from each material were removed from these reactors every week, gently cleaned and rinsed with distilled water then dried in an oven at 58 °C for 4 h before SEM observations.

2.3. Material characterization

2.3.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The melting and crystallization behaviors of PLA and PLA/flax were assessed through differential scanning calorimetry (DSC) using a Perkin Elmer apparatus (Pyris Diamond) equipped with a cooling attachment, under a nitrogen atmosphere. Two heating steps interspersed with a cooling step from 20°C to 180°C at a constant rate of 10°C.min⁻¹ are carried out. The sample weights are approximately 10 mg. They are analyzed in standard aluminum DSC pans. At least, 2 specimens are used for each test to ensure reproducibility. The crystallinity X_c is calculated according to this equation (Equation 1):

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{W \times \Delta H_{m100\%}} \times 100 \quad (1)$$

where ΔH_m is the melting enthalpy of the composite, ΔH_c is the crystallization enthalpy of the composite, W is the PLA content by weight in the composite and $\Delta H_{m100\%}$ is the melting enthalpy for a 100% crystalline PLA polymer. It is considered equal to 93.7 J/g [DUI2008].

2.3.2. Flexural tests

Flexural tests were performed to determine mechanical properties of PLA and PLA/flax composite before and after weathering. The apparatus used for these tensile tests is a Zwick Z010 press with a 2.5 kN load cell and three-point bending set-up. These tests were performed according to the ISO 178 standard. Five measurements were carried out for modulus, strength and deformation measurements.

2.3.3. Electron scanning microscopy (SEM)

Sample surface aspect is analyzed using an Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) Quanta FEG 200. Samples were carbon-coated beforehand until 4 weeks to avoid PLA degradation. Nevertheless after 4 weeks, the sample embrittlement was too important to enable a proper coating.

2.3.4. Sample mass monitoring

Disintegrability was calculated by normalizing the sample average weight at each time to the initial value [ARR2014]. Biodegradation is considered complete if no material residues are found after a sieving of 2 mm size according to the ISO 20 200 standard.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the unaged and aged PLA based materials before composting

DSC tests were carried out on unaged and artificial and natural weathered PLA and PLA/flax composite samples. Thermal properties are presented respectively in Table 4.7, Table 4.8 and Table 4.9.

Results from Table 4.7 show a double melting peak with a crystallization occurring during the heating ramp. The addition of flax fibers leads to a PLA crystallization during the first heating ramp (7.6%) and higher ΔH_c and ΔH_m enthalpies during the second heating ramp due to a fiber nucleating effect. This effect is not visible on the second ramp and can be explained by a too quick cooling ramp that does not allow the polymer nucleation ($10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).

	Non-weathered PLA		Non-weathered PLA/flax	
	1 st heating ramp	2 nd heating ramp	1 st heating ramp	2 nd heating ramp
T _g (°C)	60.3 ± 0.7	59.7 ± 0.8	58.6 ± 0.4	58.5 ± 0.4
T _c (°C)	111.9 ± 2.9	116.1 ± 1.1	106.9 ± 2.0	116.1 ± 2.9
ΔH_c (J/g)	28.6 ± 0.6	30.0 ± 1.3	18.6 ± 1.8	32.8 ± 1.6
T _{m1} (°C)	151.6 ± 0.8	151.2 ± 0.9	149.3 ± 0.5	151.2 ± 1.1
T _{m2} (°C)	156.7 ± 0.7	155.8 ± 0.1	156.5 ± 0.4	155.5 ± 0.0
ΔH_m (J/g)	26.3 ± 0.3	28.1 ± 1.6	24.3 ± 0.3	30.1 ± 0.3
X _c	Negligible	Negligible	7.6%	Negligible

Table 4.7 Thermal properties of non-weathered PLA and corresponding PLA/flax fiber composite

After artificial weathering (Table 4.8), no glass transition and crystallization phenomenon were observed on the first run. It is attributed to the formation of a high crystalline polymer (about 45% and 50% for neat PLA and PLA/flax fiber composite respectively) due to chain scission degradation after artificial weathering as short chains are formed. Moreover, lower T_g values than the non-

weathered materials and lower crystallization temperatures suggests high chain mobility during this hydrolytic degradation. PLA/flax composite exhibits a higher crystallinity ratio than neat PLA (+5%) on the first run probably because of a combination of nucleating effect and chain scission.

	Artificially weathered PLA		Artificially weathered PLA	
	1 st heating ramp	2 nd heating ramp	1 st heating ramp	2 nd heating ramp
T _g (°C)	N.D.	57.6 ± 0.6	N.D.	55.2 ± 1.7
T _c (°C)	N.D.	106.4 ± 0.1	N.D.	105.5 ± 2.6
ΔH _c (J/g)	N.D.	35.0 ± 0.1	N.D.	30.9 ± 1.1
T _{m1} (°C)	153.0 ± 0.6	149.8 ± 0.7	154.9 ± 2.7	148.8 ± 0.8
T _{m2} (°C)	160.8 ± 0.2	159.5 ± 0.9	159.4 ± 0.4	157.3 ± 1.9
ΔH _m (J/g)	42.0 ± 0.4	38.9 ± 0.5	37.2 ± 4.1	31.6 ± 4.9
X _c	44.8%	4.2%	49.6%	0.9%

Table 4.8 Thermal properties of artificially weathered PLA and corresponding PLA/flax fiber composite (N.D. : non detected)

As concerns the natural weathered materials (Table 4.9), characteristics from the first heating ramp are similar to the non-weathered sample values. An amorphous state is also observed and the addition of flax fibers induces also a nucleating phenomenon. However, the second heating run displays higher crystallization enthalpies for both PLA and PLA/flax composite implying that the PLA has less ability to crystallize. Thus, the natural outdoor exposure did not affect significantly the calorimetric properties of PLA and PLA/flax composite.

	Naturally weathered PLA		Naturally weathered PLA/flax	
	1 st heating ramp	2 nd heating ramp	1 st heating ramp	2 nd heating ramp
T _g (°C)	60.0 ± 0.1	57.7 ± 0.2	60.3 ± 0.7	58.6 ± 0.1
T _c (°C)	111.6 ± 0.5	119.0 ± 1.1	111.1 ± 1.3	121.2 ± 0.2
ΔH _c (J/g)	29.8 ± 4.7	32.8 ± 2.8	18.9 ± 0.8	29.2 ± 2.6
T _{m1} (°C)	149.8 ± 0.7	150.8 ± 1.2	150.5 ± 0.3	152.9 ± 0.6
T _{m2} (°C)	156.0 ± 0.7	155.6 ± 0.1	157.8 ± 0.4	158.0 ± 0.4
ΔH _m (J/g)	26.2 ± 2.3	26.8 ± 0.3	23.4 ± 1.2	23.5 ± 0.7
X _c	Negligible	Negligible	6.0%	Negligible

Table 4.9 Thermal properties of naturally weathered PLA and corresponding PLA/flax fiber composite

Elastic modulus, ultimate strength, elongation at ultimate strength and elongation at break were measured by flexural tests (Figure 4.16).

At the initial state (non-weathered), the addition of flax fibers increases the elastic modulus (+38%) and decreases both elongations (-43%) because of a better stiffness. On the other side, no significant gain was obtained in ultimate strength because of a weak flax fiber/matrix adhesion.

The artificial weathering causes a slight increase in elastic modulus (+2% for PLA and +3% for PLA/flax composite) and decrease in ultimate strength (-64% for PLA and -74% for PLA/flax composite) and elongations at ultimate strength (+4.2% for PLA and +2.4% for PLA/flax composite) and at break (-4.2% for PLA and -2.4%for PLA/flax composite). It can be attributed to a highly crystalline polymer due to strong chain scission degradation.

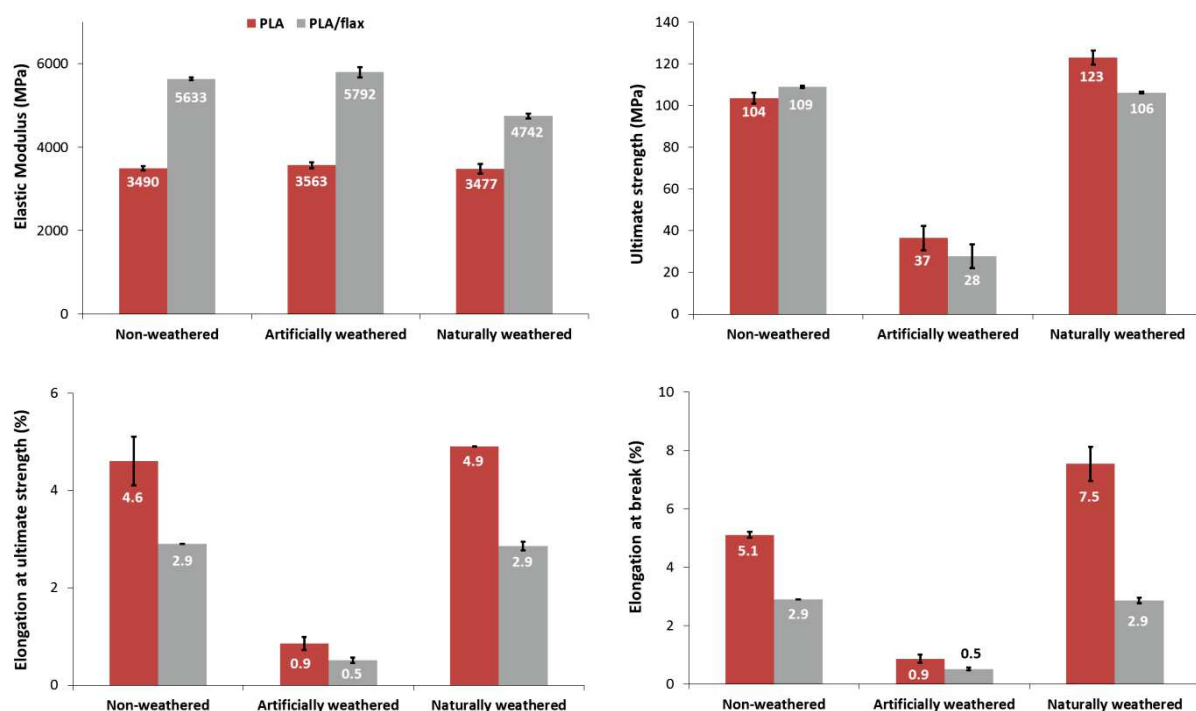


Figure 4.16 Flexural properties of PLA and PLA/flax fiber composite at the non-weathered, artificially and naturally weathered states

On the contrary, the natural weathering induces a slight decrease of elastic modulus (+16% for PLA/flax composite) and no significant variations in ultimate strength and elongation at ultimate strength. The increasing in the elongation at break from 5.1% to 7.5% for neat PLA leads to suppose a recombination or a slight crosslinking effect due to UV exposure. This very good stability of mechanical properties can be explained by a recombination phenomenon as suggested by Stloukal et al. [STL2012] or the presence of a UV stabilizing agent added by the PLA granule supplier.

To sum up these preliminary characterizations, as the neat PLA is an amorphous polymer, the addition of flax fibers induces a slight nucleating effect while a poor fiber/matrix adhesion was observed. The artificial weathering induced a strong chain scission leading to high chain mobility and high crystallinity ratio (around 45-50%). The natural weathering did not alter calorimetric and mechanical properties of PLA and PLA/flax composite. Chain scissions do not seem to occur and recombination and crosslinking phenomena could be supposed..

3.2. Influence of artificial weathering on the composting of PLA and PLA/flax

SEM observations were carried out and pictures from weekly samples are gathered in Figure 4.17 for non-weathered and artificial weathered samples.

At the initial state, neat PLA exhibits a very smooth surface whereas PLA/flax composite shows a rough surface with some protruding flax fibers. The four first weeks display a degradation consisting mainly in formation of micro-cracks and surface erosion. Moreover, for the PLA/flax composites, flax fibers are exposed because of the surface erosion. At the week 2, the non-weathered PLA forms randomly shaped plates between the cracks which are ready to unstick from the samples. At 8 weeks, the neat PLA shows a high amount of fiber shaped micro-organisms at the surface which are supposed to be a mycelium form. By comparison for the artificial weathered samples, plates observed at the week 2 for non-aged PLA seem rectangular, stiff and more regular suggesting the starting erosion in crystalline phases. Following weeks seem similar between the unaged and aged PLA samples.

For the PLA/flax composites, micro-cracks formation and fiber protruding are very similar between the unaged and aged samples. At 8 weeks, flax fibers are more exposed with the progressing erosion. It seems that the PLA matrix creates erosion leaving only fibers in the composite. Afterwards, all materials were considered totally biodegraded at 10 weeks of composting.

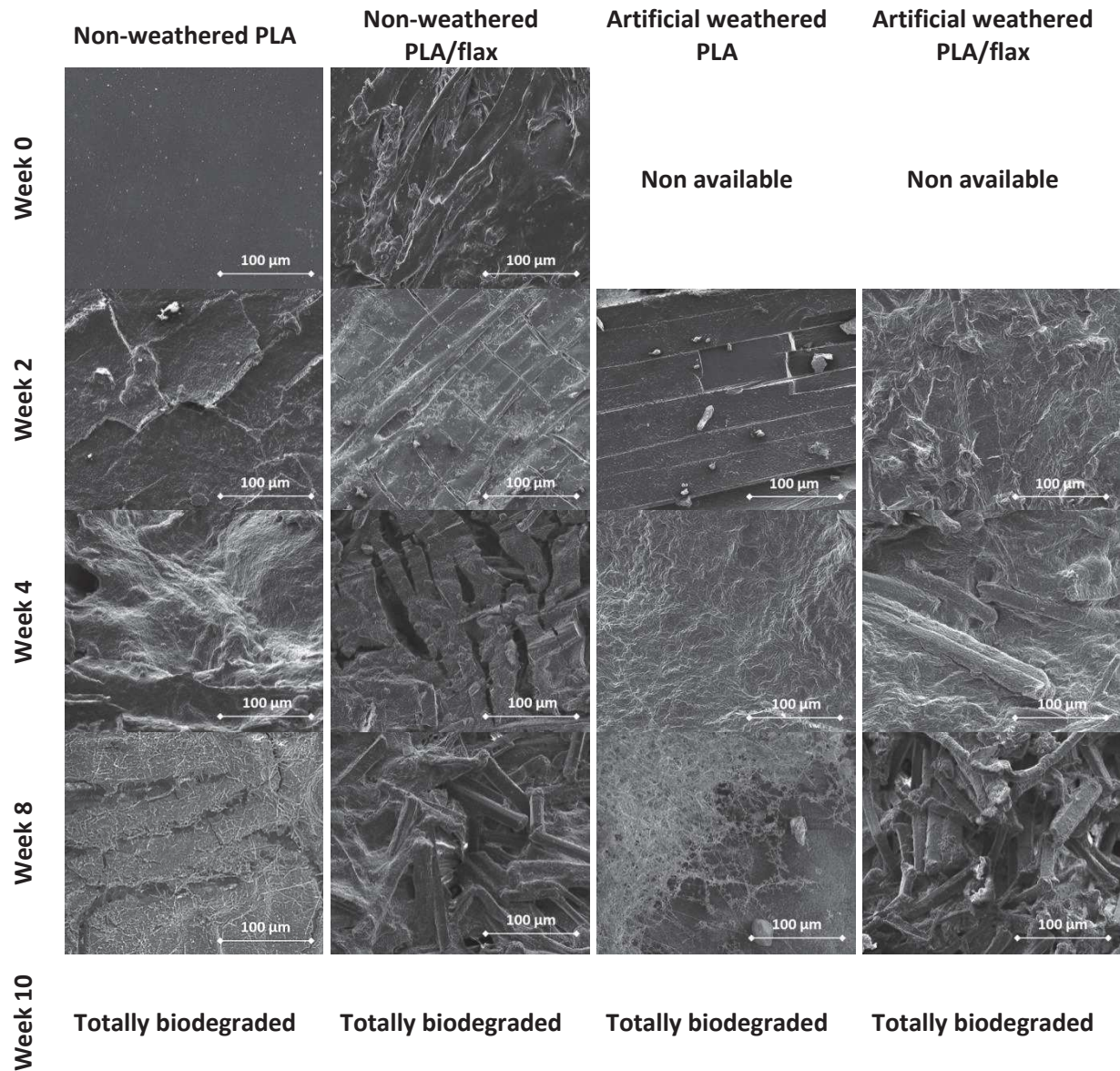


Figure 4.17 SEM observations of non-weathered and artificial weathered PLA and PLA/flax as a function of the composting time

As concerns the PLA/flax composites, the lag-time is 4 weeks and is similar for both non-weathered and artificial weathered samples. The non-weathered samples are totally biodegraded sooner (9 weeks) than the artificial weathered ones (10 weeks). It can be attributed to a persistence of crystalline phases around the flax fibers slowing the biodegradation rate for the weathered composite.

Sample weighs were measured each week and average values are reported in Figure 4.18.

For PLA, a lag-time of 3 to 4 weeks can be observed at the beginning. It can be attributed to the first step of biodegradation which is the PLA hydrolysis and this is in agreement with observations from SEM pictures. For neat PLA, this lag-time is longer for artificial weathered samples with 4-5 weeks while the non-weathered ones display a lag-time of 2-3 weeks. It can be ascribed to the high crystalline microstructure caused by artificial weathering (Table 2) causing a delayed start of biodegradation according to a previous work [PAN2013]. After this hydrolysis period, all samples are totally biodegraded at 9 weeks. As the biodegradation rate is faster for artificial weathered samples than for the non-weathered ones, the presence of short degraded chains can explain this higher rate due to a better assimilation by micro-organisms.

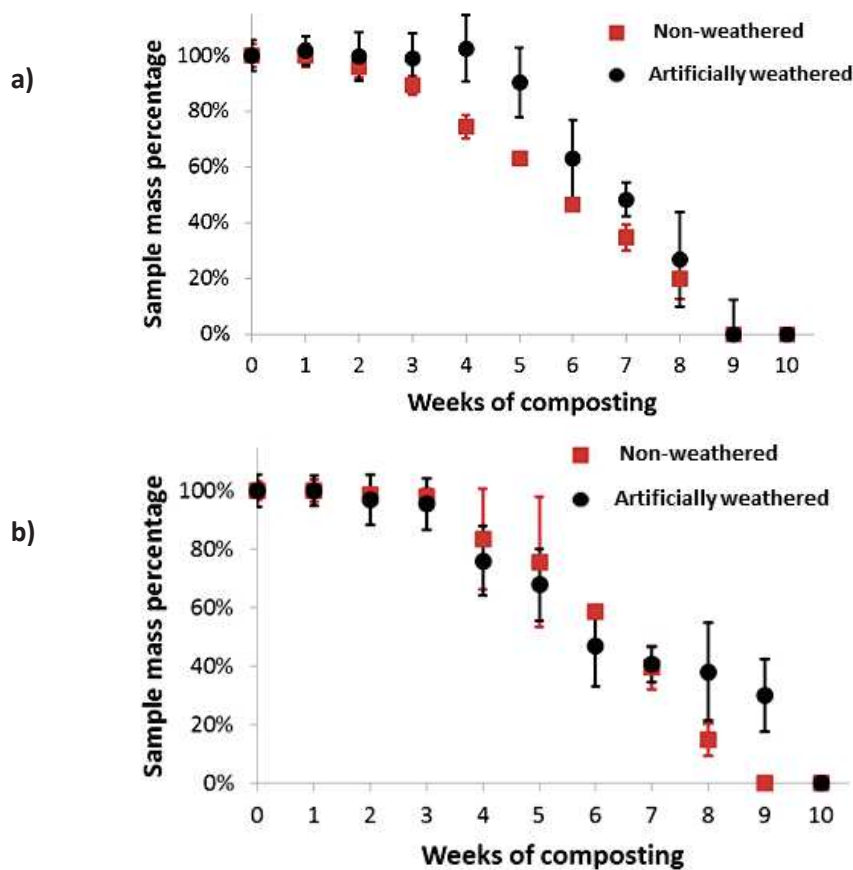


Figure 4.18 Sample mass percentage of PLA (a) and PLA/flax composite (b) at non-weathered and artificially weathered state as a function composting time

3.3. Influence of natural weathering on the composting of PLA and PLA/flax

SEM pictures from natural weathered samples at every week are gathered in Figure 4.19.

Neat PLA shows eroded surfaces until 4 weeks but does not present plates as observed after artificial weathering. Formation of mycelium is observed at the surface after 8 weeks as already seen for the non-weathered neat PLA (Figure 4.17).

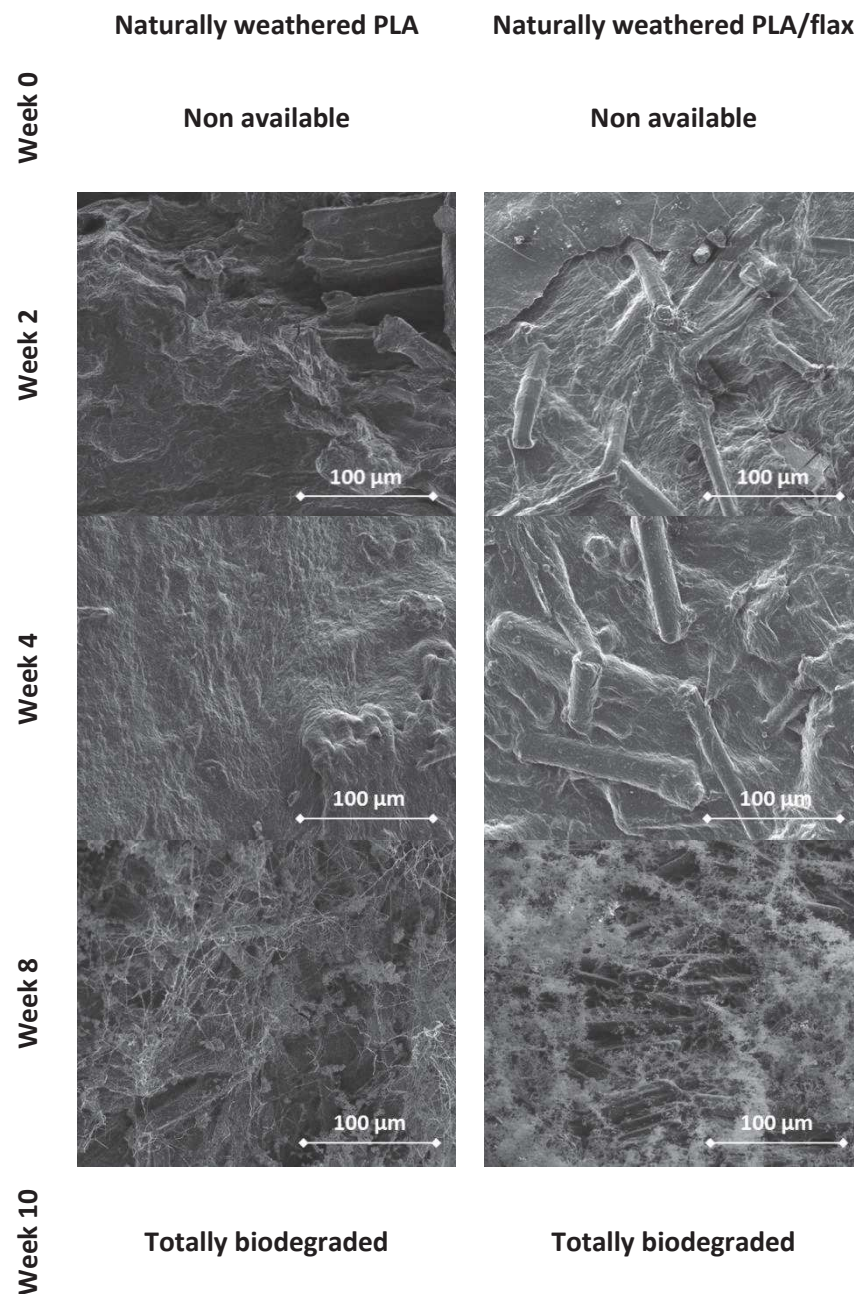


Figure 4.19 SEM observations of naturally weathered PLA and PLA/flax as a function of the composting time

Concerning PLA/flax composites, erosion also induces the protrusion of flax fibers at the surface at the weeks 2 and 4. At 8th week, a high amount of mycelium can be observed at the surface of PLA/flax composite. Every material was considered totally biodegraded after 10 weeks.

As concerns the monitoring of sample weighs, results from natural weathered are presented in Figure 4.20. Data from the non-weathered samples were also plotted for comparison.

For the neat PLAs, the lag-times and the biodegradation rates are similar in both cases. Thus, the natural weathering did not impact the biodegradation of PLA.

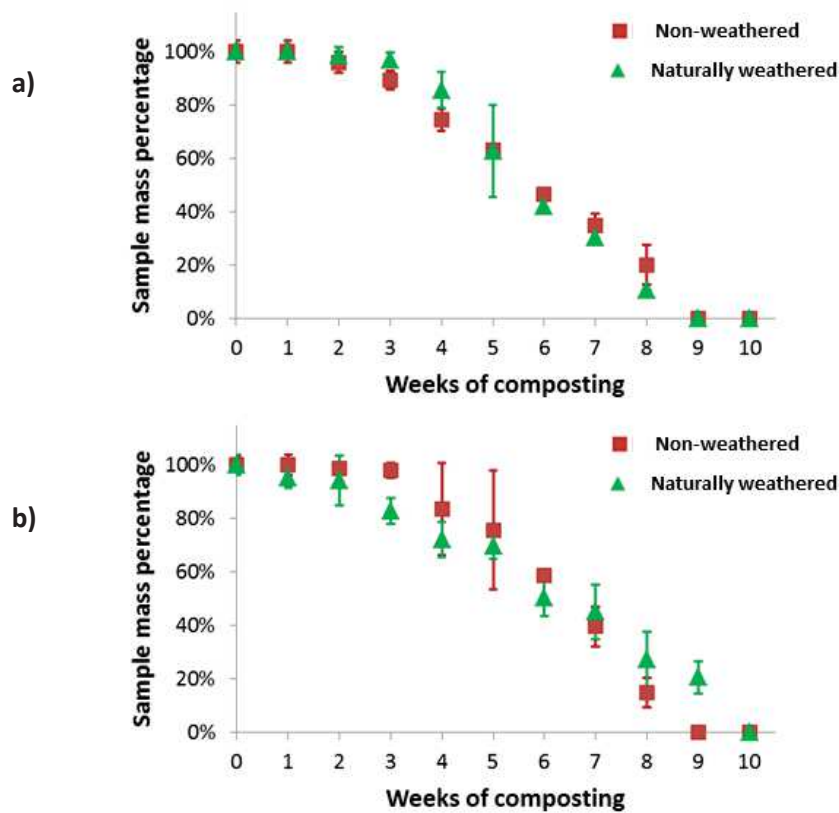


Figure 4.20 Sample mass percentage of PLA (a) and PLA/flax (b) at non-weathered and naturally weathered state as a function of composting time

For the PLA/flax composites, the lag-time is longer for the non-weathered samples. It can be attributed to the better nucleating effect observed at non-weathered state (Tables 1 and 3). Otherwise, the total sample biodegradation is delayed for the natural weathered material and takes place at 10 weeks instead of 9 weeks. This gap can be a consequence of the presence of some crosslinked residues at the end of the process.

4. Conclusion

The addition of flax fibers leads to a crystalline material thanks to the fiber nucleating effect. The exposure to artificial weathering (temperature/humidity cycling) beforehand induced strong chain scissions due to a hydrolysis degradation leading a high crystalline polymer. The natural weathering caused no degradation of thermal and mechanical properties but an increases in crystallization temperatures and elongation at break as well as the absence of chain scission suggest chain recombination and/or crosslinking phenomena.

The addition of flax fibers does not seem to have any influence on the biodegradation process. Artificial weathered samples exhibited a delay in the start of biodegradation because of a high crystalline microstructure. After, the biodegradation appeared to be faster thanks to the presence of degraded short chains. Natural weathered PLA showed similar trends than the non-weathered ones. Crosslinking phenomenon is supposed to slightly delay the total biodegradation. The composting of injected PLA and PLA/flax composites showed total biodegradation after 10 weeks under composting conditions.

More investigations are required to deal with the structural and chemical phenomena occurring during the composting. For a complete understanding, more accurate characterizations on composting samples at the successive steps could be interesting, such as infrared spectroscopy to assess chemical composition, size exclusion chromatography (SEC) to measure average chain lengths and DSC experiments to study the crystallinity evolution during composting.

Acknowledgements

Authors are embedded to ADEME French organization for the financial support (convention n°1101C0066, acronym ENOLIBIO “END Of Life of BIOcomposites”). Authors would like to thank Mayeul Garreau, Antoine Capoulade and Rodolphe Pignat for performing the composting process and the characterization measurements.

References

CHAPITRE 4 - LA FIN DE VIE DES BIOCOMPOSITES A MATRICE PLA

[AVE2004] L. Averous. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science* 44. Polymer Reviews, 2004, p. 231-274.

[AUR2004] R. Auras, B. Harte, S. Selke. An overview of polylactides as packaging materials, *Macromolecular Bioscience* 4, 2004, p. 835–864.

[MEH2005] R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, S.N. Upahyay. Synthesis of poly(lactic acid): A review., *Journal of Macromolecular Science* 45. Polymer Reviews, 2005, p. 325–349.

[RIC2011] E. Richaud, J. Verdu. Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation, *Techniques de l'Ingénieur*, publication am3152v2, 2011, 20p.

[DUI2008] A. L. Duigou, I. Pillin, A. Bourmaud, P. Davies, C. Baley. Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(l-lactide) composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39, 2008, p. 1471-1478, DOI:/10.1016/j.compositesa.2008.05.008.

[ISO2006] EN-ISO 20200, Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test, 2006.

[ARR2014] M.P. Arrieta, J. López, E. Rayón, A. Jiménez, Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA–PHB blends, *Polymer Degradation and Stability* 108, 2014, p. 307-318. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.034.

[SAK2010] W. Sakai, N. Tsutsumi. Photodegradation and radiation degradation. In: R. Auras, L.T. Lim, S.E. M. Selke, H. Tsuji. *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2010, p. 113-124. ISBN 978-0-470-29366-9.

[BEL2010] S. Belbachir, F.Zaïri, G.Ayoub, U.Maschke, M.Naït-Abdelaziz, J.M.Gloaguen, M. Benguediab, J.M.Lefebvre. Modelling of photodegradation effect on elastic–viscoplastic behavior of amorphous polylactic acid films, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 58, 2010, p. 241-255. DOI: 10.1016/j.jmps.2009.10.003

[LUC2008] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J-E. Nava-Saucedo. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques, *Chemosphere* 73, 2008, p. 429–442. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064

[ZAI2010] L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzard, A. Bourmaud, Y. Grohens. Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability* 95, 2010, p. 1751-1758. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.014

[SPI2014] I. Spiridon, K. Leluk, A. M. Resmerita, R. N. Darie. Evaluation of PLA-lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering, *Composites Part B: Engineering*, 2014, In Press. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.10.006

[SOCd2014] L. Soccalingame, D. Perrin, J-C. Benezet, A. Bergeret. Effect of molding conditions and weathering on the reprocessing of flax fiber reinforced polylactic acid (PLA) biocomposites, to be submitted in *Polymer Degradation and Stability*.

[COD2012] F. Codari, S. Lazzari, M. Soos, G. Storti, M. Morbidelli, D. Moscatelli. Kinetics of the hydrolytic degradation of poly(lactic acid), *Polymer Degradation and Stability* 97, 2012, p. 2460-2466. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.026.

[STL2012] P. Stloukal, V. Verney, S. Commereuc, J. Rychly, L. Matisova-Rychlá, V. Pis, M. Koutny. Assessment of the interrelation between photooxidation and biodegradation of selected polyesters after artificial weathering. *Chemosphere* 88, 2012, p. 1214-1219. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.072.

[SAN2001] D. dos Santos Rosa, M. R. Calil, C. das Graças Fassina Guedes, C. E. O Santos. The Effect of UV-B Irradiation on the Biodegradability of Poly- β -Hydroxybutyrate (PHB) and Poly- ϵ -Caprolactone (PCL), *Journal of Polymers and the Environment* 9, 2001, p. 109-113. DOI: 10.1023/A:1020498710586

[PAN2013] R. Pantani, A. Sorrentino. Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions, *Polymer Degradation and Stability* 98, 2013, p. 1089-1096, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.005.

[CAI1996] H. Cai, V. Dave, R.A. Gross, S.P. McCarthy. Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid), Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 34, 1996, p. 2701–2708.

[SHA2008] A.A. Shah, F. Hasan, A. Hammed, S. Ahmed. Biological degradation of plastics: A comprehensive review, Biotechnology Advances 26, 2008, p. 246-265. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005.

[PRA2010] R. Pradhan, M. Misra, L. Erickson, A. Mohanty. Compostability and biodegradation study of PLA–wheat straw and PLA–soy straw based green composites in simulated composting bioreactor, Bioresource Technology 101, 2010, p. 8489-8491,. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.06.053.

[WAY2012] C. Way, K. Dean, D. Yang Wu, E. Palombo. Biodegradation of sequentially surface treated lignocellulose reinforced polylactic acid composites: Carbon dioxide evolution and morphology, Polymer Degradation and Stability 97, 2012, p. 430-438. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.11.013.

[IOV2008] R. Iovino, R. Zullo, M.A. Rao, L. Cassar, L. Gianfreda. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions, Polymer Degradation and Stability 93, 2008, p. 147-157. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.011.

III. La valorisation énergétique des biocomposites à matrice PLA

Pour évaluer le potentiel d'incinération du PLA et du PLA/lin, des essais de microcalorimétrie de combustion ont été effectués en conditions aérobie. L'évolution de HRR en fonction de la température (Figure 4.21) ainsi que les valeurs de température du pic de HRR et de THR ont été mesurées (Tableau 4.1).

Pour rappel, le HRR (Heat Release Rate) correspond à la vitesse de chaleur dégagée tandis que le pHRR est la valeur maximale du pic de HRR et est donc la vitesse maximale de chaleur dégagée. Le THR (Total Heat Release) correspond à la chaleur dégagée totale et est calculée à partir de l'aire sous la courbe de HRR.

L'ajout de fibres de lin au PLA induit une diminution de pHRR, une légère augmentation de la température de décomposition et un même THR. Cette tendance s'expliquerait principalement par la présence de lignine et de cellulose dans les fibres de lin. La lignine est composée pour une grande part de composés aromatiques constitués de liaisons fortes qui ont donc la particularité de ne se décomposer à hautes températures. La cellulose aurait la particularité de créer des interactions avec la lignine, ce qui participerait fortement à la formation d'une couche charbonnée en surface du matériau [1] [2]. Cela a donc pour conséquence de rendre le matériau globalement plus stable (se décompose à plus hautes températures) et de diminuer la vitesse de dégagement de la chaleur. Le THR est légèrement impacté mais la dispersion des résultats ne permet pas d'observer un écart significatif.

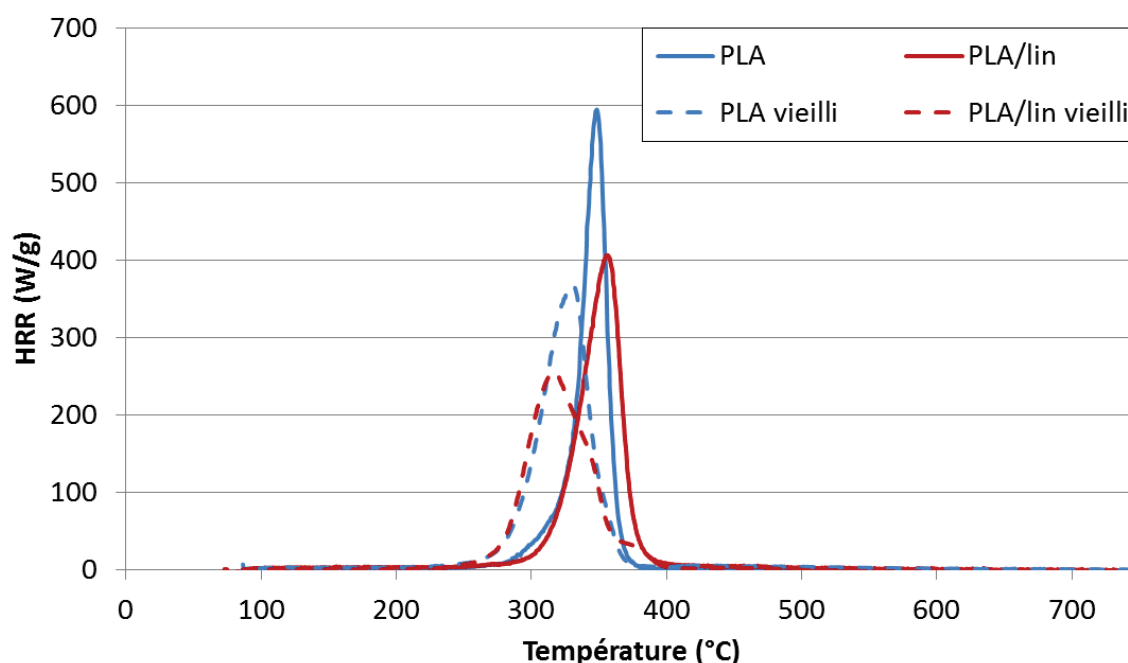


Figure 4.21 Courbes de combustion mesurées par microcalorimétrie de combustion du PLA et du PLA/lin avant et après vieillissement hygrothermique

Le vieillissement hydrolytique appliqué sur le PLA et le PLA/lin provoque une baisse de la température de décomposition ainsi qu'une réduction de HRR et un élargissement de son pic. L'hydrolyse ayant causé une coupure des chaînes macromoléculaires du PLA, les chaînes plus courtes induisent une baisse de la stabilité thermique du matériau, d'où ce décalage vers des températures plus basses. Ainsi, le PLA passe 348,5°C à 328,0°C après vieillissement. Par ailleurs, le PLA/lin passe de 356,0°C à 320,0°C après vieillissement, ce décalage semble plus important dans le

cas du PLA/lin, ce qui suggère une hydrolyse plus avancée pour ce matériau. L'élargissement et la baisse et du pic de HRR sont observés. L'élargissement du pic pourrait être attribué à l'élargissement de la distribution des longueurs de chaînes du PLA et recouvrir plusieurs étapes distinctes de décomposition qui se superposent. La validation de cette hypothèse nécessiterait des mesures de longueurs de chaînes par SEC (ou GPC). Le THR est très peu impacté, ce qui montre que ce niveau de dégradation par vieillissement n'a pas d'influence sur l'énergie maximale dégagée et donc sur le potentiel de récupération d'énergie par incinération du PLA et du PLA/lin.

Il faut rappeler que les conditions du test assurent une combustion complète et donc une libération maximale de l'énergie. Dans la mesure où il ne reste aucun résidu (pas de charbonnement), le THR est égal à l'énergie effective de combustion complète (EHC_{max}), grandeur qu'il est possible de calculer théoriquement d'après la formule brute des composés [3].

	PLA	PLA/lin	PLA vieilli	PLA/lin vieilli
pHRR (W/g)	587 ± 11	425 ± 27	361 ± 6	275 ± 26
THR (kJ/g)	14.1 ± 1,3	14.9 ± 0,5	15.7 ± 0,2	14.6 ± 0,4
T°C	348,5 ± 6,4	356.0 ± 0,0	328.0 ± 1,0	320.0 ± 4,4

Tableau 4.1 Caractéristiques mesurées par microcalorimétrie de combustion du PLA et du PLA/lin avant et après vieillissement hygrothermique

Les résultats de microcalorimétrie ont suggéré un possible lien entre la microstructure du matériau, caractérisée ici par la longueur de chaînes et le processus de dégagement de chaleur tel qu'il est mesuré en microcalorimétrie de combustion. En perspectives, des mesures de longueurs de chaînes pour une caractérisation fine de la microstructure permettraient de conforter les hypothèses émises.

IV. Conclusion du Chapitre 4

Dans ce chapitre, il a été question de simuler **trois scénarios de fin de vie du PLA/fibres de lin**, et du PLA vierge comme référence. De la même manière que pour le PP/farine de bois, l'étude de la régénération a consisté à appliquer plusieurs cycles d'injection et de broyage. Cependant, le PLA et le PLA/lin ont démontré une plus grande sensibilité à la retransformation que le PP et le PP/bois avec une dégradation déjà significative au bout de 3 cycles. L'exposition à un vieillissement en température et en humidité a provoqué d'importantes scissions de chaînes par dégradation

hydrolytique du PLA. La variation du grade commercial de PLA (grade d'injection-soufflage amorphe ou grade d'injection semi-cristallin) et le choix de la technique de mise en œuvre (moulage par injection ou moulage par thermocompression) ne semblent pas impacter le comportement général en vieillissement et en régénération des formulations PLA malgré des variations de mécanismes de cristallisation. Concernant la retransformation des éprouvettes vieilles en température et en humidité, les mêmes tendances de « régénération » des propriétés mécaniques ont été observées sans doute dû à un réarrangement des chaînes macromoléculaires à l'état fondu. Il est à noter que ce phénomène semble indépendant de la technique de mise en œuvre puisque la thermocompression a mené aux mêmes conclusions, même si les dégradations sont exacerbées dans ce cas.

L'étude du scénario de compostage du PLA et du PLA/lin a mis en évidence très peu d'influence d'un vieillissement préalable sur la compostabilité de ces matériaux. L'étude du scénario d'incinération par des mesures d'énergie de combustion du PLA et du PLA/lin a révélé que le vieillissement diminue la stabilité thermique du matériau mais ne semble pas changer l'énergie potentiellement valorisable par incinération.

En comparant les 3 scénarios de fin de vie étudiés ici, le recyclage et dans un second temps, l'incinération sont les traitements à privilégier compte-tenu de leur valorisation importante de la matière. Le compostage diminue efficacement les volumes de déchets biocomposites tout en constituant un compost destiné à l'agriculture. Cependant, la quantité de matériau biodégradable est très faible comparativement au volume de déchets verts nécessaires au procédé. A l'heure actuelle, en l'absence de filière de recyclage et de compostage des formulations à base de PLA, c'est l'incinération qui est le plus répandu dans la valorisation de ces matières.

V. Référence

[1] G. Dorez, Formulation et comportement au feu de composites biosourcés. Thèse de doctorat en Chimie et Physicochimie des Matériaux. Montpellier : Université Montpellier II, 2013, 245 p.

[2] G. Dorez, L. Ferry, R. Sonnier, A. Taguet, J.-M. Lopez-Cuesta. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 107, 2014, p. 323-331, DOI: /10.1016/j.jaap.2014.03.017.

[3] R. N. Walters, S. M. Hackett, R. E. Lyon. Heats of combustion of high temperature polymers, *Fire and Materials* 24, 2000, p. 245–252. DOI: 10.1002/1099-1018(200009/10)24:5<245::AID-FAM744>3.0.CO;2-7

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif général de cette thèse était de mettre en évidence le **comportement en fin de vie de biocomposites PP/farines de bois et PLA/fibres de lin**. L'accent a été mis sur la valorisation par retransformation afin de simuler les dégradations inhérentes au recyclage, et cela au regard de différents paramètres de formulation, de vieillissement et de procédé. Puis, l'impact du vieillissement sur la biodégradation par compostage a été évalué. Enfin, des mesures d'énergie de combustion ont mis en lumière l'influence d'une dégradation préalable sur le potentiel d'incinération à travers des essais exploratoires.

Une **revue bibliographique** a permis d'identifier les biocomposites les plus enclins à former un gisement de déchets d'importance en fonction de leurs principaux domaines d'applications. Ensuite, une description des modes de dégradation des matériaux polymères et composites et un recensement des principales techniques de valorisation des déchets plastiques a visé à une meilleure compréhension des enjeux scientifiques inhérents à la fin de vie des biocomposites.

La première partie des travaux a consisté à **simuler le recyclage de PP/farine de bois au travers de cycles successifs de retransformation** (cycles de moulage par injection et de broyage). La tendance globale est une bonne stabilité des propriétés mécaniques face aux cycles de retransformation, rejoignant plusieurs conclusions issues de la littérature et cela malgré l'observation de la dégradation des différents composants du matériau. Une étude plus poussée de différents paramètres a démontré peu d'influence de la taille initiale des particules de farine de bois (dans une gamme de diamètre moyen entre 20 et 200 μm) et de l'ajout de PPgma à un taux massique de 5% en tant qu'agent de couplage sur la stabilité des propriétés mécaniques jusqu'à 5 à 7 cycles de retransformation. Ainsi, la rupture progressive des particules semble conduire à une taille critique d'environ entre 50-60 μm à partir de laquelle les particules de farine de bois ne sont que peu ou pas sensibles à une dégradation de leur morphologie. En outre, des essais de nanoindentation ont mis en lumière une augmentation de la dureté des particules de bois au fil des cycles de retransformation traduisant fort probablement une dégradation des hémicelluloses. Des essais rhéologiques et des mesures de masses moléculaires moyennes du PP ont mis en évidence une dégradation par scission de chaînes due aux températures et aux taux de cisaillement en jeu lors de

CONCLUSION GENERALE ET PERPECTIVES

la retransformation. Par ailleurs, l'ajout de PPgma a permis d'améliorer significativement la tenue mécanique du matériau grâce à un couplage entre les particules de bois et la matrice PP. En outre, la retransformation a pour effet bénéfique d'initier ces réactions de couplage et d'améliorer la dispersion des charges dans le polymère. La stabilité du matériau en retransformation n'est donc pas compromise par une quelconque influence de la taille des particules et de l'agent de couplage.

Afin d'être plus représentatif des réalités industrielles, un vieillissement préalable a été appliqué dans le but de **simuler une exposition à des conditions climatiques durant le cycle de fonctionnement du matériau**. Un **vieillissement UV artificiel accéléré** a été réalisé sur les éprouvettes injectées qui sont soumises par la suite à une retransformation. En parallèle, une exposition extérieure au **vieillissement naturel** d'une durée d'un an a été effectuée afin de corroborer les faits observés entre les deux types de vieillissement. L'exposition à des vieillissements climatiques a provoqué pour l'ensemble des matériaux des dégradations liées à des scissions de chaînes. En conséquence, des baisses plus ou moins importantes des propriétés mécaniques et rhéologiques, des altérations de l'aspect de surface par blanchiment et farinage ont été observées. A l'échelle macromoléculaire, la chute des valeurs de longueurs de chaînes, la formation de groupements carbonyles et la prédominance du bois en surface du matériau ont été mesurées suite au vieillissement. La retransformation de ces matériaux vieillis a montré un phénomène de « régénération » des propriétés grâce à un mécanisme de réarrangement des chaînes macromoléculaires lors du refroidissement observé par DMTA et DSC. Les mesures de masses moléculaires et de viscosité ont révélé que le mécanisme de scission de chaînes était prédominant face à la réticulation. Par ailleurs, la retransformation a pour effet d'homogénéiser à l'état fondu les chaînes dégradées et les chaînes non dégradées, mais aussi le polymère de surface et le polymère à cœur du matériau, ce qui a pour effet de diluer les effets de la dégradation photochimique sur les propriétés finales. Il a été également observé que ces conclusions sont particulièrement significatives sur le PP vierge et que l'ajout de bois a tendance à limiter la photodégradation du PP dans ces conditions.

Dans une seconde partie des travaux, il a été question de simuler **trois scénarios de fin de vie du PLA/fibres de lin**, et du PLA vierge comme référence. De la même manière que pour le PP/farine de bois, l'étude de la régénération a consisté à appliquer plusieurs cycles d'injection et de broyage. Cependant, le PLA et le PLA/lin ont démontré une plus grande sensibilité à la retransformation que

CONCLUSION GENERALE ET PERPECTIVES

le PP et le PP/bois avec une dégradation déjà significative au bout de 3 cycles. L'exposition à un vieillissement en température et en humidité a provoqué d'importantes scissions de chaînes par dégradation hydrolytique du PLA. La variation du grade commercial de PLA (grade d'injection-soufflage amorphe ou grade d'injection semi-cristallin) et le choix de la technique de mise en œuvre (moulage par injection ou moulage par thermocompression) ne semblent pas impacter le comportement général en vieillissement et en régénération des formulations PLA malgré des variations de mécanismes de cristallisation. Concernant la retransformation des éprouvettes vieilles en température et en humidité, les mêmes tendances de « régénération » des propriétés mécaniques ont été observées sans doute dû à un réarrangement des chaînes macromoléculaires à l'état fondu. Il est à noter que ce phénomène semble indépendant de la technique de mise en œuvre puisque la thermocompression a mené aux mêmes conclusions, même si les dégradations sont exacerbées dans ce cas.

L'étude du scénario de compostage du PLA et du PLA/lin a mis en évidence très peu d'influence d'un vieillissement préalable sur la compostabilité de ces matériaux. L'étude du scénario d'incinération par des mesures d'énergie de combustion du PLA et du PLA/lin a révélé que le vieillissement diminue la stabilité thermique du matériau mais ne semble pas changer l'énergie potentiellement valorisable par incinération.

Grâce à l'ensemble de ces travaux, un certain nombre de conclusions peut être émis concernant la valorisation en fin de vie des biocomposites étudiés :

- Compte-tenu de la très bonne stabilité du biocomposite PP/bois face à la retransformation (jusqu'à 7 cycles successifs de moulage par injection puis broyage) sans influence majeure de certains paramètres de formulations, la retransformation des chutes de production devrait être encouragée.
- Le PLA/lin étant plus enclin à se dégrader pendant la retransformation (limitation à 3 cycles de moulage par injection puis broyage), l'incorporation dans de la matière vierge semble indispensable pour assurer un niveau de performance suffisant.
- La retransformation a un effet bénéfique tant au niveau de l'amélioration de la dispersion des charges que de l'initiation de certaines réactions de couplage avec l'ajout de PPgma.

CONCLUSION GENERALE ET PERPECTIVES

- Cet effet bénéfique de la retransformation est particulièrement criant sur les matériaux vieillis puisque un phénomène de régénération permet de recouvrir totalement ou en partie les propriétés mécaniques dégradées.
- En comparant les 3 scénarios de fin de vie étudiés, aucun cas ne semble particulièrement s'imposer puisqu'ils présentent tous des résultats positifs quant à la valorisation des biocomposites. Cependant, on peut considérer d'un point de vue environnemental que le recyclage est la meilleure fin de vie envisageable dans la mesure où il permet de valoriser au mieux la matière en la régénérant. L'incinération vient après, et permet de valoriser la matière sous forme d'énergie. De plus, c'est un procédé dont l'efficacité est peu impactée par la pureté et l'état de dégradation de la matière contrairement au recyclage. Enfin, le compostage valorise le matériau en tant que compost d'épandage pour l'agriculture mais les quantités en jeu restent relativement faibles par rapport au volume de déchets verts nécessaire au compostage.

Cependant, de nombreuses pistes semblent pertinentes à creuser pour une meilleure compréhension scientifique et une réponse plus complète aux attentes industrielles.

L'étude de l'impact d'une contamination de la matière lors du recyclage est indispensable. En effet, lors de la collecte des déchets, la présence de substances telles que des peintures, des huiles, des hydrocarbures ou des résidus d'attaque fongique peuvent influencer le tri dans un premier temps puis le potentiel de recyclabilité dans un second temps. De plus, la présence d'autres matières plastiques susceptibles de subsister suite à un tri imparfait peut également contaminer la matière à recycler. En outre, ces contaminants peuvent promouvoir les dégradations de la matière durant la retransformation, influencer les mécanismes de cristallisation du polymère qui sont prépondérants dans la régénération observée dans ces travaux.

La présence d'additifs stabilisants est quasiment systématique dans les polymères commercialisés. Or, ceux-ci ont sans doute joué un rôle sur les résultats obtenus lors ces travaux. Une analyse de leur nature serait pertinente pour compléter la discussion. Une même étude de la retransformation de biocomposites dénués de stabilisants pourrait mener à l'observation de dégradations bien plus significatives.

CONCLUSION GENERALE ET PERPECTIVES

Dans les travaux de cette thèse, les éprouvettes obtenues par retransformation des biocomposites vieilliss sont constituées intégralement de matière retransformée. Dans la mesure où l'usage des matières recyclées se fait généralement par incorporation dans une matière vierge dans l'industrie, on peut se demander si le phénomène de régénération observé dans les résultats aura lieu dans ce cas de figure.

Les taux de fibres végétales peuvent varier de 10% à 80% suivant les domaines d'applications industrielles. Or, les matériaux de cette étude se sont limités à 30% en masse. Ce choix initial était dicté par la mise en œuvre par injection. Etant donné qu'une grande part des biocomposites commercialisés correspond à des profilés extrudés (lames de terrasse, éléments de bardage ou de clôture) ou à des pièces thermocompressées (panneaux de porte, élément de cockpit dans l'automobile), les taux pratiqués sont souvent plus élevés grâce à des procédés moins contraignants d'un point de vue thermomécanique. L'étude de la retransformation de biocomposites à fort taux de fibres végétales constituerait des résultats plus en accord avec les formulations pratiquées dans l'industrie.

Dans la présente étude, les conditions de mise en œuvre ont été fixées suivant les spécifications de la fiche technique des matériaux mais n'ont pas fait l'objet d'une optimisation spécifique. Comme les propriétés des biocomposites dépendent en grande partie de leur méthode de mise en œuvre, une investigation plus poussée de l'impact des conditions de mise en œuvre (telles que la température, le taux de cisaillement, le profil de vis, etc.) pourrait être intéressante. Par ailleurs, les procédés d'extrusion et de thermocompression sont bien plus répandus dans la production de produits biocomposites (WPC notamment) que l'injection. Ces techniques de mise en œuvre impliqueraient des variations de comportement mécanique (orientation et dispersion des fibres et charges), de réponses face au vieillissement (qualité de la surface, taux de fibres en surface) et à la retransformation (impact de taux de cisaillement plus faibles, du temps de séjour, etc.).

Les caractéristiques sensorielles des biocomposites après recyclage/retransformation sont des aspects essentiels lors de leur acceptabilité par les utilisateurs finaux. Ainsi, l'identification des composés organiques volatils (COV) émis par le matériau ainsi que l'analyse de son odeur sont des pistes intéressantes à suivre afin d'envisager une application des biocomposites dans des applications où ce genre d'aspect est important (automobile ou mobilier intérieur par exemple).

CONCLUSION GENERALE ET PERPECTIVES

L'évolution de leur couleur et leur texture peut également être un point à suivre. Plusieurs observations visuelles ont été émises dans cette thèse sur les états de surface des matériaux vis-à-vis du vieillissement et de la retransformation. Une analyse plus poussée par colorimétrie pourrait peut-être par exemple mettre en évidence un lien avec la dégradation physico-chimique du matériau (changements chimiques et structurales de la matière).

D'un point de vue scientifique, une analyse plus fine des charges et fibres végétales pourrait être intéressante. Ainsi, une extraction de leurs principaux composants (cellulose, hémicellulose et lignine) afin de suivre leur composition au fil des cycles de retransformation et du vieillissement permettrait de compléter les observations réalisées par nanoindentation et d'atteindre une meilleure compréhension de l'évolution des parois végétales. Concernant les propriétés mécaniques, une étude plus poussée et plus en accord avec les cahiers des charges des secteurs de l'automobile et de la construction aurait permis d'aborder l'effet de la dégradation sur les mécanismes d'endommagement et de propagation de fissures par exemple. L'influence sur le comportement face à la fatigue et à l'impact aurait également été un sujet pertinent tant au niveau de l'automobile pour les panneaux de porte et les éléments de cockpit qu'au niveau de la construction pour les lames de terrasse et les bardages. Par ailleurs, des caractérisations par traction ou par flexion ont été réalisées dans cette étude suivant les cas, suite à des problématiques de quantités de matière ou de préparation des échantillons. Il aurait été plus rigoureux de caractériser les matériaux systématiquement avec ces deux techniques afin d'être indépendant des biais de mesure inhérents à chacune de ces sollicitations. De plus, l'anisotropie des fibres à l'intérieur du composite est un paramètre qui n'a pas été pris en compte dans l'étude globale du comportement mécanique. En outre, une analyse plus poussée des courbes d'essai (non présentée) aurait permis de compléter les résultats obtenus : la transition entre le comportement ductile et fragile est notamment influencée par la dégradation par retransformation et vieillissement, mais n'a pas été abordée dans ces travaux.

Concernant la fin de vie par compostage, il serait judicieux de travailler avec des niveaux de vieillissement plus avancés. Comme dans le cas du recyclage, l'impact de la présence de contaminants sur le processus de compostage serait un point à suivre.

CONCLUSION GENERALE ET PERPECTIVES

Une grande part des biocomposites étant destinée pour des applications du secteur de la construction. Il peut s'agir dans certains cas de matériaux constitué de systèmes retardateurs de flamme, trouver leur impact sur le comportement en vieillissement et en retransformation, mais aussi sur le potentiel de valorisation par compostage et incinération semble être une piste à creuser.

Même en prenant compte toutes ces perspectives, ces travaux nécessite d'être transposés à une échelle pilote. Les procédés utilisés pour le recyclage (retransformation), le compostage et l'incinération se feraient alors avec des conditions plus proches des réalités industrielles (de cisaillement notamment). Ces mêmes travaux devraient également être réalisés sur d'autres matrices telles que le PVC et le PE pour les polymères pétrosourcés et le PBS et les PHA/PHBV qui sont des polymères biosourcés en forte croissance.

Enfin, dans le cadre de la directive européenne 2008/98/CE de novembre 2008, la gestion et le traitement des déchets devraient se faire dans un ordre de priorité précis. Un certain nombre d'action devrait inciter à la prévention et au réemploi afin de limiter la production de déchets dans un premier temps. L'écoconception et l'analyse de cycle de vie (ACV) sont des outils de cette prévention car ils permettent de prendre en compte les différentes étapes du cycle de vie du produit durant sa conception et d'identifier les sources de pollution inhérentes. Le réemploi (ou réutilisation) consiste à utiliser de nouveau pour le même usage ou un usage différent une matière usagée. Le texte prévoit tout de même des objectifs de recyclage précis afin de limiter au maximum le recours à l'incinération et à l'enfouissement.