

Université de Pau et des Pays de l'Adour
Faculté des Sciences et Techniques

THÈSE
pour obtenir le grade de :
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Discipline : Physique-Chimie

Spécialité : Physique et chimie des polymères

par

Coralie MOTILLON

**FORMULATION ET CARACTERISATION DE RESINES
THERMODURCISSABLES BIO-SOURCEES
POUR L'INDUSTRIE DU BOIS**

Soutenue le 18 décembre 2013 à l'UPPA

Devant la commission d'examen formée de :

Mme T. Stevanovic,	<i>Professeur, CRB Université Laval, Québec</i>	(Rapporteur)
M. S. Grelier,	<i>Professeur, LCPO Université de Bordeaux 1, Bordeaux</i>	(Rapporteur)
Mme V. Nassiet,	<i>Professeur, ENI, Tarbes</i>	(Présidente/Examineur)
M. A. Allal,	<i>Professeur, IPREM-EPCP (UPPA), Pau</i>	(Directeur de thèse)
M. B. Charrier,	<i>Professeur, IPREM-EPCP (UPPA), Mont de Marsan</i>	(Directeur de thèse)
Mme. F. El-Bouthoury,	<i>Maître de Conférences-HDR, IPREM-EPCP (UPPA), Mont de Marsan</i>	(Encadrante)

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein l'Équipe de Physique et de Chimie des Polymères (EPCP) de l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA). A ce titre, je tiens à remercier Monsieur Olivier Donard, directeur de l'IPREM, pour l'accueil au sein de cet institut qui m'a permis de poursuivre mes travaux de recherche dans d'excellentes conditions. Je remercie aussi le Conseil Général des Landes d'avoir rendu possible cette activité de recherche en apportant un soutien financier conséquent.

J'adresse mes sincères remerciements aux professeurs Tatjana Stevanovic Janezic et Stéphane Grelier pour avoir accepté de rapporter sur ce travail et au professeur Valérie Nassiet d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je remercie sincèrement les Professeurs Ahmed Allal et Bertrand Charrier pour avoir assuré la direction de ces travaux de doctorat. Merci au Professeur Bertrand Charrier pour m'avoir proposé ce sujet de thèse, ainsi que pour son aide au cours des réunions et la mise en place du projet BEMA, au sein duquel j'ai pu m'épanouir et faire de nombreuses rencontres. Un grand merci au Professeur Ahmed Allal pour ses compétences, son implication quotidienne, sa bonne humeur et la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces années de thèse. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Docteur Fatima Charrier El-Bouthoury, pour nos longues discussions fructueuses que nous avons eues tout au long de ma thèse, son enthousiasme et ses encouragements.

Je tiens à remercier également tous les permanents de l'IPREM ayant collaboré de près ou de loin à ce travail. Merci pour tous vos conseils pertinents, vos compétences mais aussi votre disponibilité et votre gentillesse.

Une thèse ne serait pas un souvenir si exceptionnel sans son lot de rencontres inoubliables, de Mont de Marsan à Pau, elles m'ont permis de m'épanouir tant sur le plan professionnel que personnel. Je tiens donc à remercier tous mes amis et collègues rencontrés pendant ces trois enrichissantes années : Florian, Pierre M, Lulu, Yoyo, Sylvio, Seb, Flo, Ariane, Julien,

Alberto, Hasina, Thomas, Amandine, Fabien, Laurence, Eddy, Gigi, Céline, Axel, Dorra, Charlene, Lolo, Damien T, Roxane, Rabeb, Lucie, Cazet, Nabil, Romain N, Momo, Magali...

Je remercie mes parents, mon frère, ma famille et mes ami(e)s qui m'ont accordé leur confiance et ont su me soutenir tout au long de cette épreuve. Je leur suis également très reconnaissante d'être venu en nombre pour ma soutenance et d'avoir ainsi partagé ce moment de bonheur avec moi.

Liste des abréviations

A4F ou FFF	Fractionnement par couplage Flux-Force ou Field-Flow Fractionation
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATM	Analyse thermomécanique
ATR	Réflexion Totale Atténuée
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CTAB	Bromure d'hexadécyltriméthylammonium
DLS	Diffusion dynamique de la lumière ou Dynamic light scattering
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRT	Entreprise Dérivés Terpéniques et Résiniques
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
ECH	Epichlorhydrine ou 1-chloro-2,3-époxypropane
FTIR ou IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
FWHM	Full width at half maximum
G'	Module élastique ou de conservation
G''	Module visqueux ou de perte
MALDI-ToF	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation – Time of Flight mass spectrometry
MEB	Microscopie électronique à balayage
M _n	Masse molaire moyenne en nombre
M _w	Masse molaire moyenne en poids
PEG	Polyéthylène Glycol
PEGDGE	Polyéthylène Diglycidyléther
PES	Polyéthersulfone

Abréviations

PF	Résine phénol-formol
ppm	Partie par million
RMN ¹ H	Résonance magnétique nucléaire du proton
RMN ¹³ C	Résonance magnétique nucléaire du carbone
RMN ³¹ P	Résonance magnétique nucléaire du phosphore
RX	Rayonnement X
SM	Spectromètre de masse
tpm	Tours par minute
UF	Résine urée-formol
UV	Ultra-violet
Tg	Transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
XPS	Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X
ZnSe	Sélénure de zinc
% m	Pourcentage massique

Sommaire

Introduction générale.....	1
<u>Chapitre 1 : Constituants des résines de collage : Caractérisations physico-chimiques.....</u>	3
1 Introduction	5
2 Tanins: Structure et propriétés physico-chimiques	5
2.1 Généralités	5
2.1.1 Les tanins hydrolysables	6
2.1.2 Les tanins condensés	6
2.2 Caractérisations physico-chimiques des extraits DRT : phénopin®	8
2.2.1 Analyses structurales en phase solide.....	8
2.2.2 Analyses en phase liquide : Quantification des hydroxyles par méthodes chimiques	13
2.3 Tailles des particules de tanins et comportement rhéologique en milieu aqueux	19
2.3.1 Etat des lieux et conditions opératoires	19
2.3.2 Propriétés physico-chimiques des tanins colloïdaux	22
2.3.3 Masse volumique.....	22
2.3.4 Détermination des tailles des extraits DRT en milieu aqueux par DLS en milieu concentré	24
2.3.5 Détermination des tailles des tanins en milieu aqueux par Fractionnement Flux-Force (FFF) en milieu dilué	25
2.3.6 Morphologie des agrégats	27
2.3.7 La concentration volumique en particules dans l'agrégat	28
2.3.8 Viscosité des suspensions de tanin dans l'eau	29
2.3.9 Viscosité des suspensions de tanin dans l'eau à $\text{pH} \geq 12$	30
3 Amidon et dextrines jaunes	40
3.1 Introduction.....	40
3.2 Structure et composition chimique de l'amidon natif	41
3.2.1 L'amylose.....	41
3.2.2 L'amylopectine	42
3.2.3 Structure granulaire de l'amidon	42
3.3 Evolution structurale de l'amidon lors d'un traitement hydrothermique.....	43
3.3.1 Gélatinisation en milieu fortement hydraté	43

3.3.2	Rétrogradation.....	45
3.3.3	Caractérisation rhéologique de l'amidon.....	46
3.3.4	Fluidification.....	46
3.3.5	Modifications de l'amidon natif en dextrines.....	47
3.4	Propriétés physico chimiques des dextrines jaunes	48
3.4.1	Caractérisation des dextrines jaunes Tackidex C070®	48
3.4.2	Détermination du nombre d'hydroxyles des dextrines jaunes Tackidex C070® par le calcul	50
3.4.3	Analyse en phase liquide.....	51
4	Conclusion Chapitre 1	64
5	Références bibliographiques Chapitre 1	65

Chapitre 2 : Caractérisations physico-chimiques des formulations et de la réticulation des biorésines.....71

1	Introduction	73
2	Formulations des mélanges collants bio-sourcés.....	74
2.1	Formulations des bio-résines (pré-colles).....	74
2.2	Caractérisation rhéologique des formulations de pré-colles (PC).....	75
2.2.1	Mesures des viscosités des formulations à 25°C.....	75
2.2.2	Variation de la viscosité avec la température.....	78
2.2.3	Conclusions.....	79
2.3	Détermination des extraits secs des différentes PC.....	79
2.3.1	Protocole.....	79
2.3.2	Résultats.....	80
2.4	Mesure de tack (pégosité) des PC.....	80
2.4.1	Définition.....	80
2.4.2	Mesures.....	81
3	Réticulation des résines thermodurcissables bio-sourcées	82
3.1	Généralités.....	82
3.1.1	La réticulation.....	82
3.1.2	Les résines thermodurcissables utilisées dans l'industrie du bois.....	82
3.2	Colles thermodurcissables bio-sourcées.....	86
3.3	Réticulation avec l'épichlorhydrine.....	89
3.3.1	Le 1-chloro-2,3-époxypropane ou épichlorhydrine (ECH).....	89

3.3.2	Les études précédemment menées sur les composés phénoliques et les chaînes amyliques.....	89
3.3.3	Conclusions	93
3.4	Caractérisation expérimentale de la réticulation	95
3.4.1	Protocole expérimental.....	95
3.4.2	Choix des outils rhéologiques	96
3.4.3	Caractérisations rhéologiques.....	99
3.4.4	Gonflement des résines	105
4	Caractérisations physico-chimiques des résines réticulées.....	107
4.1	Mise en forme et réticulation des éprouvettes	107
4.1.1	Analyse chimique : Spectroscopie IRTF	108
4.1.2	Images en Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	109
4.2	Etude Thermique des résines réticulées.....	110
4.2.1	Analyses thermogravimétriques (ATG)	110
4.2.2	Analyses par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	113
4.3	Détermination des parts solubles des résines réticulées	115
4.4	Torsion rectangulaire : analyse thermomécanique (ATM).....	117
4.4.1	Reproductibilité des tests en torsion rectangulaire	118
4.4.2	Influence du taux d'épichlorhydrine sur les propriétés mécaniques des résines	119
4.5	Analyses et discussions des résultats rhéologiques à l'état solide	123
4.5.1	Origine des processus	125
4.5.2	Irréversibilité de la réticulation des résines	128
4.5.3	Effet de la concentration d'épichlorhydrine	130
5	Conclusion Chapitre 2	132
6	Références bibliographiques Chapitre 2	135
<u>Chapitre 3 : Elaboration et caractérisations de composites bois/bio-résine.....</u>		143
1	Introduction	145
2	Le bois et ses spécificités : étude bibliographique	146
2.1	Le bois	146
2.1.1	La cellulose	147
2.1.2	L'hémicellulose.....	147
2.1.3	La lignine	148
2.1.4	Composés de faible poids moléculaire	148
2.2	Le collage du bois	149

2.2.1	Spécificités	149
2.2.2	Interface bois/polymère	150
2.2.3	Théorie de l'adhésion	150
2.2.4	Adhérence et mécanique de rupture des joints collés	153
2.2.5	Conclusion.....	155
2.3	Tests d'adhésion : Résultats et discussions	156
2.3.1	Encollage des plaquettes de bois : joint simple recouvrement	157
2.3.2	Résultats et discussions	158
3	Composites farine de bois –colle	162
3.1	Comportement rhéologique des composites	162
3.1.1	Préparation des échantillons	162
3.1.2	Caractéristiques de la farine de pin maritime utilisée.....	162
3.1.3	Mesure rhéologique.....	164
4	Composite panneaux à base de bois/résine	169
4.1	Les panneaux de bois	170
4.2	Procédé de fabrication des panneaux de particules lignocellulosiques	170
4.2.1	La préparation du matériel ligneux.....	170
4.2.2	Encollage du matériel fibreux avec la résine	171
4.2.3	Le pressage.....	171
4.2.4	Ponçage -calibrage	171
4.3	Classification des panneaux de particules.....	171
4.4	Objectifs de l'étude	172
4.5	Caractérisation des panneaux en flexion trois points	173
4.5.1	Influence de la température de cuisson	173
4.5.2	Influence de la post-cuisson sur le module en flexion des panneaux	175
4.5.3	Influence du taux d'ECH.....	176
4.5.4	Influence de la formulation et comparaison à une résine industrielle	177
4.5.5	Influence du taux d'encollage	178
5	Conclusion.....	178
6	Références bibliographiques Chapitre 3	180

Chapitre 4 : Matériels et méthodes.....	183
• Avant propos.....	185
1. Partie expérimentale	185
1.1 Protocoles expérimentaux relatifs au chapitre 1	185
1.1.1 Acétylation des extraits DRT	185
1.1.2 Extraction et lavages des tanins acétylés.....	185
1.1.3 Détermination des hydroxyles totaux des extraits DRT acétylés	186
1.1.4 Préparation des solutions de phénopin®	189
1.1.5 Préparation des solutions de dextrines jaunes Tackidex C070®	190
1.2 Protocoles expérimentaux relatifs au chapitre 2.....	191
1.2.1 Formulation des biorésines à base de dextrines et/ou de tanins	191
1.2.2 Gélification des résines : étude du gonflement des gels	192
1.2.3 Réticulation des résines.....	192
1.3 Protocoles expérimentaux relatifs au chapitre 3.....	193
1.3.1 Préparation et encollage des plaquettes de bois.....	193
1.3.2 Fabrication des composites farines de bois/colle	194
1.3.3 Fabrication des panneaux de particules	194
2. Instruments et méthodes de caractérisation	195
2.1 Caractérisation des polymères.....	195
2.1.1 Spectroscopie RMN	195
2.1.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	197
2.1.3 Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X.....	198
2.1.4 Chromatographie phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse	199
2.1.5 Microscopie optique.....	200
2.1.6 Caractérisations des tailles des particules de tanins DRT par FFF.....	200
2.1.7 Densimètre Anton Paar DMA HPM.....	203
2.2 Caractérisations rhéologiques.....	204
2.2.1 Présentation de la cellule haute pression/ Rhéomètre MCR 302.....	204
2.2.2 Caractérisation de la viscosité des tanins, des dextrines en solutions et des différentes formulations (état liquide).....	204
2.2.3 Test de tack	207
2.2.4 Analyses thermomécaniques : torsion rectangulaire (état solide)	208
2.3 Caractérisation des résines réticulées et des composites	209
2.3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	209
2.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	210

2.3.3	Analyse thermogravimétrique des résines réticulées (ATG).....	211
2.3.4	Essais de traction par cisaillement sur les assemblages bois/résines	211
2.3.5	Flexion trois points.....	212
3.	Annexes	214
3.1	Viscosité de solutions aqueuses de NaOH	214
3.2	Viscosité de l'eau à 20°C.....	214
3.3	Détermination des fonctions hydroxyles des dextrans jaunes par le calcul.....	215
4.	Références bibliographiques Chapitre 4	215
	Conclusion générale et perspectives.....	217
	Productions scientifiques.....	221

Introduction générale

Dans un monde en pleine mutation où le réchauffement climatique impose de trouver des solutions au tout pétrole, l'utilisation des ressources issues de la sylviculture et de l'agriculture en tant que source extrêmement abondante de biomolécules, pourrait être une solution durable de remplacement pour les sociétés de demain. Depuis la nuit des temps, la nature a mis à la disposition de l'homme un grand nombre de produits naturels d'origine végétale, animale et minérale lui permettant ainsi de fabriquer de nombreux objets notamment par collage [1]–[3].

Dans ce cadre, de nombreux projets de recherche ont vu le jour comme le projet BEMA (Bois Eco-Matériaux Aquitaine). Ce projet associait universitaires et industriels dans le but de développer des matériaux innovants, à vocation industrielle, à partir de ressources locales telles que le pin maritime et le maïs. L'un des objectifs de ce projet fut le développement de nouvelles résines bio-sourcées thermodurcissables destinées à la fabrication de panneaux de particules. Le but principal était de remplacer totalement ou partiellement les résines d'origine pétrochimique, source de formaldéhyde, utilisées dans l'industrie panneautière, telle que l'Urée Formol (UF).

En effet, dans un contexte réglementaire de plus en plus exigeant, la tendance pour les années à venir est à la diminution des émissions de COV (Composés Organiques Volatils) dont le formaldéhyde, par les produits de construction et d'ameublement, afin d'éliminer le risque

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire font suite au projet BEMA, avec pour objectif principal la formulation de colles bio-sourcées, sans formaldéhyde. Cette étude prévoit l'utilisation de chaînes amyliques issues d'amidon de maïs et de tanins extraits d'écorces de pin maritime. Les collaborations entre industriels et universitaires au sein de BEMA ont permis de définir les contraintes liées à une production de masse de mélanges collants qui sont :

- D'une part, une facilité de mise en œuvre respectant les chaînes de production existantes. Ceci est indispensable pour envisager le transfert de nos résultats vers l'industrie.
- D'autre part, l'encollage des copeaux de bois se faisant par pulvérisation, il est nécessaire de formuler des colles ayant de très faibles viscosités (de l'ordre de 0,4 Pa.s), mais avec un pourcentage en matière sèche élevé ($\geq 50\%$). Afin d'envisager le transfert de nos colles vers

l'industrie, ce dernier point constitue un premier verrou scientifique et technologique et ainsi un de nos objectifs.

La formulation de telles résines nécessite tout d'abord la connaissance des produits qui les constitueront. Ainsi le Chapitre 1 sera dédié à la présentation et à la caractérisation physico-chimique des tanins extraits d'écorces de pin maritime et des chaînes amylacées issues de l'amidon de maïs. Une fois cette caractérisation réalisée, il sera possible de définir les conditions et les limites d'utilisation de ces bio-ressources pour respecter au mieux les contraintes industrielles.

Un autre point important de notre étude est qu'à l'état solide, les résines doivent conduire à des matériaux réticulés possédant des propriétés mécaniques intéressantes à l'image des colles UF. Pour atteindre cet autre objectif, l'accent sera mis sur la réticulation des résines.

Le Chapitre 2 se focalisera donc sur la présentation et la réticulation des différentes formulations de résines thermodurcissables. Au regard des conditions expérimentales utilisées et présentées, la réticulation des résines nécessitera la réalisation d'études préliminaires. La caractérisation des matériaux réticulés permettra de comprendre la réticulation des chaînes amylacées et des tanins et d'étudier les différentes propriétés physico-chimiques obtenues selon la composition des résines. Les résines synthétisées dans ce chapitre seront utilisées pour la fabrication de composites qui devront avoir des propriétés mécaniques équivalentes à ceux fabriqués aujourd'hui avec l'UF. Ce dernier point constitue ainsi l'objectif final de notre travail.

Le Chapitre 3 développera la partie applicative de l'étude, à savoir la fabrication et la caractérisation des propriétés adhésives et mécaniques des composites résines/bois. Ce chapitre permettra d'approcher la qualité de l'interface résine/bois des composites.

Enfin, le Chapitre 4, exposera plus en détails les modes opératoires utilisés pour les travaux présentés dans les trois précédents chapitres ainsi que les méthodes spécifiques mises en place pour la caractérisation des produits bio-sourcés, des résines liquides et réticulées ou encore des composites fabriqués.

Les principaux résultats de ce travail de thèse seront brièvement récapitulés dans la conclusion générale de ce manuscrit.

Références introduction générale

- [1] J. Cognard, *Science et technologie du collage*. PPUR presses polytechniques, 2000.
- [2] R. M. Rowell, *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press, 2005.
- [3] A. Pizzi and K. L. Mittal, *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*. CRC Press, 2003.

Chapitre 1

Constituants des résines de collage :

Caractérisations physico-chimiques

1	Introduction	5
2	Tanins: Structure et propriétés physico-chimiques	5
2.1	Généralités	5
2.1.1	Les tanins hydrolysables	6
2.1.2	Les tanins condensés	6
2.2	Caractérisations physico-chimiques des extraits DRT : phénopin®	8
2.2.1	Analyses structurales en phase solide	8
2.2.2	Analyses en phase liquide : Quantification des hydroxyles par méthodes chimiques	13
2.3	Tailles des particules de tanins et comportement rhéologique en milieu aqueux	19
2.3.1	Etat des lieux et conditions opératoires	19
2.3.2	Propriétés physico-chimiques des tanins colloïdaux	22
2.3.3	Masse volumique	22
2.3.4	Détermination des tailles des extraits DRT en milieu aqueux par DLS en milieu concentré	24
2.3.5	Détermination des tailles des tanins en milieu aqueux par Fractionnement Flux-Force (FFF) en milieu dilué	25
2.3.6	Morphologie des agrégats	27
2.3.7	La concentration volumique en particules dans l'agrégat	28
2.3.8	Viscosité des suspensions de tanin dans l'eau	29
2.3.9	Viscosité des suspensions de tanin dans l'eau à $\text{pH} \geq 12$	30
3	Amidon et dextrines jaunes	40
3.1	Introduction.....	40
3.2	Structure et composition chimique de l'amidon natif	41
3.2.1	L'amylose.....	41
3.2.2	L'amylopectine	42
3.2.3	Structure granulaire de l'amidon.....	42
3.3	Evolution structurale de l'amidon lors d'un traitement hydrothermique.....	43
3.3.1	Gélatinisation en milieu fortement hydraté	43
3.3.2	Rétrogradation.....	45
3.3.3	Caractérisation rhéologique de l'amidon.....	46

3.3.4	Fluidification	46
3.3.5	Modifications de l'amidon natif en dextrines	47
3.4	Propriétés physico chimiques des dextrines jaunes	48
3.4.1	Caractérisation des dextrines jaunes Tackidex C070®	48
3.4.2	Détermination du nombre d'hydroxyles des dextrines jaunes Tackidex C070® par le calcul	50
3.4.3	Analyse en phase liquide	51
4	Conclusion Chapitre 1	64
5	Références bibliographiques Chapitre 1	65

1 Introduction

Le remplacement des colles Urée Formol (UF) par des colles biosourcées utilisant des ressources agricoles régionales, telles que le tanin de pin maritime, l'amidon de maïs ou ses dérivés, est l'un des objectifs principaux de cette thèse. Ce premier chapitre sera dédié à la présentation de ces produits. L'état de l'art, appuyé par les caractérisations de ces produits, permettront de mieux les comprendre, de définir leurs limites d'utilisation et ainsi aider à la formulation de colles pour l'industrie du panneau.

Les colles biosourcées, formulées à partir d'amidon de maïs et de tanins de quebracho ou de mimosa, ont fait l'objet de nombreux travaux. Il a été montré que l'amidon se comporte comme une charge, qui augmente la viscosité de la résine. La viscosité minimale de ces mélanges, quelle que soit la formulation, est de 46 000 Pa.s (± 6000) [1]. Cette viscosité est beaucoup trop élevée pour l'industrie panneautière. En effet, la viscosité requise pour ce type de colle est de l'ordre de 0,4 Pa.s pour pouvoir être pulvérisée. L'utilisation d'amidon de maïs natif est donc à exclure de nos formulations. Il sera remplacé par un de ses dérivés, les dextrans jaunes.

Dans un premier temps, nous présenterons les structures, la réactivité et le comportement rhéologique des tanins. Les limites d'utilisation de l'amidon natif sous sa forme « solubilisée » seront ensuite abordées. Au vu des particularités de ce biopolymère, des dérivés issus de son hydrolyse ont été sélectionnés. La détermination du comportement des chaînes amyliques et des tanins en solution aqueuse ainsi que leurs propriétés physico-chimiques ont permis de sélectionner et optimiser les formulations en fonction des paramètres cibles.

2 Tanins: Structure et propriétés physico-chimiques

2.1 Généralités

Une définition des tanins est proposée par Bate-Smith et Swain en 1962. Ils les décrivent comme des « composés phénoliques solubles dans l'eau, possédant une masse moléculaire comprise entre 500 et 3000 g.mol⁻¹ qui, en plus de la réactivité usuelle des composés phénoliques, ont la capacité de faire précipiter les alcaloïdes, la gélatine et les autres protéines » [2], [3].

Ces molécules polyphénoliques sont répandues dans tout le règne végétal et sont présentes en quantités importantes dans les arbres, dans les rosacées, les éricacées, les sterculiacées, les légumineuses, aussi bien dans les écorces que dans les racines, les feuilles et les fruits.

Il existe plusieurs familles de tanins qui diffèrent par la nature de leurs molécules élémentaires. Leur structure chimique est très variable, mais comporte toujours une partie polyphénolique (Figure 1-3); on les classe en trois familles : les tanins hydrolysables, les et les tanins condensés mais aussi les phlorotanins que l'on trouve dans les algues brunes [4], [5]. Dans cette étude, seuls les tanins présents dans les écorces des arbres seront présentés.

2.1.1 Les tanins hydrolysables

Les tanins hydrolysables [6] sont des acides-phénols liés à un sucre (en général le glucose) par des liaisons ester. Ces tanins regroupent deux sous-familles : les gallotanins (si le phénol est l'acide gallique) et les ellagitanins (s'il s'agit de l'acide hexahydroxydiphénique HHDP ou d'un dérivé)[7] (Figure 1-1).

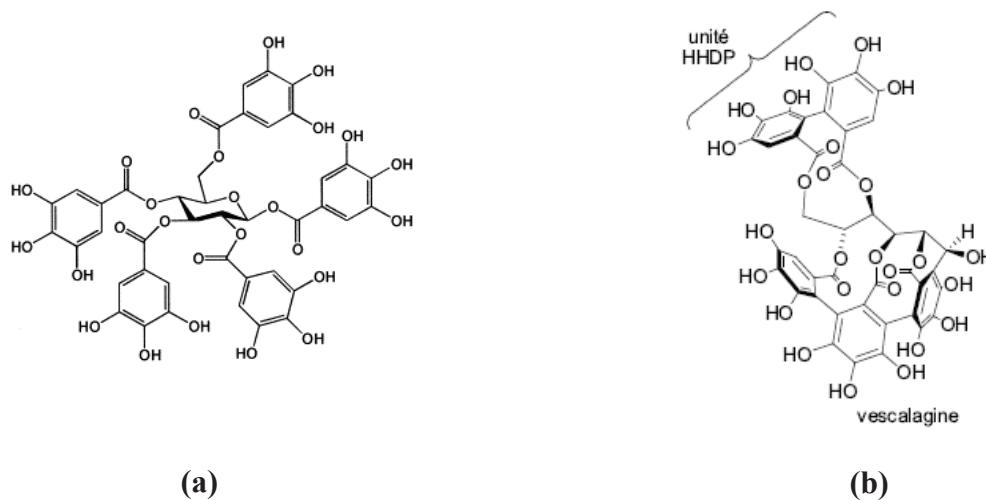


Figure 1-1: Exemples de structures de gallotanins [8] (a) et d'ellagitanins (b)

Ces molécules ont déjà été utilisées comme substituts du phénol dans la formulation de résines phénol-formaldéhyde (PF) [9]–[11]. Cependant, l'intérêt d'utiliser ces molécules dans la fabrication de résines de collage pour le bois semble être, d'un point de vue chimique et industriel, limité. En effet, de par leur faible réactivité et disponibilité, les tanins hydrolysables pourraient difficilement répondre aux besoins des industriels.

2.1.2 Les tanins condensés

Les tanins condensés, aussi appelés proanthocyanidines, font partie de la famille des flavonoïdes. Ils possèdent comme unité structurale fondamentale le noyau flavane (Figure 1-2).

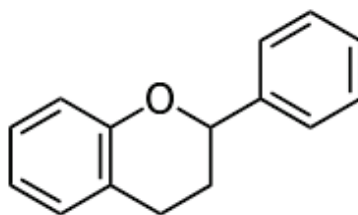


Figure 1-2: Structure chimique du noyau flavane

Les tanins condensés ont une masse comprise entre 500 et 20 000 g.mol⁻¹ en fonction de leur degré de polymérisation et de leur origine [12]. En effet, ces composés sont des polymères de flavan-3-ols, qui présentent différents degrés de polymérisation : monomères, dimères, oligomères et polymères.

La grande diversité structurale de ces flavan-3-ols s'exprime par des différences au niveau du nombre de groupes hydroxyles, de leurs positions sur les noyaux aromatiques A et B (Figure 1-3), de la stéréochimie des carbones asymétriques (C₂ et C₃) du cycle pyrane C ainsi que du nombre et du type de liaisons dites « interflavoniques » entre les unités monomériques.

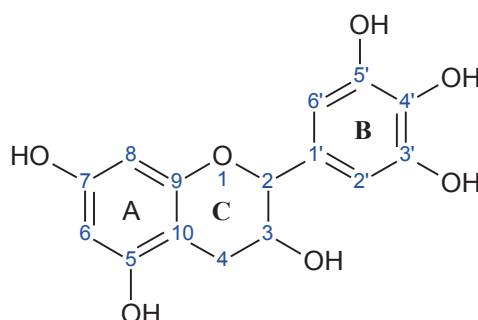
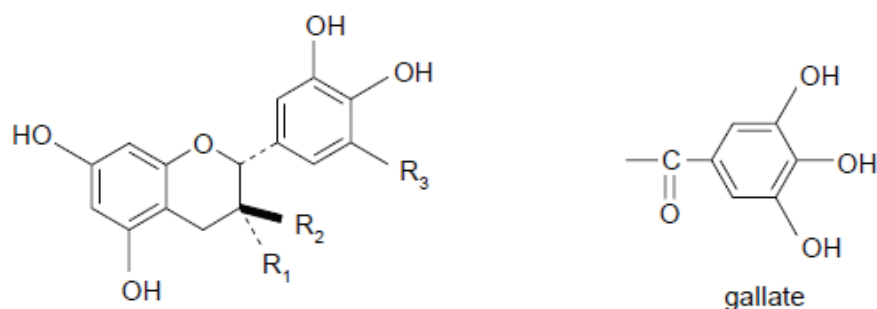


Figure 1-3: Exemple d'unité monomérique de tanins condensés

Pour ce travail, les extraits d'écorce de pin maritime ont été fournis par l'entreprise Dérivés Résiniques et Terpéniques (DRT).

Les études précédemment menées sur ces mêmes extraits ont révélé que ces produits sont non seulement constitués de flavonoïdes, mais aussi d'autres constituants, comme des polysaccharides (majoritairement), des gommes hydrocolloïdales etc. Les analyses en MALDI-ToF et RMN ¹³C solide de ces extraits ont pu mettre en évidence la présence de catéchines, épicatechines, épilgallocatéchines et des monomères d'épicatechine gallate [13] (Figure 1-4).



	R1	R2	R3
(+)-catéchine	H	OH	H
(+)-gallocatéchine	H	OH	OH
(-)-épicatéchine	OH	H	H
(-)-épigallocatéchine	OH	H	OH
(-)-épicatéchine-3-O-gallate	O-gallate	H	H

Figure 1-4: Structures des unités monomères présentes dans les écorces de pin maritime

Afin d'approfondir les connaissances sur la structure des extraits d'écorce de pin maritime tels qu'ils ont été fournis et de confronter nos résultats et ceux obtenus sur ces mêmes extraits dans les travaux de Navarrete et *al.* [13], des analyses physico-chimiques du produit en phase solide ont été réalisées.

2.2 Caractérisations physico-chimiques des extraits DRT : phénopin[®]

2.2.1 Analyses structurales en phase solide

Le produit phénopin[®] fourni par l'entreprise DRT se présente sous la forme d'une poudre marron. Ces extraits ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et RMN du solide. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

2.2.1.1 Infrarouge ATR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est une technique non destructive vibrationnelle qui permet de mettre en évidence et de caractériser des liaisons chimiques dans

un matériau. Le protocole de préparation et de mise en place de l'échantillon est présenté en dans le Chapitre 4 : Partie expérimentale. Le spectre FTIR-ATR des extraits DRT est présenté dans la Figure 1-5:

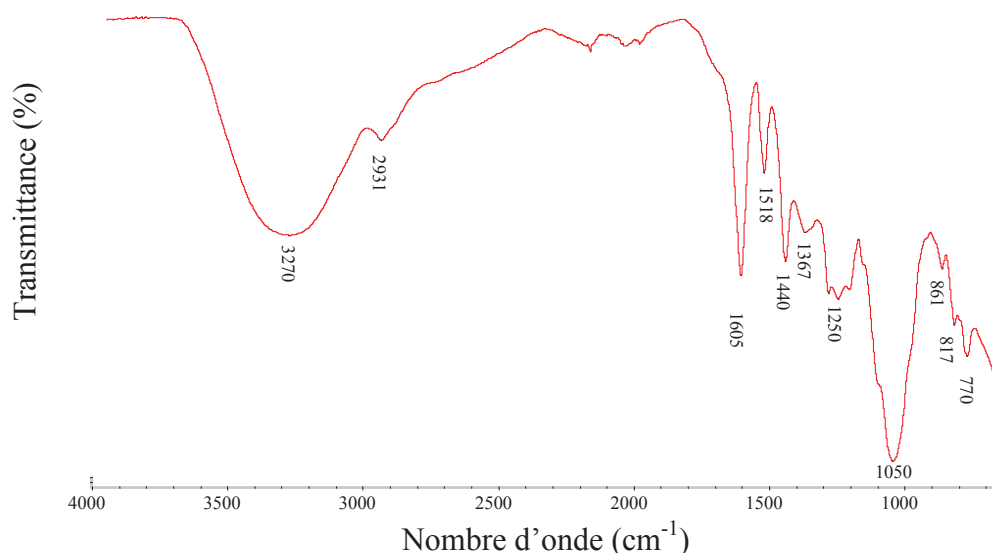


Figure 1-5: Spectre infrarouge des tanins DRT de pin maritime

Les attributions des bandes d'absorption observées en infrarouge sont regroupées dans le Tableau 1-1.

Nombre d'onde moyen (cm ⁻¹)	Attribution des bandes principales des tanins de pin maritime (ν = vibration d'élongation et δ = vibration de déformation)
3270	ν (O-H) polyphénols et polysaccharides
2931	ν (C-H) des CH et CH ₂ alcane et aromatique
1605, 1518 et 1440	ν (C=C) de cycles aromatiques
1367	δ (O-H) phénolique et aliphatique
1250	δ (OH) alcool aromatique et ν (C-O-C) éther lié à un cycle aromatique
1050	ν (C-O) éther, méthoxy et alcool aliphatique
800-900	δ (C-H) aromatique

Tableau 1-1: Principales bandes d'absorption des tanins DRT

La large bande observée entre 3600 et 3000cm⁻¹ est attribuée aux groupements hydroxyles des

structures phénoliques et aliphatiques. Les bandes autour de 2931cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des bandes νCH des chaînes alcanes et aromatiques. Les 3 bandes à 1605 , 1518 et 1440cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons $\text{C}=\text{C}$ des unités aromatiques. La bande située autour de 1367cm^{-1} est caractéristique de la déformation des liaisons OH aliphatique, phénolique et carboxylique. Grâce à ces analyses les différentes fonctions et liaisons chimiques des extraits ont pu être identifiés.

Afin de préciser la structure des polyphénols et les principales fonctions des extraits DRT, l'analyse infrarouge a été complétée par une analyse en RMN ^{13}C du solide.

2.2.1.2 RMN ^{13}C du solide

La spectrométrie à Résonance Magnétique Nucléaire solide CPMAS (Cross Polarisation Magic Angle Spinning) permet la détermination structurale de composés organiques. Comme son nom l'indique, cette technique permet d'analyser des produits à l'état solide sans devoir les solubiliser. Au vu de la faible solubilité des extraits DRT dans l'eau ou dans certains solvants organiques, la première étape a été de les analyser par cette technique.

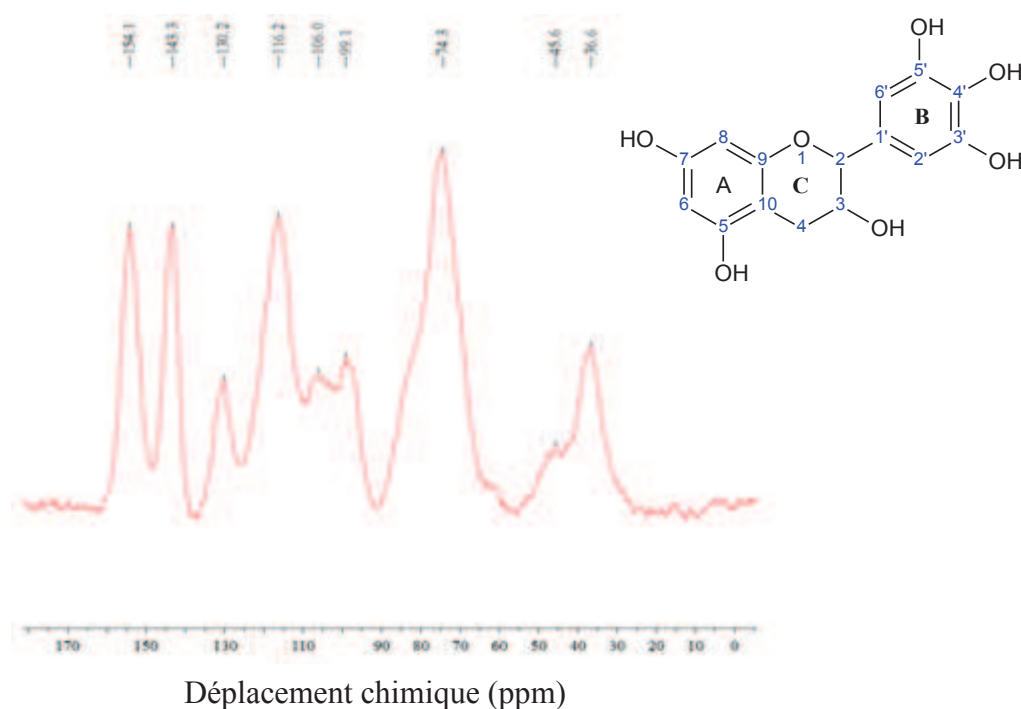


Figure 1-6 : Spectre RMN ^{13}C du solide des tanins DRT

Les diverses fonctions observées sur le spectre RMN ^{13}C du solide des extraits DRT sont présentées dans le Tableau 1-2.

Déplacement chimique (ppm)	Attribution des signaux
36,6	C ₄ de l'hétérocycle C/ CH ₂ et CH ₃ des groupements alcanes
74,3	C ₂ et C ₃ / Carbone de la liaison –CH ₂ –OH
99,1	C ₆ , C ₈ et C ₁₀
116,2	C _{2'} , C _{5'} et C _{6'}
130,2	C _{1'}
143,3	C _{3'} et C _{4'}
154,1	C ₉ / C ₅ et C ₇ lié à des hydroxyles sur le cycle A

Tableau 1-2: Attribution des signaux RMN ^{13}C du solide des tanins DRT [13]–[15]

Le signal à 36.6 ppm est attribué aux CH₂ et CH₃ des chaînes alcanes des sucres ainsi qu'au C₄ du cycle C inclus dans une liaison interflavonoïde. Entre 90 et 60 ppm un pic intense est observé. L'intensité de ce pic est liée à la superposition des carbones C₂ et C₃ des polyphénols ainsi que des CH₂ liés à des hydroxyles, en raison de la présence de polysaccharides dans ces extraits [16]. La région entre 100 et 140 ppm est attribuée aux carbones des cycles aromatiques et entre 140 et 165 ppm aux carbones phénoliques.

Les analyses RMN du ^{13}C ont révélé la présence de polysaccharides dans les extraits industriels d'écorce de pin maritime DRT. La structure chimique de ces sucres n'a pas pu être définie au travers de cette analyse. De plus, les travaux présentés par Navarrete et *al.* [13] ont révélé la présence d'esters due à l'épicatéchine gallate. Les résultats issus des analyses RMN ^{13}C solide et infrarouge ne nous confirment pas la présence d'esters dans le produit phénopin[®]. Afin de vérifier la présence de fonctions ester, des analyses en XPS ont été réalisées.

2.2.1.3 Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)

La Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (appelée XPS ou ESCA) est une technique d'analyse d'extrême surface ($\approx 5\text{nm}$) permettant de déterminer la structure chimique et électronique des matériaux. Le principe de la technique et le protocole utilisé sont présentés dans le Chapitre 4 : Instruments et méthodes de caractérisation.

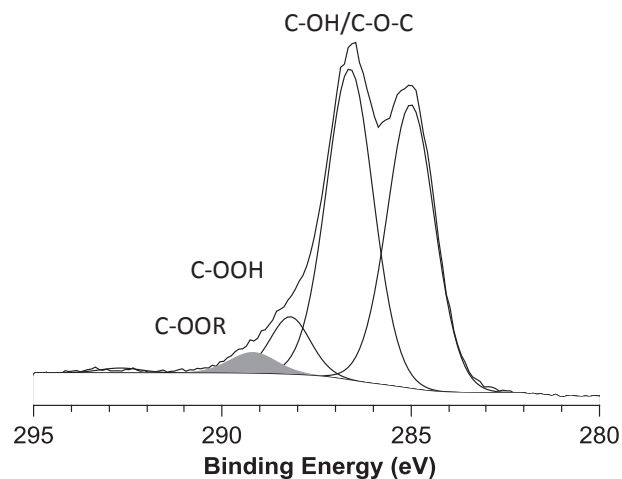


Figure 1-7: Spectre C1s de phénopin®

L'analyse chimique de surface du produit phénopin® au moyen de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) permet d'identifier clairement les fonctions chimiques (déplacement des composantes en fonction de l'environnement atomique local) et apparaît comme un bon complément des techniques plus classiques comme les spectroscopies RMN et IR-TF.

Sur la Figure 1-7, le pic d'ionisation 1s du carbone est décomposé en 4 composantes majeures associées respectivement à des environnements : alkyle ($E_L = 285,0\text{eV}$), hydroxyle et/ou éther oxyde aromatique ($E_L = 286,6\text{eV}$), carboxylique ($E_L = 288,2\text{eV}$) et ester ($E_L = 289,2\text{eV}$). Ces attributions sont en accord avec celles rapportées dans la littérature pour des polymères naturels [17], [18]. Finalement, la dernière structure localisée à $292,7\text{eV}$ est un pic satellite correspondant aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ des électrons π des carbones des cycles aromatiques, structure de base des tanins.

Dans certains extraits composés de polyphénols, les carbones cycliques (*) situés entre une fonction éther (cyclique) et un oxygène pontant inter-cycles (Figure 1-8) sont également caractérisés par une ionisation primaire 1s dont l'énergie de liaison se situe vers 288eV .

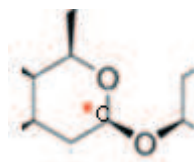


Figure 1-8 : Représentation d'un carbone cyclique situé entre une fonction éther (cyclique) et un oxygène inter-cycle

Sur un plan quantitatif, la composante ester représente à peine plus de 3% atomique de la quantité de carbone totale en surface (Tableau 1-3), ce qui expliquerait très naturellement la difficulté de sa détection par des techniques d'analyse volumique (RMN et IR-TF).

Elément	Energie de liaison (eV)	Attribution	FWHM (eV)	% atomique
Carbone	285,0	C-C/C-H	1,5	28,9
	286,6	C-O	1,5	31,3
	288,2	COOH	1,3	5,0
	289,2	COOR	1,5	2,1
	292,7	C=C ($\pi \rightarrow \pi^*$)	1,4	0,5
Oxygène	533,2	C-OH/C-O-C	1,7	28,7
	534,7	-	2,2	3,5

Tableau 1-3 : Composition de phénopin®

L'énergie de liaison relevée à 534,7 eV pourrait correspondre à l'eau, cependant l'attribution de ce pic n'est pas certaine. Les positions et les largeurs à mi-hauteur des pics (FWHM) sont données en eV. L'analyse quantitative est donnée en % atomique.

Les analyses des extraits DRT en phase solide ont permis de mettre en évidence l'hétérogénéité du produit en terme de composition. En effet, d'après la littérature et les analyses précédemment présentées, il apparaît que ce produit contient différents polyphénols plus ou moins polymérisés avec une faible proportion d'épichatéchine gallate et des polysaccharides qui n'ont pas été définis pour notre étude. Il est à noter que pour nos travaux de recherche les extraits DRT n'ont pas été purifiés.

2.2.2 Analyses en phase liquide : Quantification des hydroxyles par méthodes chimiques

La détermination des groupements hydroxyles des extraits DRT est importante pour notre étude. En effet, elle permet de connaître le nombre de groupes OH et ainsi de prévoir la réactivité des extraits. Ce travail est une étude préliminaire permettant de prévoir le ratio entre le nombre de fonctions OH des extraits DRT par rapport au nombre de moles de réticulant à incorporer pour que les extraits soient réticulés (Chapitre 2). Un grand nombre de travaux concernant la caractérisation physico-chimique des lignines ont été recensés [19]–[22]. Les

lignines, tout comme les tanins, font partie de la famille des polyphénols. Il est donc possible de faire une analogie entre la structure chimique des lignines et des tanins.

Les différentes études menées sur les lignines ont montré que leur teneur en groupement hydroxyle pouvait être estimée par différentes méthodes physico chimiques[23] : RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{31}P [24], par spectroscopie infrarouge (IR) et par spectroscopie Ultra-Violet (UV)[25]. Cependant, selon la nature des lignines, ces différentes méthodes physico-chimiques peuvent se montrer approximatives[26] pour quantifier ces groupements.

Les méthodes chimiques apportent une meilleure précision du dosage des groupements hydroxyles totaux et sont plus simples à réaliser [27]. P. Mansson [28] a déterminé, de façon quantitative, le nombre de groupements en hydroxyles totaux et phénoliques de lignines par aminolyse et chromatographie en phase gazeuse (CPG). Cette méthode est basée sur la quantification indirecte des groupements hydroxyles par CPG. Cette technique a été utilisée pour doser les groupements hydroxyles totaux des extraits DRT.

2.2.2.1 Détermination de la teneur en groupements OH totaux, principe de la méthode

Les extraits DRT sont tout d'abord acétylés par réaction avec l'anhydride acétique dans la pyridine. La quantification est basée sur l'analyse et le dosage des fonctions acétates libérées par diverses réactions, présentées par la suite, sur les tanins et les polysaccharides acétylés. Chaque mole d'acétate quantifiée correspond à une mole d'hydroxyle sur les tanins et les polysaccharides. Le protocole détaillé est disponible dans le Chapitre 4 : Partie expérimentale. La teneur totale en groupes hydroxyles des extraits DRT a été déterminée selon les étapes suivantes :

1) Préparation chimique des extraits :

- Acétylation
- Transestérification
- Saponification

2) Caractérisation :

- Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG/SM)

Le principe de la méthode et le protocole pour ces appareils sont présentés dans le Chapitre 4.

2.2.2.2 Acétylation des extraits DRT

La première étape consiste à estérifier les extraits DRT par le biais du produit de réaction de l'anhydride acétique avec la pyridine à température ambiante (Figure 1-9).

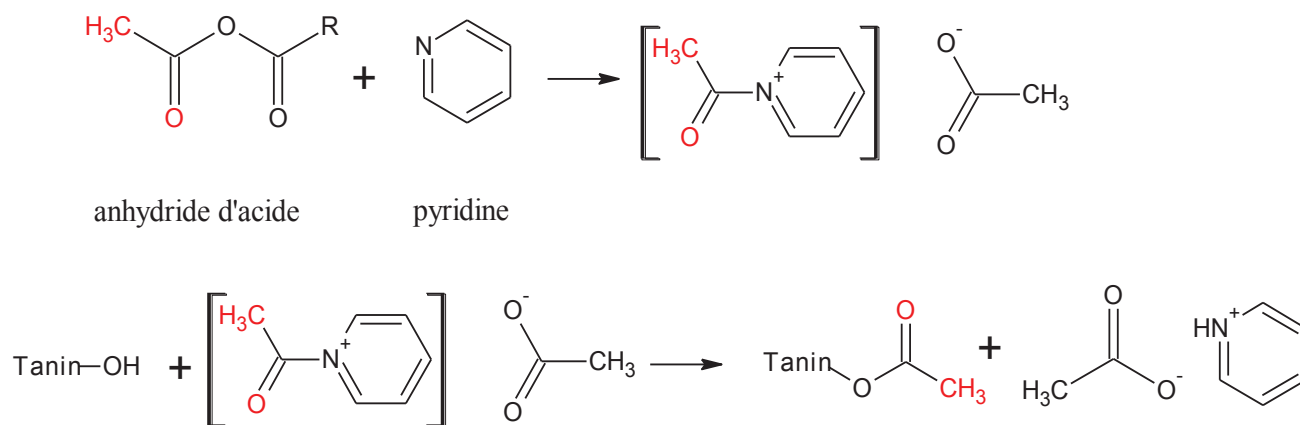


Figure 1-9 : Principe d'estérification des extraits DRT

Afin de vérifier l'état d'avancement de la réaction, les extraits DRT acétylés ont été analysés en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Le spectre obtenu est présenté dans la Figure 1-10.

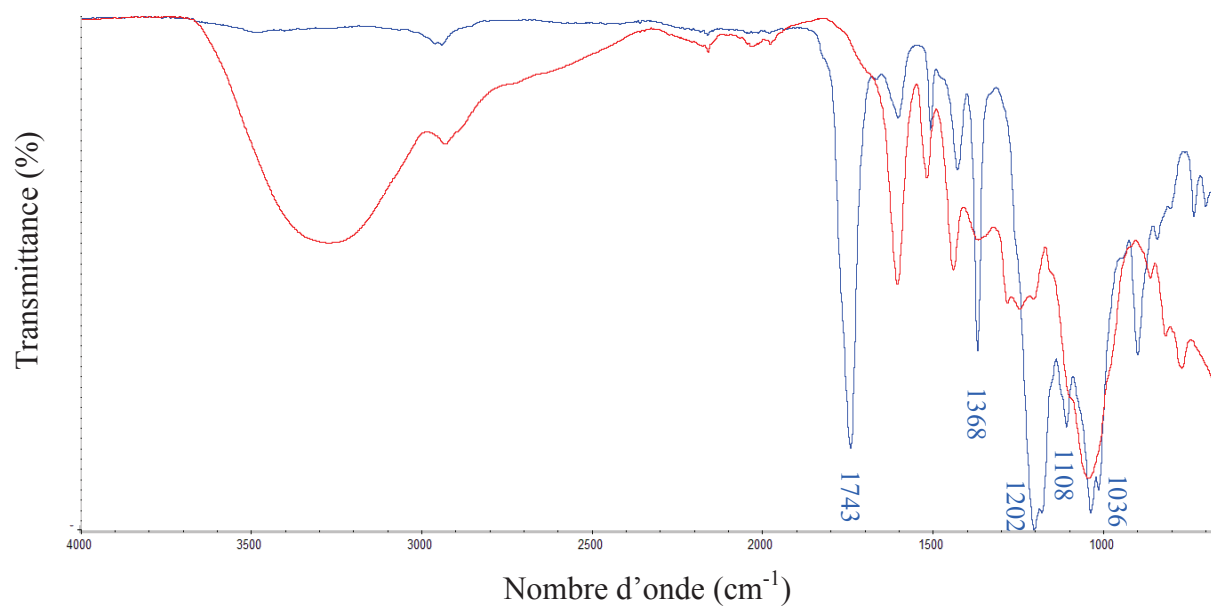


Figure 1-10: Spectres infrarouge des extraits DRT et des extraits acétylés

Nombre d'onde moyen (cm^{-1})	Attribution des bandes principales des tanins de pin maritime (ν = vibration d'élongation et δ = vibration de déformation)
2910	ν (C-H) des CH et CH_2 alcane et aromatique
1743	ν (C=O) acide carboxylique et ester
1603, 1507 et 1428	ν (C=C) de cycles aromatiques
1368	ν (O-H) fonction carboxylique
1202	ν (=C-O) caractéristique des acétates
1108-1036	ν (C-O) ester aromatique et aliphatique
800-900	δ (C-H) aromatique

Tableau 1- 4: Bandes de vibration infrarouge caractéristiques, relatives aux extraits DRT acétylés [19]

Après réaction d'estérification sur les extraits DRT, la bande caractéristique des groupes hydroxyles à 3260 cm^{-1} disparaît et la bande à 1743 cm^{-1} des groupements O-acétyles apparaît. Les trois bandes d'absorption à 1603 , 1507 et 1428 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration du squelette aromatique. Ceci montre que la réaction d'acétylation des extraits DRT est totale [19], [29].

La quantification des hydroxyles totaux requiert l'hydrolyse préalable des diverses fonctions ester présentes sur les extraits DRT estérifiés. Ce sont ces acétates libérés qui seront par la suite dosés.

2.2.2.3 Transestérification des extraits DRT estérifiés

Le protocole de transestérification des extraits DRT est détaillé dans le Chapitre 4 : Partie expérimentale.

Les extraits DRT estérifiés réagissent avec l'ion méthylate introduit en excès pour former des acétates de méthyle. Les molécules sont reformées par la présence du méthanol (Figure 1-11).

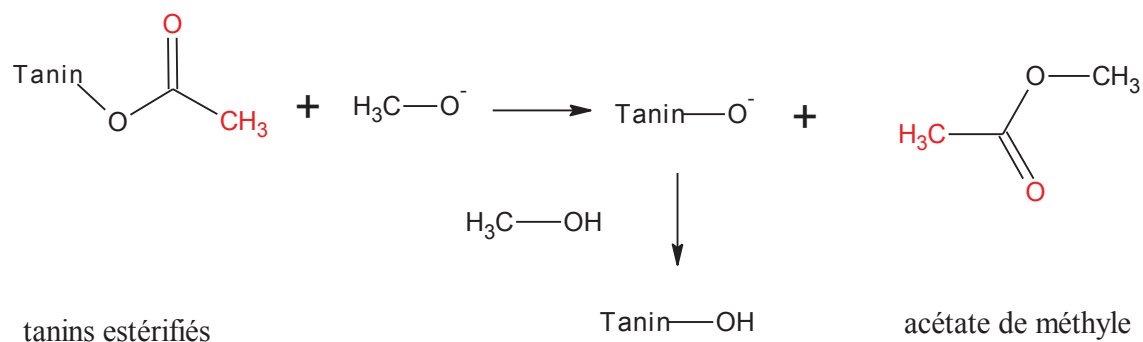


Figure 1-11 : Transestérification des extraits DRT estérifiés

2.2.2.4 Saponification des esters formés

L'ajout d'eau dans le milieu conduit à la formation de l'ion hydroxyde. Celui-ci est à l'origine de la saponification des acétates de méthyle. Les carboxylates obtenus sont acidifiés afin d'obtenir une solution d'acides carboxyliques (Figure 1-12).

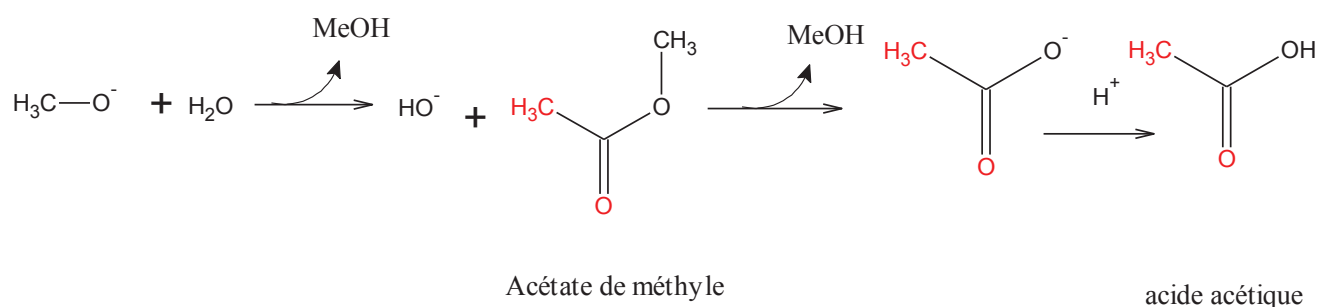


Figure 1-12 : Saponification de l'acétate de méthyle suivie de la formation de l'acide acétique

2.2.2.5 Analyse de l'acide par CPG/SM

L'acide réagit avec l'hydroxyde de tétrabutylammonium pour former des sels de tétrabutylammonium (Figure 1-13).

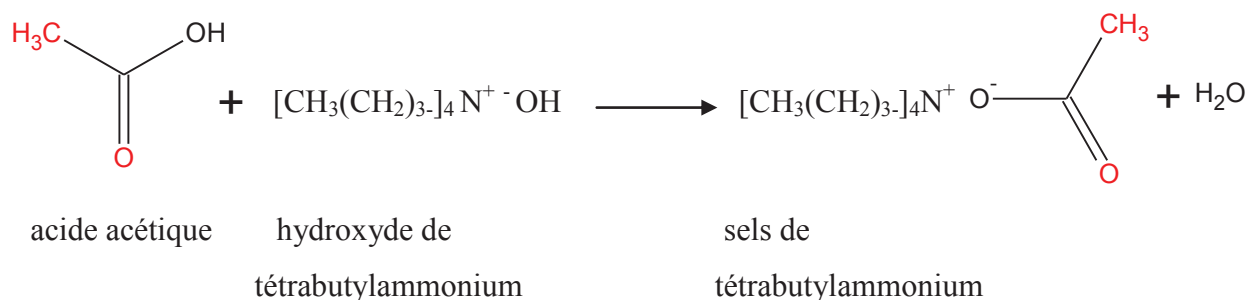


Figure 1-13: Réaction de l'acide acétique avec l'hydroxyde de tétrabutylammonium

Dans une dernière étape, le bromure de benzyle est ajouté pour former des acétates de benzyle qui seront ensuite analysés par CPG (Figure 1-14).

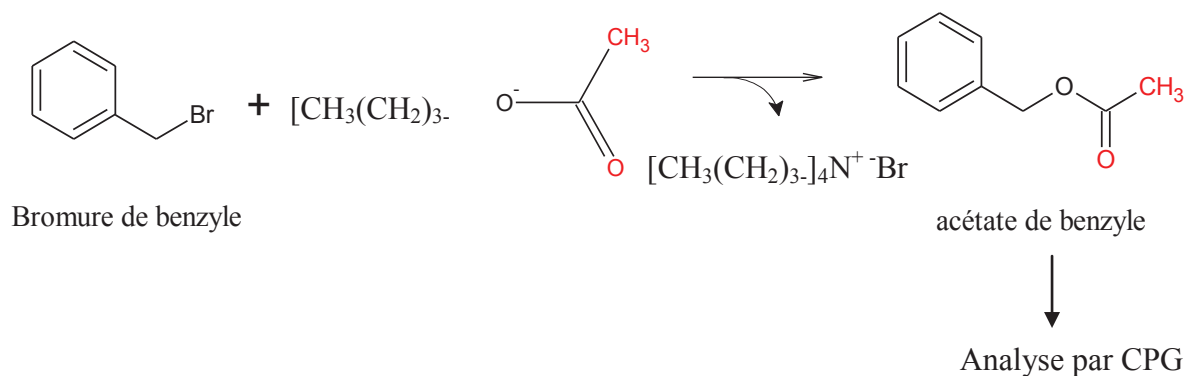


Figure 1-14: Réaction des sels de tétrabutylammonium avec le bromure de benzyle

L'acétate de benzyle dans le mélange réactionnel est alors quantitativement dosé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

Un groupe O-acétyl des extraits acétylés produit une mole d'acide acétique par saponification, et une mole d'acide acétique est convertie en une mole d'acétate de benzyle, la détermination d'acétate de benzyle dans le mélange obtenu fournit la teneur totale en O-acétyl des extraits acétylés.

Les résultats obtenus en CPG/SM ont permis de quantifier la teneur en hydroxyles totaux des extraits DRT, soit **T_{tot} = 8.4 mmol de OH par gramme d'extraits DRT (±0.4)**. Ces données seront utilisées par la suite afin de déterminer le nombre de moles de réticulant à incorporer dans le but de faire réticuler les résines formulées (Chapitre 2).

2.3 Tailles des particules de tanins et comportement rhéologique en milieu aqueux

Les tanins en solution sont des polyphénols naturels complexes qui peuvent former des colloïdes. Ils peuvent créer des interactions réversibles ou irréversibles entre eux ou avec d'autres macromolécules comme les polysaccharides. Ces molécules sont très étudiées et utilisées, dans de nombreux domaines, pour leur particularité comme leur pouvoir d'adsorption de certains composés ou leur réactivité. Citons par exemple le domaine de l'œnologie où ils jouent un rôle important pour la qualité et les caractéristiques organoleptiques des vins (couleur, saveur, astringence et amertume) [12], [30]. Les tanins sont aussi utilisés dans les fluides de forage où ils sont utilisés comme défloculants, c'est-à-dire, qu'ils permettent la séparation de colloïdes tels que des nanoargiles. Ceci conduit au contrôle des caractéristiques rhéologiques du fluide [31], [32]. Toutes ces études nous ont permis de comprendre les différentes interactions possibles ainsi que les conditions expérimentales à appliquer pour nos formulations.

Rappelons que le but de l'étude est d'incorporer des tanins dans différentes formulations de résine de collage pour le bois. Pour cela un certain nombre de paramètres présentés précédemment dans l'introduction générale doivent être contrôlés pour la mise en œuvre des composites bois/bio-résine. L'un des paramètres, crucial pour notre étude, est la maîtrise de la viscosité de la résine de collage. Celle-ci doit avoisiner 0,4 Pa.s pour que la résine soit pulvérisable.

Afin de déterminer les proportions de tanins à incorporer dans le mélange, le comportement rhéologique des tanins en solution aqueuse à différentes concentrations massiques a été étudié.

2.3.1 Etat des lieux et conditions opératoires

Dans les conditions d'extraction de l'entreprise DRT, le produit fourni, phénopin[®], n'est pas soluble dans l'eau à température ambiante. En effet il a été observé que les solutions aqueuses de tanins sont des suspensions avec des comportements différents en fonction du pH [33], de la concentration en tanins et des interactions entre tanins/macromolécules [33]–[35].

Pour nos travaux, les tanins ont donc été étudiés à deux pH:

- pH acide (pH naturel des extraits DRT dans l'eau)
- pH basique (ajout d'hydroxyde de sodium : $\text{pH} \geq 12$).

L'ajout de tanins dans l'eau acidifie le milieu ($\text{pH} \approx 3.5-4$) et forme des mélanges instables. En effet, les suspensions avec 10, 20, 30 et 40 % en masse de tanins sédimentent (Figure 1-15). La solubilité des tanins dans l'eau à température ambiante est faible. Pour une fraction massique plus élevée (50%), nous obtenons un liquide noir où la sédimentation est impossible à observer. Le comportement rhéologique de cette suspension a été étudié (Figure 1-23 p 30) et a montré que sa viscosité est de 6 Pa.s, lorsqu'elle est soumise à une vitesse de cisaillement de 10 s^{-1} . Ainsi, cette suspension ne sera pas retenue pour la suite de l'étude, à savoir la formulation d'une résine de faible viscosité. Dans ces conditions expérimentales, il n'est pas possible d'utiliser les tanins pour l'application visée.

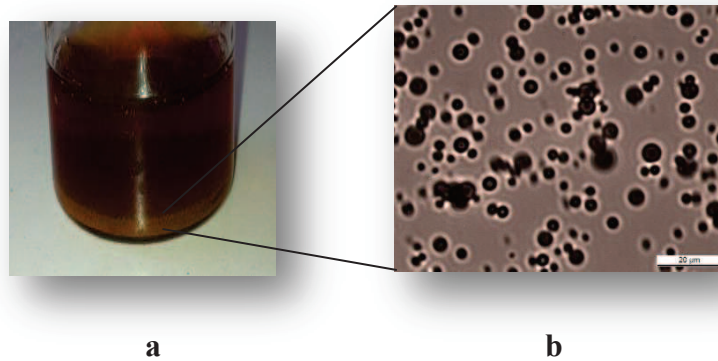


Figure 1-15 : Suspension 10% tanins dans l'eau : sédimentation (a)

Image microscope optique de tanins dans l'eau à 25°C_ Grossissement x100 (b)

L'ajout de soude aux suspensions de tanins dans l'eau (10 à 50%*m*) conduit à la solubilisation des tanins et permet ainsi l'obtention de solutions stables et homogènes (Figure 1-16). Le protocole de mise en solution des extraits phénopin[®] est disponible dans le Chapitre 4 : Partie expérimentale. Le Tableau 1-5 présente les différentes fractions massiques utilisées pour ces mélanges.

Tanins (% <i>m</i>)	Eau (% <i>m</i>)	NaOH (% <i>m</i>)
10	80	10
20	70	10
30	60	10
40	50	10
50	40	10

Tableau 1-5 : Composition des solutions de tanins à pH 12



Figure 1-16: Solution 30% tanins dans l'eau à pH 12

Les polyphénols dans les solutions à pH basique sont alors sous leur forme ionique, il y a formation du phénolate de sodium (Figure 1-17).

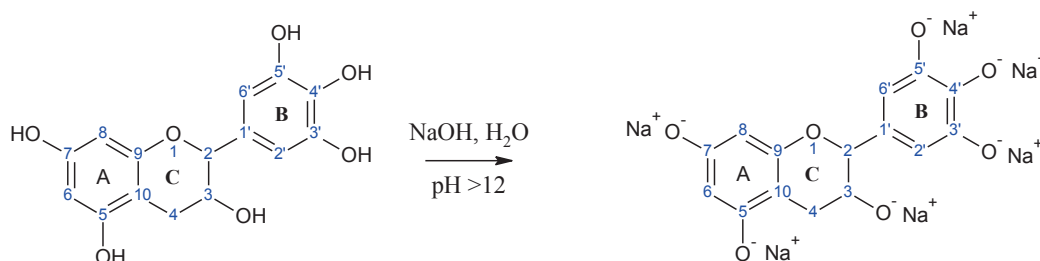


Figure 1-17 : Exemple de la structure d'un tannin en milieu basique

Il est à noter que la concentration en soude augmente avec la fraction massique en tanins dans le mélange. Les différentes concentrations en soude sont présentées dans le Tableau 1-6.

% en masse extraits DRT	Concentration en soude (mol.l ⁻¹)
10	3,12
20	3,57
30	4,17
40	5,00
50	6,25

Tableau 1-6 : Concentration de soude en fonction de la fraction massique en extraits DRT

Les viscosités des solutions aqueuses de soude augmentent avec l'augmentation de la concentration en soude dans l'eau et varient en fonction de la température. (Les données sont disponibles dans le Chapitre 4 : Annexes).

2.3.2 Propriétés physico-chimiques des tanins colloïdaux

De nombreux travaux dans le domaine de l'œnologie portent sur l'existence d'interactions entre les polyphénols, les protéines et les polysaccharides [29], [36]–[38]. Ces études ont permis de révéler la présence d'interactions entre les polyphénols eux-mêmes, et ces macromolécules [34]. Lorsque la complexation est réversible, ce sont généralement les forces non-covalentes qui sont impliquées (liaisons hydrogène, interactions hydrophobes, forces de Van Der Waals) [35]. Quant aux associations irréversibles, elles sont dues à la formation de liaisons covalentes entre les macromolécules et les polyphénols [39]. Tous ces phénomènes d'interactions auront une influence sur les propriétés rhéologiques du mélange. En effet, ces interactions et associations modifient la taille moyenne des composés formant ainsi des agglomérats colloïdaux. La stabilité colloïdale va alors dépendre de différents paramètres physico-chimiques : le pH, les interactions de surface, les conditions hydrodynamiques etc. Pour notre étude, seules les interactions tanins-tanins et tanins-polysaccharides seront considérées.

En 1997, il a été montré par C. Saucier [40] que les tanins ont tendance à s'agréger en particules colloïdales. La concentration à partir de laquelle l'agrégation se produit dépend de la masse moléculaire des différentes structures phénoliques à l'état polymérique. Les particules colloïdales présentes en suspension sont susceptibles d'être déstabilisées par les protéines ou, au contraire, d'être stabilisées par des polysaccharides.

2.3.3 Masse volumique

Pour un fluide diphasique, à partir d'un simple bilan de masse de la suspension, on obtient :

$$\rho_s = \phi_v \rho_p + (1 - \phi_v) \rho_f$$

où ϕ_v est la fraction volumique en particules, ρ_p et ρ_f respectivement les masses volumiques des particules et de la phase dispersante. Pour des fluides homogènes sans glissement entre les phases, on a la relation suivante [41]:

$$\phi_v = \frac{1}{1 + \left(\frac{1 - \phi_m}{\phi_m} \frac{\rho_p}{\rho_f} \right)}$$

Où ϕ_m est la fraction massique en particules. La relation entre la fraction massique et la fraction volumique est donnée par:

$$\phi_v = \phi_m \frac{\rho_s}{\rho_p}$$

Ainsi, l'expression de la masse volumique d'une suspension (ρ_s) en fonction de la fraction massique en particules solides peut s'écrire :

$$\rho_s = \frac{\rho_f}{1 - \phi_m + \phi_m \frac{\rho_f}{\rho_p}}$$

Les masses volumiques des solutions à 10 et 20%*m* ont été mesurées grâce à un densimètre Anton Paar DMA 60. Le principe de ce dispositif est présenté dans le Chapitre 4 : Instruments et méthodes de caractérisation. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 1-18.

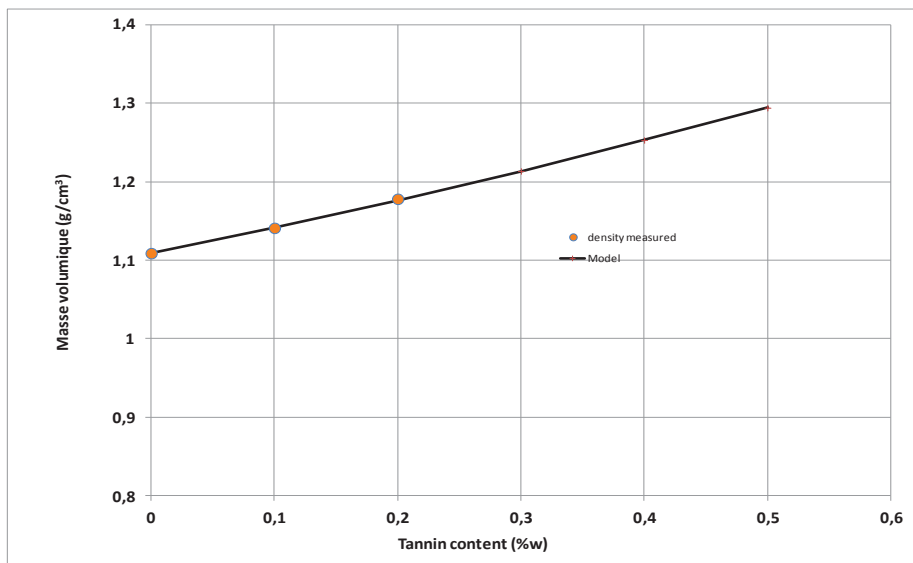


Figure 1-18: Masse volumique des solutions de tanins à 10 et 20% à pH 12

A partir des équations précédemment présentées et des mesures de masse volumique effectuées sur les solutions à 10 et 20%*m*, la masse volumique des particules de tanin a pu être estimée et est de $1,43 \text{ g.cm}^{-3}$. Ainsi, il a été possible de calculer les fractions volumiques des extraits DRT dans nos suspensions (Tableau 1-7).

Fraction massique des extraits DRT	Fraction volumique des extraits DRT
0	0
0,1	0,08
0,2	0,16
0,3	0,25
0,4	0,35
0,5	0,46

Tableau 1-7 : Fraction massique et volumique des extraits DRT

2.3.4 Détermination des tailles des extraits DRT en milieu aqueux par DLS en milieu concentré

Pour déterminer la taille des agrégats des extraits DRT, nous avons utilisé la diffusion de la lumière (DLS). Trois solutions de 2, 4 et 10% massique de tanins en présence de soude ont été analysées en DLS. Le principe et le protocole sont présentés dans le Chapitre 4 : Instruments et méthodes de caractérisation.

Les suspensions de tanins dans l'eau sans soude n'ont pas été utilisées car la sédimentation empêche la mesure. Au-delà de 10%*m* de tanins à pH 12 il n'a pas été possible de mesurer de taille par cette technique. Les résultats de DLS montrent qu'il y a deux populations de particules : une première dont la taille est <300 nm et une autre trois fois plus grosse de l'ordre de 1000 nm. Si nous comparons les solutions à 10%*m* en tanins avec et sans soude, nous pouvons remarquer que pour une solution à 10%*m* en tanins dans l'eau sans soude, la sédimentation des particules a été observée. Les images réalisées au microscope optique ont permis de mesurer des tailles de particules sphériques dont le diamètre est de l'ordre de 1 à 8µm (Figure 1-15). Contrairement à la solution à 10% en présence de soude. Ceci suggère que la présence de soude permet une stabilisation et des tailles particulières plus faibles.

Fraction massique en tanins à pH 12	% petite taille	% grande taille
2%	245 nm (80%)	933 nm (20%)
4%	295 nm (80%)	1400 nm (20%)
10%	269 nm (35%)	1800 nm (65%)

Tableau 1-8 : Résultats obtenus en DLS pour les solutions de tanins à pH 12

L'augmentation de la concentration en tanins mène à des tailles de particules plus importantes. Il semblerait que ces tailles puissent être le reflet d'une agrégation.

2.3.5 Détermination des tailles des tanins en milieu aqueux par Fractionnement Flux-Force (FFF) en milieu dilué

Les tailles des colloïdes, formés par les tanins, ont été mesurées par Fractionnement par couplage Flux-Force (FFF en anglais "Field-Flow Fractionation")-multi-détection en milieu aqueux. Le principe de la méthode et le protocole sont disponibles dans le Chapitre 4 : Instruments et Méthodes de caractérisation.

Deux phases mobiles aqueuses ont été étudiées :

- 1) Une solution de NH_4NO_3 de concentration 0,35mM
- 2) Une solution de NH_4NO_3 de concentration 0,35mM à laquelle a été ajoutée un surfactant cationique, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) à une concentration de 0,15 mM. Cette concentration se situe en dessous de la concentration critique micellaire (CMC) qui est de 1mM dans l'eau à 25°C. Le CTAB ne formera donc pas de micelle dans le milieu.

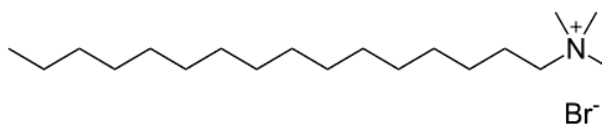


Figure 1-19 : Structure chimique du CTAB

Le fractogramme ci-dessous a été obtenu d'après le premier protocole expérimental faisant intervenir une phase mobile contenant 0,35mM de NH_4NO_3 .

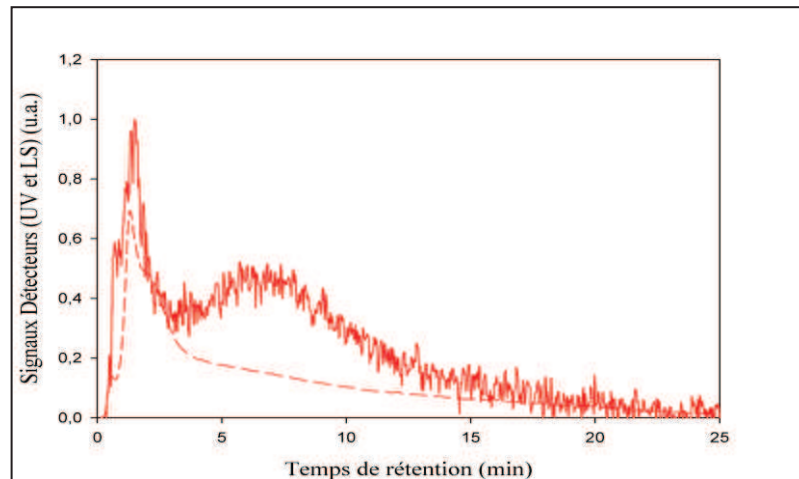


Figure 1-20: Fractogramme des tanins avec une phase mobile 0.35mM de NH_4NO_3

Dans ces conditions, il n'est pas possible d'évaluer un rayon de gyration des extraits. Des travaux portant sur la microfiltration du vin ont montré que les polyphénols et les polysaccharides pouvaient être adsorbés sur les membranes en PES. Ce phénomène d'adsorption sur la membrane polymérique serait dû notamment à des interactions polaires (type van der Waals) et à des liaisons hydrogène entre les polyphénols et les polysaccharides et les complexes formés par ces derniers [42].

Pour remédier à ce problème, l'utilisation du tensioactif CTAB en faible quantité dans la phase mobile nous a permis de recouvrir la membrane de tensioactifs par interactions électrostatiques laissant à sa surface une couche ionique positive.

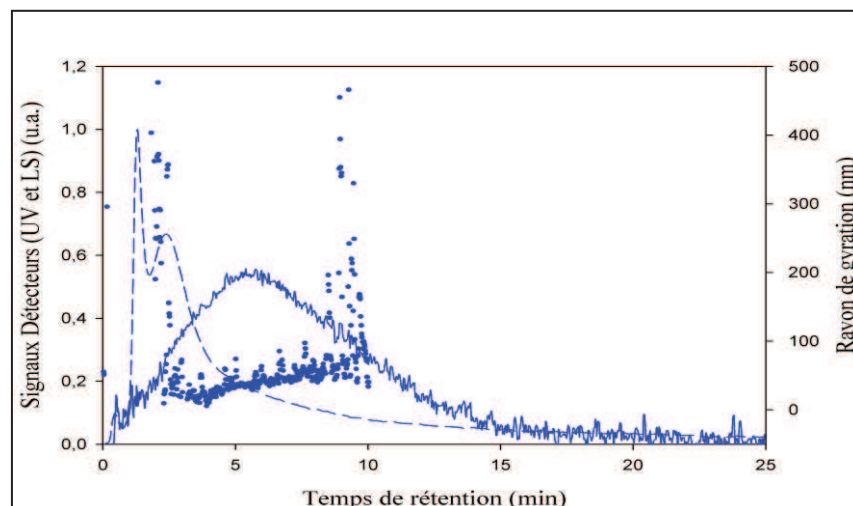


Figure 1-21 : Fractogramme des tanins avec une phase mobile 0.35mM de NH_4NO_3 et 0.15mM de CTAB

Il a été observé, sur les fractogrammes, que l'ajout de CTAB permet une meilleure séparation des extraits DRT. Dans ces conditions, la gamme de tailles des particules des extraits DRT a été estimée entre 20 et 40 nm.

Certaines publications [43], [44] présentent que des interactions hydrophobes peuvent se former entre le CTAB et les tanins. Dans notre cas, le CTAB a une plus grande affinité avec la membrane, il est donc peu probable qu'il forme des interactions avec nos extraits.

2.3.6 Morphologie des agrégats

La morphologie des agrégats dépend de la physico-chimie et des conditions hydrodynamiques de leur formation ainsi que de leurs propriétés mécaniques intrinsèques. Cependant, réciproquement, la dynamique de l'agrégation dépend aussi de la morphologie des particules rentrant en collision. De nombreux travaux ont montré que les suspensions colloïdales concentrées donnaient des structures fractales [45]. Pour une bonne caractérisation d'un agrégat, il est donc important de déterminer expérimentalement, ou de calculer, sa dimension fractale.

La dimension fractale (D_f) est un nombre compris entre 1 et 3. Pour un agglomérat linéaire $D_f = 1$ et pour un agglomérat de forme sphérique compacte $D_f = 3$.

Les objets fractals sont parfois issus du processus d'agrégation. La dimension fractale est définie entre deux limites : la taille a des particules primaires constituant le réseau de la phase solide et la taille des agrégats R formé par l'agrégation des particules primaires. Les unités constitutives de taille a ne sont pas fractales et au-delà de R l'objet ne l'est plus.

Pour un objet fractal la masse M de la structure incluse est calculée dans une sphère de rayon R [46]. Cette masse suit la loi puissance de la forme :

$$M \propto R^{D_f}$$

La dimension fractale est une valeur non entière. Elle caractérise l'irrégularité de la distribution en masse de la structure.

La masse volumique est définie comme le rapport de M sur le volume de la sphère de rayon soit :

$$\rho_s \propto \frac{M}{R^3} = R^{D_f-3}$$

Si la loi d'échelle est appliquée entre la taille de l'agrégat R et la taille de la particule a , on obtient :

$$\rho(R) = \rho_p \left[\frac{R}{a} \right]^{D-3}$$

$\rho(R)$ traduit l'évolution de la masse volumique à l'intérieur de l'agrégat pour des longueurs d'échelle comprises entre R et a , ρ_p est la densité des particules.

2.3.7 La concentration volumique en particules dans l'agrégat

Par définition, la concentration volumique est donnée par :

$$\varphi_v(l) = \frac{\rho(l)}{\rho_p}$$

Pour $l=R$, nous avons :

$$\varphi_v(R) = \left[\frac{R}{a} \right]^{D-3}$$

Des lois d'échelle ont été proposées par Piau [47] telles que, la fraction volumique critique de percolation qui est donnée par :

$$\varphi_v^* \approx \left(\frac{R}{a} \right)^{D_f-3}$$

Où R est la taille de l'agrégat et a la taille de la particule constitutive. Dans notre cas, R et a ont été déterminés par DLS et FFF. Par ailleurs, les travaux de Carn et *al.* [38] sur les propriétés structurales des complexes colloïdaux formés par les tanins condensés et des polysaccharides d'acide hyaluronique ont permis de déterminer les dimensions fractales des tanins condensés. Pour les tanins ayant une taille supérieure ou égale à 10nm, ce qui est notre cas d'après les résultats obtenus en FFF, la dimension fractale D_f est de 2,4. A partir de ces données, il a été possible de déterminer une fraction volumique critique comprise entre 21,9 et 33,3%, ce qui correspond à des fractions massique de 26 et 37,6%. Afin de vérifier cette information, des études rhéologiques ont été menées.

2.3.8 Viscosité des suspensions de tanin dans l'eau

La détermination de la viscosité de solutions aqueuses en température peut poser quelques problèmes. En effet, il peut y avoir évaporation de l'eau, ce qui fausserait la mesure dans le sens où la concentration n'est pas constante et que le niveau de liquide dans la cellule ne l'est pas non plus. Afin d'éviter ce phénomène d'évaporation, toutes les études rhéologiques ont été réalisées dans une cellule sous pression d'azote ($P = 5\text{bars}$) sur un rhéomètre Anton Paar MCR 302. La cellule haute pression est une cellule étanche équipée d'une géométrie double couette (cylindres co-axiaux à double entrefer (Figure 1-22)) dont le cylindre intérieur est entraîné par un dispositif magnétique. Afin de vérifier la précision de nos mesures, la viscosité de l'eau a été mesurée. Le rhéomètre équipé de la cellule haute pression est capable de mesurer la viscosité de l'eau à 14% près (courbe présentée dans le Chapitre 4 : Annexes). Pour les milieux les plus visqueux une géométrie de type couette a été utilisée.

Nous avons réalisé des mesures en balayage en contrainte ou en vitesse de déformation pour caractériser nos suspensions et solutions. Le principe et les protocoles pour cette technique sont disponibles dans le Chapitre 4 : Instruments et méthodes de caractérisation.

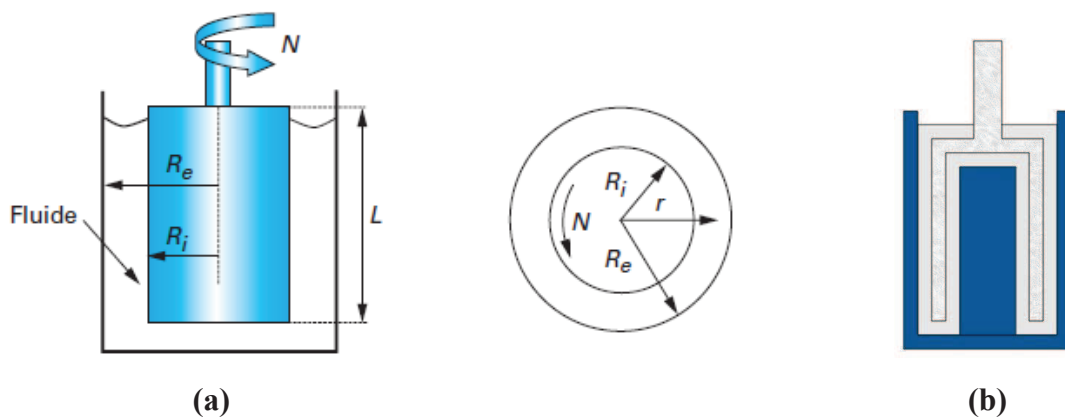


Figure 1-22 : Géométrie couette (a) et double entrefer (b)

Comme reporté précédemment, les molécules de tanin dans l'eau sédimentent. Pour les suspensions à 10, 20, 30 et 40% en masse les tanins flocculent. La sédimentation n'a pas été observée pour la suspension à 50% en masse de tanins. Le comportement rhéologique de cette suspension a été étudié. Les courbes d'écoulement de la suspension, à 25 et 60°C, sont présentées sur la Figure 1-23.

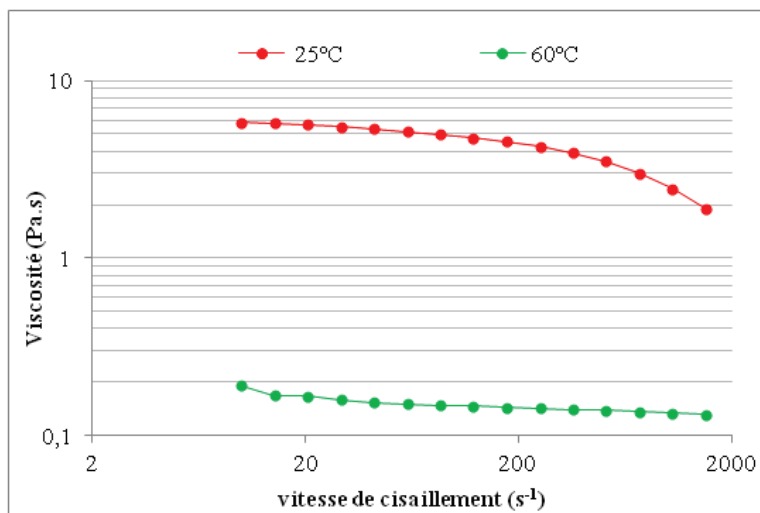


Figure 1-23: Viscosité de la suspension de 50% en tanins dans l'eau à 25 et 60 °C (pH acide)

La courbe d'écoulement obtenue à 50%_m à 25°C est caractéristique d'un fluide rhéofluidifiant. Ce type de comportement est typique des suspensions colloïdales [48]. D'après Barnes, il est possible d'envisager une déstructuration aux forts taux de cisaillement.

La viscosité des tanins à 50%_m à 25°C à pH acide est supérieure à la viscosité maximale tolérée (0,4 Pa.s). L'augmentation de la température du milieu a permis de diminuer la viscosité de cette suspension. La viscosité est de 5830 mPa.s à 25°C et de 191 mPa.s à 60°C pour une vitesse de cisaillement de $10s^{-1}$. Cependant, au vu de l'insolubilité des tanins dans l'eau, l'étude des extraits à pH acide n'a pas été poursuivie.

L'influence de l'ajout de soude sur la viscosité des différentes suspensions de tanins a été étudiée en rhéologie.

2.3.9 Viscosité des suspensions de tanin dans l'eau à $pH \geq 12$

La mise en solution des tanins en milieu alcalin a été présentée précédemment (p 21). La viscosité de ces solutions a été caractérisée grâce au rhéomètre Anton Paar MCR 302 muni de la géométrie cylindres co-axiaux à double entrefer.

Les courbes d'écoulement des solutions de tanins (Figure 1-24), à 25°C à pH 12 révèle que la fraction massique maximale en tanins qu'il sera possible d'incorporer dans la formulation de la résine est de 40% en masse. La solution à 50%_m en tanins est très visqueuse (aux environs des 10Pa.s).

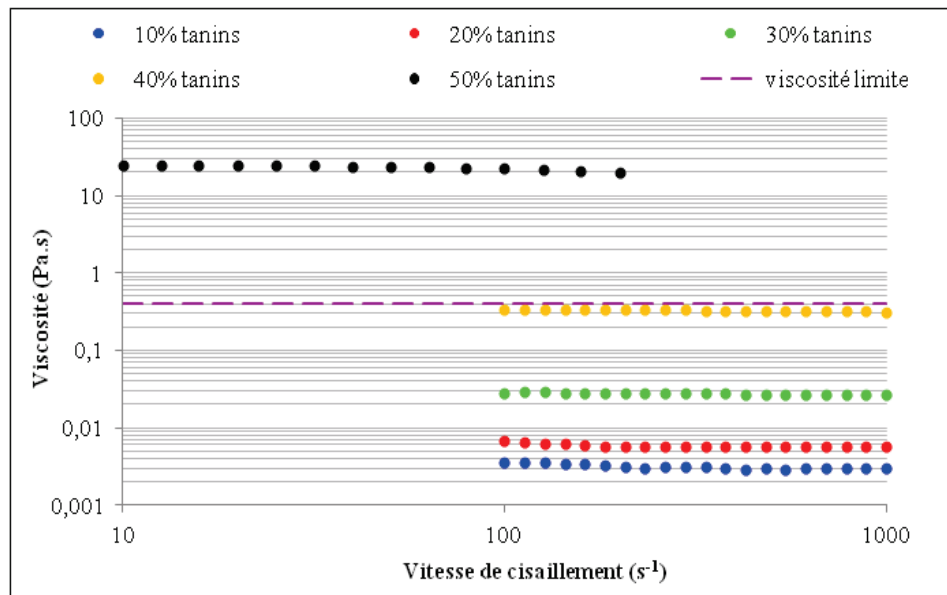


Figure 1-24 : Viscosité des suspensions de 10 à 50% de tanins à pH 12 à 25°C sous azote (5 bars)

Pour la même fraction massique en tanins à 50% à pH acide et à pH basique, une différence de viscosité entre ces deux mélanges est observée. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la concentration en tanins dans le milieu augmente (tanins/eau) avec l'ajout de soude.

2.3.9.1 Le modèle d'Ostwald

De nombreux modèles empiriques, reliant la contrainte de cisaillement σ au gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$, ont été développés afin de décrire les comportements rhéologiques les plus couramment rencontrés. Le cas le plus simple correspond à celui du fluide newtonien :

$$\sigma = \eta_0 \dot{\gamma}$$

Cette loi permet de décrire la rhéofluidification ou le rhéoépaississement d'un grand nombre de fluides. Très souvent, pour les solutions de polymères, la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement. Il s'agit du comportement rhéofluidifiant que l'on peut observer aussi dans les suspensions de particules solides. La rhéofluidification peut être due par exemple à un alignement de particules anisotropes dans le sens de l'écoulement ou à une déstructuration. Un fluide rhéoépaississant, quant à lui, voit sa viscosité apparente augmenter avec le cisaillement.

Ce type de comportement peut être décrit en utilisant une loi de puissance, proposée par Ostwald-de Waele :

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n$$

La viscosité apparente s'écrit alors :

$$\eta_a = K\dot{\gamma}^{n-1}$$

Où K est une constante (l'indice de consistance) et n est l'indice d'écoulement. Ainsi si :

$0 < n < 1$, le fluide est rhéofluidifiant ou pseudoplastique

$n = 1$, le fluide est newtonien

$n > 1$, le fluide est rhéoépaississant ou dilatant.

Ce modèle a été appliqué aux solutions de 10 à 40% m en tanins à 25°C. A titre d'exemple, le comportement de la solution à 40% en masse est représenté sur la Figure 1-25.

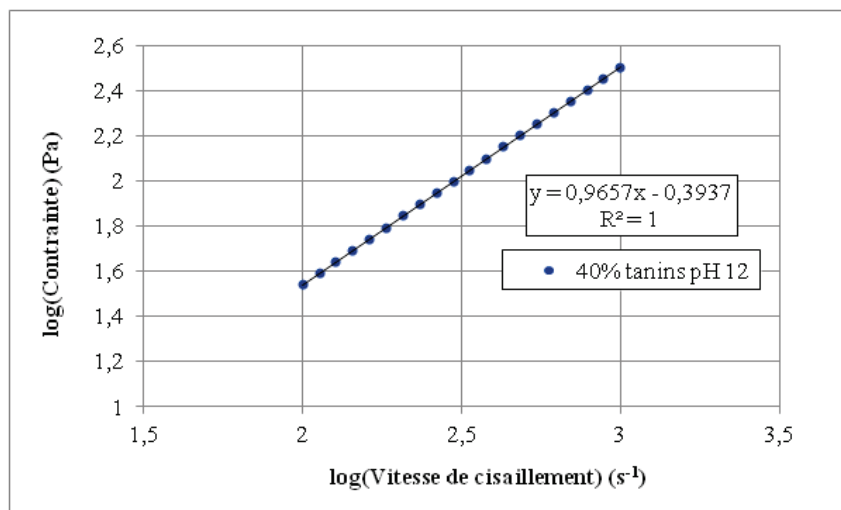


Figure 1-25: Courbe d'écoulement d'une solution de 40% tanins à pH 12 à 25°C

La thermodépendance de la viscosité des solutions de 10 à 40% m en tanins a été étudiée. L'énergie d'activation pour les solutions de 10 à 40% massique en tanins a été calculée selon la loi d'Arrhénius.

2.3.9.2 Loi d'Arrhénius

Pour de nombreux liquides, la variation de la viscosité avec la température suit la loi d'Arrhénius.

Cette loi s'écrit sous la forme suivante [49]:

$$\eta(T) = A \exp\left(\frac{E_{act}}{RT}\right)$$

Où A est le facteur pré-exponentiel qui a la dimension d'une viscosité (Pa.s); E_{act} est une constante nommée énergie d'activation ($J.mol^{-1}$); R est la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température absolue (K). L'énergie d'activation est principalement fonction de la microstructure du polymère (volume du monomère, rigidité de la chaîne principale, tacticité...) Pour cette étude, la viscosité des solutions de tanins a été étudiée en fonction de la température à une vitesse de cisaillement de $200s^{-1}$ de $25^{\circ}C$ à $60^{\circ}C$ à une vitesse de chauffe de $2^{\circ}C/min$. Les paramètres n, K, les viscosités à $100s^{-1}$ et les énergies d'activation ont été reportés dans le Tableau 1-9.

%m tanins	n	K (Pa.s ⁿ)	Température (°C)	E/R	Eact (kJ.mol ⁻¹)
10	0,91	0,0053	25	788	6,55
20	0,99	0,0063	25	2225,6	18,5
30	0,96	0,034	25	3142,5	26,1
40	0,97	0,404	25	4934	41,02

Tableau 1-9 : Indices d'écoulement, indices de consistance et énergies d'activation des solutions à 10, 20, 30 et 40% de tanins à pH 12

Dans cette gamme de taux de cisaillement, toutes les solutions ont un indice d'écoulement proche ou égal à 1. Ces solutions ont un comportement de type newtonien à $25^{\circ}C$ dans la gamme de vitesse de cisaillement étudiée. Le modèle d'Ostwald ne s'applique pas à la solution à 50% en masse de tanins. L'augmentation de la fraction massique en tanins entraîne une augmentation de l'énergie d'activation. Cette augmentation peut être liée au fait que plus il y a de tanins plus il y a d'interaction entre les particules et donc plus la taille des agrégats augmente. Ceci confirme les résultats obtenus en DLS (p 25).

Il est à noter que les solutions à 30 et 40% présentent un caractère légèrement rhéofluidifiant. Cette caractéristique a été étudiée pour la solution à 40% (Figure 1-26).

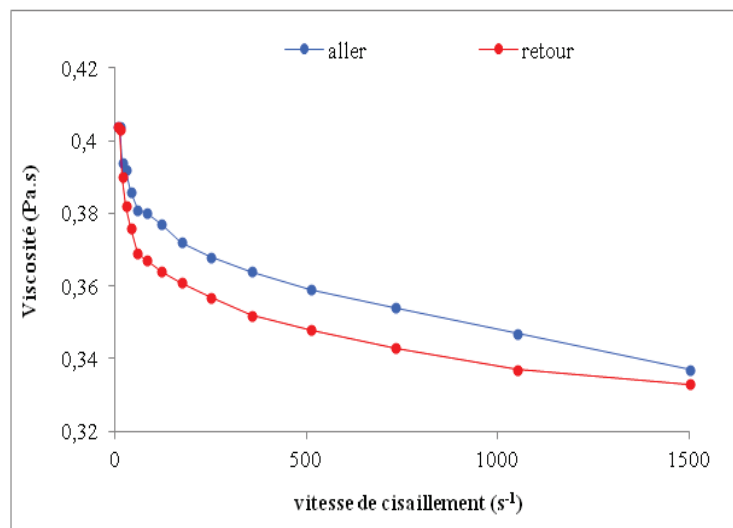


Figure 1-26: Courbe d'écoulement d'une solution à 40% en tanins à pH 12 à 25°C sous azote (5 bars) aller: 10 à 1500s⁻¹ _ retour : 1500 à 10s⁻¹

La courbe d'écoulement de la solution à 40% en tanins à pH 12 (Figure 1-26) révèle le caractère thixotrope de celle-ci dans le domaine de cisaillement étudié. La thixotropie est un phénomène qui est dépendant du temps. Il décrit une diminution de la viscosité en fonction du temps sous l'effet du cisaillement et la reprise de la viscosité initiale après l'arrêt de ce cisaillement [50]–[54].

En étudiant de plus près cette solution, nous avons pu mettre en évidence un comportement typique de l'effet Payne (chute du module élastique G' et maximum du module visqueux G''). Pour montrer que la solution présente une contrainte seuil à partir de laquelle il est possible de la faire s'écouler, un balayage en déformation a été réalisé. Le module élastique G' et le module visqueux G'' , à une fréquence de 10 rad.s⁻¹ ont été mesurés (Figure 1-27). Le protocole est disponible dans le Chapitre 4 : Instruments et méthodes de caractérisation.

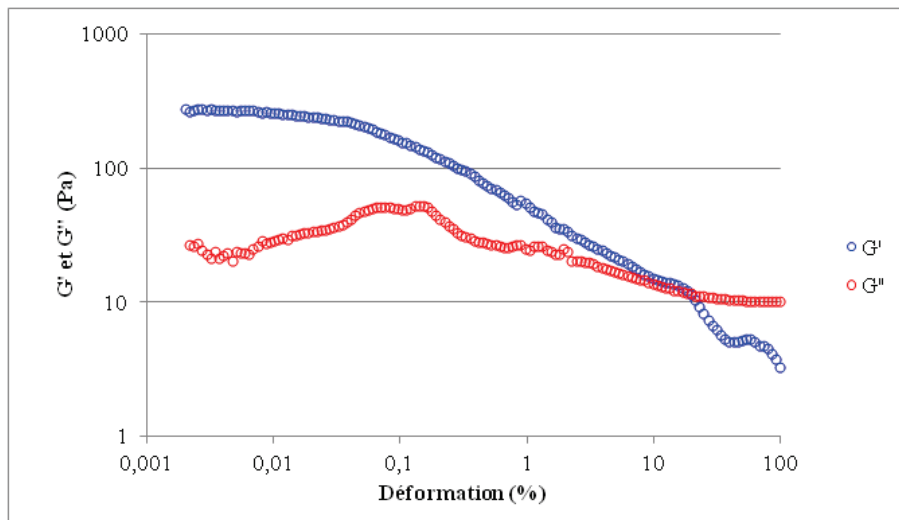


Figure 1-27: Balayage en déformation de la solution à 40% m en tanins à pH 12 à 25°C à 10rad.s^{-1}

La Figure 1-27 montre que la suspension a un comportement qui varie avec la déformation. Aux très petites déformations (0,01%) G' est supérieur à G'' , la solution a un comportement majoritairement élastique, elle se comporte comme un solide viscoélastique. Un suivi cinétique à 1% a été réalisé, et révèle que le comportement de solide viscoélastique de cette solution se maintient avec le temps (Figure 1-28).

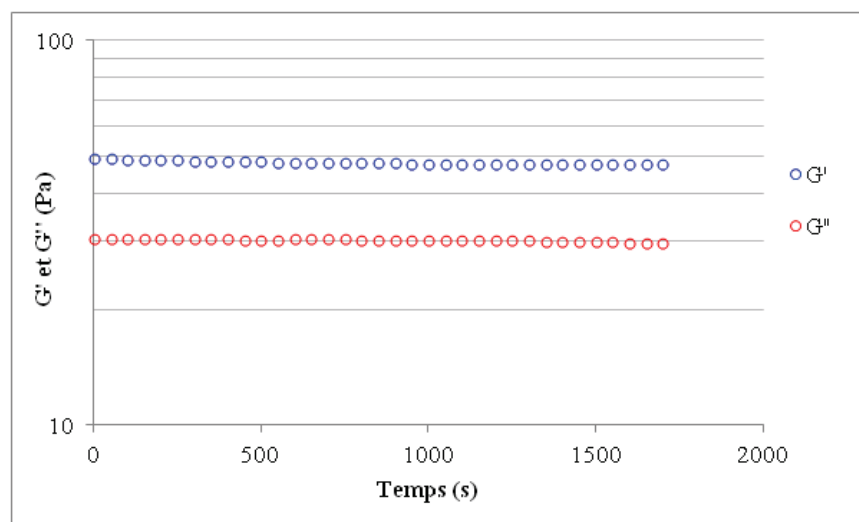


Figure 1-28 : Suivi cinétique de la solution à 40% m à 1%, 10 rad/s à 25°C et pH 12

Pour les déformations plus importantes (à partir de 20%), G'' est supérieur à G' (Figure 1-27). Ceci indique des changements de comportement de la solution avec un passage d'un comportement de solide à celui de liquide à 10 rad/s. La déformation ou la contrainte

caractérisant ce passage est appelée la contrainte seuil et vaut environ 2,6 Pa. Ceci est la signature d'un système structuré et qui peut être déstructuré sous déformation et avec le temps. Afin d'observer l'influence du temps sur le comportement de la solution à haute déformation, un suivi cinétique pour une déformation à 20% a été réalisé (Figure 1-29).

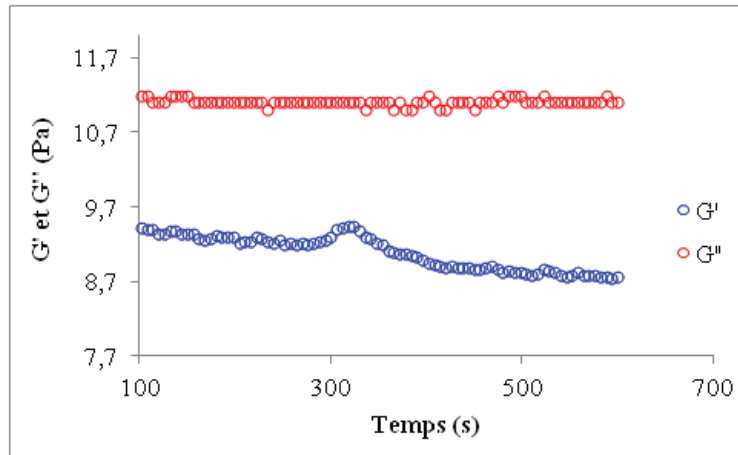


Figure 1-29 : Suivi cinétique de la solution à 40%_m à 20%, 10 rad/s à 25°C et pH 12

Pour une déformation à 20%, G'' est toujours supérieur à G' en fonction du temps. Le comportement de la solution à cette déformation est celui d'un liquide viscoélastique. La diminution du module élastique G' dans le temps est la signature d'une déstructuration de la solution.

La solution à 50%_m en tanins a une viscosité élevée (10 Pa.s). Dans ces conditions cette fraction massique en tanins ne pourra être utilisée dans la formulation des bio-résines. Cependant, le comportement de cette solution a été étudié et a pu être modélisé par une loi de Cross.

2.3.9.3 Le modèle de Cross

Pour les faibles cisaillements, un comportement newtonien de la solution est observé, avec un plateau de viscosité η_0 appelée viscosité à cisaillement nul. Pour des cisaillements élevés, η_∞ est défini comme la viscosité à cisaillement infini. Il existe d'autres modèles que la loi de puissance pour décrire le comportement de la viscosité en fonction du cisaillement [55], [56], prenant en compte ce plateau newtonien de viscosité à cisaillement nul et infini. Par exemple, le modèle de Carreau-Yassuda, le modèle de Cross ou celui d'Ellis tiennent compte de la viscosité à cisaillement nul et infini.

Le modèle de Cross a été choisi pour modéliser l'évolution de la viscosité en fonction de la

vitesse de cisaillement de la solution à 50% en masse en tanins (Figure 1-30).

Modèle de Cross :

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (\lambda_1 \dot{\gamma})^n}$$

Où λ_1 est un temps caractéristique de relaxation, η_0 et η_{∞} sont respectivement la viscosité à cisaillement nul et infini. Pour la solution de tanins à 50% m, η_{∞} a été négligé. Pour cette solution les paramètres suivants ont pu être déterminés :

$$\eta_0 = 25,7 \text{ Pa.s}$$

$$\lambda_1 = 1,2 \cdot 10^{-3}$$

$$n = 0,895$$

Pour ce modèle, plus l'indice n est proche de 1, plus la solution a un comportement de type rhéofluidifiant.

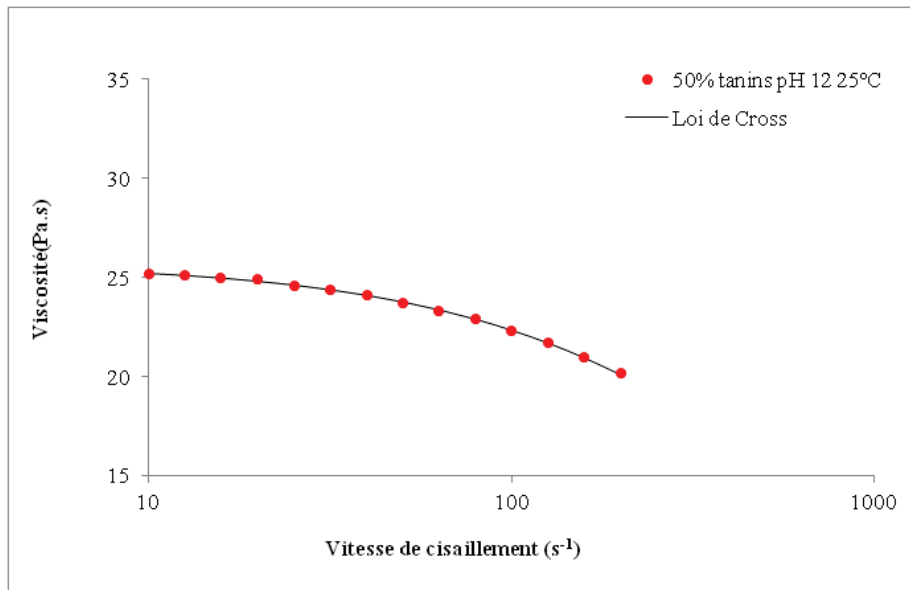


Figure 1-30: Viscosité de la solution à 50% m en tanins à pH 12 à 25°C modélisée par une loi de Cross

Grâce aux différents modèles appliqués à nos solutions de 10 à 50% m, il a été possible de déterminer la viscosité newtonienne. Ces viscosités sont représentées sur la Figure 1-31. Il est à noter que la fraction massique critique de percolation (ϕ_v^*) des tanins, dans ces conditions, se situe entre 20 et 30%. Les analyses en rhéologie confirment donc les résultats précédemment obtenus à partir de la taille de l'agrégat R et la taille de la particule constitutive a (2.3.7 p 28).

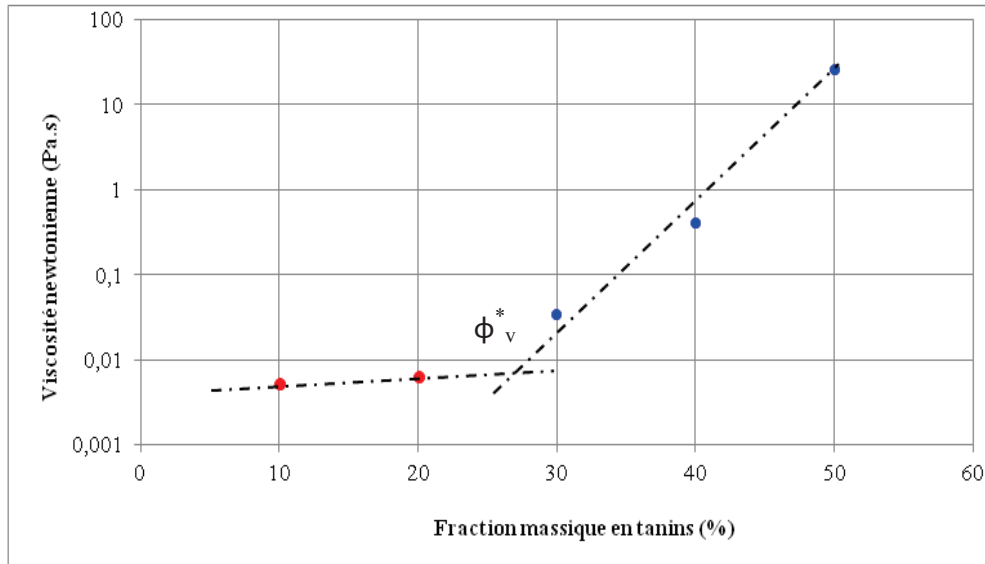


Figure 1-31 : Viscosité newtonienne des solutions de 10 à 50% m en tanins à pH 12 à 25°C

2.3.9.4 Modèle de Krieger-Dougherty

Pour décrire les viscosités de suspensions concentrées, il existe de nombreux modèles qui reposent sur des prises en compte empiriques ou semi-empiriques des interactions hydrodynamiques à plusieurs corps. Pour Mooney par exemple, les interactions entre particules sont essentiellement dues à un effet de remplissage. La viscosité est donnée par :

$$\eta_s(\phi_v) = \eta_o \exp\left(\frac{2.5\phi_v}{1 - \frac{\phi_v}{\phi_{\max}}}\right)$$

Où ϕ_{\max} est la fraction volumique d'empilement maximum comprise entre 52 et 74%.

Pour les suspensions concentrées, la relation la plus utilisée et celle de Krieger et Dougherty[57] :

$$\eta_s(\phi_v) = \eta_o \left(1 - \frac{\phi_v}{\phi_{\max}}\right)^{-q} \text{ avec } q = [\eta]\phi_{\max} \text{ et } [\eta] \text{ est la viscosité intrinsèque}$$

Les viscosités newtoniennes des solutions de tanins de 10 à 50% ont été modélisées par la loi de Krieger Dougherty (Figure 1-32) Où $q = 5,5$ et $\phi_{\max} = 0,55$.

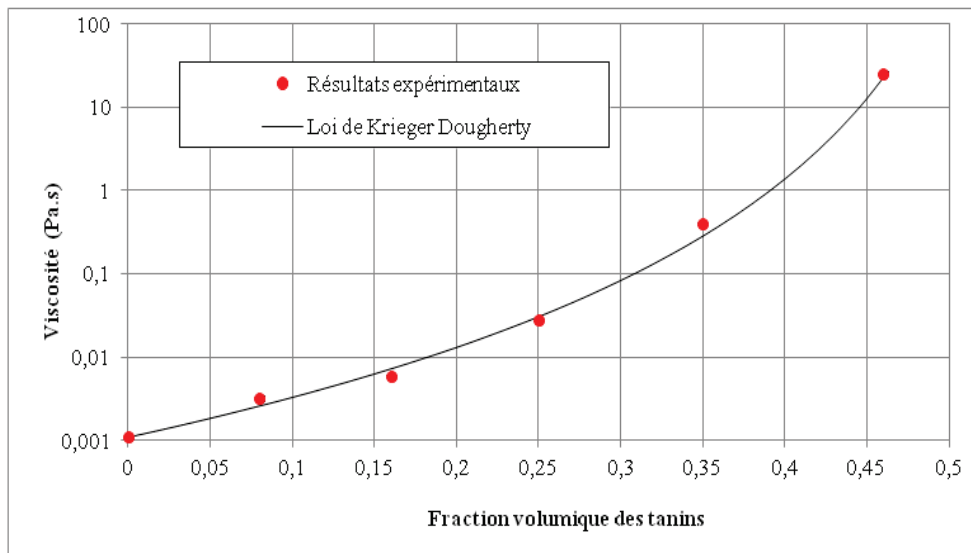


Figure 1-32: Viscosités newtoniennes des solutions de 10 à 50% en tanins à pH 12 à 25°C et loi de Krieger Dougherty

D'après les résultats obtenus des tanins dans l'eau à pH acide, la température a une influence sur la viscosité de la solution (Figure 1-23 p 30).

Cet effet a été étudié pour les dispersions de 10 à 50% à pH 12. La diminution de la viscosité avec l'augmentation de la température est un phénomène valable à pH12. Même à 60°C, la fraction massique de 40% en tanins reste la fraction massique maximale qu'il sera possible d'ajouter aux formulations. Par souci de clarté, seules les viscosités des solutions à 10, 30 et 50% en tanins sont présentées Figure 1-33.

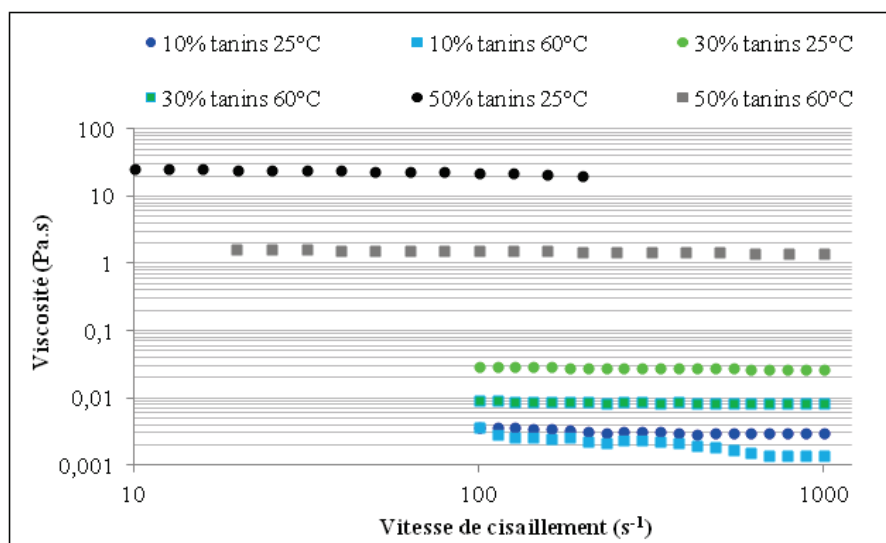


Figure 1-33 : Viscosité des solutions de 10, 30 et 50% en tanins à pH 12 à 25 et 60°C

Il est à noter que le protocole expérimental défini pour la caractérisation du produit Phénopin[®] est spécifique à cet extrait. En effet, la technique d'extraction des tanins, la masse moléculaire des différentes structures phénoliques, la présence de polysaccharides modifient un certain nombre de paramètres physico-chimiques tels que la taille des colloïdes, les interactions entre les molécules, la solubilité du produit etc. Ceci conduit à des modifications du comportement rhéologique des extraits en solution. Au vu des résultats présentés précédemment, les conditions expérimentales pour les extraits DRT ont pu être déterminées :

- L'ajout de soude en excès ($\text{pH} \geq 12$) est indispensable afin de permettre la solubilisation des extraits DRT.
- La fraction massique maximale qu'il sera possible d'incorporer aux formulations tout en respectant les objectifs est de 40% à pH 12 à 25°C.

3 Amidon et dextrines jaunes

3.1 Introduction

Bien que l'amidon soit présent dans tous les organismes végétaux supérieurs, il n'y a que quelques plantes qui soient vraiment cultivées pour la production de ce composé à l'échelle industrielle. Le maïs, la pomme de terre et le blé sont les principales plantes utilisées pour la production des 35 millions de tonnes d'amidon natif consommés mondialement [58].

La France exporte aujourd'hui la moitié de sa production de maïs, principalement vers les autres pays membres de l'Union Européenne. La France est au 2ème rang mondial sur le marché des semences de maïs, qui représente 41% de la production mondiale de céréales : il est la céréale la plus cultivée au monde, la production de grains devant légèrement celles du riz et du blé.

Cet amidon est ensuite utilisé sous forme native ou sous forme modifiée dans plusieurs secteurs industriels tels que les textiles, l'industrie alimentaire, les pâtes et papiers et le domaine pharmaceutique. Actuellement, l'amidon est utilisé dans l'industrie sous différentes formes : amidon natif, amidon modifié ou amidon partiellement ou totalement dégradé.

3.2 Structure et composition chimique de l'amidon natif

L'amidon est, après la cellulose, le principal polymère glucidique synthétisé, sous forme de réserve énergétique, par les végétaux supérieurs à partir d'énergie solaire [59]. Il est constitué majoritairement d'une fraction glucidique (98 à 99%) et d'une fraction non glucidique mineure (1 à 2%). L'amidon pur est constitué de chaînes polymérisées de glucose où chaque molécule possède à son extrémité une fonction pseudo-aldéhydrique réductrice (hémi-acétal cyclique). Son fractionnement macromoléculaire a permis de mettre en évidence la présence de deux composés amyliques de masses moléculaires élevées : l'amylose et l'amylopectine [60].

3.2.1 L'amylose

L'amylose (Figure 1-34) est un polymère linéaire composé d'unités monomères de D-glucose liées majoritairement par des liaisons de type α -(1-4) et dans une moindre mesure par des liaisons de type α -(1-6) [61], [62]. Son poids moléculaire peut varier entre 10^5 et 10^6 g.mol⁻¹ [63]. Suivant l'origine botanique de l'amidon, la proportion en amylose peut varier de 0 à 85%, mais se situe généralement aux environs de 20 à 25% [64]–[66].

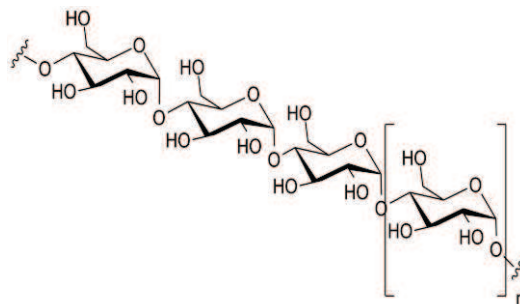


Figure 1-34 : Structure chimique de l'amylose

Du fait de son caractère essentiellement linéaire, l'amylose est susceptible de former des complexes avec de nombreuses molécules organiques ou minérales, comme l'iode, les acides gras libres, les lipides monoacylés et certaines molécules aromatiques. Dans ces complexes, l'amylose a une conformation hélicoïdale (6 unités de glucose/tour), dans laquelle tous les groupements hydrophiles de la chaîne sont tournés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes vers l'intérieur [67]. Les solutions d'amylose, en milieu aqueux, ne sont pas très stables en raison de leur forte tendance à former des liaisons hydrogène intramoléculaires, donnant lieu à une transition pelote statistique-double hélice, et à cristalliser lors du phénomène

de rétrogradation [67] (voir partie 3.3.2 p 45).

3.2.2 L'amylopectine

L'amylopectine (Figure 1-35) est le composant fortement ramifié de l'amidon. Elle est formée par l'association de résidus glucopyranoses principalement reliés entre eux par des liaisons α -(1-4) et par 5 à 6 % de liaisons α -(1-6) qui lui donnent sa structure ramifiée [68].

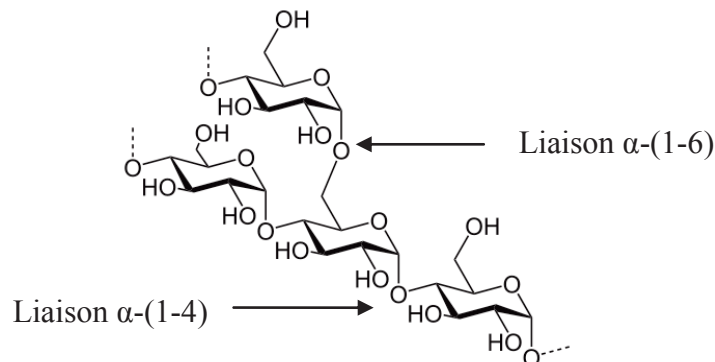


Figure 1-35: Structure chimique de l'amylopectine

L'amylopectine constitue 70 à 80 % de la fraction glucidique de l'amidon. La masse molaire de cette macromolécule est comprise entre 10^6 et 10^8 g.mol⁻¹ et dépend de l'origine botanique, de la variété et des conditions physiologiques lors de la biosynthèse [59], [65]. La structure ramifiée de l'amylopectine est généralement définie comme un ensemble de grappes [69] avec une distribution des longueurs de chaînes polymodales [70], [71] et un branchement des chaînes non aléatoire [72].

Le haut degré de ramification de l'amylopectine ne lui permet pas de cristalliser rapidement comme dans le cas de l'amylose. Cependant, on attribue à l'amylopectine la propriété de pouvoir gélifier très lentement.

3.2.3 Structure granulaire de l'amidon

L'amidon se présente sous forme de granules blancs semi-cristallins et insolubles dans l'eau à température ambiante, dont la taille peut varier de 2 à 100 μm . La taille, la forme et la composition chimique du grain sont spécifiques à chaque espèce végétale. De façon simplifiée, l'organisation du grain d'amidon résulte de l'agencement de l'amylose et de l'amylopectine en

zones amorphes et cristallines (Figure 1-36) [73]. La cristallinité des amidons serait liée essentiellement aux chaînes en double hélice de l'amylopectine.

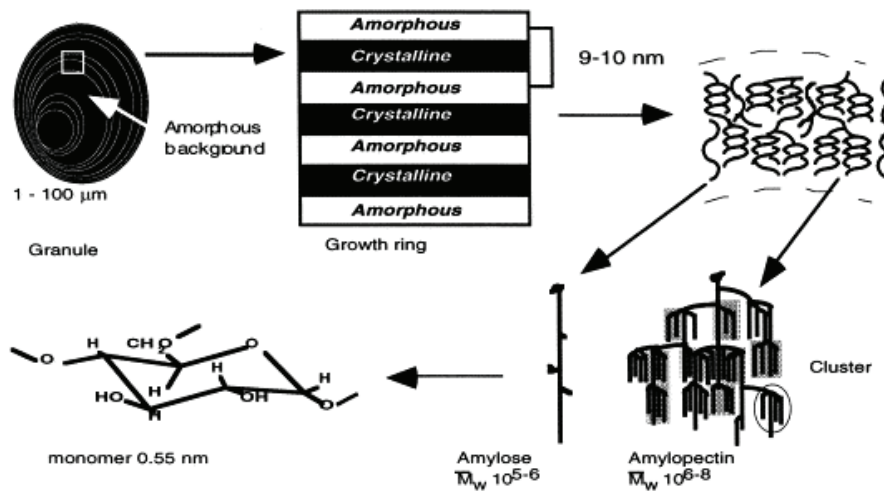


Figure 1-36 : Représentation schématique des différents niveaux structurels du grain d'amidon avec l'implication de l'amylose et l'amylopectine [68]

3.3 Evolution structurale de l'amidon lors d'un traitement hydrothermique

3.3.1 Gélatinisation en milieu fortement hydraté

La majorité des applications de l'amidon comporte un traitement préalable de dispersion du contenu granulaire dans une solution : c'est la gélatinisation.

Sous agitation suffisante, un traitement hydrothermique d'une suspension aqueuse d'amidon, à une température supérieure à 60°C, induit un gonflement des grains causé par la rupture des liaisons hydrogène [74]. Le phénomène s'accompagne d'une libération progressive du contenu granulaire. Les constituants de faibles masses moléculaires (amylose, matériel intermédiaire) diffusent hors du grain. A une température donnée, dite température de gélatinisation, le granule perd sa structure semi-cristalline et gonfle très rapidement. Au cours du gonflement, l'amylose amorphe se solubilise dans le milieu. L'empois alors obtenu est composé de grains gonflés qui constituent la phase dispersée et, de molécules solubilisées (amylose principalement) qui épaississent la phase continue. Les propriétés rhéologiques de l'empois dépendent de l'importance relative de ces deux phases et du volume de gonflement des granules. Si le chauffage de l'empois se poursuit, les grains éclatent et se dispersent mais la

solubilisation n'est totale qu'au-delà de 100°C (Figure 1-37).



Figure 1-37: Granules crus, gonflés et éclatés de pomme de terre (grossissement x120) [75]

Dans le cadre de notre étude, l'évolution structurale de l'amidon lors d'un traitement hydrothermique a été suivie par rhéologie. Le protocole du traitement hydrothermique de l'amidon est disponible dans le Chapitre 4 : Instruments et méthodes de caractérisation. Lors de ce traitement (Figure 1-38), la viscosité maximale est atteinte lorsque l'empois est composé de grains gonflés au maximum. La solubilisation totale des macromolécules et la disparition des grains se traduisent, par la suite, par une diminution de la viscosité.

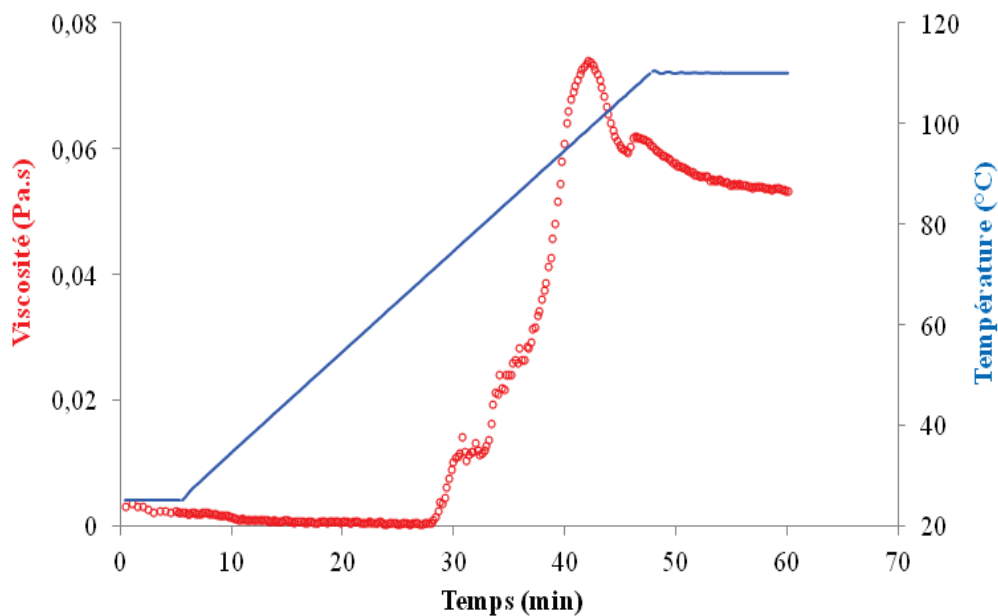
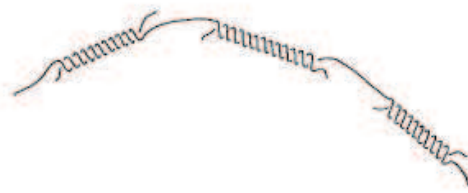


Figure 1-38 : Viscosité d'un amidon de maïs (5% massique) dans l'eau lors d'un traitement hydrothermique à 200s^{-1}

3.3.2 Rétrogradation

Des réorganisations structurales (recristallisation) s'opèrent lors du refroidissement d'une dispersion d'amidon déstructuré. Les chaînes macromoléculaires d'amylose adoptent une conformation en double hélice (Figure 1-39) [20]. La réassociation de ces molécules, par la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires entre les chaînes amyloées, provoque une insolubilité de l'empois et une augmentation de la viscosité (Figure 1-40) pour finalement former un gel blanc et opaque. Ce phénomène est appelé rétrogradation.



a: Formation des doubles hélices d'amylose



b: Association des doubles hélices

Figure 1-39 : Formation des doubles hélices et des "cristaux" d'amylose [76]

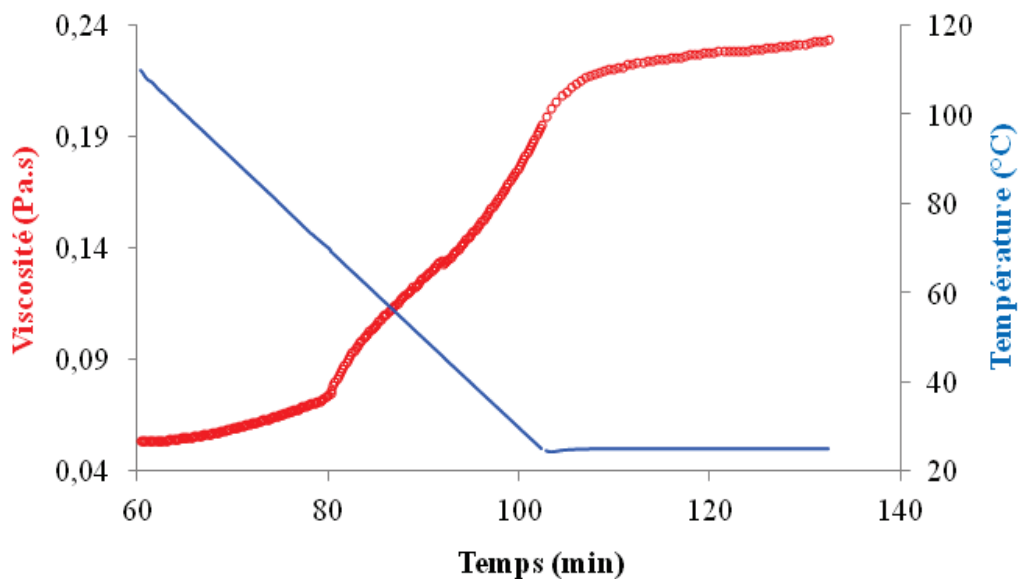


Figure 1-40: Viscosité d'un amidon de maïs (5% massique) dans l'eau lors du refroidissement, après un traitement hydrothermique à 200s^{-1}

La vitesse de rétrogradation de l'amidon dépend d'un certain nombre de facteurs, tels que le ratio amylose/amylopectine [77], la température [78], la teneur en eau [79], les lipides [80], les hydrocolloïdes [81], les sucres [82] et la source botanique de l'amidon [83].

3.3.3 Caractérisation rhéologique de l'amidon

Du fait des caractéristiques particulières de l'amidon, la caractérisation rhéologique de suspensions d'amidon impose de maîtriser un certain nombre de paramètres. En effet, la détermination du comportement rhéologique d'une suspension d'amidon non gélatinisée est complexe au vue de son insolubilité dans l'eau à température ambiante (sédimentation des granules d'amidon au cours de la mesure). Les mesures des propriétés rhéologiques, après empesage de l'amidon, révèlent la complexité du système amidon/eau, constitué de macromolécules solubilisées dans la phase continue et de grains d'amidon gonflés dans une phase dispersée [84]. Les propriétés rhéologiques reflètent l'état de la structure du produit. L'empois d'amidon concentré est considéré comme un système de micro-gel [85] dont le comportement rhéologique dépend essentiellement de l'état physique des grains [86]. En effet, ce comportement dépend de la taille, de la forme et de la distribution de la taille des grains gélatinisés [87]. Il faut aussi prendre en compte les interactions entre les grains [86], la viscosité de la phase continue [88], la vitesse et le temps de cisaillement [89], [90]. En conclusion, le comportement rhéologique d'un empois d'amidon est le résultat de deux caractéristiques propres à chaque espèce d'amidon: la viscosité de la phase continue, et la fraction volumique de la phase dispersée [84].

Au vu des contraintes industrielles liées notamment à une nécessité d'utiliser des mélanges collants de viscosité inférieure à 0,4 Pa.s, l'utilisation d'amidon natif de maïs ne semble pas être envisageable pour la formulation de ce type de résine de collage. Afin de répondre aux objectifs fixés, il devient alors nécessaire pour la suite de l'étude d'utiliser des amidons transformés.

3.3.4 Fluidification

La transformation des matières amylacées implique la mise en œuvre de moyens physiques, chimiques et/ou enzymatiques appropriés aux contraintes tant techniques, économiques que réglementaires, imposées par les différents secteurs industriels auxquels sont destinés ces produits amylacés. Ces secteurs sont extrêmement variés et incluent notamment les industries

alimentaires, pharmaceutiques, cosmétologiques, chimiques, phytosanitaires, textiles, papetières ainsi que les domaines des emballages, des colles et adhésifs, des matériaux de construction ou de la protection de l'environnement. En fonction de l'utilisation et des propriétés applicatives recherchées, la transformation de la matière amylacée peut être principalement basée sur un ou plusieurs traitements, ceux-ci pouvant être appliqués simultanément ou successivement. Parmi les nombreux traitements applicables aux matières amylacées, les techniques de fluidification chimique suscitent, depuis plus d'un siècle, un réel intérêt auprès de nombreuses branches d'activité industrielles.

Ces modifications visent à traiter l'amidon par voie chimique et/ou physique permettant d'obtenir une hydrolyse plus ou moins importante des macromolécules amylacées. Différentes méthodes industrielles de production permettent d'obtenir ces amidons fluidifiés :

- Hydrolyse acide ou fluidification [91]
- Oxydation
- Autre méthode : la dextrinification, une hydrolyse enzymatique

Ces amidons fluidifiés se comportent comme des polymères très solubles donc susceptibles d'être utilisés à forte concentration sans induire des viscosités élevées. Ils trouvent leur utilisation comme agent de texture des gommes de confiserie, agent nutritif dans les préparations liquides ou dans les adhésifs... Pour la suite de l'étude, le choix s'est porté sur l'utilisation de dextrans, courtes chaînes amylacées, permettant d'obtenir des formulations de faibles viscosités même à concentration élevée.

3.3.5 Modifications de l'amidon natif en dextrans

Les traitements hydrolytiques de dextrinification ou, plus largement, de leur pyroconversion, impliquent, en pratique, l'application de températures très élevées. Elles se situent généralement entre 120°C et 170°C. Ces méthodes ne s'appliquent qu'à des matières amylacées particulières, à savoir des amidons généralement pré-acidifiés, pré-séchés et maintenus, même pendant la réaction, à des humidités inférieures à 5 % environ.

De tels traitements appliqués aux amidons conduisent à des modifications importantes de structure. Ils permettent d'améliorer le comportement des amidons natifs jusqu'à leur conférer

des propriétés d'amidons modifiés, voire permettre aussi une ouverture du domaine d'applications.

Selon les conditions de traitement, la réduction de la masse moléculaire est accompagnée de réactions de transglucosidation ou de recombinaison, et de dégradation.

Les dextrines sont classées en trois catégories : les dextrines blanches ou jaunes et les "british gums". Ces produits sont particulièrement secs et hygroscopiques dont la solubilité dans l'eau à froid est élevée, voire totale [92].

Dextrines	pH	Température de traitement	Niveau de modification	Solubilité dans l'eau froide (%)
Dextrines blanches	acide	faible	moyen	0 à 70
Dextrines jaunes	acide	élevée	élevée	70 à 100
British gums	basique	élevée	très important	100

Tableau 1- 10 : Différentes catégories de dextrines [91]

Pour la suite de l'étude, notre choix s'est porté sur les dextrines jaunes. Ces hydrolysats d'amidon de maïs sont très solubles dans l'eau à température ambiante et permettent d'obtenir de faibles viscosités tout en conservant un pourcentage en matière sèche élevé (Figure 1-45 p 55). Les dextrines jaunes sélectionnées sont déjà utilisées dans diverses applications de collage pour ses propriétés tackifiantes.

3.4 Propriétés physico chimiques des dextrines jaunes

3.4.1 Caractérisation des dextrines jaunes Tackidex C070®

3.4.1.1 Présentation générale

Les dextrines jaunes de la gamme Tackidex® sont produites par l'entreprise Roquette et se présentent sous la forme d'une poudre jaune. Elles sont utilisées dans plusieurs applications : colles de contrecollage, colles pour tubes et mandrins spiralés, colles de gommage, colle d'écolier etc. Les demandes en termes applicatifs portent régulièrement sur le comportement rhéologique de ces produits à une température et à un pourcentage de matière sèche donnés. Afin de réaliser un mélange optimisé, les propriétés physico-chimiques des dextrines à l'état solide et en phase aqueuse ont été caractérisées.

3.4.1.2 Analyses en phase solide

Afin de caractériser la structure et la pureté du produit fourni par l'entreprise Roquette, des analyses en infrarouge et en RMN ¹³C solide ont été réalisées. Les résultats sont présentés sur les Figure 1-41 et Figure 1-42.

- Infrarouge ATR

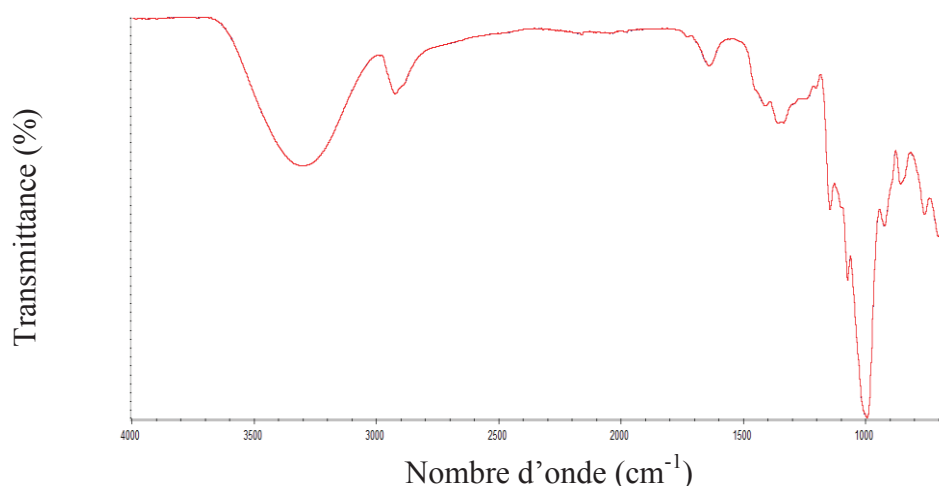


Figure 1-41: Spectre infrarouge Tackidex C070®

Les principales bandes d'absorption des dextrines jaunes sont présentées dans le Tableau 1-11.

Nombre d'onde moyen (cm ⁻¹)	Attribution des bandes principales des dextrines jaunes (ν = vibration d'élongation et δ = vibration de déformation)
3600-3000	ν(O-H)
3000-2800	ν(C-H) des CH et CH ₂ alcane
1644	H ₂ O adsorbée
1411-1360	δ(CH ₂) et δ(C-OH)
1148-1075-996-925	ν(C-O), ν(C-C), δ(C-H), (C-O-C)
859	(C-H), δ(CH ₂)
761	ν(C-C)

Tableau 1-11 : Principales bandes d'absorption des dextrines jaunes Tackidex® C070 [93], [94]

- RMN du ^{13}C

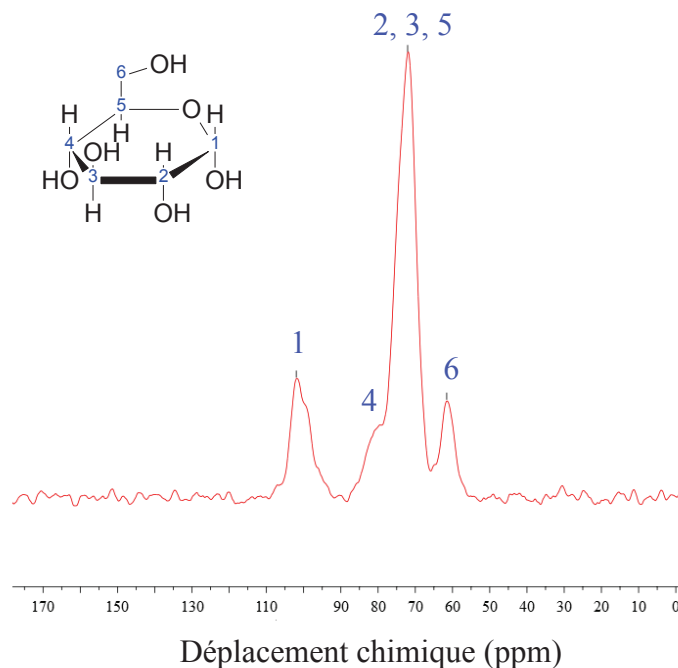


Figure 1-42: Spectre RMN du ^{13}C solide Tackidex C070 [95]

Les analyses réalisées en phase solide des dextrines jaunes Tackidex® C070 permettent de révéler la structure monomérique et la pureté du produit. Cette vérification étant faite, ces analyses nous serviront de référence par la suite, notamment pour l'étude de la réticulation des résines (Chapitre 2).

3.4.2 Détermination du nombre d'hydroxyles des dextrines jaunes Tackidex C070® par le calcul

Tout comme les tanins, il est important de déterminer le nombre de fonctions réactives des dextrines jaunes pour la suite de l'étude.

D'après les données fournies par l'entreprise Roquette la masse molaire moyenne en nombre (M_n) des dextrines jaunes Tackidex C070® a été estimée à $2800\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la masse molaire moyenne en poids (M_w) est de $11500\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'indice de polydispersité (I_p) de 4,1. Grâce à ces informations il a été possible de calculer le nombre de fonctions réactives (OH) des dextrines jaunes. Le calcul est présenté dans le Chapitre 4 : Annexes.

Le nombre de moles de fonctions OH par gramme de dextrans jaunes est donc estimé à $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.g}^{-1}$. Ces données seront utilisées par la suite afin de déterminer le nombre de moles de réticulant à incorporer pour la réticulation de la résine (Chapitre 2).

3.4.3 Analyse en phase liquide

Pour les analyses des dextrans en phase liquide, différentes fractions massiques en dextrans jaunes ont été solubilisées dans de l'eau déminéralisée à pH acide (pH initial des dextrans : 3,3) et à pH basique (ajout de NaOH). Le protocole de mise en solution des dextrans est le même que celui des tanins (présenté dans le Chapitre 4). Le Tableau 1-12 présente les différentes fractions massiques utilisées pour ces mélanges à pH acide et à pH basique.

- **pH acide (pH 3.3)**

Dextrans (%m)	eau (%m)
10	90
20	80
30	70
40	60
50	50

- **pH basique (pH 12)**

Dextrans (%m)	Eau (%m)	NaOH (%m)
10	80	10
20	70	10
30	60	10
40	50	10

Tableau 1-12 : Fractions massiques en dextrans à pH acide et à pH basique dans l'eau

Dans cette partie, le comportement rhéologique des dextrans sera présenté. Différents paramètres physico-chimiques ont été étudiés afin de voir l'influence de ceux-ci sur la viscosité des mélanges.

3.4.3.1 Détermination des tailles des dextrans en solution par FFF

Les protocoles expérimentaux utilisés pour les extraits DRT, ont aussi été utilisés pour les dextrans jaunes en FFF. Cependant, les analyses n'ont pas permis de déterminer de taille pour les dextrans, leurs tailles en solvant aqueux étant inférieures à 10 nm.

3.4.3.2 Comportement rhéologique des dextrans en milieu aqueux

Il est établi que les propriétés rhéologiques des solutions de dextrans, comme tout autre polymère, sont liées à la concentration, à la masse moléculaire, à la nature du solvant, à des paramètres externes (température, pression) et à des interactions microstructurales. Dans cette partie, les influences du pH ainsi que de la fraction massique en dextrine et de la température, sur le comportement rhéologique des dextrans en phase aqueuse, ont été étudiées.

Des balayages en vitesse de cisaillement ont été réalisés sur les mélanges dextrans/eau et dextrans/eau/NaOH à 25°C et 60°C, sous azote, à une pression d'azote de 5 bars.

- Dextrans en milieu aqueux à 25°C (pH acide 3.3)

Comme pour les tanins, les comportements des solutions en dextrans ont été modélisés.

Le comportement des solutions à 10 et 20% en masse (Figure 1-43) peut être modélisé par la loi d'Ostwald (p 30).

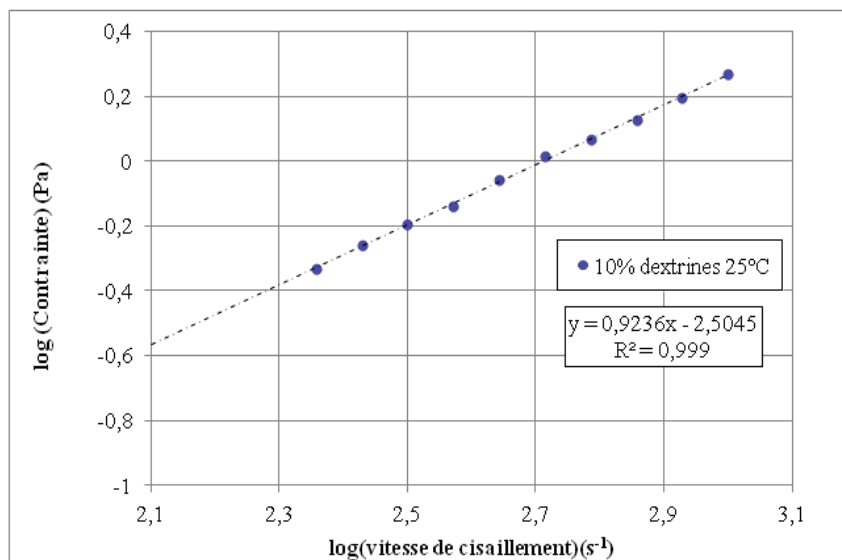


Figure 1-43 : Courbe d'écoulement de la solution à 10% de dextrans dans l'eau à 25°C

Le Tableau 1-13 présente les paramètres n , K et la viscosité à $100s^{-1}$ des solutions à 10 et 20%.

Taux de dextrans (%)	K (Pa.s ⁿ)	n
10	0,0031	0,9236
20	0,0099	0,9453

Tableau 1-13: Paramètres n et K des solutions à 10 et 20% en dextrans à 25°C à pH acide

L'indice d'écoulement étant proche de 1, les solutions à 10 et 20 % de dextrans ont plutôt des comportements de type Newtonien. A contrario, le comportement des solutions à 30, 40 et 50% de dextrans ne peut pas être modélisé par une loi d'Ostwald. Elles ont un comportement de type rhéofluidifiant mais possèdent une contrainte seuil d'écoulement à 25°C.

Le fluide ne commence à s'écouler qu'à partir d'une certaine contrainte dite de seuil. La viscosité diminue avec l'accroissement du cisaillement ($\dot{\gamma}$). La représentation la plus simple d'un fluide à seuil est le modèle de Bingham qui donne la relation suivante entre la contrainte et le taux de cisaillement :

$$\sigma = \sigma_c + \eta_p \dot{\gamma}$$

Où σ_c est la contrainte seuil et η_p la viscosité plastique. Cependant, certains matériaux ne présentent pas un comportement newtonien au-delà du seuil. C'est le cas du fluide de Casson pour lequel la relation utilisée est :

$$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_c} + \sqrt{\eta_p \dot{\gamma}}$$

Le comportement des solutions à 30, 40 et 50% de dextrans peut être modélisé par la loi de Casson (Figure 1-44).

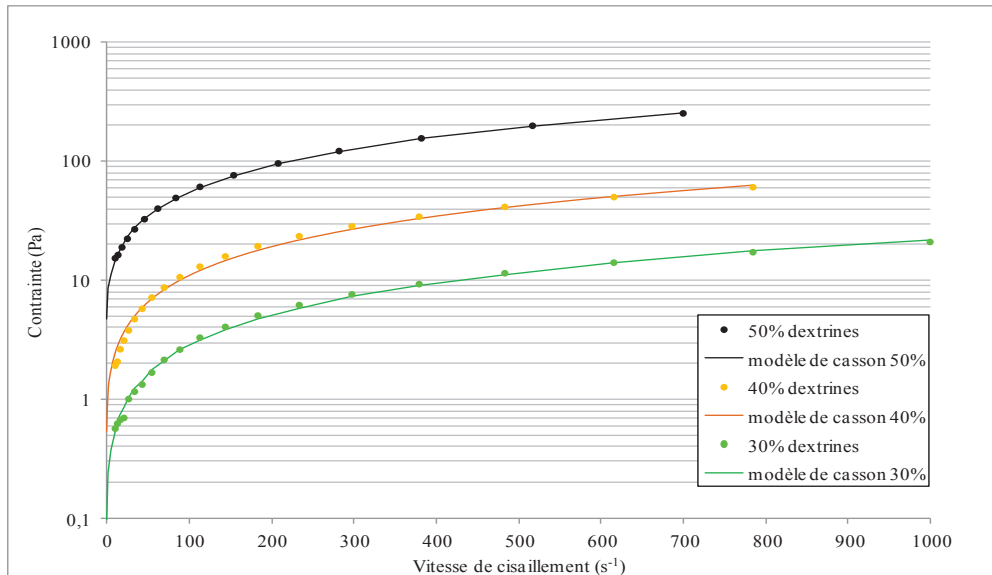


Figure 1-44 : Courbe d'écoulement des solutions à 30, 40 et 50% en dextrines à pH acide à 25°C et modèle de Casson

La viscosité plastique et la contrainte seuil de ces trois solutions ont été déterminées et sont répertoriées dans le Tableau 1-14.

Solution dextrines pH acide (%m)	η_p (Pa.s)	σ_c (Pa)
30	0,0193	0,0879
40	0,066	0,53
50	0,275	4,755

Tableau 1-14: Viscosité plastique et contrainte seuil des solutions à 30, 40 et 50% en dextrines à pH acide à 25°C

La Figure 1-45 présente l'évolution de la viscosité des dextrines dans l'eau à 25°C en fonction de la vitesse de cisaillement. Les solutions de dextrines ont un comportement rhéofluidifiant pour les fractions massiques 30, 40 et 50%. Les solutions à 10 et 20% ont un comportement newtonien.

La viscosité augmente avec la fraction massique en dextrines. Rappelons que la viscosité maximale acceptable pour l'application est de 0,4 Pa.s (la limite de viscosité est représentée par des pointillés sur la Figure 1-45).

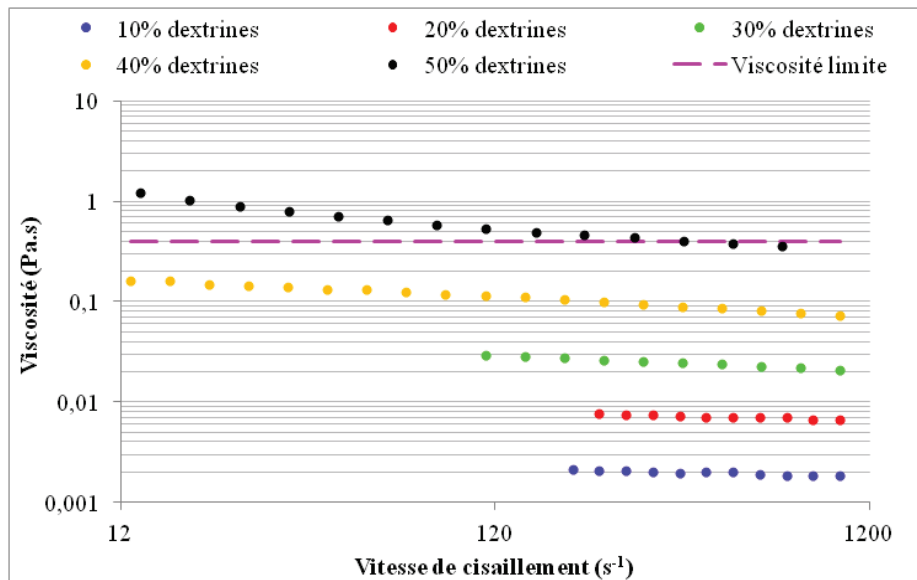


Figure 1-45 : Viscosité des mélanges dextrans jaunes/eau à 25°C en fonction de la vitesse de cisaillement, sous pression d'azote 5 bars.

D'après les résultats obtenus, la fraction massique maximale en dextrans permettant d'obtenir les paramètres rhéologiques adéquats est de 40% massique à 25°C.

- Dextrans en milieu aqueux à 60°C

Dans l'industrie papetière, il est courant de travailler avec des solutions de dextrans en température (aux environs de 60°C), afin d'abaisser la viscosité du mélange et permettre une application optimale du produit. L'influence de la température sur les mélanges dextrans/eau a été étudiée.

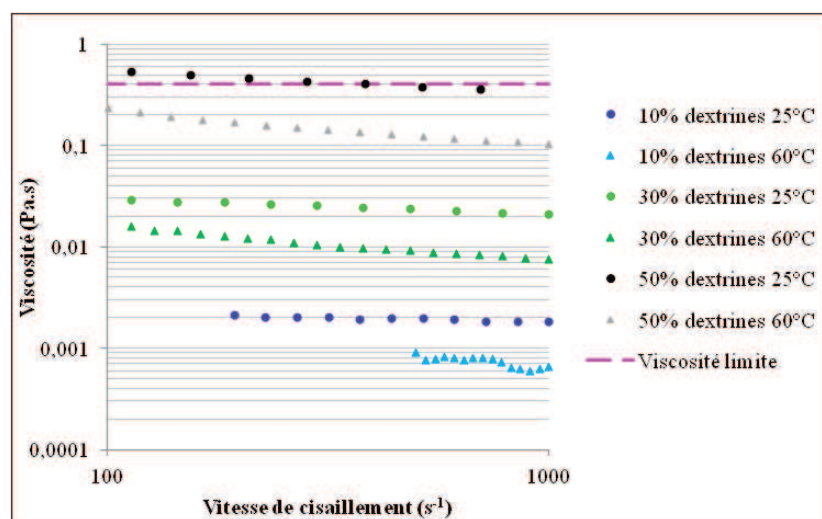


Figure 1-46 : Viscosité des solutions concentrées à 10, 30 et 50% en dextrans à 25 et 60°C en fonction de la vitesse de cisaillement, sous pression d'azote 5 bars.

La Figure 1-46 présente l'évolution de la viscosité des solutions à 10, 30 et 50%_m en dextrines à 25°C et 60°C. Par souci de clarté, les solutions à 20 et 40% ne sont pas présentées. L'augmentation de la température de la solution permet un abaissement de la viscosité. Par exemple, la viscosité de la solution à 50%_m en dextrines pour une vitesse de cisaillement de 150s⁻¹ voit sa viscosité divisée par 3 à 60°C.

La variation de la viscosité, avec la température, suit une loi d'Arrhenius. Le protocole pour cette étude est le même que pour les tanins (2.3.9.2 p 32). Les énergies d'activation des solutions de dextrines sont présentées dans le Tableau 1- 15.

Solution	Eact/R	Eact (kJ.mol ⁻¹)
10% dextrine	2005	16.7
20% dextrine	2072	17.2
30% dextrine	1852	15.4
40% dextrine	1918	15.9

Tableau 1-15 : Energies d'activation des solutions à 10, 20, 30 et 40% de dextrines à pH acide

D'après les résultats obtenus, l'énergie d'activation des solutions est indépendante de la fraction massique en dextrines. En effet, celle-ci est quasiment constante pour les solutions présentées. Il semblerait que l'augmentation de la fraction massique en dextrines dans la solution n'a pas d'influence sur la microstructure de celles-ci.

- Dextrines en milieu basique à 25°C

L'étude du comportement des tanins en solution a montré que travailler à pH basique est indispensable pour l'obtention d'une suspension stable. Dans cette optique, les solutions de dextrines, qui seront par la suite incorporées au mélange, ont été étudiées à pH basique. Les mélanges ont été réalisés à 60°C sous agitation mécanique à 10% massique en soude. Par conséquent, plus la fraction massique en dextrines augmente, plus la concentration en soude augmente. L'étude de l'influence du pH de la solution sur les propriétés rhéologiques des dextrines est donc un travail préliminaire.

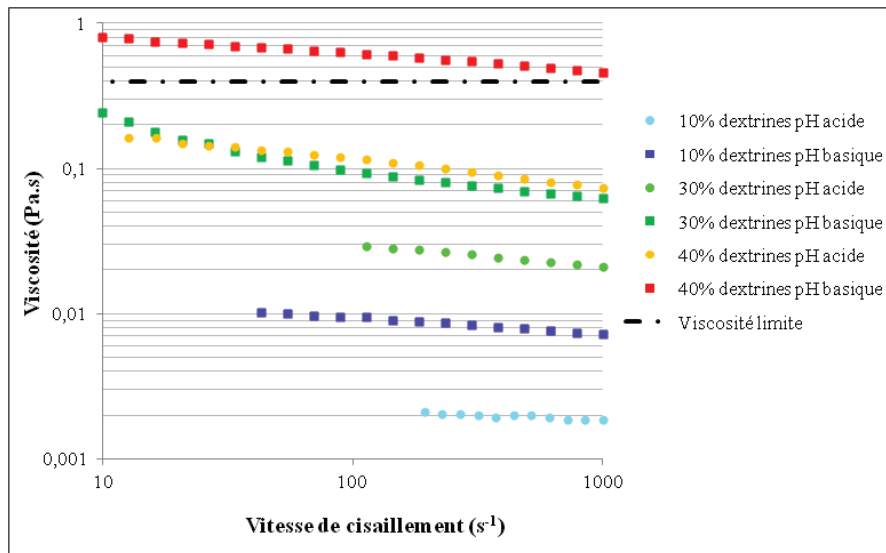


Figure 1-47 : Viscosités des solutions concentrées à 10, 30 et 40% en dextrines à 25°C à différents pH en fonction de la vitesse de cisaillement, sous pression d'azote 5 bars.

La Figure 1-47 présente l'évolution des viscosités des solutions à 10, 30 et 40% en dextrines à 25°C à différents pH. Par souci de clarté, les viscosités des solutions à 20 et 50% ne sont pas présentées. Les solutions de dextrines à pH basique voient leurs viscosités augmenter (la viscosité de la solution à 40% à pH acide est multipliée par 6 pour un cisaillement de 300s^{-1}). De plus, il est à noter que la masse en soude ajoutée a été initialement fixée à 10% (par rapport au mélange final). De ce fait, le rapport massique soude/eau varie avec la concentration en dextrines. Afin de rester dans la gamme de viscosité acceptable pour la formulation, la fraction massique limite pour une solution de dextrines à pH basique est de 30% à 25°C.

La Figure 1-48 présente la courbe d'écoulement d'une solution contenant 10% en masse de dextrines dans une solution aqueuse de soude. La viscosité suit une loi puissance en fonction de la vitesse de cisaillement de type Ostwald (2.3.9.1p 31). Il est en de même pour la solution à 20% en dextrines. Le Tableau 1-16 présente les indices de viscosité et d'écoulement de ces deux solutions.

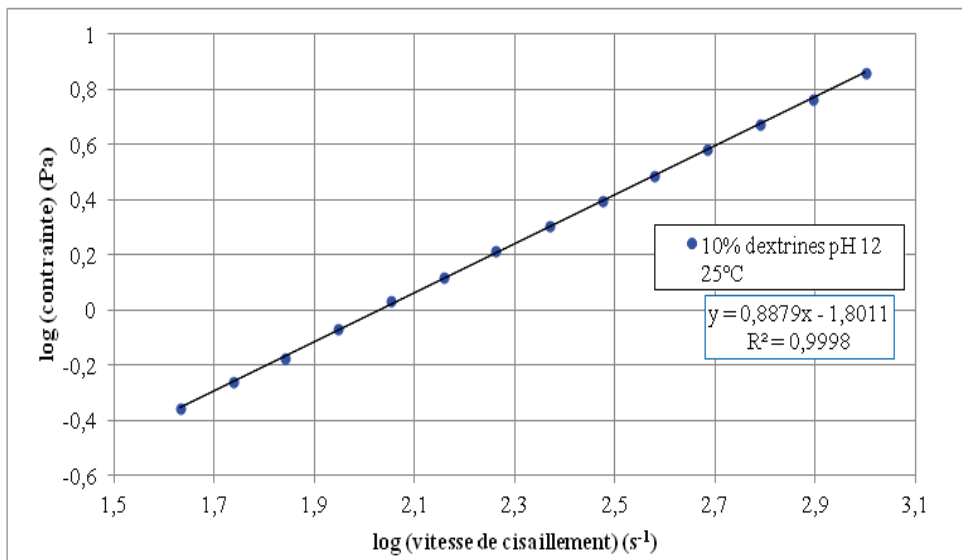


Figure 1-48 : Courbe d'écoulement 10% dextrans à pH basique à 25°C

Solutions	K (Pa.s ⁿ)	n	Viscosité à 25°C (100s ⁻¹)
10% Dextrine soude	0.016	0.89	0.0095
20% Dextrine soude	0.0336	0.824	0.0149

Tableau 1-16 : Indices d'écoulement (n) et indices de viscosité (K) pour 10 et 20% de dextrans à pH 12 à 25°C

Comme $n < 1$, les dextrans à pH 12 pour les solutions à 10 et 20% ont des comportements de type rhéofluidifiant.

Pour les solutions à 30 et 40%, les mélanges de dextrans à pH 12 ont un comportement rhéofluidifiant de type fluide à seuil. Ces solutions ne peuvent donc pas être modélisées par une loi de type Ostwald. Les courbes d'écoulement de ces solutions sont présentées sur la Figure 1-49. Ces solutions ont un comportement qui suit une loi de type Casson. La viscosité plastique et la contrainte seuil sont présentées dans le Tableau 1-17.

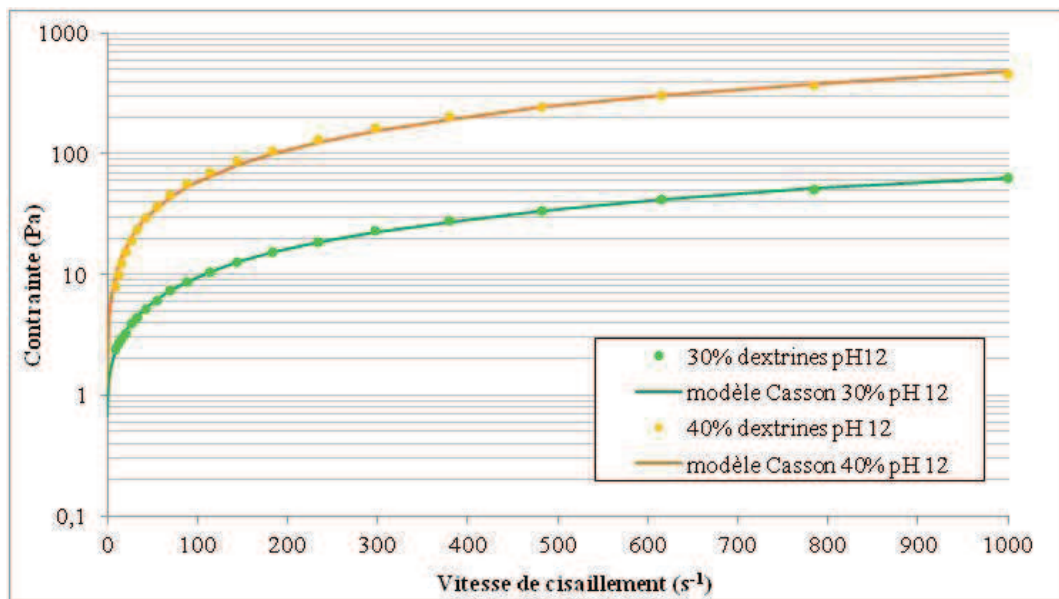


Figure 1-49 : Courbes d'écoulement des solutions à 30 et 40% en dextrines à pH basique à 25°C et modèle de Casson

Solution dextrines pH basique (%m)	η_p (Pa.s)	σ_c (Pa)
30	0,0513	0,678
40	0,432	1,236

Tableau 1-17: Viscosités plastique et contraintes seuil des solutions à 30 et 40 % en dextrines à pH basique à 25°C

- Dextrines en milieu aqueux basique 60°C

L'influence du pH et de la température ont été combinés, les résultats pour la solution à 40% en dextrines sont présentés sur la Figure 1-50. La combinaison du pH basique et de la température sur la solution à 40% en dextrines permet d'atteindre nos objectifs, associant taux de matière sèche élevé et viscosité faible.

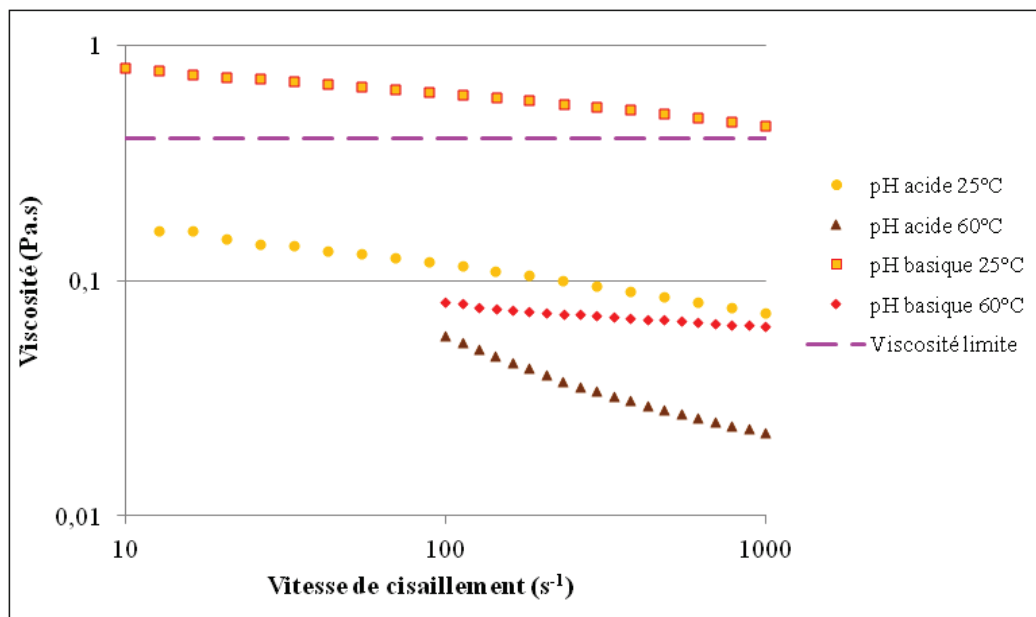


Figure 1-50: Viscosités de la solution à 40% dextrines à 25°C et 60°C à différents pH en fonction de la vitesse de cisaillement, sous pression d'azote 5 bars.

Les solutions de dextrines à pH 12 à 60°C ont été modélisées par la loi d'Ostwald. Les solutions à 10 et 20% montrent un comportement de type newtonien tandis que les solutions à 30 et 40% présentent un comportement rhéofluidifiant (Tableau 1- 18).

solution en dextrines pH basique 60°C	n	K (Pa.s ⁿ)	comportement
10	1	0,0031	newtonien
20	1	0,0036	newtonien
30	0,82	0,043	rhéofluidiant
40	0,89	0,129	rhéofluidiant

Tableau 1- 18 : Indices d'écoulement(n) et indices de viscosité (K) pour les solutions de dextrines à pH 12 à 60°C

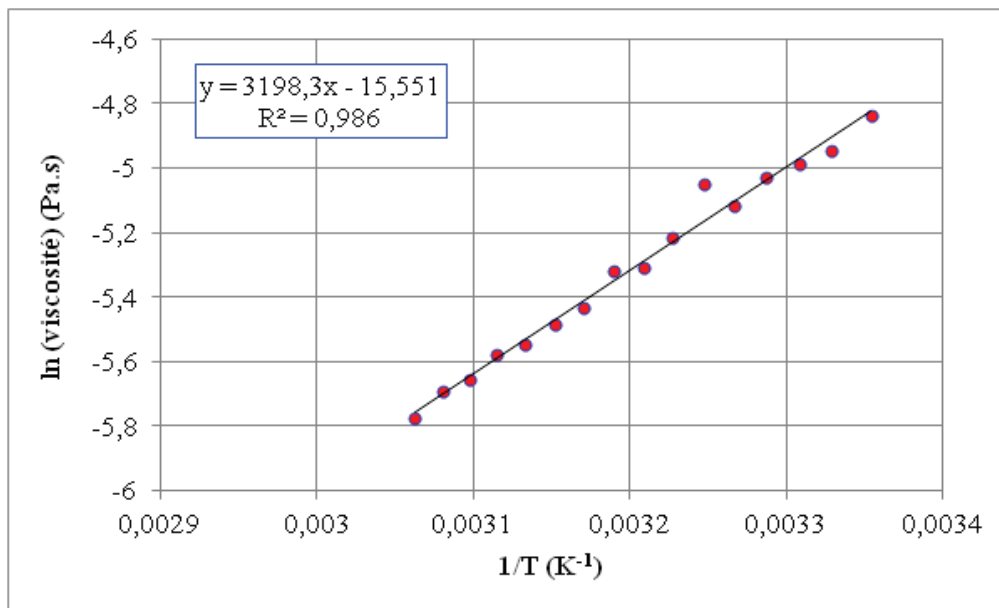


Figure 1-51 : Viscosité des dextrans à 10% à pH 12 en fonction de la température

La variation de la viscosité pour 10% de dextrans avec la température suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de $E_{act} = 26.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Les énergies d'activation des solutions ont été calculées et sont reportées dans le Tableau 1-19.

Solution	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	Eact/R
10% Dextrine soude	26.6	3198
20% Dextrine soude	26.8	3222.8
30% Dextrine soude	34.7	4174.3
40% Dextrine soude	42.8	5157.7

Tableau 1-19: Energies d'activation des solutions de dextrans de 10 à 40% à pH 12

Dans le domaine des concentrations en dextrans étudiées à pH 12, nous constatons qu'à 20% en masse en dextrans, il apparaît une transition de comportement rhéologique des solutions (Figure 1-52 et Figure 1-53). De plus, il est à noter que l'augmentation de la concentration en dextrans dans une solution alcaline modifie l'énergie d'activation des dextrans. Celles-ci augmentent avec l'augmentation de la concentration en dextrans et par conséquent avec l'augmentation de la concentration en soude. Il semblerait que la microstructure des dextrans soit modifiée en présence de soude.

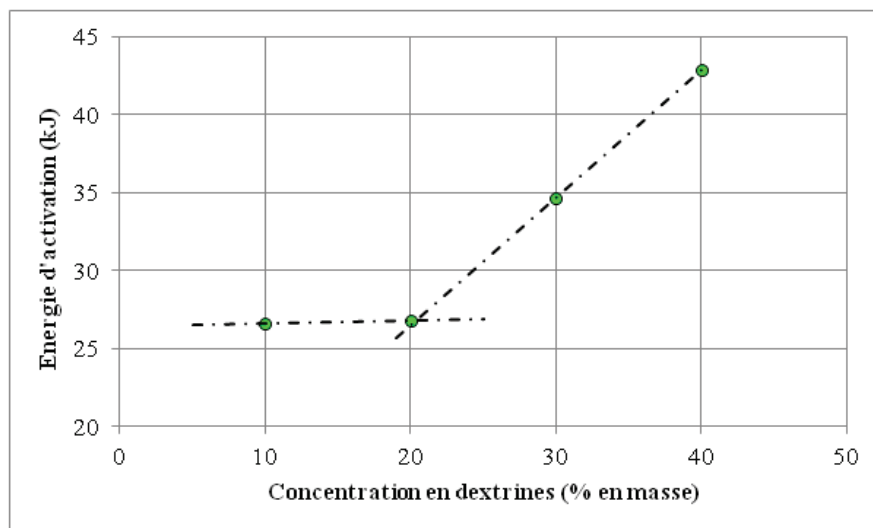


Figure 1-52 : Energies d'activation en fonction de la fraction massique en dextrans à pH 12 à 60°C

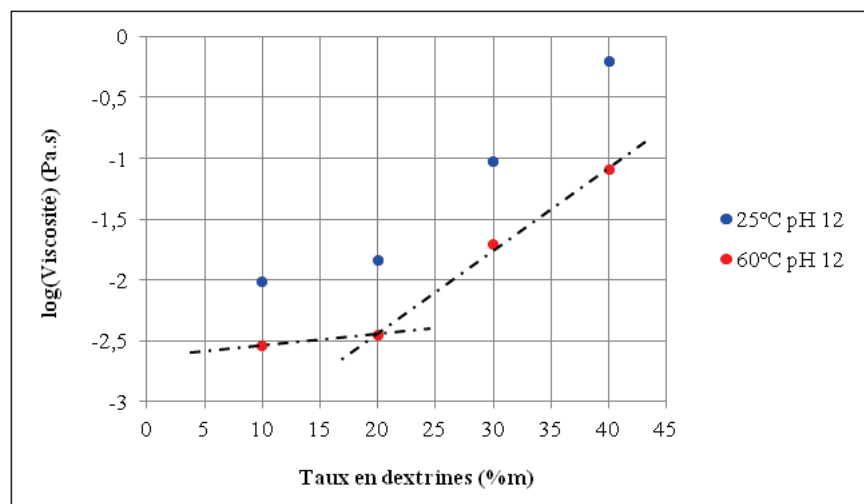


Figure 1-53 : Viscosités des solutions de dextrans de 10 à 40% à 100s⁻¹ à 25 et 60°C à pH 12

A 60°C, on observe un comportement newtonien pour les solutions les moins concentrées (10 et 20%). Lorsque l'on augmente la fraction massique en dextrans des solutions (30 et 40%), celles-ci deviennent rhéofluidifiantes. Ce comportement a été modélisé par une loi d'Ostwald. Ce même comportement est observé à 25°C pour les solutions faiblement concentrées (10 et 20%). En augmentant la fraction massique en dextrans à cette température, les solutions (30 et 40%) se comportent comme des fluides rhéofluidifiants à seuil. Leur comportement a pu être modélisé en suivant la loi de Casson. Ces différents phénomènes révèlent que l'augmentation de la concentration en dextrans modifie le comportement de la solution.

Au vu de la solubilité des tanins dans l'eau, toutes les formulations seront à pH basique. L'étude du comportement des dextrans à pH basique a révélé que la présence de soude conduit à une augmentation significative de la viscosité des solutions.

L'ajout de soude dans l'eau augmente la viscosité du milieu. Cette augmentation va influencer sur la viscosité des solutions faiblement concentrées en dextrans. Afin de s'affranchir de cet effet, il est possible de calculer la viscosité spécifique de ces solutions. La viscosité spécifique est définie par :

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta_0 - \eta)}{\eta}$$

Où η_0 est la viscosité du solvant contenant une concentration c de polymère dissous et η est la viscosité du solvant en l'absence de polymère dissous. Les résultats sont présentés sur la Figure 1-54 pour les solutions de dextrans caractérisées à 25°C à pH acide et à pH basique.

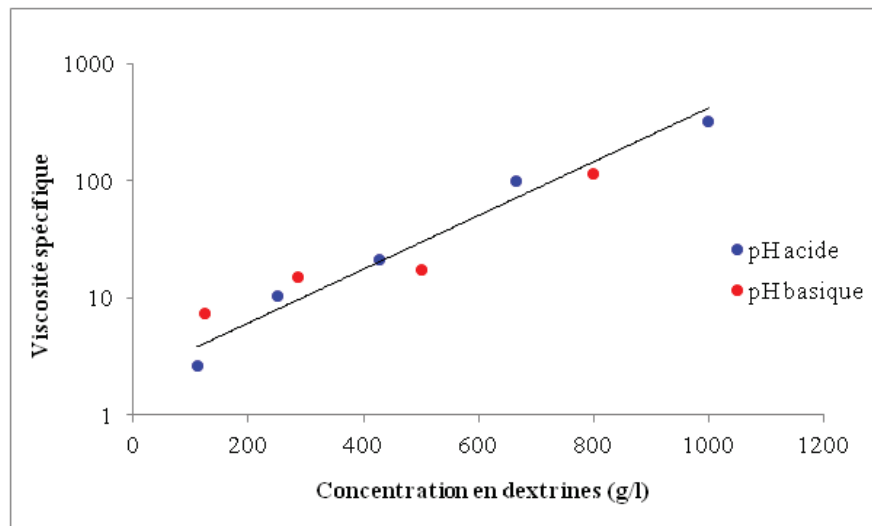


Figure 1-54 : Viscosités spécifiques des solutions de dextrans à 25°C à pH acide et basique en fonction de la concentration en polymères

A forte fraction massique de dextrans, il est possible d'observer des différences de viscosités avec le pH. Ceci n'est plus uniquement lié à l'augmentation de la viscosité du solvant du fait de la présence de soude mais aussi à l'augmentation de la concentration en dextrans (g/l) pour une même fraction massique. La relation entre la viscosité spécifique des solutions de dextrans et la concentration en dextrans est indépendante de la présence de soude dans la solution. Cependant, il est à noter une différence au niveau des énergies d'activation à pH acide et à pH basique. D'après cette information, il semble que l'ajout de soude dans la solution de dextrans modifie la microstructure de celles-ci.

4 Conclusion Chapitre 1

Au travers de ce chapitre, les constituants pour la formulation de bio-résines ont été analysés. Les extraits d'écorce de pin maritime de l'entreprise DRT ont été caractérisés par diverses techniques physico-chimiques. Ces extraits se sont montrés très hétérogènes en termes de composition. En effet, la présence de sucres a été mise en évidence ainsi que différents polyphénols. La complexité des tanins d'un point de vue structural et rhéologique nous a mené à fixer un protocole très précis pour les mélanges et notamment l'utilisation de la soude afin de les solubiliser.

Il a été montré que l'utilisation d'amidon natif était à exclure au vu des contraintes industrielles concernant l'extrait sec et la viscosité. L'utilisation directe d'amidon de maïs natif dans les formulations ne permet donc pas la pulvérisation de la colle. Au vu de ces contraintes, notre choix s'est porté sur des hydrolysats d'amidon de maïs, les dextrines jaunes, permettant ainsi d'obtenir de faibles viscosités avec un pourcentage en matière sèche élevé. L'utilisation d'hydrolysats tels que les dextrines jaunes, molécules solubles dans l'eau, est indispensable.

L'analyse et la compréhension des comportements des dextrines jaunes et des tanins permettent de définir les paramètres clés pour la formulation des bio-résines tout en respectant les contraintes industrielles :

- Afin de solubiliser les extraits DRT, il est indispensable de travailler en présence de soude à un $\text{pH} \geq 12$.
- Pour les extraits DRT, à $\text{pH} 12$ et à 25°C , la fraction massique maximale qu'il sera possible d'incorporer tout en respectant la limite de viscosité de $0,4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ est de 40% .
- Pour les dextrines jaunes, à $\text{pH} 12$ et à 25°C , la fraction massique maximale est de 30% .
- La quantification de la teneur en hydroxyles par méthode chimique ou par calcul des extraits DRT et des dextrines jaunes vont permettre de contrôler la quantité de réticulant à introduire pour optimiser la réticulation de la résine.

5 Références bibliographiques Chapitre 1

- [1] A. Moubarik, « Development and optimization of a new formaldehyde-free cornstarch and tannin wood adhesive », *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 68, n° 2, p. 167-177, 2010.
- [2] E. C. Bate-Smith, « The phenolic constituents of plants and their taxonomic significance. I. Dicotyledons », *Journal of the Linnean Society of London, Botany*, vol. 58, n° 371, p. 95-173, 1962.
- [3] E. C. Bate-Smith, « Leuco-anthocyanins. 1. Detection and identification of anthocyanidins formed from leuco-anthocyanins in plant tissues », *Biochem J*, vol. 58, n° 1, p. 122-125, 1954.
- [4] « Tanins ou tannins », *Encyclopædia Universalis*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/tanins-tannins/>.
- [5] A. G. McInnes, M. A. Ragan, D. G. Smith, et J. A. Walter, « High-Molecular-Weight Phloroglucinol-Based Tannins From Brown Algae: Structural Variants », in *Eleventh International Seaweed Symposium*, C. J. Bird et M. A. Ragan, Éd. Springer Netherlands, 1984, p. 597-602.
- [6] T. Okuda, T. Yoshida, et T. Hatano, « Classification of oligomeric hydrolysable tannins and specificity of their occurrence in plants », *Phytochemistry*, vol. 32, n° 3, p. 507-521, 1993.
- [7] T. Sylla, *Substances (poly)phénoliques bioactives : synthèse totale de gallotannins depsidiques et hémisynthèse de la norbergénine C-arylglucosidique*. Bordeaux 1, 2010.
- [8] R. Niemetz et G. G. Gross, « Gallotannin biosynthesis: β -glucogallin: hexagalloyl 3-O-galloyltransferase from *Rhus typhina* leaves », *Phytochemistry*, vol. 58, n° 5, p. 657-661, 2001.
- [9] E. Kulvik, « Chestnut wood tannin extract in plywood adhesives », *Adhesives Age*, vol. 19, n° 3, p. 19-21, 1976.
- [10] E. Kulvik, « Chestnut wood tannin extract as cure accelerator for phenol- formaldehyde wood adhesives », *Adhesives Age*, vol. 20, n° 3, p. 33-34, 1977.
- [11] S. Spina, X. Zhou, C. Segovia, A. Pizzi, M. Romagnoli, S. Giovando, H. Pasch, K. Rode, et L. Delmotte, « Phenolic resin adhesives based on chestnut (*Castanea sativa*) hydrolysable tannins », *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 27, n° 18-19, p. 2103-2111, 2013.
- [12] E. Haslam, T. H. Lilley, et L. G. Butler, « Natural astringency in foodstuffs — A molecular interpretation », *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 27, n° 1, p. 1-40, 1988.
- [13] P. Navarrete, A. Pizzi, H. Pasch, K. Rode, et L. Delmotte, « MALDI-TOF and ¹³C NMR characterization of maritime pine industrial tannin extract », *Industrial Crops and Products*, vol. 32, n° 2, p. 105-110, 2010.
- [14] F. H. Romer, A. P. Underwood, N. D. Senekal, S. L. Bonnet, M. J. Duer, D. G. Reid, et J. H. van der Westhuizen, « Tannin fingerprinting in vegetable tanned leather by solid state NMR spectroscopy and comparison with leathers tanned by other processes », *Molecules*, vol. 16, n° 2, p. 1240-1252, 2011.
- [15] A. Pizzi et A. Stephanou, « A comparative ¹³C NMR study of polyflavonoid tannin extracts for phenolic polycondensates », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 50, n° 12, p. 2105-2113, 1993.
- [16] A. Pizzi, *Advanced Wood Adhesives Technology*. M. Dekker, 1994.

- [17] G. Beamson et D. Briggs, « High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database », *J. Chem. Educ.*, vol. 70, n° 1, p. A25, 1993.
- [18] A. A. Qaiser, M. M. Hyland, et D. A. Patterson, « Effects of various polymerization techniques on PANI deposition at the surface of cellulose ester microporous membranes: XPS and electrical conductivity studies », *Synthetic Metals*, vol. 162, n° 11-12, p. 958-967, 2012.
- [19] G.-H. Delmas, B. Benjelloun-Mlayah, Y. L. Bigot, et M. Delmas, « Functionality of wheat straw lignin extracted in organic acid media », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 121, n° 1, p. 491-501, 2011.
- [20] D. Saidane, « Mise au point d'un procédé de réduction du pouvoir de combinaison des vins à base de biopolymères issus de la biomasse », Bordeaux 1, 2011.
- [21] C. Forgacz, « Elaboration de matériaux poreux à partir de sous-produits de la biomasse par polymérisation d'émulsions concentrées », Bordeaux 1, 2011.
- [22] R. Safou-Tchiam, « Caractérisation physico-chimique stabilité supramoléculaire et réactivité chimique de quelques essences tropicales », Bordeaux 1, 2005.
- [23] O. Faix, C. Grünwald, et O. Beinhoff, « Determination of Phenolic Hydroxyl Group Content of Milled Wood Lignins (MWL's) from Different Botanical Origins Using Selective Aminolysis, FTIR, ¹H-NMR, and UV Spectroscopy », *Holzforschung*, vol. 46, n° 5, p. 425-432, 1992.
- [24] E. Jasiukaitytė, M. Kunaver, et C. Crestini, « Lignin behaviour during wood liquefaction—Characterization by quantitative ³¹P, ¹³C NMR and size-exclusion chromatography », *Catalysis Today*, vol. 156, n° 1-2, p. 23-30, 2010.
- [25] H. Nadji, P. N. Diouf, A. Benaboura, Y. Bedard, B. Riedl, et T. Stevanovic, « Comparative study of lignins isolated from Alfa grass (*Stipa tenacissima* L.) », *Bioresour. Technol.*, vol. 100, n° 14, p. 3585-3592, 2009.
- [26] « Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. », p. xxv + 916 pp., 1971.
- [27] E. Adler, « Lignin chemistry: past, present and future », *Wood Sci. Technol.*, vol. 11, n° 3, p. 169-218, 1977.
- [28] P. Månsson, « Quantitative Determination of Phenolic and Total Hydroxyl Groups in Lignins », *Holzforschung*, vol. 37, n° 3, p. 143-146, 1983.
- [29] D. M. Fradinho, C. P. Neto, D. Evtuguin, F. C. Jorge, M. A. Irle, M. H. Gil, et J. Pedrosa de Jesus, « Chemical characterisation of bark and of alkaline bark extracts from maritime pine grown in Portugal », *Industrial Crops and Products*, vol. 16, n° 1, p. 23-32, 2002.
- [30] I. Tarascou, « Synthèse et caractérisation de procyanidines oligomères pour l'identification de tanins du raisin et du vin », Bordeaux 1, 2005.
- [31] C. syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel S. laboratoires d' exploitation, *Manuel pratique des fluides de forage*. Editions TECHNIP, 1969.
- [32] C. Garcia et P. Parigot, *Boues de forage*. Editions OPHRYS, 1968.
- [33] C. Saucier, G. Bourgeois, C. Vitry, D. Roux, et Y. Glories, « Characterization of (+)-Catechin–Acetaldehyde Polymers: A Model for Colloidal State of Wine Polyphenols », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 45, n° 4, p. 1045-1049, 1997.
- [34] C. Le Bourvellec et C. M. G. C. Renard, « Interactions between polyphenols and macromolecules: quantification methods and mechanisms », *Crit Rev Food Sci Nutr*, vol. 52, n° 3, p. 213-248, 2012.
- [35] J. P. McManus, K. G. Davis, J. E. Beart, S. H. Gaffney, T. H. Lilley, et E. Haslam, « Polyphenol interactions. Part 1. Introduction; some observations on the reversible complexation of polyphenols with proteins and polysaccharides », *J. Chem. Soc., Perkin*

- Trans.* 2, n° 9, p. 1429-1438, 1985.
- [36] D. Zanchi, A. Vernhet, C. Poncet-Legrand, D. Cartalade, C. Tribet, R. Schweins, et B. Cabane, « Colloidal Dispersions of Tannins in Water–Ethanol Solutions », *Langmuir*, vol. 23, n° 20, p. 9949-9959, 2007.
- [37] A. Pizzi et A. Stephanou, « A ¹³C NMR study of polyflavonoid tannin adhesive intermediates. II. Colloidal state reactions », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 51, n° 13, p. 2125–2130, 1994.
- [38] F. Carn, S. Guyot, A. Baron, J. Pérez, E. Buhler, et D. Zanchi, « Structural properties of colloidal complexes between condensed tannins and polysaccharide hyaluronan », *Biomacromolecules*, vol. 13, n° 3, p. 751-759, 2012.
- [39] E. Haslam, « Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible modes of action », *J. Nat. Prod.*, vol. 59, n° 2, p. 205-215, 1996.
- [40] C. Saucier, « Les tanins du vin : étude de leur stabilité colloïdale », Bordeaux 2, 1997.
- [41] S. Shin et S.-H. Lee, « Thermal conductivity of suspensions in shear flow fields », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 43, n° 23, p. 4275-4284, 2000.
- [42] M. Ulbricht, W. Ansorge, I. Danielzik, M. König, et O. Schuster, « Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides », *Separation and Purification Technology*, vol. 68, n° 3, p. 335-342, 2009.
- [43] W. Liu et R. Guo, « The interaction between morin and CTAB aggregates », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 290, n° 2, p. 564-573, 2005.
- [44] J. Sánchez-Martín, J. Beltrán-Heredia, I. J. Seabra, M. E. M. Braga, et H. C. de Sousa, « Adsorbent Derived from Pinus pinaster Tannin for Cationic Surfactant Removal », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 32, n° 1, p. 23-41, 2012.
- [45] L. Gmachowski, « Binary collision growth of supported metal catalyst particles », *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, vol. 197, n° 1-3, p. 183-191.
- [46] B. B. Mandelbrot, *The fractal geometry of nature*. New York: W.H. Freeman, 1983.
- [47] J.-M. Piau, M. Dorget, J.-F. Paliérne, et A. Pouchelon, « Shear elasticity and yield stress of silica–silicone physical gels: Fractal approach », *Journal of Rheology*, vol. 43, n° 2, p. 305-314, 1999.
- [48] H. A. Barnes, « Shear-Thickening (“Dilatancy”) in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids », *Journal of Rheology*, vol. 33, n° 2, p. 329-366, 1989.
- [49] M. M. Cross, « Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems », *Journal of Colloid Science*, vol. 20, n° 5, p. 417-437, 1965.
- [50] J. Mewis et K. U. Leuven, « The thixotropy approach to time dependency in rheology », in *Les Cahiers de rhéologie*, vol. 13, p. 2-9.
- [51] D. C.-H. Cheng, « Yield stress: A time-dependent property and how to measure it », *Rheol Acta*, vol. 25, n° 5, p. 542-554, 1986.
- [52] Y. E. Pivinskii, « Rheology in the technology of ceramics and refractories. 8. Disperse systems with composite flow », *Refract Ind Ceram*, vol. 39, n° 11-12, p. 433-439, 1998.
- [53] C. Baravian, *Comportement viscoélastique non linéaire et thixotrope de fluides complexes - étude expérimentale et modélisation*. Paris 7, 1996.
- [54] H. A. Barnes, « Thixotropy: a review », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 70, n° 1-2, p. 1-33, 1997.
- [55] H. A. Barnes, « The yield stress: a review », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 81, n° 1-2, p. 133-178, 1999.

- [56] G. Couarraze et J. L. Grossiord, *Initiation à la rhéologie*. Technique & Documentation (Lavoisier), 1983.
- [57] I. Krieger, « Rheology of monodisperse latices », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 3, n° 2, p. 111-136, 1972.
- [58] D. Jones, « Review of existing bio-resins and their applications. », Research Establishment Ltd, 2007.
- [59] Banks, Greenwood, « Starch and its Components », *Starch - Stärke*, vol. 27, n° 9, p. 325-325, 1975.
- [60] J. N. BeMiller et R. L. Whistler, *Starch: Chemistry and Technology*. Academic Press, 2009.
- [61] J. A. Radley, *Starch and its derivatives*. Van Nostrand, 1940.
- [62] S. Ball, H.-P. Guan, M. James, A. Myers, P. Keeling, G. Mouille, A. Buléon, P. Colonna, et J. Preiss, « From Glycogen to Amylopectin: A Model for the Biogenesis of the Plant Starch Granule », *Cell*, vol. 86, n° 3, p. 349-352, 1996.
- [63] S. G. Ring, K. L'Anson, et V. J. Morris, « Static and dynamic light scattering studies of amylose solutions », *Macromolecules*, vol. 18, n° 2, p. 182-188, 1985.
- [64] T. Nakamura, M. Yamamori, H. Hirano, S. Hidaka, et T. Nagamine, « Production of waxy (amylose-free) wheats », *Molec. Gen. Genet.*, vol. 248, n° 3, p. 253-259, 1995.
- [65] D. J. Manners, « Recent developments in our understanding of amylopectin structure », *Carbohydrate Polymers*, vol. 11, n° 2, p. 87-112, 1989.
- [66] G. E. Vandeputte et J. A. Delcour, « From sucrose to starch granule to starch physical behaviour: a focus on rice starch », *Carbohydrate Polymers*, vol. 58, n° 3, p. 245-266, 2004.
- [67] A. Buleon, P. Colonna, et V. Leloup, « Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales », *Industries alimentaires et agricoles*, vol. 107, n° 6, p. 515-532.
- [68] A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot, et S. Ball, « Starch granules: structure and biosynthesis », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 23, n° 2, p. 85-112, 1998.
- [69] Z. Nikuni, « Studies on Starch Granules », *Starch - Stärke*, vol. 30, n° 4, p. 105-111, 1978.
- [70] S. Hizukuri, « Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance », *Carbohydrate Research*, vol. 147, n° 2, p. 342-347, 1986.
- [71] K. Koizumi, M. Fukuda, et S. Hizukuri, « Estimation of the distributions of chain length of amylopectins by high-performance liquid chromatography with pulsed amperometric detection », *Journal of Chromatography A*, vol. 585, n° 2, p. 233-238, 1991.
- [72] D. B. Thompson, « On the non-random nature of amylopectin branching », *Carbohydrate Polymers*, vol. 43, n° 3, p. 223-239, 2000.
- [73] F. Duprat, D. Gallant, C. Mercier, et J. . Robin, *Les polymères végétaux _ L'amidon*, Gauthier BM Villars., vol. p 176-231. Bordas, 1980.
- [74] J. W. Donovan, « Phase transitions of the starch-water system », *Biopolymers*, vol. 18, n° 2, p. 263-275, 1979.
- [75] B. Boursier, *Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [76] V. J. Morris, « Starch gelation and retrogradation », *Trends in Food Science & Technology*, vol. 1, p. 2-6, 1990.
- [77] H. Fredriksson, J. Silverio, R. Andersson, A.-C. Eliasson, et P. Åman, « The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches », *Carbohydrate Polymers*, vol. 35, n° 3-4, p. 119-134, 1998.

- [78] J. Silverio, H. Fredriksson, R. Andersson, A.-C. Eliasson, et P. Åman, « The effect of temperature cycling on the amylopectin retrogradation of starches with different amylopectin unit-chain length distribution », *Carbohydrate Polymers*, vol. 42, n° 2, p. 175-184, 2000.
- [79] X. Zhou, R. Wang, S.-H. Yoo, et S.-T. Lim, « Water effect on the interaction between amylose and amylopectin during retrogradation », *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, n° 4, p. 1671-1674, 2011.
- [80] S. C. Peterson, F. J. Eller, G. F. Fanta, F. C. Felker, et R. L. Shogren, « Effects of critical fluid lipid extraction on the gelatinization and retrogradation of normal dent cornstarch », *Carbohydrate Polymers*, vol. 67, n° 3, p. 390-397, 2007.
- [81] S. Charoenrein, O. Tatirat, K. Rengsutthi, et M. Thongngam, « Effect of konjac glucomannan on syneresis, textural properties and the microstructure of frozen rice starch gels », *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, n° 1, p. 291-296, 2011.
- [82] P. Cairns, M. J. Miles, et V. J. Morris, « Studies of the effect of the sugars ribose, xylose and fructose on the retrogradation of wheat starch gels by x-ray diffraction », *Carbohydrate Polymers*, vol. 16, n° 4, p. 355-365, 1991.
- [83] H. Inaba, Y. Hatanaka, T. Adachi, Y. Matsumura, et T. Mori, « Changes with retrogradation of mechanical and textural properties of gels from various starches », *Carbohydrate Polymers*, vol. 24, n° 1, p. 31-40, 1994.
- [84] J. L. Doublier, G. Llamas, et M. Le Meur, « A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect of pasting procedures », *Carbohydrate Polymers*, vol. 7, n° 4, p. 251-275, 1987.
- [85] R. J. K. Jr, R. K. Prud'homme, et W. W. Graessley, « Rheology of concentrated microgel solutions », *Rheol Acta*, vol. 27, n° 5, p. 531-539, 1988.
- [86] I. d. Evans et A. Lips, « Viscoelasticity of Gelatinized Starch Dispersions », *Journal of Texture Studies*, vol. 23, n° 1, p. 69-86, 1992.
- [87] K. Morikawa et K. Nishinari, « Effects of Granule Size and Size Distribution on Rheological Behavior of Chemically Modified Potato Starch », *Journal of Food Science*, vol. 67, n° 4, p. 1388-1392, 2002.
- [88] A.-C. Eliasson, « Viscoelastic behaviour during the gelatinization of starch I. Comparison of wheat, maize, potato and waxy-barley starches », *Journal of Texture Studies*, vol. 17, n° 3, p. 253-265, 1986.
- [89] W. H. Boersma, P. J. M. Baets, J. Laven, et H. N. Stein, « Time-dependent behavior and wall slip in concentrated shear thickening dispersions », *Journal of Rheology*, vol. 35, n° 6, p. 1093-1120, 1991.
- [90] H. M. Laun, R. Bung, et F. Schmidt, « Rheology of extremely shear thickening polymer dispersions[sup a)] (passively viscosity switching fluids) », *Journal of Rheology*, vol. 35, n° 6, p. 999-1034, 1991.
- [91] O. B. Wurzburg, *Modified starches: properties and uses*. CRC Press, 1986.
- [92] P. Fuertes et A. Lambin, *Process for modifying amylaceous materials*. 2003.
- [93] R. Kizil, J. Irudayaraj, et K. Seetharaman, « Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, n° 14, p. 3912-3918, 2002.
- [94] J. J. Cael, J. L. Koenig, et J. Blackwell, « Infrared and Raman spectroscopy of carbohydrates. Part VI: Normal coordinate analysis of V-amylose », *Biopolymers*, vol. 14, n° 9, p. 1885-1903, 1975.
- [95] H. Garcia, A. S. Barros, C. Gonçalves, F. M. Gama, et A. M. Gil, « Characterization of dextrin hydrogels by FTIR spectroscopy and solid state NMR spectroscopy », *European Polymer Journal*, vol. 44, n° 7, p. 2318-2329, 2008.

Chapitre 2

Caractérisations physico-chimiques des formulations et de la réticulation des biorésines

1	Introduction	73
2	Formulations des mélanges collants bio-sourcés	74
2.1	Formulations des bio-résines (pré-colles).....	74
2.2	Caractérisation rhéologique des formulations de pré-colles (PC).....	75
2.2.1	Mesures des viscosités des formulations à 25°C	75
2.2.2	Variation de la viscosité avec la température	78
2.2.3	Conclusions	79
2.3	Détermination des extraits secs des différentes PC.....	79
2.3.1	Protocole	79
2.3.2	Résultats	80
2.4	Mesure de tack (pégosité) des PC	80
2.4.1	Définition	80
2.4.2	Mesures	81
3	Réticulation des résines thermodurcissables bio-sourcées	82
3.1	Généralités	82
3.1.1	La réticulation	82
3.1.2	Les résines thermodurcissables utilisées dans l'industrie du bois	82
3.2	Colles thermodurcissables bio-sourcées.....	86
3.3	Réticulation avec l'épichlorhydrine	89
3.3.1	Le 1-chloro-2,3-époxypropane ou épichlorhydrine (ECH)	89
3.3.2	Les études précédemment menées sur les composés phénoliques et les chaînes amyliques	89
3.3.3	Conclusions	93
3.4	Caractérisation expérimentale de la réticulation	95
3.4.1	Protocole expérimental.....	95
3.4.2	Choix des outils rhéologiques	96
3.4.3	Caractérisations rhéologiques.....	99
3.4.4	Gonflement des résines	105
4	Caractérisations physico-chimiques des résines réticulées.....	107

4.1	Mise en forme et réticulation des éprouvettes	107
4.1.1	Analyse chimique : Spectroscopie IRTF	108
4.1.2	Images en Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	109
4.2	Etude Thermique des résines réticulées.....	110
4.2.1	Analyses thermogravimétriques (ATG)	110
4.2.2	Analyses par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	113
4.3	Détermination des parts solubles des résines réticulées	115
4.4	Torsion rectangulaire : analyse thermomécanique (ATM).....	117
4.4.1	Reproductibilité des tests en torsion rectangulaire	118
4.4.2	Influence du taux d'épichlorhydrine sur les propriétés mécaniques des résines	119
4.5	Analyses et discussions des résultats rhéologiques à l'état solide	123
4.5.1	Origine des processus.....	125
4.5.2	Irréversibilité de la réticulation des résines	128
4.5.3	Effet de la concentration d'épichlorhydrine	130
5	Conclusion Chapitre 2	132
6	Références bibliographiques Chapitre 2	135

1 Introduction

En France, dans l'industrie du bois et de l'ameublement, différents types de colles sont utilisés. On y trouve notamment les résines aminoplastes ou phénoliques. Ces résines thermodurcissables sont des polymères synthétiques réticulés par action de la chaleur, de durcisseurs, de catalyseurs, de radiations etc. Une haute densité de réticulation du polymère confère au matériau une bonne résistance mécanique, thermique et aux attaques chimiques [1]–[9]. Toutes ces caractéristiques mènent à des produits de haute performance pour l'industrie. L'intérêt croissant du secteur plastique pour les matières premières renouvelables s'inscrit dans une perspective de respect de l'environnement et de gestion des ressources fossiles épuisables : le développement durable. De nombreux travaux de recherche ont porté sur la substitution des polymères synthétiques par des bio-polymères. Ces travaux montrent que ces derniers permettent de rivaliser, voire surpasser les matériaux existants sur une base coût-performance [10], [11].

Dans le premier chapitre, la démarche et la méthode pour sélectionner les bonnes conditions pour les produits naturels, qui constitueront nos colles, ont été présentées. Afin de respecter le cahier des charges des industriels, il est nécessaire que ces polymères soient en solution aqueuse basique.

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes formulations de colle (pré-colle) et les réticulations de celles-ci en nous focalisant sur 4 objectifs : 1) formuler des colles qui respectent le cahier des charges. 2) Sélectionner un agent réticulant. 3) Suivre et caractériser la cinétique de la réticulation à l'état liquide. 4) caractériser les propriétés mécaniques des colles thermodurcissables obtenues après réticulation.

Ainsi ce chapitre sera structuré en 4 parties. Nous présenterons dans un premier temps, les différentes formulations développées à partir du chapitre 1. Celles-ci seront nommées pré-colles. Les propriétés des résines thermodurcissables dépendant de la réticulation, nous axerons notre bibliographie sur les différents réticulants utilisés pour des résines bio-sourcées formulées à partir de polyphénols et de chaînes amyliques afin de déterminer le réticulant adéquat pour nos résines. Après avoir présenté les études déjà menées à ce sujet, nous présenterons la réticulation de nos bio-résines puis les caractéristiques thermiques et thermomécaniques liées à la formation du réseau « thermodur » des colles.

2 Formulations des mélanges collants bio-sourcés

Une étude de Jones[12] définit les colles bio-sourcées comme « des matériaux naturels, non minéraux, qui ne sont pas d'origine pétrochimique et qui peuvent être utilisés dans leur état naturel ou après de faibles modifications et étant capables de reproduire le comportement et les performances des résines synthétiques ». Dans cette optique et dans le but de respecter au mieux le cahier des charges des industriels, différentes formulations ont été développées et sont présentées dans le paragraphe suivant.

2.1 Formulations des bio-résines (pré-colles)

Les fractions massiques maximales en dextrines et en tanins qu'il est possible d'incorporer à nos formulations ont été présentées dans le chapitre 1. Comme vu précédemment, la solubilisation des tanins de DRT n'est possible qu'à $\text{pH} \geq 12$. A ce pH et à 25°C, les taux en dextrines et en tanins sont limités respectivement à 30%*m* et 40%*m*. A partir de ces informations, différentes formulations de pré-colles (notées PC) ont été développées. Le mode opératoire est disponible au Chapitre 4 : Partie expérimentale. Le Tableau 2-1 présente les différentes fractions massiques utilisées pour ces mélanges.

Formulations	Dextrines (% m)	Tanins (% m)	Eau (% m)	NaOH (% m)
40T	0	40	50	10
10D30T	10	30	50	10
20D20T	20	20	50	10
30D10T	30	10	50	10
40D	40	0	50	10

Tableau 2-1: Composition des formulations en dextrines et en tanins

Les taux en dextrines et en tanins varient entre 0 et 40% massique. La concentration en soude dans le mélange est fixée à 5 mol.l⁻¹. Les formulations 40% dextrines et 40% tanins, nommées respectivement 40D et 40T, seront étudiées en tant que références. Elles nous permettront de comparer les propriétés des différentes formulations ainsi que le rôle des dextrines et des tanins dans les formulations.

2.2 Caractérisation rhéologique des formulations de pré-colles (PC)

Ce paragraphe est consacré à l'étude rhéologique des PC composées de tanins, dextrines jaunes en milieu aqueux à pH basique.

2.2.1 Mesures des viscosités des formulations à 25°C

Dans ce paragraphe les courbes d'écoulement des différentes PC, réalisées en géométrie couette dans une cellule haute pression, ont été reportées. Les protocoles et le matériel rhéologique sont présentés dans le chapitre 4. Les résultats sont présentés sur la Figure 2-1. Nous pouvons constater que toutes les PC 10D30T, 20D20T et 30D10T possèdent une viscosité permettant la pulvérisation du mélange. En effet, leurs viscosités n'excèdent pas 0,4Pa.s (Figure 2-1).

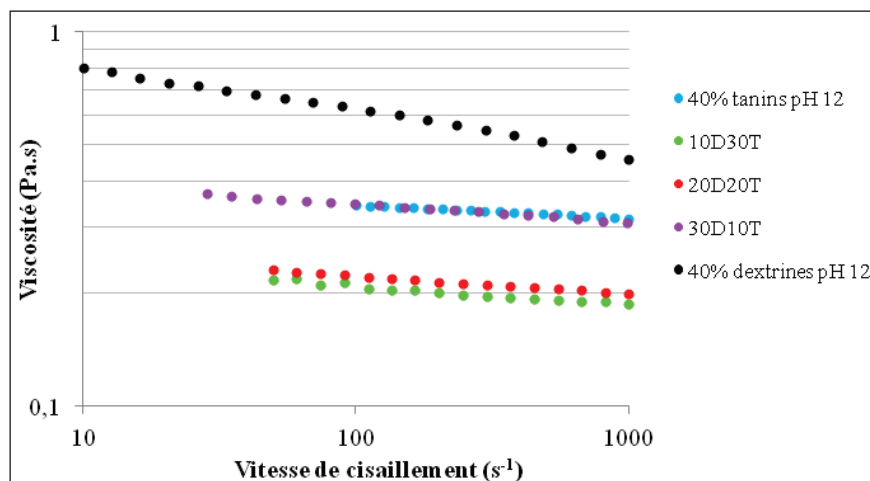


Figure 2-1 : Viscosité des PC à 25°C

Il est à noter que les viscosités des PC augmentent avec la concentration en dextrine. Les formulations 10D30T et 20D20T ont des viscosités presque identiques, contrairement à la bio-résine 30D10T qui présente une viscosité plus élevée.

2.2.1.1 Analyse des résultats

Le comportement rhéologique des PC a été modélisé par une loi puissance (loi d'Ostwald de Waele, présentée dans le chapitre 1 p 31). Quelles que soient les PC, les indices d'écoulement n déterminés sont similaires, et inférieurs à 1 (Tableau 2-2). Ceci signifie que dans le domaine

des cisaillements étudiés les résines ont un comportement de type rhéofluidifiant plus ou moins marqué en fonction de leur composition. Les paramètres n et K ont été répertoriés dans le Tableau 2-2.

Formulation	n	K (Pa.s ⁿ)
40T	0.97	0.404
10D30T	0.952	0.261
20D20T	0.943	0.293
30D10T	0.941	0.460
40D	Modèle de Casson	-

Tableau 2-2 : Indice d'écoulement (n) et Consistance (K) des PC à 25°C

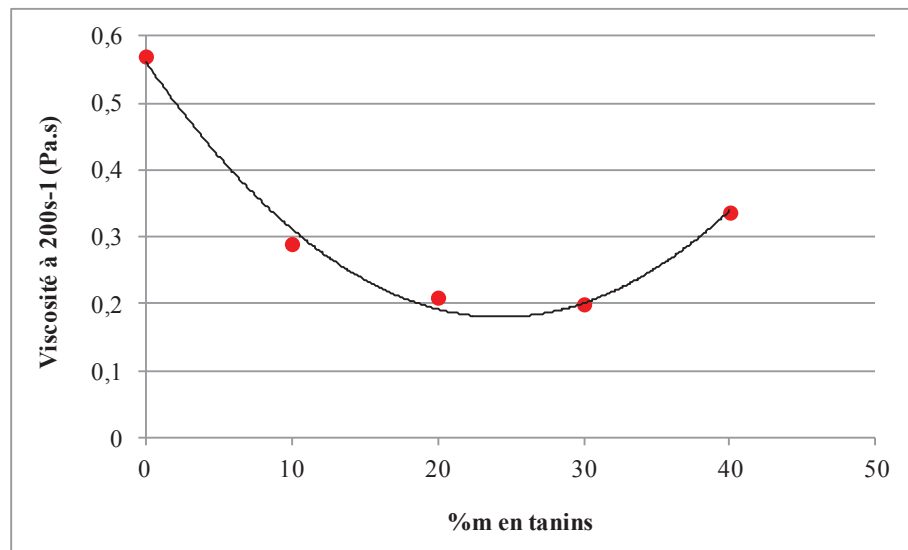


Figure 2-2 : Viscosité des PC à 200s⁻¹ à 25°C en fonction du taux de tanins

La Figure 2-2 présente la viscosité des différentes PC à 200s⁻¹ en fonction du taux de tanins. Il est intéressant de voir que toutes les PC ont des viscosités inférieures ou similaires à celle de la formulation contenant uniquement du tanin ($\eta < 0,4$ Pa.s). Ainsi, pour les PC étudiées, le remplacement du tanin par la dextrine n'a pas de conséquence sur la viscosité. Ceci est intéressant en terme de coût, car il est possible de remplacer du tanin cher (1200 à 2500 €/tonne selon la provenance) par des dextrines moins chères (850€/ tonne).

2.2.1.2 Discussion des résultats

Si économiquement ce résultat est satisfaisant, il est important de le comprendre scientifiquement. Il a été présenté précédemment que les tanins en solution peuvent former

des colloïdes. Ceux-ci créent des interactions entre eux ou avec d'autres macromolécules comme les polysaccharides (Chapitre 1 p 16). Une étude de Carn [13] sur les propriétés structurales des complexes colloïdaux formés par les tanins condensés et l'acide hyaluronique montre que les complexes tanins-polysaccharides forment des suspensions stables dont les masses et les structures des objets colloïdaux dépendent du degré de polymérisation des tanins. En effet, les chaînes courtes de tanins ($\leq 10\text{nm}$) et les polysaccharides peuvent former des agrégats dont la taille est comparable à celle d'une seule molécule polysaccharidique. Les polysaccharides et les longues chaînes de tanins ($\geq 10\text{ nm}$) s'agrègent pour former de plus grosses particules semblables à des microgels, dont la taille excède 200nm (Figure 2-3). Dans cette étude, il a été montré que dans ces agrégats, les polysaccharides et les molécules de tanin gardent leurs conformations natives respectives. Par conséquent, les agrégats tanins/polysaccharides ont un très faible encombrement. Les agrégats restent alors stables en suspension, même à de très grandes vitesses de centrifugation.

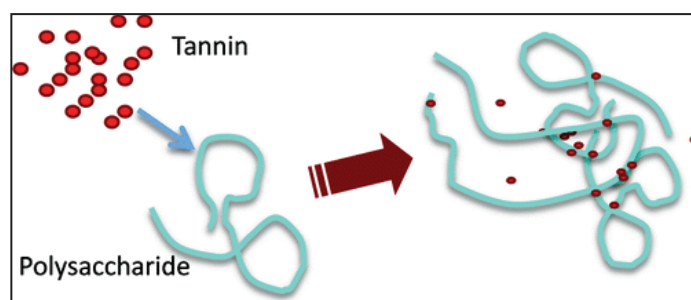


Figure 2-3 : Formation des agrégats de tanins et de polysaccharides [13]

L'étude des tailles des tanins DRT par FFF et DLS (chapitre 1 p 25) a montré que pour les conditions expérimentales appliquées la gamme de tailles des tanins est comprise entre 20 et 40nm et que la taille des agrégats de tanin en milieu concentré est de l'ordre de 300 nm. Une analogie entre l'étude de Carn et *al.*[13] et nos travaux peut être faite. Il semblerait que les agrégats formés entre les dextrans jaunes et les tanins soient des complexes colloïdaux stables en suspension. Au vu des tailles des tanins DRT, les agrégats formés de tanins et de dextrans se présenteraient sous la forme de microgel ayant un très faible encombrement stérique. Il est possible d'envisager une représentation schématique de l'adsorption des dextrans (petites tailles $R_g \leq 10\text{ nm}$) sur les tanins (Figure 2-4).

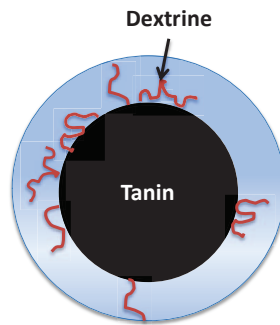


Figure 2-4 : Adsorption des molécules de dextrines sur les particules de tanins

Afin d'observer l'impact des mélanges tanins/dextrines jaunes sur les structures conformationnelles des deux biopolymères, l'influence de la température sur la viscosité des résines a été étudiée.

2.2.2 Variation de la viscosité avec la température

La variation de la viscosité des PC avec la température suit la loi d'Arrhenius (Chapitre 1 p 31). Les énergies d'activation des pré-colles ont été reportées dans le Tableau 2-3.

Température (°C)	Formulation	Viscosité à 200s ⁻¹ (Pa.s)	E _{act} (kJ.mol ⁻¹)
25	40T	0,337	41
60		0,055	
25	10D30T	0,200	40
60		0,048	
25	20D20T	0,210	40
60		0,043	
25	30D10T	0,290	42
60		0,050	
25	40D	0,570	43
60		0,073	

Tableau 2-3 : Energies d'activation et viscosités à 200 s⁻¹ des différentes formulations

Les énergies d'activation des formulations sont très proches et voisines de 41kJ/mol. En comparant, les énergies d'activations des formulations de référence 40D et 40T aux PC, il

semblerait que le mélange des tanins et des dextrans ne modifie pas leurs structures conformationnelles. Ce résultat est cohérent avec les observations de Carn et al [13].

2.2.3 Conclusions

Dans les conditions expérimentales utilisées, les mélanges de tanins et de dextrans étudiés ont des comportements rhéologiques similaires à ceux des produits de bases. Ceci nous permet de penser que malgré la possible formation d'agrégats tanins/tanins et tanins/dextrans, les mélanges n'influent pas sur la microstructure (structure conformationnelle) de ces deux biopolymères.

Les différentes PC obtenues à partir des tanins DRT et des dextrans jaunes, ont des viscosités faibles ($\eta < 0,4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$). La pulvérisation de ces PC sera donc possible à 25°C remplissant ainsi un des objectifs du cahier des charges pour une application industrielle. En plus de la viscosité, il est important pour ce type de formulation, de déterminer leur teneur en matière sèche. Le paragraphe suivant sera dédié à la détermination des extraits secs des formulations 10D30T, 20D20T et 30D10T.

2.3 Détermination des extraits secs des différentes PC

2.3.1 Protocole

La détermination des extraits secs des PC a été réalisée selon la norme NF EN 827 (Adhésifs - Détermination de l'extrait sec conventionnel et de l'extrait sec à masse constante mars 2006). L'extrait sec conventionnel résulte d'un chauffage pendant le temps spécifié, alors que l'extrait sec à masse constante résulte d'un chauffage jusqu'à masse constante. Afin de contrôler plus précisément la température et le temps nécessaire pour cette mesure, les extraits secs (conventionnels) ont été déterminés par thermogravimétrie grâce à une TGA Q50 de chez TA Instruments. Cette analyse thermogravimétrique consiste à étudier la variation de la masse d'un échantillon dans une enceinte thermorégulée en fonction du temps ou de la température sous atmosphère inerte ou sous air. Pour l'analyse et selon la norme, les échantillons ont été placés dans la nacelle en platine à 105°C pendant 2 heures sous ventilation d'air forcée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2-4.

2.3.2 Résultats

Les trois PC ont un extrait sec compris entre 45 et 49%. Ainsi, les objectifs de départ concernant la viscosité ($< 0,4$ Pa.s) et l'extrait sec ($\sim 50\%$) des colles à l'état liquide sont atteints.

Formulations	Extrait sec (%)
10D30T	45
20D20T	48
30D10T	48.5

Tableau 2-4 : Extraits secs des différentes PC

Ceci étant, le caractère collant des PC doit être caractérisé pour une bonne mise en œuvre des panneaux. Il est défini par la faculté à créer des liaisons immédiatement après le contact colle/surface. D'un point de vue industriel, cette caractéristique est importante lors de l'étape de prépressage des copeaux de bois encollés.

2.4 Mesure de tack (pégosité) des PC

2.4.1 Définition

La pégosité (tack en anglais) ou « adhésion instantanée » est une des propriétés à considérer pour les adhésifs. Elle est le reflet de la capacité de l'adhésif à former des liaisons avec un substrat pour des temps de contact courts. Le tack définit donc le caractère collant ou le pouvoir d'adhérence d'un matériau.

Pour caractériser le caractère collant de nos PC, le test de « probe tack » a été utilisé. Ce test consiste à mettre un disque circulaire plat en contact avec une couche mince de colle (typiquement une épaisseur de 50 à 300 μm) pendant une courte durée (temps de contact, t_c , de quelques secondes) à une pression de contact constante (P_C). Le plateau circulaire est ensuite décollé à vitesse constante (V_{DEC}) comprise entre 1 et 1000 $\mu\text{m/s}$ [14].

2.4.2 Mesures

Les tests de probe tack des PC 10D30T, 20D20T et 30D10T ont été effectués avec le rhéomètre Anton Paar MCR302 équipé d'un plateau circulaire en acier de 50 mm de diamètre. Les mesures ont été effectuées à une pression de contact P_C de 51 Pa et un temps de contact (t_C) de 20 secondes. Lors du décollement des deux surfaces, à une vitesse (V_{DEC}) de $500\mu\text{m/s}$, l'énergie d'adhésion W_{adh} (aire sous la courbe de traction Figure 2-5) et la contrainte maximale σ_{max} ont été mesurées. Chaque valeur présentée sur la Figure 2-6 représente la moyenne de cinq tests pour les PC 10D30T, 20D20T et 30D10T. Le protocole et le principe sont détaillés dans le Chapitre 4 : Instruments et méthodes de caractérisation.

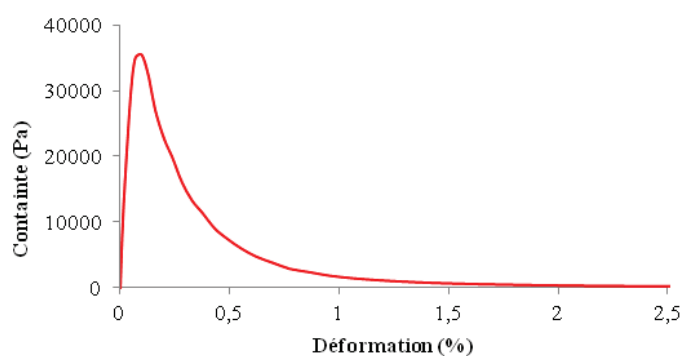


Figure 2-5 : Exemple d'une courbe contrainte-déformation de la PC 30D10T à température ambiante à $V_{DEC} = 500\mu\text{m.s}^{-1}$

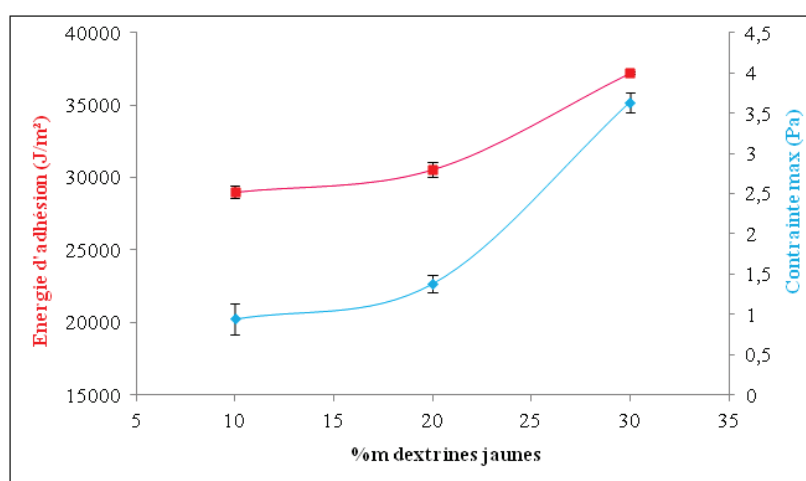


Figure 2-6 : Energie d'adhésion W_{adh} et contrainte maximale σ_{max} mesurées pour les PC 10D30T, 20D20T et 30D10T à $V_{dec} 500\mu\text{m/s}$ à température ambiante.

La Figure 2-6 présente les résultats de « probe tack » à température ambiante à 500 $\mu\text{m/s}$, en fonction de la fraction massique en dextrans jaunes incorporée dans les différentes PC. Une augmentation du taux de dextrans dans la formulation entraîne une hausse de la contrainte maximale σ_{max} et de l'énergie d'adhésion W_{adh} . La présence de dextrans jaunes dans les résines permet d'augmenter leur caractère tackifiant. Ainsi, la PC 30D10T possède l'énergie d'adhésion la plus élevée. Comme les colles UF, nos formulations doivent être réticulées et in fine pouvoir être qualifiées de colles thermodurcissables. Le prochain paragraphe sera donc dédié à la réticulation des formulations et à leur caractérisation.

3 Réticulation des résines thermodurcissables bio-sourcées

3.1 Généralités

3.1.1 La réticulation

Le phénomène de réticulation correspond à la formation de liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires formant un ou plusieurs réseaux tridimensionnels. Les structures réticulées sont généralement préparées à partir de pré-polymères linéaires ou ramifiés de faible masse molaire (issus d'une polymérisation partielle), réticulés sous l'action de la chaleur en présence d'un catalyseur/durcisseur (agent réticulant).

La réticulation est caractérisée par le passage irréversible d'un état liquide à un état solide.

En France, dans l'industrie du bois, différentes colles thermodurcissables sont utilisées. Ces colles sont brièvement décrites dans le paragraphe suivant.

3.1.2 Les résines thermodurcissables utilisées dans l'industrie du bois

3.1.2.1 Les colles aminoplastes

- Colles urée-formol (UF)

Les colles UF ont été utilisées en Europe à partir de 1935, mais il a fallu attendre la deuxième guerre mondiale pour assister à leur développement dû à une pénurie des colles d'origine végétale et animale.

Ces colles sont très utilisées dans l'industrie du bois, en raison de leurs performances, de leur faible coût et de la possibilité qu'elles offrent à pouvoir adapter les formulations en fonction

du type de collage. Par exemple, selon l'application, la viscosité de la colle est un paramètre important, sur lequel il est possible de jouer grâce à des charges organiques du type farine de céréales, farines de bois ou grâce à des charges minérales du type plâtre ou argile. En terme de mise en œuvre, ces résines présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes pour les industriels, notamment, l'étendue de la plage de températures d'emploi (entre 20°C et 200°C), leur vitesse de prise (de quelques secondes à quelques heures), leur couleur blanche et une possibilité d'utilisation pour toutes les essences de bois. Les produits de base utilisés pour la formulation de ces colles sont l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ et le formol HCHO (Figure 2-7).

Cependant, il existe un certain nombre de problèmes liés à ces colles UF, notamment une mauvaise résistance à l'eau et une émission de formol pendant et après le collage. Dans certains cas, pour les résines désignées E1, le problème a été considérablement réduit par des modifications de ces colles entraînant des baisses du taux d'émissions de formaldéhyde [15], [16].

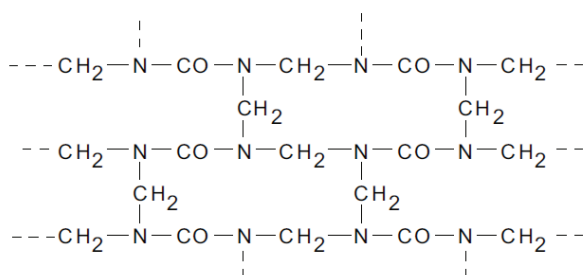


Figure 2-7 : Structure chimique d'une résine Urée-formol réticulée

- Colles mélamine urée-formol (MUF)

Les colles à base de mélamine s'utilisent très facilement et permettent d'obtenir une très bonne résistance mécanique ainsi qu'une bonne tenue à l'eau, aux agents chimiques et aux micro-organismes. Pour ces raisons, elles sont souvent employées dans la fabrication de panneaux de contreplaqué et de particules. La mélamine est ainsi condensée avec l'urée et le formaldéhyde pour obtenir des résines MUF à usage semi-extérieur (Figure 2-8).

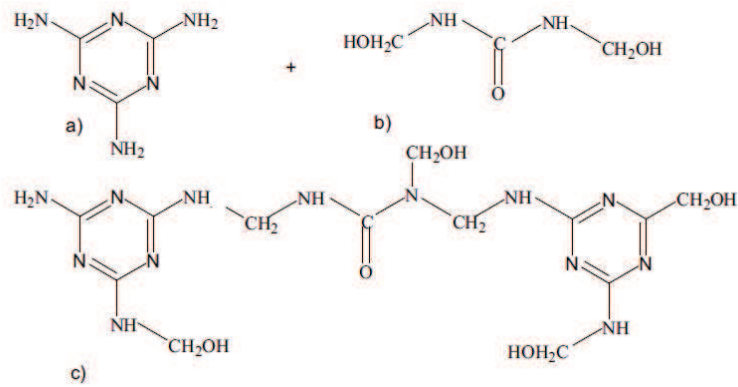


Figure 2-8 : Structure d'une résine MUF (c): produit de condensation entre la mélamine (a) et l'urée méthylolée (b)

3.1.2.2 Les colles phénoliques

Les premières résines PF datent de 1872 mais il faudra attendre la fabrication industrielle du formaldéhyde à la fin du siècle pour voir leur fabrication et leur commercialisation s'accroître en raison de leur prix avantageux par rapport à celui des autres résines à usage extérieur, comme les isocyanates et les résines résorcines-formol.

Comme leur nom l'indique, les résines phénoliques ou phénoplastes sont composées de phénol et de formaldéhyde. La réaction de ces deux produits peut conduire à deux types distincts de résines suivant si la catalyse est opérée en milieu acide ou alcalin [15].

- Réaction en milieu alcalin

Ces résines dénommées résols sont également connues sous la désignation de one step ou résines sans ammoniac. En milieu alcalin ($\text{pH} \geq 8$), la formation de la résine réactive débute par la fixation du formol sur le phénol, conduisant à un mélange de phénols alcools qui réagissent entre eux selon deux réactions possibles Figure 2-9. La réaction conduit alors la formation d'un réseau tridimensionnel et assez complexe [16], [18].

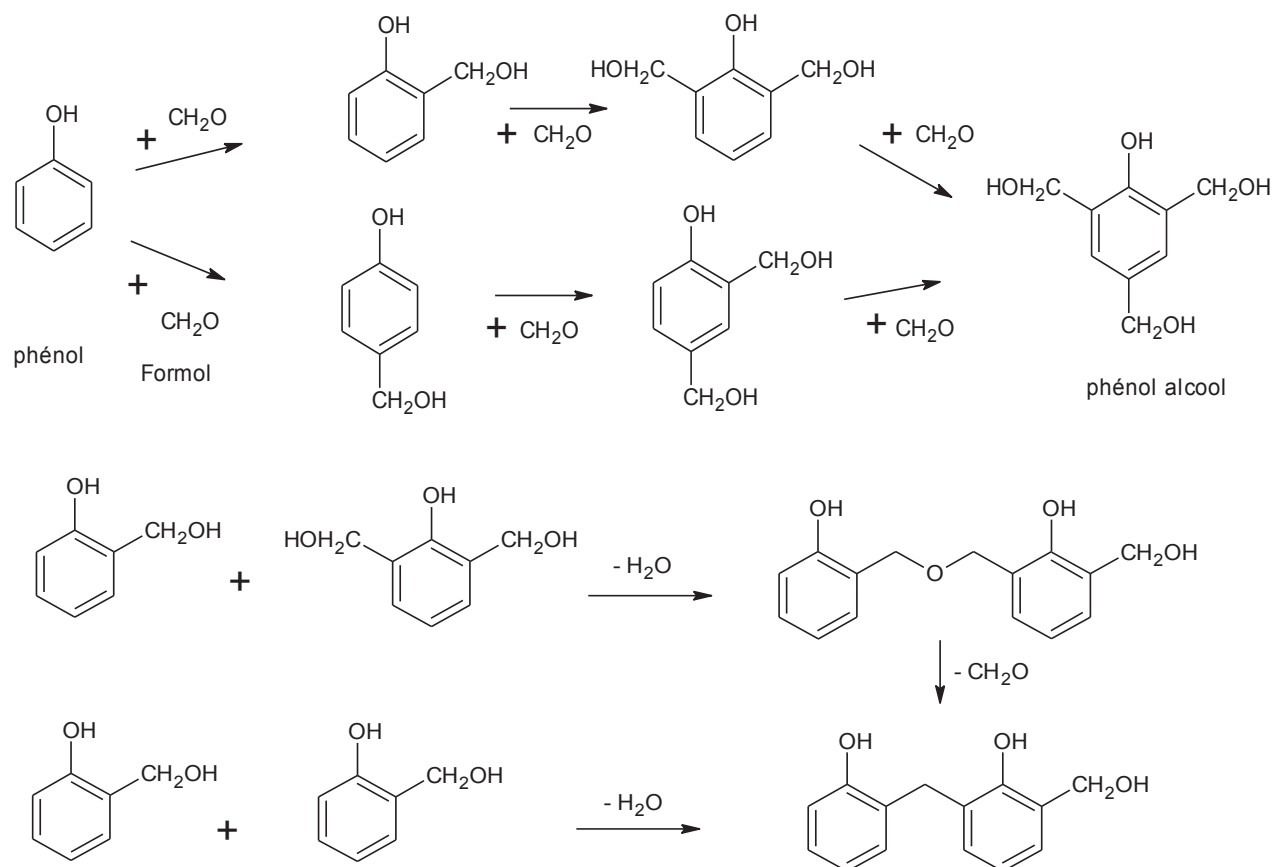


Figure 2-9 : Réaction entre le formol et le phénol en milieu basique

- Réaction en milieu acide

Ces résines couramment appelées « Novolaque » sont obtenues par catalyse acide avec le formaldéhyde. La réaction conduit à la formation de pont méthylène ($-\text{CH}_2-$) et à la libération d'une molécule d'eau. Leur structure nécessite pour leur durcissement de l'apport de formol sous diverses formes (trioxyméthylène, hexaméthylènetétramine...).

3.1.2.3 Les colles époxydes

La découverte en 1935 des résines époxydes constitue une étape importante dans l'histoire des techniques de collage. Ces résines sont le résultat de la condensation de l'épichlorhydrine et d'un bisphénol. Ces colles peuvent être mono ou bi-composants. Par leurs caractéristiques chimiques, les colles époxydes servent seulement au collage des matériaux rigides, tels que les métaux, le bois et le ciment. Les formulations actuelles servent au collage de bois sur bois et à de nombreux assemblages mixtes comme bois sur acier, bois sur aluminium, bois sur matières plastiques, bois sur béton etc [15].

3.1.2.4 Colles polyuréthanes (PU)

Tout comme les colles époxydes, les colles PU peuvent se présenter sous la forme de colles mono ou bi-composants. Les colles mono-composants à base de polyuréthane se composent d'isocyanates qui réticulent sous l'influence de l'humidité ambiante. Les polyuréthanes bi-composants se composent d'un composant polyol (R^1-OH) et d'un composant isocyanate ($R^2-N=C=O$) et conduisent à une réaction de polymérisation (Figure 2-10). L'avantage principal de ce type de colle est sa résistance à l'eau.

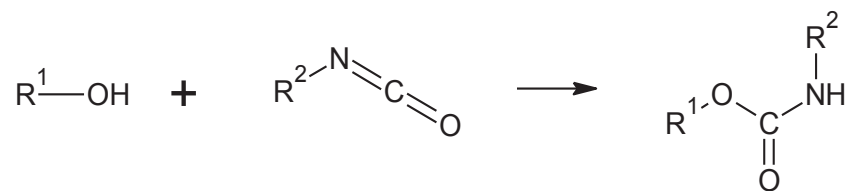


Figure 2-10: Formation d'une liaison uréthane: Réaction entre un alcool et un isocyanate

Les différentes colles thermodurcissables utilisées dans le domaine du bois ont été présentées. L'utilisation de ces colles dépendra des performances requises pour l'application visée. Dans un souci de développement durable imposé par la raréfaction du pétrole, de nombreuses études visent à substituer totalement ou partiellement ces résines synthétiques. Le paragraphe suivant sera dédié à une présentation générale des bio-ressources et aux agents de pontage utilisés pour les polyphénols et l'amidon ou ses dérivés.

3.2 Colles thermodurcissables bio-sourcées

Les ressources renouvelables utilisées pour la formulation de résines thermodurcissables telles que les résines époxy, les résines phénoliques, les résines polyuréthanes et les résines polyester sont nombreuses. Les matières premières naturelles les plus largement étudiées peuvent être classées en quatre catégories : les huiles végétales [9], [17]–[22], les polysaccharides (principalement l'amidon [23]–[28] et la cellulose[29]), les composés phénoliques [7], [30]–[39] et les protéines[40]–[43].

Les bio-ressources sont utilisées pour de nombreuses applications comme dans la synthèse d'adsorbants pour la dépollution des eaux ou la formulation de résines thermodurcissables etc.

Pour notre étude, seuls les agents de pontage utilisés pour les polyphénols et l'amidon et ses dérivés ont été répertoriés.

Différents agents de pontage sont utilisés pour la réticulation des polyphénols et des carbohydrates comme les diisocyanates [44], [45] et les anhydrides [46]. Cependant, ces composés nécessitent l'utilisation de solvants organiques.

En comparaison avec les autres agents de pontage, les acides polycarboxyliques [47], [48] (acide 1, 2,3,4-butane tétracarboxylique, acide citrique, acide polyacrylique) sont les moins toxiques et les plus respectueux de l'environnement mais ils nécessitent de très hautes températures de réaction et ne permettent pas de réaliser des synthèses en milieu basique.

Dans le domaine du collage du bois, de nombreuses études ont été menées sur la substitution du phénol par les tanins ou les lignines dans les résines phénoliques. Dans ces travaux, les agents réticulants utilisés sont généralement des aldéhydes, principalement le formaldéhyde [23], [24] mais aussi le glyoxal [49]–[51] ou le glutaraldéhyde [35]. Selon l'aldéhyde utilisé la réticulation des polyphénols sera plus ou moins rapide [52]. L'héxaméthylènetétramine (plus communément nommée hexamine Figure 2-11) a déjà été étudiée de manière assez détaillée pour la réticulation de polyphénols [31], [53]–[56]. L'hydrolyse de l'hexamine dans l'eau dépend du pH de la solution. Cependant, à pH acide et basique, celle-ci conduit à la formation de formaldéhyde [30], [57].

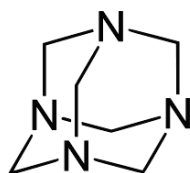


Figure 2-11 : Structure chimique de l'héxaméthylènetétramine

Les réactions entre les polyphénols et les aldéhydes sont similaires à celles présentées précédemment pour les résines phénol-formol (Figure 2-9). En milieu alcalin ($\text{pH} \geq 10$), les tanins sont polymérisés puis réticulés par la formation de ponts méthylènes sur les cycles aromatiques des flavonoïdes (Figure 2-12) [58]. Cependant, leur réactivité est telle que la faible durée de conservation de ces résines les rend industriellement inutilisables [30], [59].

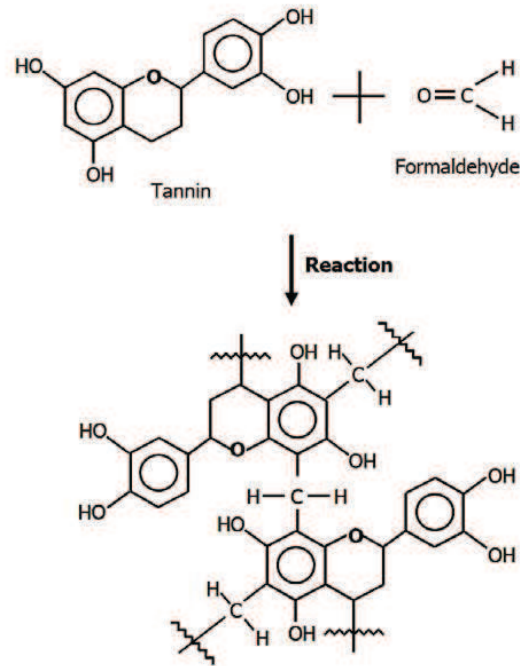


Figure 2-12 : Réaction entre le tanin et le formaldéhyde [60]

Au vu des nombreuses études menées sur les polyphénols et le formaldéhyde ainsi que ses dérivés et de la faible réactivité des dextrines vis à vis des aldéhydes, l'utilisation de ce type de réticulant a été proscrit de notre étude.

Compte tenu des conditions expérimentales (solutions aqueuses basique), nous nous sommes intéressés aux agents réticulants permettant de réagir avec les fonctions hydroxyles des deux biopolymères en milieu alcalin. Les groupes hydroxyles aliphatiques et aromatiques présents dans les extraits DRT et dans les dextrines jaunes peuvent réagir avec des groupements époxydes afin de former une liaison éther. Parmi la famille des époxydes on trouve plus communément l'épichlorhydrine [61]. Cette dernière est très employée, dans l'industrie de la chimie, comme agent de pontage [27], [52], [62], [63], [63] pour la synthèse de polymères en milieu basique et à moyenne température ($\approx 40^\circ\text{C}$).

Pour notre étude, des essais de réticulation ont été réalisés dans un tube. En présence d'épichlorhydrine à 60°C , toutes les formulations sont passées d'un état liquide à solide au bout de quelques heures de mise en contact, signe que la réticulation a bien eu lieu. Le 1-chloro-2,3-époxypropane (épichlorhydrine) a donc été sélectionné comme agent de réticulation pour les tanins et les dextrines.

3.3 Réticulation avec l'épichlorhydrine

3.3.1 Le 1-chloro-2,3-époxypropane ou épichlorhydrine (ECH)

L'épichlorhydrine (Figure 2-13) est un composé organochloré possédant une masse molaire de $92,5 \text{ g.mol}^{-1}$ et une température d'ébullition de 118°C à pression atmosphérique. C'est un liquide incolore, volatil et irritant. Le produit est soluble dans la plupart des solvants organiques, mais il est peu soluble dans l'eau (60 g.l^{-1}). Il existe deux formes énantiomériques de ce composé.

L'épichlorhydrine est un produit chimique extrêmement polyvalent et utilisé dans une large variété d'applications. Environ 76% de sa consommation mondiale est utilisée pour fabriquer des résines époxy. Le produit commercial que nous utiliserons est un mélange des deux énantiomères avec un degré de pureté supérieur à 98%.

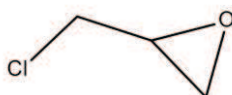


Figure 2-13 : Structure chimique de l'épichlorhydrine

Afin de définir les conditions expérimentales pour la réticulation, une étude bibliographique a été menée sur l'utilisation de l'épichlorhydrine (notée ECH par la suite) comme agent de pontage des polyphénols et des chaînes amyliées. Une brève description des travaux issus de la bibliographie est présentée dans le paragraphe suivant.

3.3.2 Les études précédemment menées sur les composés phénoliques et les chaînes amyliées

3.3.2.1 Réticulation des chaînes amyliées par ECH.

La réaction de réticulation de l'amidon et de ses dérivés par l'épichlorhydrine a fait l'objet de nombreuses recherches [27], [63]–[70].

Emami et *al.* [71] ont étudié les propriétés des hydrogels de dextrans en fonction du ratio d'ECH et d'hydroxyde de sodium incorporés. La cinétique de la réaction de réticulation entre les dextrans et l'ECH en milieu alcalin a été suivie, en rhéologie, par un suivi-cinétique à 40°C . Au travers de cette étude, il a été montré que :

- La présence de NaOH est essentielle pour que la réaction soit efficace.

- Dans le cas de concentration importante en ECH, la faible solubilité de celle-ci ($> 0,66M$) mène à une séparation de phase et par conséquent à la formation d'une structure hétérogène du réseau (taux de réticulation différent). Cette hétérogénéité de la structure du réseau conduit à une diminution des propriétés du matériau.

- En milieu alcalin et pour des concentrations importantes en ECH, la formation de produits issus de réactions secondaires (hydrolyse) peut être à considérer (glycérol) [64]. La consommation des molécules d'ECH par ces réactions secondaires diminue l'efficacité de la réticulation et donc diminue les propriétés du matériau.

- Pour de fortes concentrations en NaOH ($\geq 3,6 M$), il a été observé une diminution des propriétés du matériau. Ce phénomène a été attribué à la dégradation des chaînes de polysaccharides dans ces conditions [72]–[74].

D'autres études présentent des structures plus complexes des dextrans avec l'ECH. Dans ces études une variété de structures liées en partie à l'hydrolyse de l'ECH peut être obtenue comme des dimères d'ECH ou des substituants cycliques [64], [75], [76].

De Miguel *et al.* [69] ont étudié la réaction entre l'ECH et des polysaccharides de faibles masses moléculaires, les maltodextrines. Ces travaux étudient les produits de l'hydrolyse de l'ECH en milieu alcalin. Deux réactions sont envisagées :

- La réticulation des chaînes polysaccharidiques
- Le greffage du glycérol sur les polysaccharides par une liaison éther (Figure 2-14)

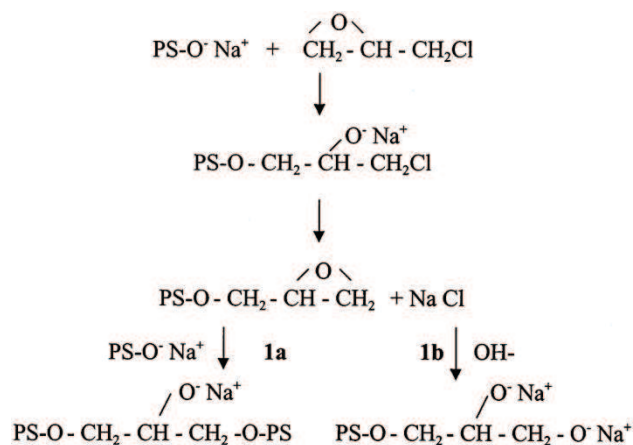


Figure 2-14 : Réaction proposée pour la réticulation de l'ECH avec les polysaccharides (PS) a) la réticulation b) hydrolyse de l'ECH greffé menant à la formation de glycérol

[69]

Tout comme les travaux d'Emami et *al.* [71], cette étude montre que l'augmentation du taux d'ECH conduit à une augmentation de la formation de produits issus de l'hydrolyse de celle-ci. La réticulation de polysaccharides par l'ECH conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel composé de polymères hydrophiles. En présence d'eau, le réseau va alors gonfler de façon significative. Ce type de comportement est celui d'un hydrogel.

3.3.2.2 Epoxydation et réticulation des polyphénols par l'épichlorhydrine (ECH).

Des travaux de Malutan et *al.*[77] ont permis d'étudier les effets des conditions opératoires lors de l'époxydation de lignines modifiées et non modifiées. Dans une première étape, la lignine est solubilisée dans une solution aqueuse de soude puis l'ECH est ajoutée. La température et le temps de réaction varient respectivement de 50°C à 90°C et de 3 à 7h. Il a été observé que l'augmentation du temps de réaction et de la température diminue le taux de groupements époxydes dans la résine. Dans ces conditions, la lignine est dans une première étape greffée avec l'ECH conduisant à la formation de fonctions époxydes, puis dans une seconde étape, elle réticule directement par réaction de ses fonctions hydroxyles sur les fonctions époxydes. Il a été constaté que l'époxydation de la lignine est moins efficace en présence d'eau du fait que les fonctions époxydes peuvent très facilement s'hydrolyser en milieu basique.

Ce même phénomène est retrouvé dans les travaux de Saidane et *al.* [78] qui ont synthétisé une résine lignine-époxyde à partir de la lignine kraft et d'épichlorhydrine. La lignine est tout d'abord solubilisée en solution aqueuse. L'épichlorhydrine est ajoutée au milieu et la réaction est menée pendant 24 heures à 40°C.

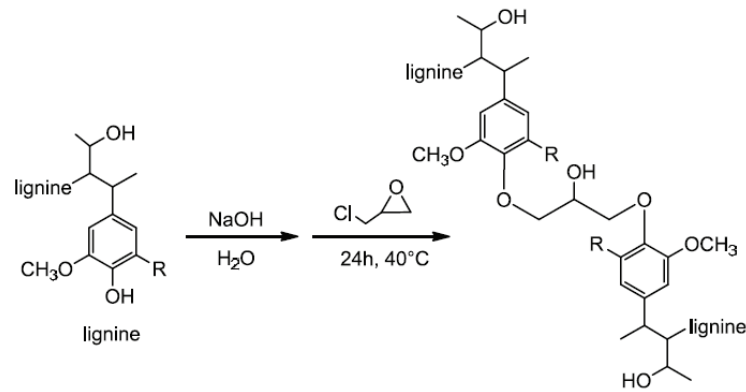


Figure 2-15 : Principe de la réticulation de la lignine Kraft par l'épichlorhydrine proposé par Saidane et al.[79]

La quantification des hydroxyles phénoliques dans la résine lignine-époxyde a été réalisée par la méthode de Mansson [80]. Elle indique une valeur de 0,3 mmol/g alors que sur la lignine de départ était de 1,96 mmol/g. Ces valeurs montrent que les hydroxyles phénoliques sont consommés à plus de 85%, ce qui indique que la lignine a réagi. Dans les travaux de Malutan et al. [77], les fonctions époxydes sont greffées sur la lignine puis réagissent *in situ* sur les hydroxyles de la lignine (réticulation Figure 2-15). La résine lignine-époxyde réticulée obtenue est solide et infusible. Les auteurs expliquent que cette réaction en deux étapes entre la lignine et l'époxyde doit être réalisée sous plusieurs conditions :

- Une concentration élevée en lignine
- Une solution aqueuse de soude concentrée pour solubiliser entièrement la lignine
- Un faible ratio épichlorhydrine/lignine
- Une température autour de 40°C pour contrôler la vitesse de réticulation

D'après l'ensemble de ces travaux, il est à noter que la résine lignine-époxyde ne réticule pas lorsque la quantité d'épichlorhydrine est en très large excès.

Des travaux sur des époxydes, autre que l'épichlorhydrine, ont été réalisés [32], [81]–[84]. A titre d'exemple, le Polyéthylène Glycol Diglycidyléther (PEGDGE) a été utilisé pour la réticulation de lignine de paille de blé [32]. Cette étude a montré que, compte tenu des conditions du milieu réactionnel (milieu aqueux $\text{pH} \geq 11,5$), la substitution de l'épichlorhydrine par le PEGDGE n'a pas permis d'obtenir de fonctions époxydes sur les résines époxy à base de biolignineTM. Cependant les résines époxy synthétisées avec le

PEGDGE présentent des caractéristiques mécaniques intéressantes. Les fonctions phénates de la biolignineTM ne peuvent pas être toutes étherifiées quelque soit la quantité de PEGDGE utilisée et ce probablement à cause de gênes stériques. Delmas et *al.* [32] ont ainsi pu proposer une structure des résines epoxy biolignineTM-PEGDGE. Plus la proportion de PEGDGE utilisée est importante moins les résines biolignineTM-PEGDGE sont rigides. La souplesse des résines ainsi obtenues peut s'expliquer par le fait que les chaînes de polyéthylène glycol (PEG) entre les fragments de biolignineTM peuvent s'allonger proportionnellement au taux de PEGDGE introduit [85].

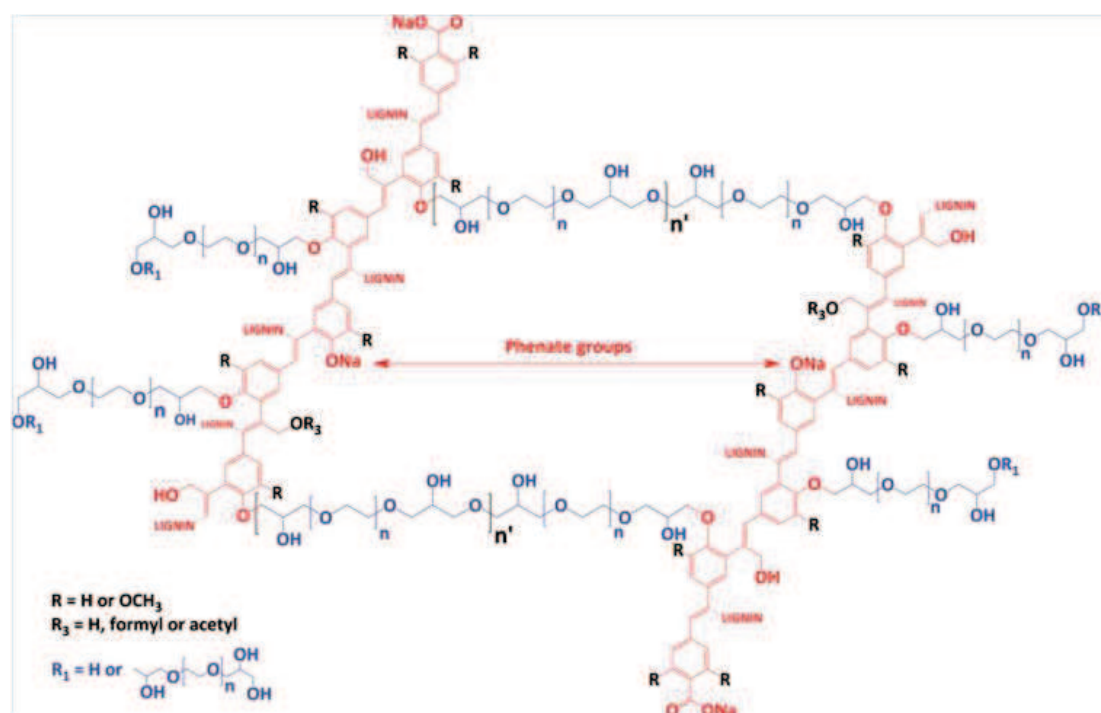


Figure 2-16 : Modèle structural de la résine époxy BiolignineTM-PEGDGE proposé par Delmas et *al.*[32]

3.3.3 Conclusions

Au vu des travaux précédents, les propriétés des résines réticulées (solides) vont dépendre de la masse molaire du réticulant, de la concentration en polyphénols, de la nature et de la quantité d'agent réticulant.

Pour notre étude, les résines formulées à partir de bio-ressources visent à remplacer les colles UF. Les colles UF (présentées 3.1.2.1 p 82), une fois réticulées, forment un réseau à mailles serrées leur conférant ainsi des propriétés mécaniques (réseau rigide). L'objectif de la

réticulation des bio-résines est d'obtenir des propriétés mécaniques équivalentes à celles des colles synthétiques. Au regard de nos conditions expérimentales présentées dans le chapitre 1 et de l'étude bibliographique précédente, l'épichlorhydrine a donc été sélectionnée comme agent réticulant. Dans notre étude, l'époxydation des résines ne sera pas étudiée, seule la réticulation des formulations et les caractérisations des réseaux obtenus seront présentées.

Compte tenu de l'ensemble des réactions étudiées et du comportement de l'ECH vis-à-vis de leur hydrolyse, nous pouvons établir la manière dont peuvent réagir les dextrans, les tanins et l'ECH (Figure 2-17).

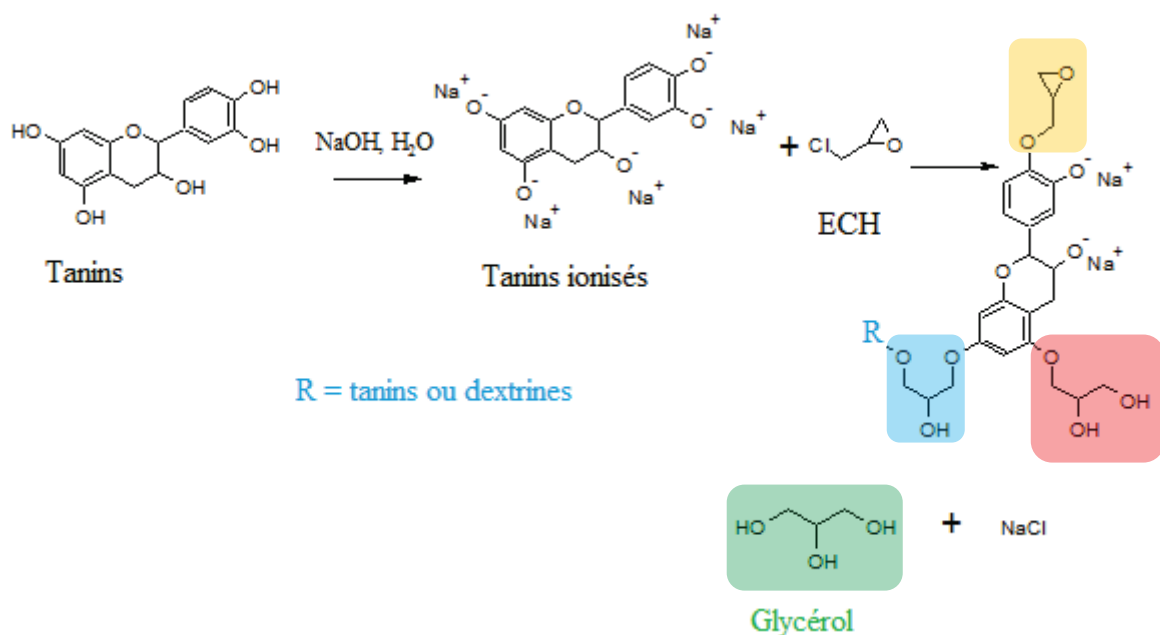


Figure 2-17 : Proposition de réactions des dextrans, des tanins et de l'ECH

Sachant que les réactions ont lieu en milieu basique aqueux, il semble difficile d'obtenir des fonctions époxydes greffées sur les tanins contrairement à ce qui est décrit dans les travaux de Simionescu [33] et Nonaka [82]. Les mêmes réactions sont envisagées pour les dextrans jaunes. Au vu des différences de réactivité des polyphénols et des chaînes amyliques vis-à-vis de l'ECH, il est possible d'envisager une influence sur la réticulation et donc sur les propriétés finales du matériau.

Dans le but de travailler dans les mêmes conditions que l'industrie du panneau, les résines réticulées n'ont pas été lavées à l'eau. Les résines contiendront donc des traces de réactifs n'ayant pas réagi (tanins et dextrans ionisés, NaCl, ECH hydrolysée).

3.4 Caractérisation expérimentale de la réticulation

Dans cette partie la réticulation des tanins et des dextrans ainsi que celles de nos pré-colles va être caractérisée. Le mélange de la pré-colle (notée PC) et du durcisseur, l'épichlorhydrine (noté ECH) sera nommé, dans la suite de l'étude, colle.

3.4.1 Protocole expérimental

Il a été montré précédemment, qu'en milieu alcalin, la réticulation des tanins et des dextrans par l'ECH est possible. Cependant, selon les propriétés recherchées, il est important de contrôler un certain nombre de paramètres comme la concentration en soude, le taux d'ECH incorporé, la température de réaction, la concentration en tanins et dextrans etc. Pour notre étude, les concentrations en tanins DRT et en dextrans jaunes dans les PC ont été définies précédemment en fonction de la viscosité des mélanges (2.2.1 p 75). La concentration en NaOH a été précédemment fixée à 5 mol.l^{-1} afin de solubiliser les tanins DRT dans les formulations. L'étude bibliographique a montré que cette concentration en soude est suffisante pour permettre de catalyser la réaction de réticulation avec l'épichlorhydrine.

Un degré de réticulation élevé permet de limiter le gonflement à l'eau, d'augmenter les propriétés mécaniques et d'assurer la stabilité thermique de la colle réticulée. La concentration en ECH a une influence sur le degré de réticulation du matériau. Sachant que la réticulation résulte de la réaction entre l'épichlorhydrine et deux groupements hydroxyles, la détermination du nombre de fonctions hydroxyles des dextrans ($n_{\text{OH}} = 20\text{ mmol.g}^{-1}$) et des tanins ($n_{\text{OH}} = 8.5\text{ mmol.g}^{-1}$) (chapitre 1) a permis de définir le domaine de concentration en ECH de notre étude.

Afin de favoriser une réticulation maximale, le rapport épichlorhydrine/tanins DRT a été fixé à 4,3 mmol épichlorhydrine/g de tanins DRT et le rapport épichlorhydrine/dextrans jaunes a été fixé à 10 mmol épichlorhydrine/g de dextrans. Le nombre de fonctions réactives pour les formulations varie en fonction de leur composition (Tableau 2-5).

Formulations	n_{OH} (mmol/g)
40D	20
30D10T	17,1
20D20T	14,2
10D30T	11,4
40T	8,5

Tableau 2-5 : Nombre de moles de fonctions OH par gramme de produit (tanins+dextrines)

De plus, pour étudier l'influence de la concentration en ECH sur les propriétés des matériaux et compte tenu que l'épichlorhydrine peut s'hydrolyser en milieu basique, la gamme de concentrations en ECH a été étendue et varie de 4,3 mmol à 14 mmol d'ECH par gramme de produit (tanins + dextrines). Enfin, pour faciliter la lecture et la compréhension du manuscrit, nous avons adopté la nomenclature présentée dans le Tableau 2-6. Ainsi, la formulation notée 0.3-30D10T est une formulation contenant 4,3 mmol d'ECH/ gramme de produit.

Dénomination	n ECH (mmol/g de produit)
1	14
0,75	10,7
0,5	7
0,3	4,3

Tableau 2-6 : Différentes concentrations en ECH étudiées

Il est à noter que seule la résine 30D10T réticule avec un ratio de 1 en ECH. L'étude de ce ratio n'a donc pas été poursuivie.

3.4.2 Choix des outils rhéologiques

Ce paragraphe est consacré au suivi cinétique de la réticulation pour les différentes PC, dans le but de déterminer la température à laquelle vont être synthétisées les pré-colles/ECH (= colles) et le temps pendant lequel ces colles pourront être pulvérisées.

La réticulation fait intervenir deux transformations structurales majeures : la gélification et la

réticulation totale et irréversible de la résine. Le terme de gélification marque le passage du milieu d'un état liquide ou faiblement visqueux à un état caoutchouteux voire solide selon les formulations. Ce phénomène est lié à une augmentation rapide des masses molaires du réseau formé. La réticulation est totale lorsque la résine réticulée est devenue un réseau tridimensionnel de masse moléculaire infinie.

Dans notre étude, la réaction de réticulation a lieu en milieu aqueux qui de plus est fortement alcalin. Si théoriquement, l'étude de la réticulation peut être réalisée par différentes méthodes, en pratique nous n'avons pu utiliser que la rhéologie. En effet, une étude par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC), qui est habituellement utilisée, se trouve être, dans notre cas, compliquée du fait de la présence de soude. Les pré-colles contiennent 10%*m* de NaOH, le creuset et la soude réagissent. Ceci engendre une augmentation de la température dans le creuset (réaction exothermique). De plus, le problème de l'évaporation d'eau, fait gonfler les capsules et induit une perte de masse dans l'échantillon ce qui fausse les mesures.

3.4.2.1 Géométrie plan-plan

L'échantillon est placé entre deux plateaux parallèles de rayon R. Le plateau inférieur impose à l'échantillon, par l'intermédiaire du moteur du rhéomètre, une déformation angulaire sinusoïdale. Une cellule de mesure couplée au plateau supérieur permet de mesurer le couple transmis par l'échantillon. Pour une géométrie plan-plan, le module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$ est relié au couple de torsion complexe, T^* , à la déformation angulaire complexe, Θ^* par un facteur de forme A qui dépend de la géométrie utilisée. Il a pour expression :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = \frac{1}{A} \frac{T^*(\omega)}{\theta^*(\omega)} = \frac{2h}{\pi R^4} \frac{T^*(\omega)}{\theta^*(\omega)} = G'(\omega) + jG''(\omega)$$

h représente l'entrefer c'est-à-dire l'épaisseur de l'échantillon, et R le rayon des plateaux, égale à celui de l'échantillon.

La partie réelle $G'(\omega)$ est le module en phase du matériau, ou module de conservation ; il définit sa réponse « élastique ». La partie imaginaire $G''(\omega)$ est le module en quadrature de phase du matériau, ou module de perte ; il définit sa réponse « visqueuse ».

L'étude de la réticulation en rhéologie classique c'est-à-dire en configuration plan-plan a été réalisée (Figure 2-18). Deux phénomènes peuvent se produire simultanément et ont pour conséquences d'élever la viscosité :

- 1) l'évaporation du solvant avec un séchage du bourrelet de l'échantillon.
- 2) la réticulation

La Figure 2-18 présente un suivi cinétique de la colle 0.3-40T à 60°C. Les résultats obtenus pour cette expérience montrent bien les caractéristiques d'une gélification avec un temps de gel faible (lorsque G' devient supérieur à G''). Cependant, dans ce cas, les mesures sont plus contrôlées par un phénomène de séchage du bourrelet que par la gélification de la formulation.

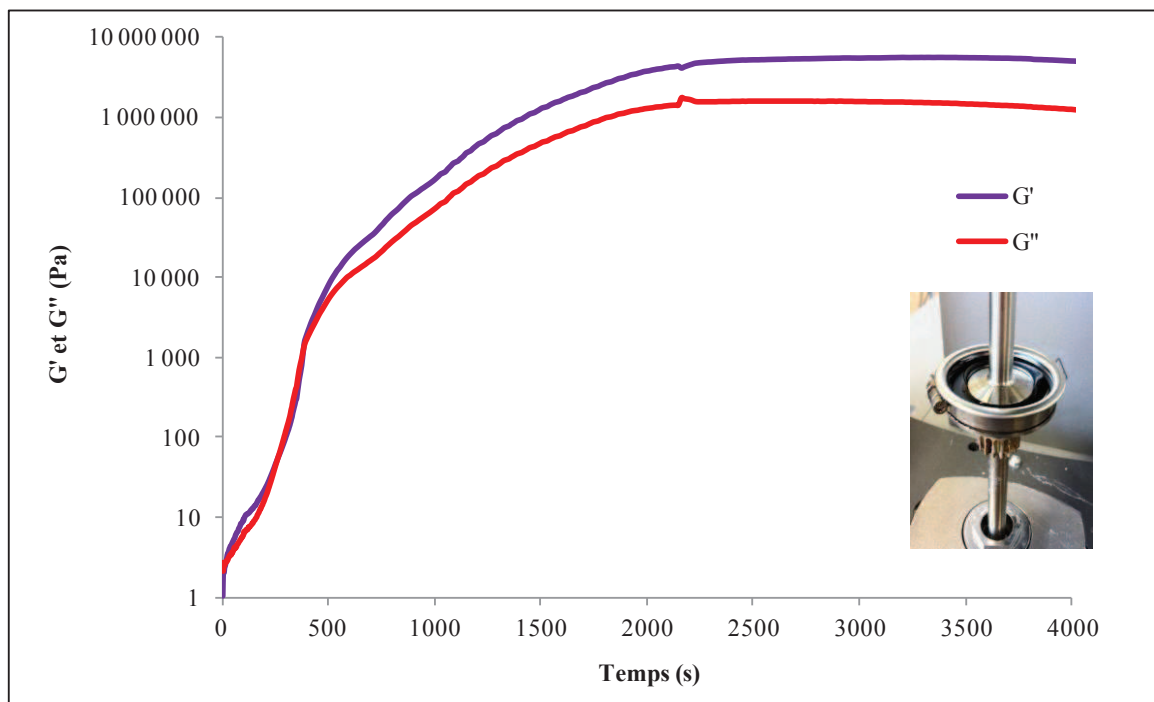


Figure 2-18 : Suivi-cinétique de la réticulation de la résine 0.3-40T à 60°C

3.4.2.2 Cellule haute pression

Compte tenu du mélange réactionnel utilisé (solutions aqueuses), nous avons choisi de suivre l'évolution de la viscosité en fonction du temps en utilisant une cellule haute pression pour empêcher l'évaporation du solvant. L'utilisation de ce type de cellule nous permet de suivre l'augmentation de la viscosité du mélange liée uniquement à la réticulation du système.

3.4.3 Caractérisations rhéologiques

3.4.3.1 Protocole

Dans cette partie, les résultats présentés ont été réalisés sur un rhéomètre MCR 302 équipé d'une cellule haute pression avec une géométrie Couette. Les PC et l'ECH sont mélangés sous agitation mécanique à 500 tours par minute pendant 15 minutes à 25°C. La colle est ensuite versée dans la cellule. Afin d'observer l'évolution de la viscosité avec la réticulation du système (gélification), la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et la température ont été fixées respectivement à 200s^{-1} et 25°C. Cette température a été choisie pour nous permettre de suivre la réticulation sans réticuler complètement à l'intérieur de la cellule haute pression.

3.4.3.2 Caractérisations rhéologiques de la réticulation

La Figure 2-19 représente le suivi cinétique de la réticulation des colles pour un ratio de 0.3 en ECH à 25°C. Pour toutes les colles, la viscosité augmente avec le temps. Cette augmentation de viscosité est liée à l'augmentation progressive de la masse moléculaire des tanins DRT et des dextrans du fait de la réaction de polymérisation avec l'ECH. Les résines 0.3-40T et 0.3-40D ont été utilisées comme références. Il apparaît très clairement que ces résines ne peuvent pas être utilisées par les industriels du fait de la forte augmentation de la viscosité sur une échelle de temps réduite. Dans ces conditions, au bout de 15 minutes, la résine 0.3-40T a une viscosité de 1 Pa.s et la résine 0.3-40D de 0,6 Pa.s.

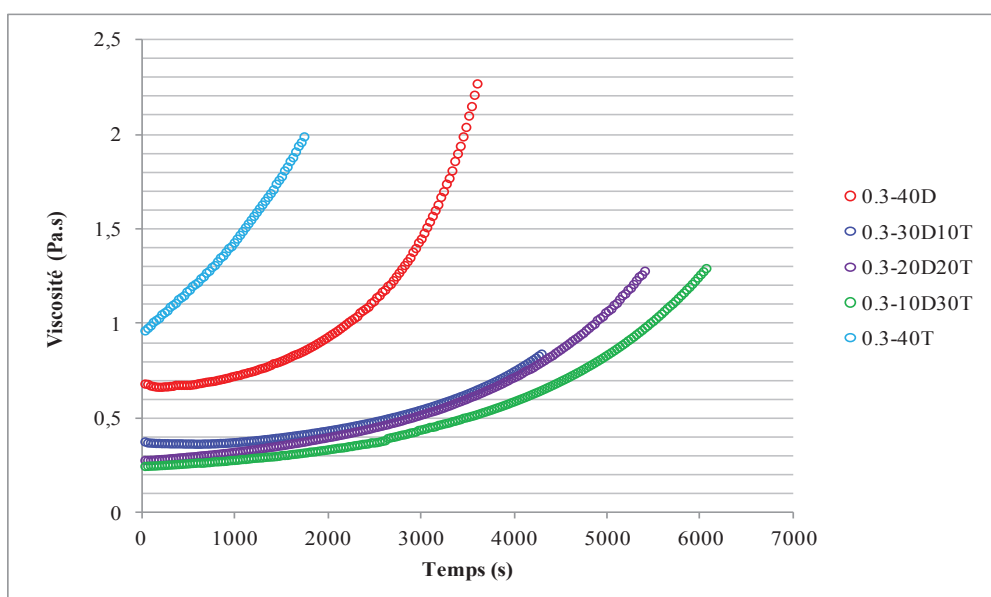


Figure 2-19 : Suivi cinétique des viscosités des colles à 25°C à 200s^{-1}

Pour les colles 0.3-10D30T, 0.3-20D20T et 0.3-30D10T, le temps pendant lequel elles sont pulvérisables (noté t_p par la suite) varie en fonction de la composition des PC. Lorsque la viscosité des colles est supérieure à la limite imposée 0,4 Pa.s, il a été considéré que celles-ci ne sont plus pulvérisables, définissant ainsi le temps de pulvérisation. Ces temps ont été recensés d'après la Figure 2-19 et sont répertoriés dans le Tableau 2-7. Il est à noter que le temps pendant lequel l'ECH et les PC sont mélangés (15 minutes), avant la mesure, a été ajouté aux valeurs déterminées selon la figure 2-19.

Formulations	t_p (minutes)
0,3-40T	non pulvérisable
0,3-10D30T	61,5
0,3-20D20T	50
0,3-30D10T	42,5
0,3-40D	non pulvérisable

Tableau 2-7 : Temps pendant lequel les colles peuvent être pulvérisées à 25°C

Le temps pendant lequel les résines seront pulvérisables dépend de la fraction massique en dextrines. Ainsi la résine 0.3-10D30T a un temps d'utilisation supérieur à la 0.3-30D10T. Ceci peut suggérer une structuration du système tanin/dextrine et par conséquent que les dextrines réagissent avant les tanins du fait d'une meilleure accessibilité. Afin de vérifier cette hypothèse, la vitesse de réaction des PC avec l'ECH a été étudiée.

3.4.3.3 Analyses et discussions des résultats

3.4.3.3.1 Vitesse de réaction

Afin de caractériser cette réaction chimique, la variation du logarithme de la viscosité divisée par la viscosité initiale (à $t=0$) en fonction du temps a été représentée sur la Figure 2-20. En prenant en compte le temps de mélange, la viscosité relevée à $t=0$ correspond en réalité à $t=15$ minutes. La Figure 2-20 montre que l'évolution du logarithme de la viscosité avec le temps suit une loi linéaire de la forme :

$$\ln\left(\frac{\eta_t}{\eta_{t0}}\right) = k_T t$$

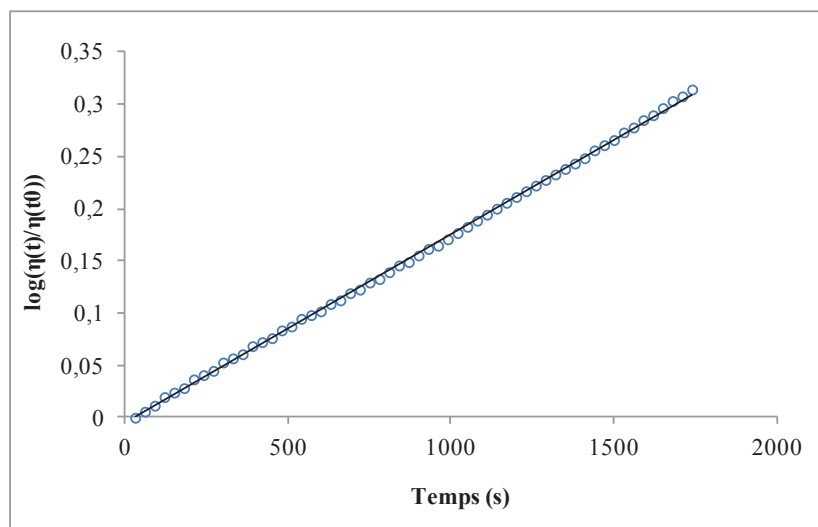


Figure 2-20 : Variation du logarithme de la viscosité relative de la 0.3-40T en fonction du temps à 25°C

A partir de la droite ainsi obtenue la vitesse de réaction tanin/ECH a pu être déterminée comme étant une constante correspondant à la vitesse d'avancement de la réaction de polymérisation (ou de réticulation) nommée k_T . Pour la réaction tanin/ 0,3 ECH à 25°C, k_T vaut $1,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Il est possible de supposer que la réaction de réticulation des tanins par l'épichlorhydrine est une réaction du premier ordre. Ayant caractérisé la réaction tanin/ECH, la réaction dextrine/ECH a elle aussi été caractérisée.

La Figure 2-21 présente la variation du logarithme de la viscosité relative de la dextrine (formulation 40D) avec un ratio d'ECH de 0,3 comparée à celle du tanin/ECH vue ci-dessus.

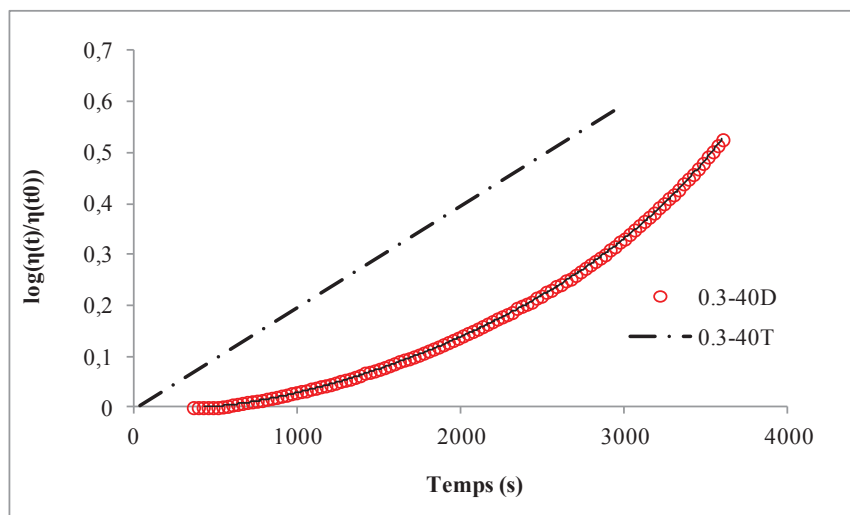


Figure 2-21 : Variation du logarithme de la viscosité relative de la résine 0.3-40D en fonction du temps à 25°C

D'après ces résultats, il est possible de constater que le tanin est plus réactif que la dextrine. La vitesse de réaction de la dextrine avec l'épichlorhydrine a été déterminée, k_D vaut $(4,266 \times 10^{-8}t + 4,79 \times 10^{-6})$. Ceci est une réaction du second ordre avec une constante initiale de $k_D = 4,79 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et une réactivité moyenne de $8,16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ sur le temps de l'expérience. Ces résultats nous permettent de montrer que la réactivité des tanins est en moyenne 2 à 3 fois plus grande que celle de la dextrine à 25°C et pour un ratio de 0,3 en ECH à 200 s^{-1} .

La vitesse de réaction des colles lors de la réticulation a été comparée à la 0.3-40T et 0.3-40D.

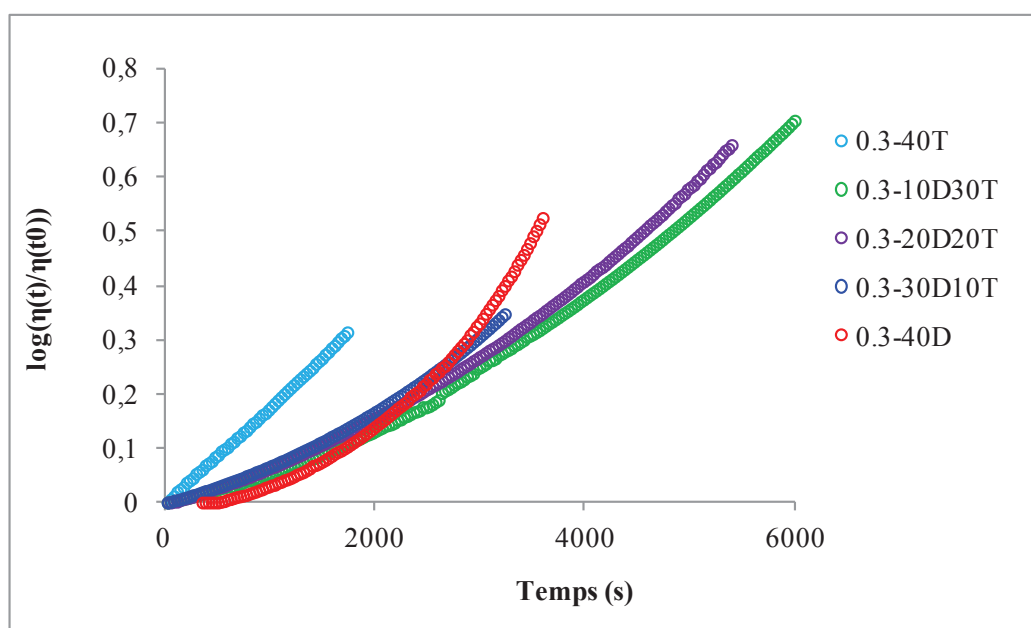


Figure 2-22 : Variation du logarithme des viscosités de toutes les formulations à 25°C en fonction du temps

Les réactions de réticulation des colles sont des réactions du second ordre comme pour la dextrine. Il semblerait que les vitesses de réactions des trois colles soit en deux temps. La vitesse de réaction des colles pour des temps courts peut s'apparenter à la vitesse de réaction de la résine 0,3-40D. Pour des temps plus longs, la vitesse de réaction des colles s'apparentent plutôt à celle de la 0.3-40T. Ce résultat vient étayer celui du paragraphe précédent sur la conformation des polymères dans les mélanges. Il avait été proposé que les mélanges tanin/dextrine forment des structures avec des dextrans adsorbés sur des particules de tanin (Figure 2-4 p 78). Il semblerait que lorsque l'ECH est ajoutée aux PC celle-ci réagit, en premier lieu, avec les dextrans qui se trouvent à la surface des particules de tanins, puis avec les tanins.

3.4.3.3.2 Effet de la concentration en ECH

Ceci étant, nous nous sommes interrogés sur l'effet de la quantité d'ECH dans les colles. Il est possible d'envisager que l'augmentation de la concentration en ECH pourrait permettre d'augmenter le degré de réticulation des résines mais aussi la vitesse de réaction et donc la viscosité des colles. Ainsi, l'évolution des viscosités des colles 0.3-30D10T et 0.5-30D10T a été étudiée à 25°C à 200s⁻¹.

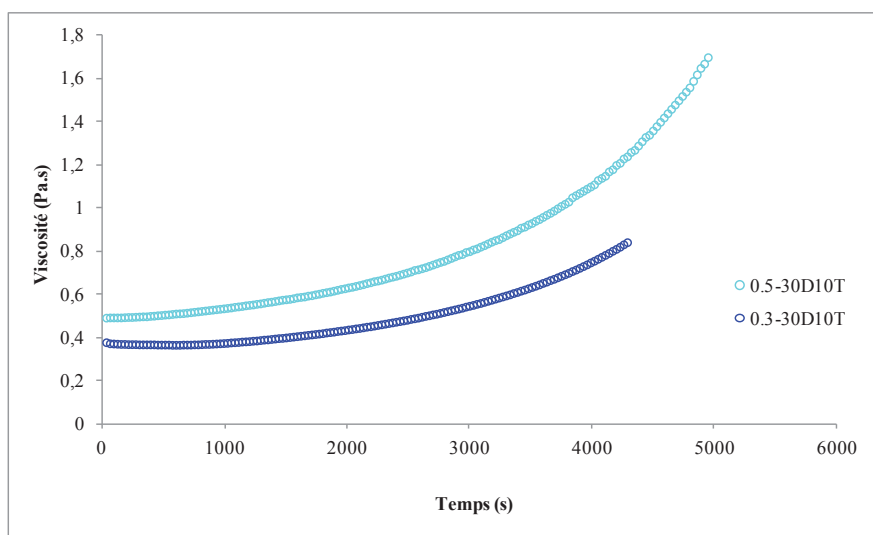


Figure 2-23 : Suivi cinétique des viscosités des colles 0.3-30D10T et 0.5-30D10T à 25°C à 200s⁻¹

La Figure 2-23 montre que l'ajout d'ECH induit une augmentation de la viscosité du milieu. Cependant, cette augmentation ne modifie pas la vitesse de réaction de la PC et de l'ECH.

L'augmentation de la concentration en ECH tend vers un mélange hétérogène du fait de la faible solubilité de l'ECH dans l'eau. Les colles avec un ratio supérieur à 0,5 en ECH seront tout de même étudiées. Cependant, l'utilisation de ces résines semble compromise du fait de leur viscosité trop importante pour être pulvérisées. Comme il a été observé dans le chapitre 1, l'augmentation de la température permet de diminuer la viscosité de la PC. L'influence de la température sur la viscosité des colles a été abordée.

3.4.3.3 Effet de la température sur la réaction

La Figure 2-24 présente l'évolution de la viscosité de la colle 0.3-30D10T en fonction de la température à 200s^{-1} . L'augmentation progressive de la température à $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (de 25°C à 60°C) conduit à une diminution de la viscosité du système. La stabilisation de la température à 60°C provoque une augmentation progressive de la viscosité (pendant environ 200 secondes) puis une augmentation brutale de celle-ci. Ainsi la gélification du système intervient beaucoup plus rapidement à 60°C qu'à 25°C . La température augmente fortement la vitesse de réaction entre les résines et l'ECH.

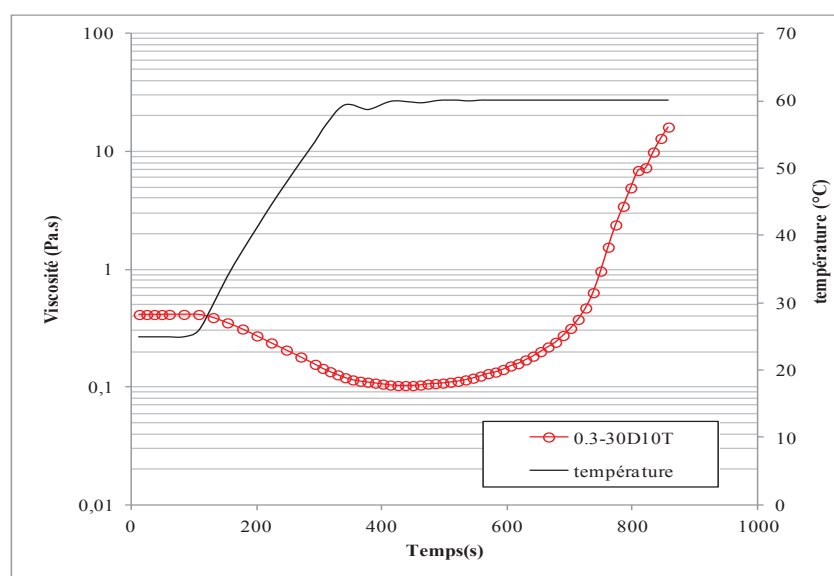


Figure 2-24 : Evolution de la viscosités de la colle 0.3-30D10T avec la température à 200s^{-1}

Compte tenu de cette dernière observation, les PC et l'ECH seront synthétisées à 25°C afin de ralentir le processus de gélification. Ceci en vu de pouvoir les mettre en forme pour leur caractérisation à l'état solide. Une fois synthétisées, les colles pourront être réticulées à 60°C .

Afin de poursuivre l'étude sur la gélification des colles, le gonflement des résines « réticulées » a été étudié pour certaines formulations.

3.4.4 Gonflement des résines

Une autre caractérisation physique de la réticulation des résines est l'étude de leur gonflement dans l'eau. Le gonflement d'une résine se traduit par le changement volumétrique des échantillons dû à l'absorption d'eau. La polarité des molécules d'eau permet de former des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles présents sur la chaîne moléculaire de la résine. Les liaisons hydrogène interchaînes (entre deux groupements hydroxyles de la résine) sont alors rompues. Une molécule d'eau s'insère entre deux chaînes et augmente ainsi la distance entre les chaînes. Cette eau est dite liée et entraîne donc un gonflement du matériau. Pour ce faire les colles ont été gélifiées dans des tubes en verres (Figure 2-25) à 60°C pendant 2 heures. Les gels extraits ont pris la forme cylindrique des tubes. La méthode du gonflement consiste à enregistrer le rayon de la résine placée dans une cuve d'eau au cours du temps à l'aide d'une caméra CCD. Il a été observé que les gels gonflent en suivant une cinétique classique de diffusion gaussienne. Après un certain temps, entre 2h30 et 4h en fonction des formulations, les dimensions des échantillons se stabilisent indiquant la fin du gonflement. Ceci permet, connaissant le diamètre final et le diamètre initial, d'obtenir le taux de gonflement :

$$\text{Taux de gonflement} = \frac{\text{Rayon final} - \text{Rayon initial}}{\text{Rayon initial}} \times 100$$



Figure 2-25 : Gélification d'une résine dans un tube à essai

Ce test a été réalisé pour toutes les résines. Les résultats montrent que plus la proportion en dextrans jaunes est élevée et plus le gel gonfle. Ceci peut être expliqué par deux

phénomènes :

- La densité des réseaux créés lors de la gélification. Ainsi on peut estimer que plus nous sommes en présence de tanins et plus le réseau créé est dense, c'est-à-dire que la densité de réticulation est plus importante.
- Les dextrans sont des molécules hydrophiles et conduisent à un gonflement des gels plus important.

La Figure 2-26 est un histogramme présentant le pourcentage de gonflement des résines dans l'eau. Les résultats obtenus montrent que la résine 40T (composée uniquement de tanins) ne gonfle que très peu, environ 2% de gonflement.

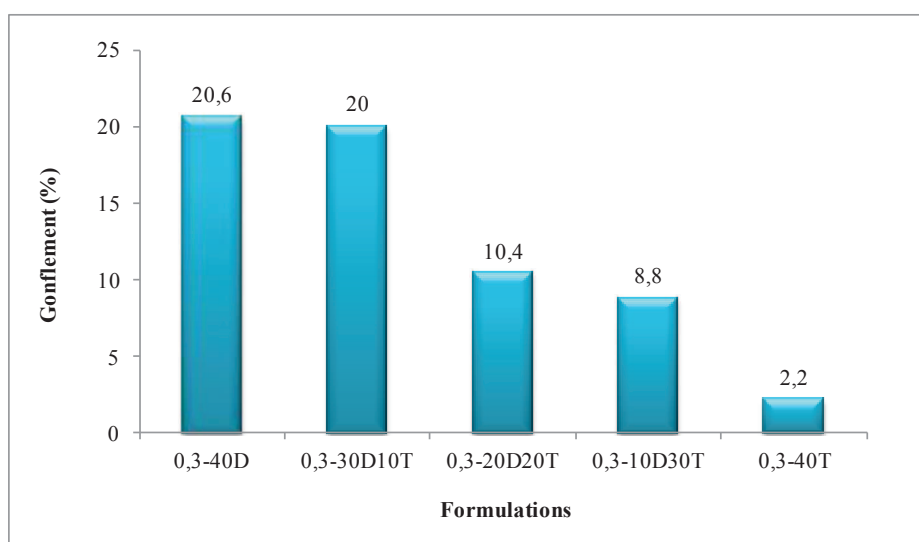


Figure 2-26 : Gonflement des différentes résines

Il faut cependant avoir du recul sur ces résultats car l'enregistrement est réalisé par une caméra CCD qui se base sur la reconnaissance d'une forme circulaire. Or, les courbes obtenues présentent du bruit pour certaines résines. Ceci vient du fait que les résines sont plus ou moins poreuses. Ainsi, nous pouvons imaginer que lorsque de l'eau entre dans les pores, de l'air s'en échappe créant ainsi des petites bulles à la surface. Ces bulles se plaçant à la surface de la résine (voir schéma ci-dessous) elles empêchent la caméra de bien repérer le diamètre de la résine.

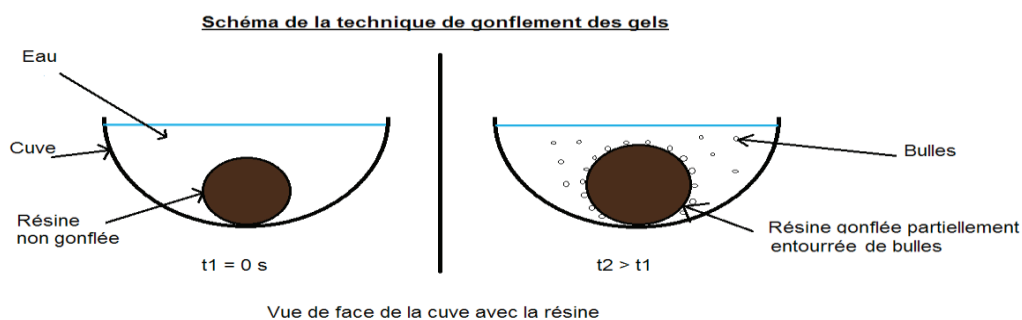
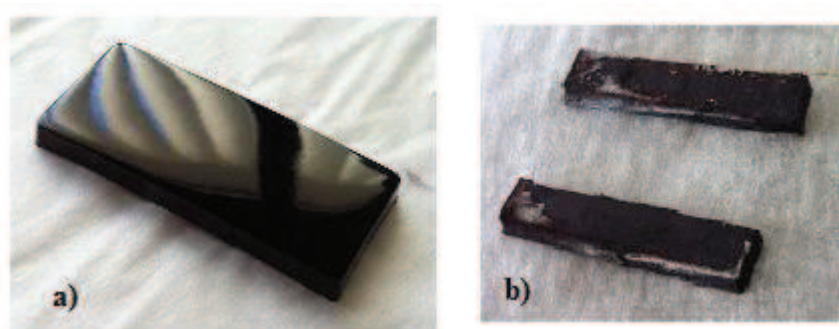


Figure 2-27 : Représentation schématique de la technique pour mesurer le gonflement d'un gel par enregistrement du diamètre.

4 Caractérisations physico-chimiques des résines réticulées

4.1 Mise en forme et réticulation des éprouvettes

Afin d'obtenir un mélange réticulé, la PC et l'agent réticulant (ECH) sont mélangés sous agitation mécanique à 500 tours par minute pendant 15 minutes à 25°C. La technique permettant de caractériser le matériau réticulé nécessite une mise en forme et une régularité de celui-ci. Pour cela, le mélange est versé dans un moule en silicone fermé, puis placé dans une étuve durant 2 heures à 60°C. Cette température a été choisie pour ne pas créer de porosité dans le matériau, porosité liée à l'ébullition et à l'évaporation de l'eau. Cette première étape de réticulation permet d'obtenir un gel et d'assécher lentement le matériau. Le « gel » est ensuite placé dans une étuve pendant 30 minutes à 110°C (Température inférieure à la température d'ébullition de l'ECH) afin de poursuivre sa réticulation et le séchage de l'eau piégée dans le réseau. À la fin de cette étape un solide insoluble de couleur noire est obtenu (Figure 2-28).



**Figure 2-28 : Réticulation de la résine 0.3-30D10T a) étape 1 : gélification à 60°C
b) étape 2 : après cuisson à 110°C**

Afin de vérifier la présence de fonctions époxydes (n'ayant pas réagi) dans les résines réticulées, celles-ci ont été analysées en spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

4.1.1 Analyse chimique : Spectroscopie IRTF

Pour des raisons de clarté seuls les spectres de l'épichlorhydrine et de la résine réticulée 20D20T pour différentes concentrations en ECH sont présentés et superposés (Figure 2-29). Les bandes caractéristiques de la déformation symétrique des liaisons C-C des fonctions époxydes de l'épichlorhydrine apparaissent à des longueurs d'onde de 962 et 925 cm^{-1} [32], [77], [86], [87] (Figure 2-30). Les spectres obtenus pour les résines 20D20T réticulées avec différentes concentrations en ECH montrent que les bandes caractéristiques du cycle oxirane ont disparues. L'augmentation de la concentration en ECH n'a pas engendré un greffage des fonctions époxydes sur les tanins et les dextrines. D'après la littérature (3.3.2.2 p 91) et les observations faites sur les résines lors de leur mise en œuvre, il semblerait que les fonctions époxydes aient réagi avec les hydroxyles des tanins et des dextrines. Compte tenu du milieu réactionnel, il est possible qu'une partie de ces fonctions ait été hydrolysée.

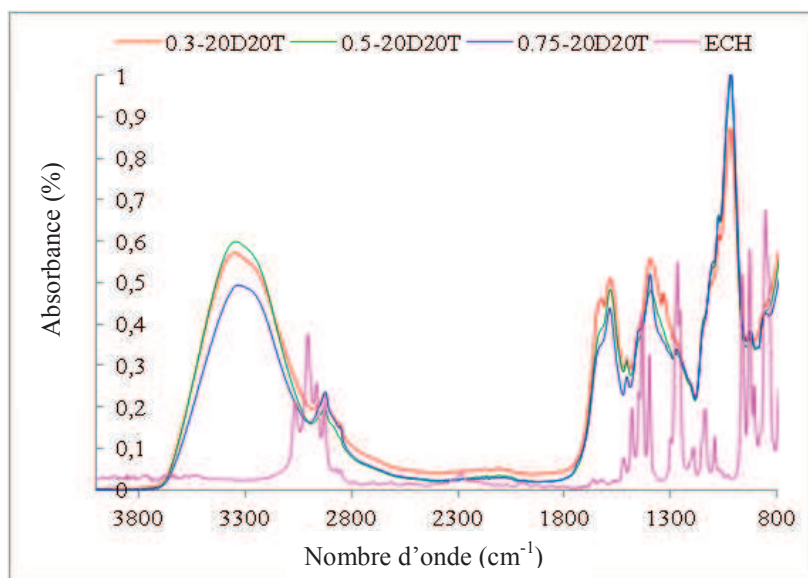


Figure 2-29 : Spectres IRTF de l'épichlorhydrine et des résines 20D20T réticulées

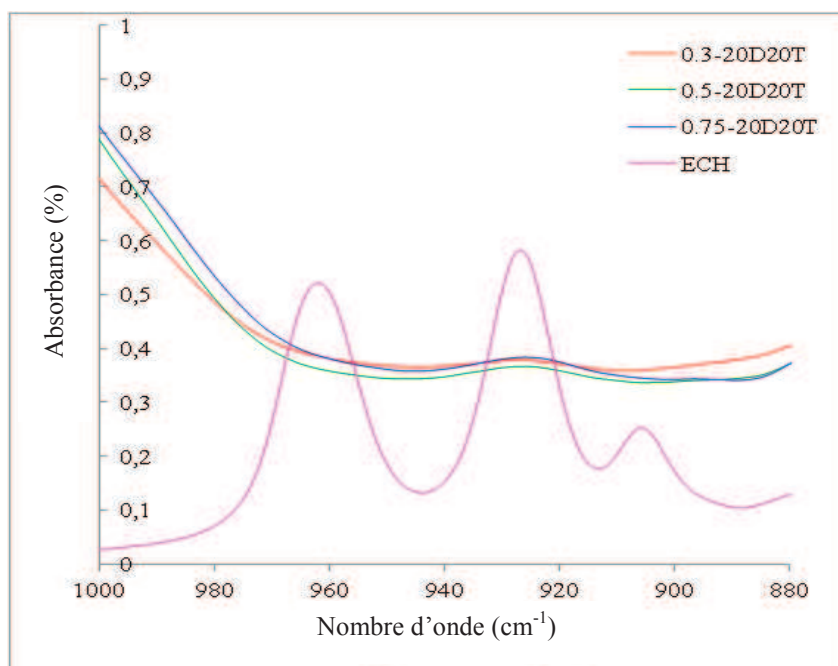


Figure 2-30: Superposition des spectres IR des résines 20D20T réticulées et de l'ECH

4.1.2 Images en Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Une seconde preuve de la réticulation des résines est la formation de cristaux de chlorure de sodium (NaCl). Après réticulation, des images au MEB des surfaces des échantillons réticulés ont été réalisées. Nous avons pu observer la présence de cristaux de NaCl à la surface de cavités (Figure 2-31). Il est probable que ces cavités aient été formées pendant la réticulation.

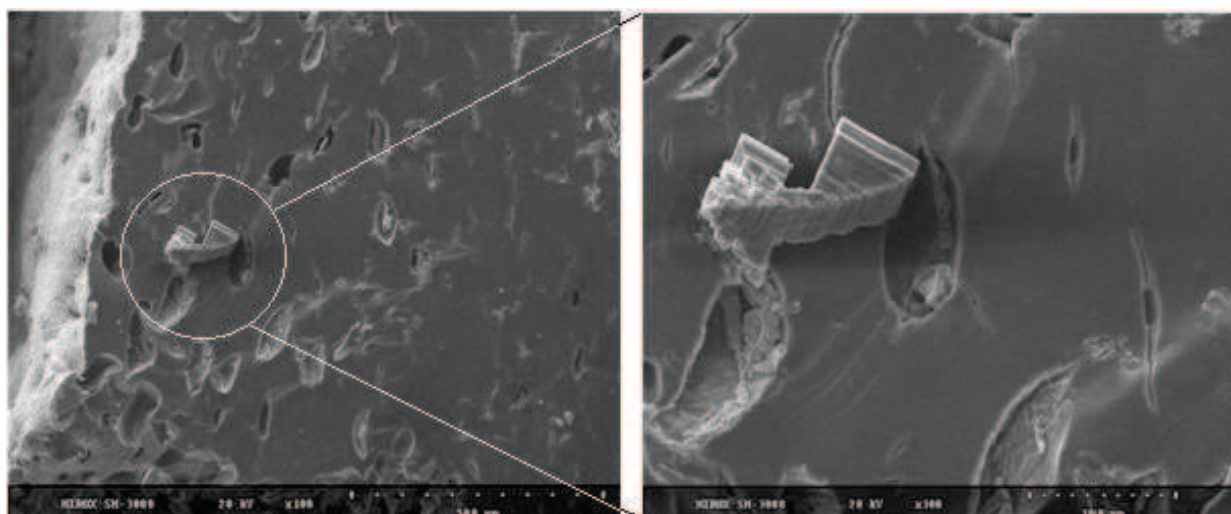


Figure 2-31 : Images obtenues par MEB de la résine 0.3-30D10T contenant des cristaux de NaCl

4.2 Étude Thermique des résines réticulées

Les résines réticulées ont été étudiées par thermogravimétrie (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ces analyses ont permis de mettre en évidence les différences de stabilité thermique et réactionnelles entre les différentes résines.

4.2.1 Analyses thermogravimétriques (ATG)

Le principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) ainsi que le protocole utilisé sont disponibles dans le Chapitre 4 : Instruments et méthodes de caractérisation.

La Figure 2-32 présente les résultats obtenus pour les résines réticulées avec un ratio d'ECH de 0,3. Seule la résine 0.3-40D présente une dégradation en deux étapes sous air.

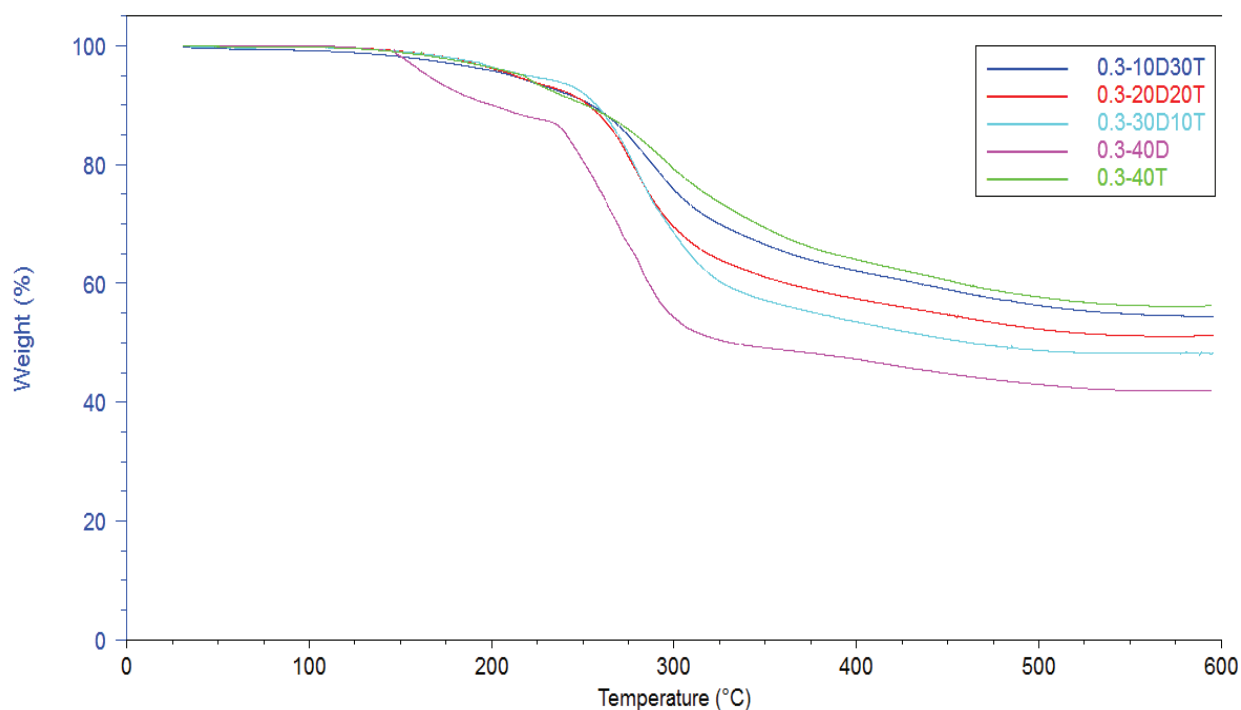


Figure 2-32 : Pertes de masse des différentes résines ratio ECH=0.3, sous air à 10°C/min

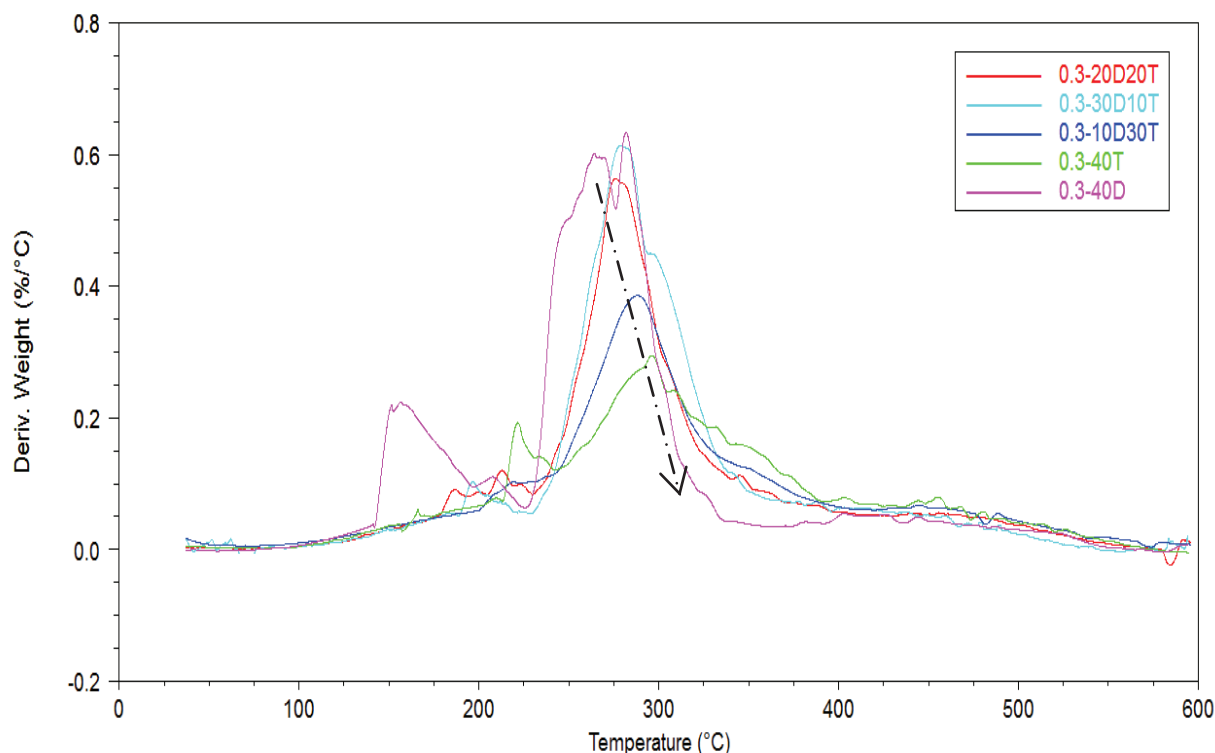


Figure 2-33 : Dérivées des pertes de masse en fonction de la température des différentes résines ratio ECH = 0,3 sous air à 10°C/min

D'après les résultats présentés sur la Figure 2-32, pour un même ratio en réticulant, plus le taux de tanin est élevé, plus la perte en masse à 600°C, est faible. Autrement dit, les pourcentages en résidus des résines contenant plus de tanins sont plus importants que celles contenant des dextrines. De plus, l'analyse des pics de dérivée de perte de masse (Figure 2-33) montre que lorsque la résine contient des tanins les dégradations interviennent à des températures plus importantes. Les résines contenant plus de tanins sont donc plus stables thermiquement que celles contenant plus de dextrines. Ceci peut être expliqué par le fait que les tanins ont une structure aromatique leur permettant une certaine tenue en température et une possible graphitisation de ceux-ci aux hautes températures [89].

A partir des thermogrammes obtenus, il est possible de calculer l'indice statistique de la résistance à la température défini par T_s . Cette température est caractéristique de la stabilité thermique des résines réticulées (durcies) [7]. L'indice T_s a été calculé pour chacune des résines selon l'équation suivante [90], [91] :

$$T_s = 0,49 \times (T_{d5} + 0,6(T_{d30} - T_{d5}))$$

Où T_{d5} correspond à la température pour laquelle l'échantillon a perdu 5 % de sa masse et T_{d30} à la température pour laquelle l'échantillon a perdu 30 % de sa masse.

Résine	Ratio épichlorohydrine	T_{d5} (°C)	T_{d30} (°C)	T_s (°C)
40D	0,3	165	269	111
30D10T	0,3	219	297	130
	0,5	215	321	136
	0,75	234	326	142
20D20T	0,3	213	298	129
	0,5	217	318	136
	0,75	230	328	142
10D30T	0,3	223	332	132
	0,5	207	329	137
	0,75	186	316	142
40T	0,3	218	346	144

Tableau 2-8 : Evolution de la température de stabilité des résines durcies en fonction du ratio en ECH

D'après les résultats répertoriés dans le Tableau 2-8, les températures de stabilité thermique du matériau augmentent légèrement avec l'augmentation de la concentration en ECH. La résistance à la température de la résine augmente de manière significative dès lors que la résine ne contient que des tanins.

Nous pouvons conclure que les tanins ont une meilleure résistance à la dégradation thermique et confèrent ainsi aux résines un effet « protecteur » sous air du fait de leur structure aromatique. Ce même résultat a été observé par Xie et *al.* pour des résines époxy chargées de lignine [92]. Ce phénomène est confirmé par l'état des échantillons après le cycle de chauffe

en ATG et en rhéologie (torsion rectangulaire). En effet, les échantillons ne contenant pas de tanins (40D) ont vu leurs dimensions fortement augmenter. Sous l'effet de la température, les éprouvettes 0.3-40D s'expansent (Figure 2-34). Cet accroissement des dimensions n'a jamais été observé pour des échantillons contenant des dextrans et des tanins. Dans le cas inverse, c'est-à-dire pour une résine ne contenant que des tanins (40T) et pas de dextrine un retrait des éprouvettes sous l'effet de la chaleur a pu être observé (très visible sur les éprouvettes de torsion rectangulaire). Il a été observé sur la Figure 2-32 que la colle référence, contenant uniquement des dextrans, commencent à se dégrader à partir de 150°C. La dégradation des molécules avec la température peut conduire à la formation de gaz et ainsi faire gonfler l'échantillon de façon plus ou moins importante.



Figure 2-34: Expansion d'une résine 0.3-40D après chauffage à 200°C

Il semblerait que le réseau formé par le mélange dextrans et tanins possède une bonne stabilité dimensionnelle. Il existe une synergie du réseau dextrans/tanins qui permet de contrôler à la fois la dimension des échantillons et la stabilité thermique du réseau.

Afin d'observer d'éventuelle transition de phase de nos résines réticulées celles-ci ont été analysées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

4.2.2 Analyses par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le principe de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage et le protocole utilisé pour cette technique sont présentés dans le Chapitre 4 : Instruments et caractérisation.

La Figure 2-35 présente les cycles de chauffe et de refroidissement de la résine 0.3-30D10T.

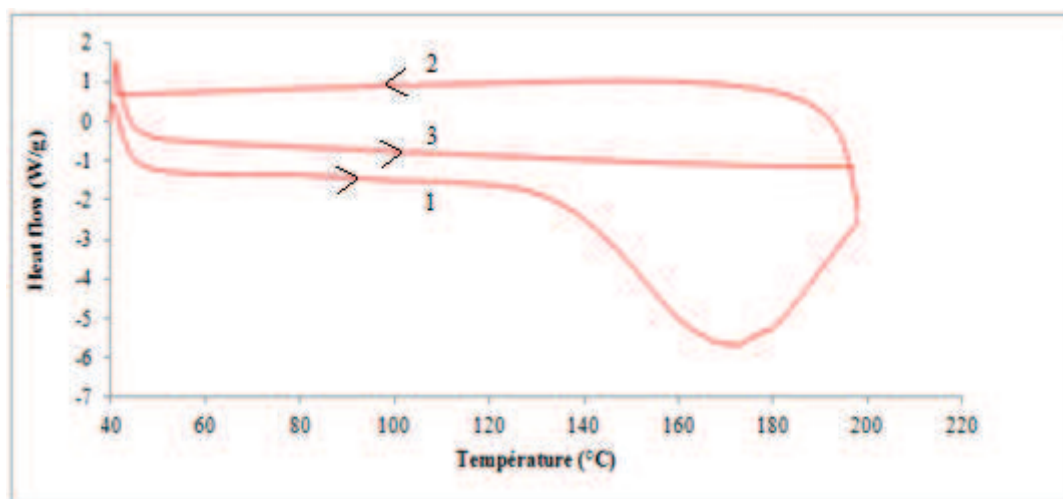


Figure 2-35 : Thermogramme de la résine 0.3-30D10T à 10°C/min

Lors de la première chauffe un pic endothermique est visible entre 140 et 200°C. Cette transition endothermique peut correspondre à trois phénomènes :

- Une réaction chimique
- Une fusion
- Une évaporation

Cependant, lors de la deuxième chauffe ce pic n'est plus observé, indiquant ainsi le caractère irréversible de la transformation et donc qu'il ne peut pas s'agir d'une fusion. Dans la gamme de température 140 à 200°C, les analyses en thermogravimétrie (Figure 2-32) ont montrées que les formulations réticulées par un ratio en ECH de 0,3 perdent moins de 5% en masse, sauf pour la résine contenant uniquement des dextrans (0.3-40D). Il semble donc peu probable que ce phénomène endothermique soit lié à une évaporation.

L'hypothèse de la réaction chimique irréversible a donc été suggérée. La superposition des thermogrammes des résines réticulées avec un ratio en ECH de 0.3 (Figure 2-36) montre que ce pic endothermique n'apparaît que pour les formulations contenant des dextrans. Ce phénomène étant lié à la présence de dextrans, il a été envisagé que celui-ci soit lié à une « caramélisation » des chaînes amyliques. En effet, la déshydratation des sucres sous l'effet de la chaleur en absence d'eau, seuls ou en présence d'additifs, conduit à un processus de « caramélisation ». Cette réaction nécessite soit une forte température ($T > 120\text{ °C}$), soit des conditions de pH extrêmes ($\text{pH} < 3$ ou > 9) [93]. Greenshields [94] résume le processus endothermique de « caramélisation » en deux étapes :

- Dans un premier temps, la déshydratation des glucides entraîne la formation d'aldéhydes et de composés dicarboxylés.

- Dans un deuxième temps, des réactions de condensation et de polymérisation se produisent et aboutissent à la formation de composés de masse molaire élevée [95]–[98].

A partir de ces résultats, il est donc possible d'envisager que ce phénomène de caramélisation conduise à la formation d'un réseau plus dense et donc à l'amélioration des propriétés mécaniques des colles réticulées. Cette hypothèse sera vérifiée plus tard au travers d'analyses thermomécaniques.

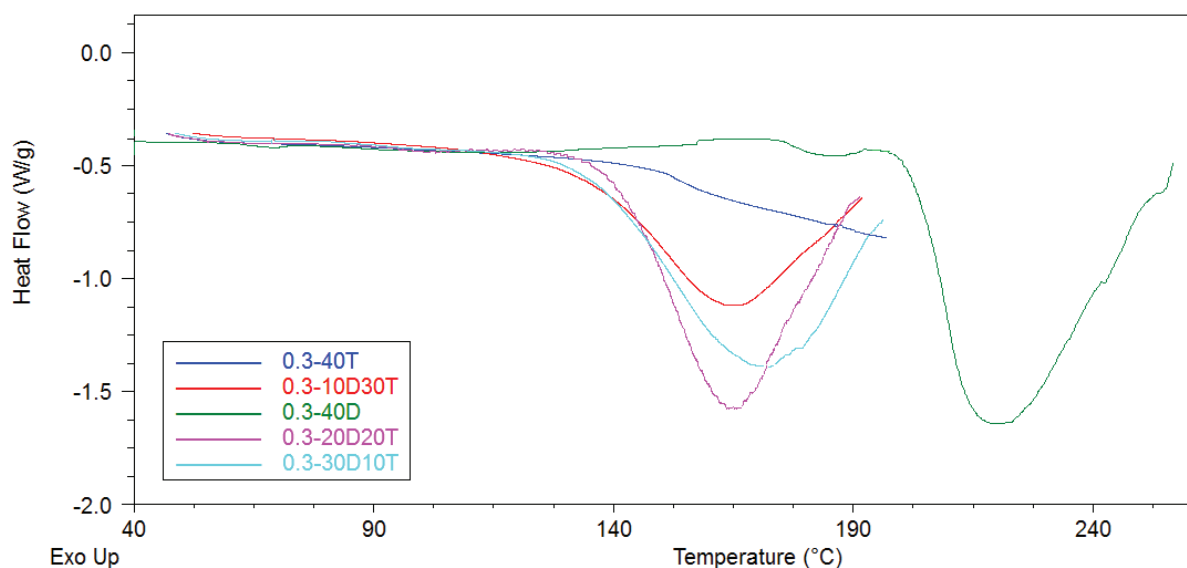


Figure 2-36 : Thermogrammes des résines réticulées (1^{ère} chauffe à 10°C/min)

Les travaux de Delmas et *al.*[32] montrent que pour des biolignines de paille réticulées par le PEGDGE une transition endothermique est aussi observée au-delà de 150°C. Ce phénomène a entraîné une augmentation de la rigidité de leurs résines pour un certain ratio en PEGDGE. Les auteurs ont alors associés cette réaction à une post-cuisson du matériau mettant en jeu les fonctions carbonyles et carboxylates. Afin de vérifier l'influence de la post-cuisson sur nos résines, des analyses thermomécaniques ont été réalisées et sont présentées dans la partie 4.4 p117. Semblablement aux analyses DSC présentées par Delmas et *al.* [32], il n'a pas été possible d'observer de T_g (transition vitreuse) pour nos matériaux réticulés.

4.3 Détermination des parts solubles des résines réticulées

Le calcul des parts solubles s'effectue pour chaque formulation et ratio de réticulant par immersion d'un échantillon de résine réticulée de masse déterminée dans 10ml d'eau distillée. Pour chaque formulation, cinq éprouvettes ont été analysées. Après 24 heures d'immersion

dans de l'eau distillée (pH neutre) la solution est filtrée, la part soluble est étuvée à 70°C jusqu'à évaporation du solvant. Pour s'assurer que toute l'eau s'est évaporée, une chauffe à 110°C pendant 30 minutes est réalisée. Les échantillons sont ensuite pesés et la moyenne des parts solubles a été calculée et est reportée dans le Tableau 2-9.

Formulations	Ratio	Part soluble (%)
30D10T	0,3	22 ± 3,0
	0,5	28 ± 1,7
	0,75	30 ± 1,5
20D20T	0,3	26 ± 1,5
	0,5	30 ± 2,5
	0,75	35 ± 0,7
10D30T	0,3	28 ± 2,0
	0,5	32 ± 0,2
	0,75	31 ± 3,2

Tableau 2-9 : Part soluble des différentes formulations en fonction du ratio de réticulant

La part soluble des résines augmente en fonction l'augmentation de la concentration en réticulant. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation du taux d'ECH dans les mélanges conduit à la formation d'une quantité plus importante de NaCl et de produits issus de l'hydrolyse de l'ECH pendant la réticulation. Les analyses en RMN ¹H liquide des parts solubles, présentées sur la Figure 2-37, ont révélées la présence de glucides et de polyphénols. La part soluble est donc constituée de molécules de dextrans ou de tanins n'ayant pas réagi avec l'ECH. Il semble que la réticulation totale des dextrans et des tanins ne semble pas être possible.

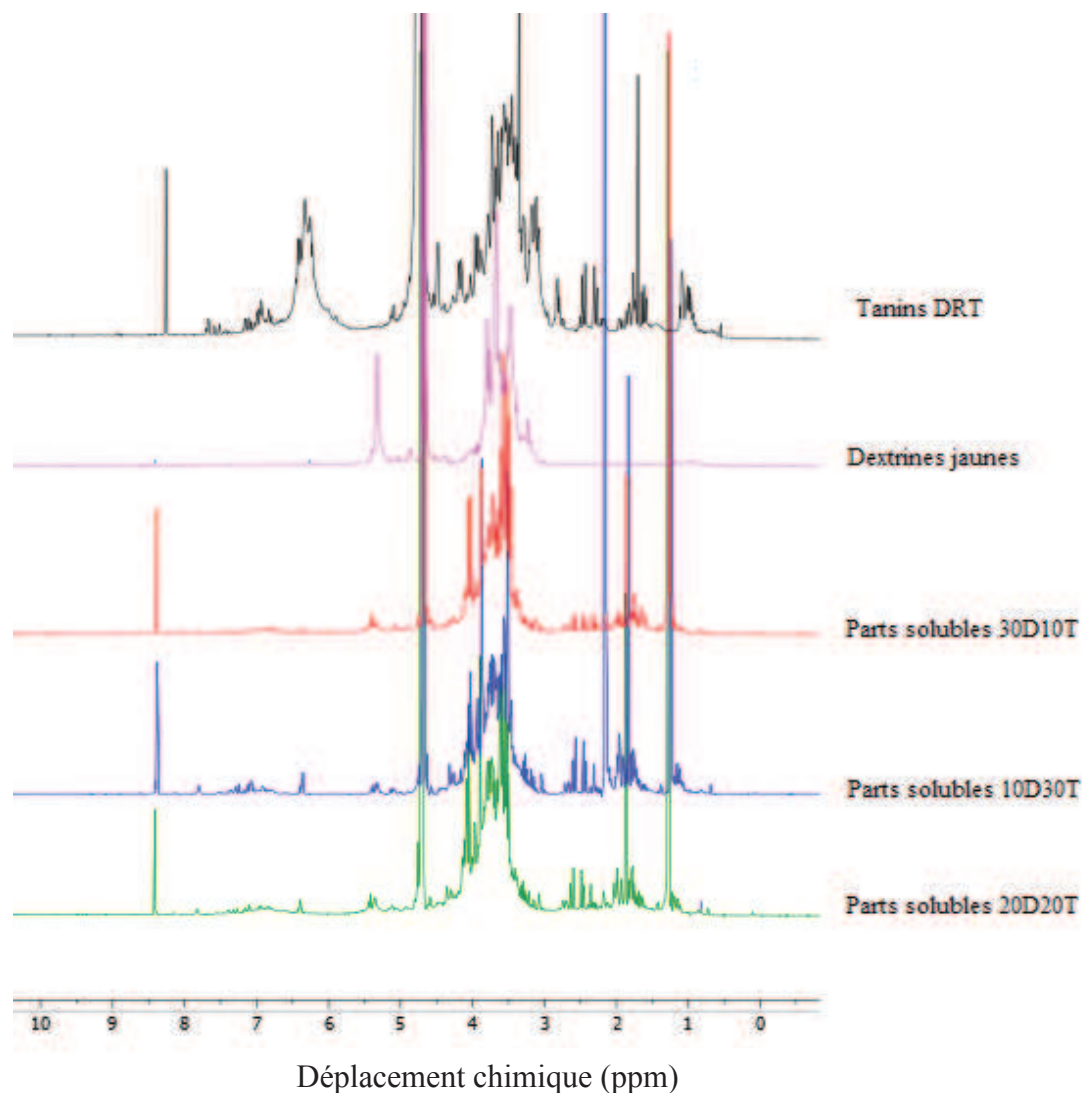


Figure 2-37 : RMN ^1H des parts solubles dans le D_2O et NaOD des PC réticulées par 0,3 d'ECH

4.4 Torsion rectangulaire : analyse thermomécanique (ATM)

Afin de caractériser les différentes résines réticulées, des analyses thermomécaniques ont été réalisées (ATM). L'ATM est un test rhéologique qui permet de suivre les modifications de comportement d'un matériau (modifications chimiques ou physiques au niveau moléculaires) en fonction de la température. Cette technique permet, par des essais en torsion rectangulaire, de déterminer les propriétés mécaniques G^* (module de cisaillement complexe) des résines réticulées en fonction de la température et soumis à une déformation (Figure 2-38).

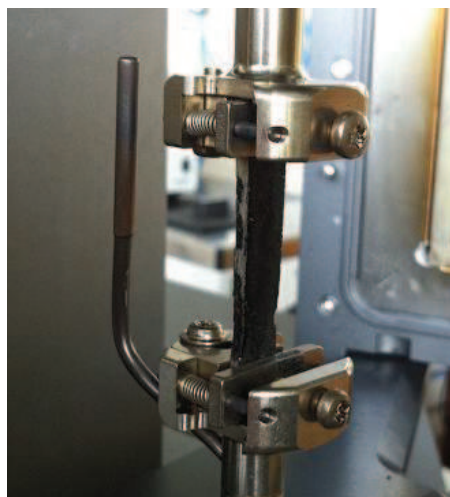


Figure 2-38 : Epreuve d'une résine 0.3-10D30T analysée en torsion rectangulaire

Ces analyses ont été réalisées sur un rhéomètre Anton Paar MCR 302. Au vu des analyses en thermogravimétrie et de l'appareillage utilisé, les analyses thermomécaniques ont été réalisées de 40°C à 200°C avec une rampe en température de 2°C/min. Le principe et le protocole de cette technique est disponible dans le Chapitre 4 : Instruments et méthodes de caractérisation. Au vu de la forte l'évolution des dimensions des résines 0.3-40T et 0.3-40D avec la température, celles-ci ont été caractérisées de 40 à 130°C. Les mesures en torsion rectangulaire étant très sensibles à la mise en place de l'échantillon et à son histoire thermique, des tests de reproductibilité ont été réalisés.

4.4.1 Reproductibilité des tests en torsion rectangulaire

Pour vérifier la reproductibilité des essais en torsion rectangulaire, plusieurs tests ont été réalisés sur trois éprouvettes. A titre d'exemple, la Figure 2-39 présente tangente δ (G''/G') en fonction du temps pour trois éprouvettes de 0,3-20D20T. Cette représentation permet de s'affranchir des décalages en module dus à la mise en place des échantillons.

D'après les résultats obtenus (Figure 2-39) les essais réalisés sont reproductibles car les courbes ont la même allure et les différences concernant la hauteur du pic sont minimales.

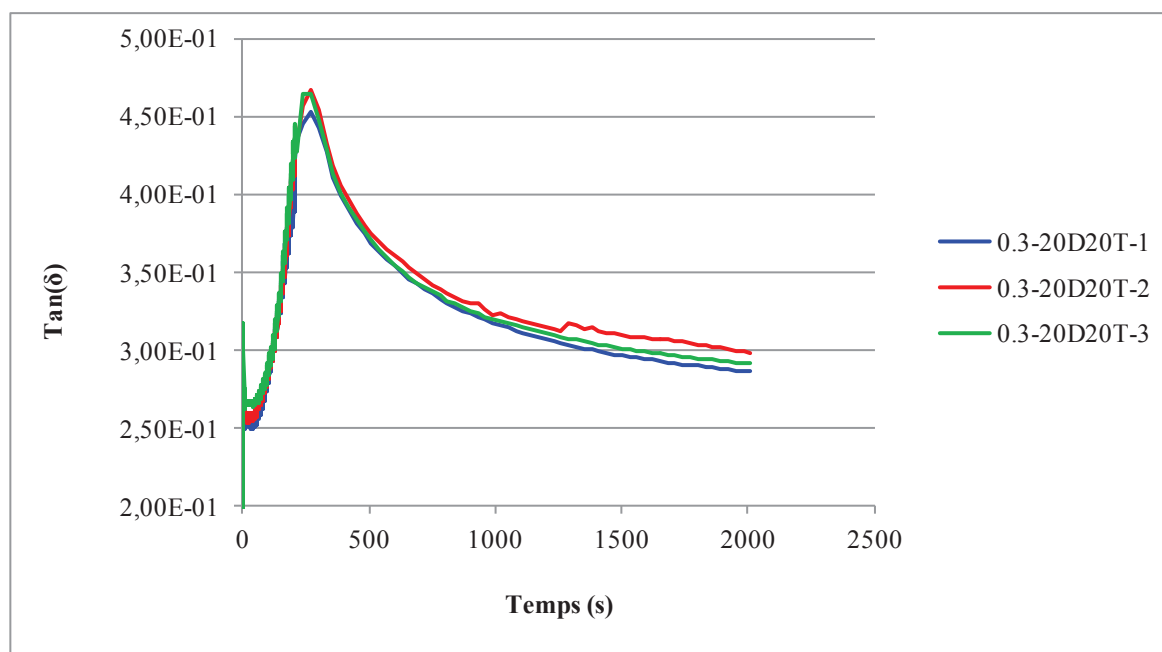


Figure 2-39 : Tangentes delta de trois éprouvettes 0.3-20D20T en fonction du temps.

La reproductibilité de nos manipulations étant assurée, les résines réticulées ont été caractérisées.

4.4.2 Influence du taux d'épichlorhydrine sur les propriétés mécaniques des résines

Chaque formulation est analysée en torsion rectangulaire avec les différents taux d'ECH vus précédemment (0,3-0,5 et 0,75) afin de montrer l'influence de celle-ci sur les propriétés mécaniques des résines. Une chauffe de 40°C à 200°C a été effectuée avec une rampe en température de 2°C/min et une fréquence angulaire de sollicitation de 1 rad/s. Les déformations imposées sont telles que nous restons dans le domaine linéaire de la viscoélasticité de ces matériaux.

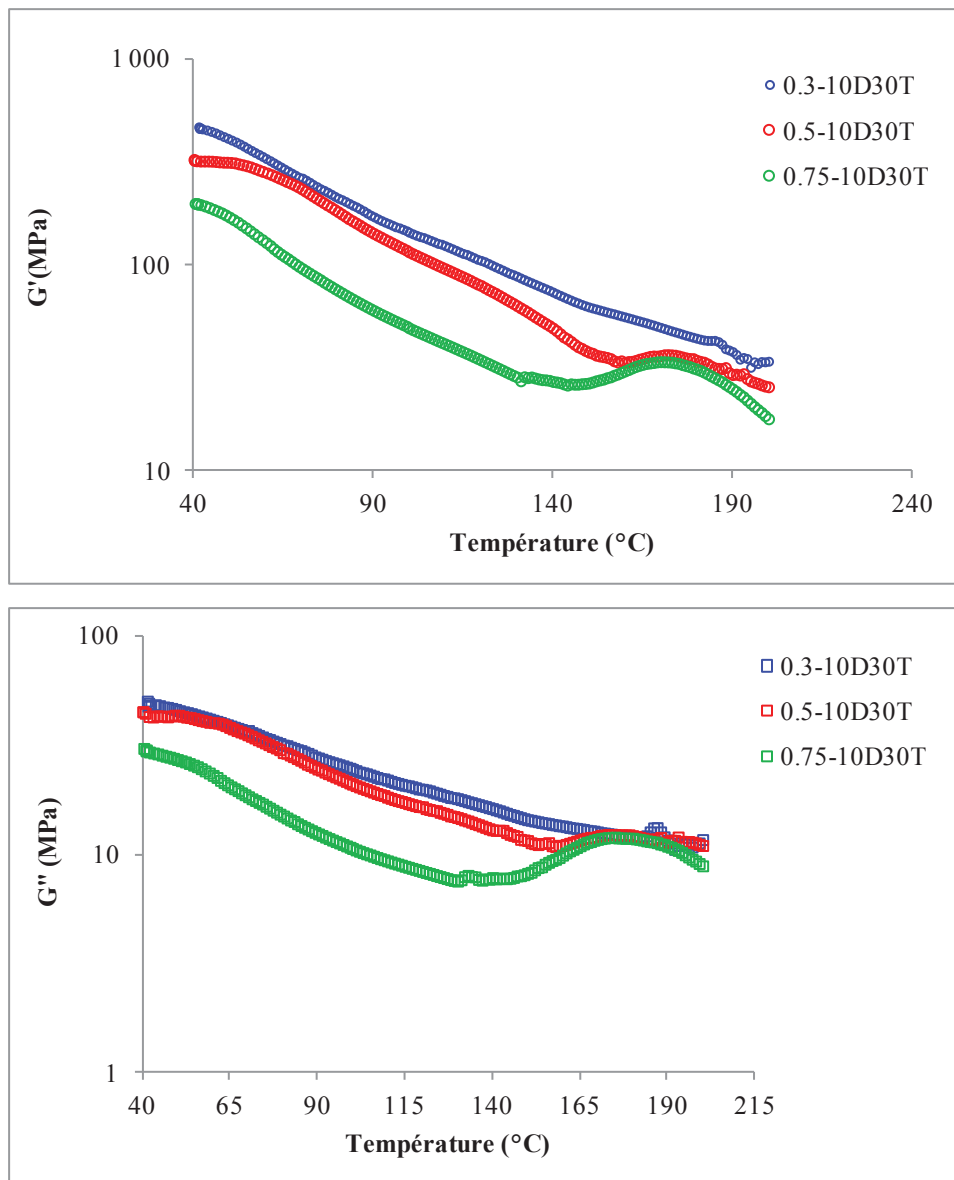


Figure 2-40 : Suivi des modules G' et G'' en fonction de la température, de la résine 10D30T à différents ratio en réticulant 0.3, 0.5 et 0.75

La Figure 2-40 montre les analyses thermomécaniques de la formulation 10D30T à différents taux d'ECH. Plusieurs observations peuvent être faites :

- 1) Le module élastique G' diminue lorsque la température augmente, montrant ainsi un ramollissement des matériaux.
 - Entre 40 et 135°C, les courbes G' et G'' diminuent de façon homothétique lorsque la température augmente. Ceci rappelle le comportement d'un réseau faiblement réticulé où la diffusion moléculaire provoque un abaissement du module.
 - Au dessus de 135°C, nous observons une augmentation des modules qui est une signature d'un durcissement du réseau, qui pourrait être dû à la réticulation.

2) Nous pouvons remarquer que lorsque le taux d'ECH augmente le module de conservation G' diminue. Ceci peut s'expliquer par :

- Sa faible solubilité dans l'eau qui induit une démixtion du mélange et conduit à une hétérogénéité du réseau formé et par conséquent à de plus faibles propriétés mécaniques [71].
- Une hydrolyse de l'ECH conduisant à la formation de composés issus de son hydrolyse [64].

La consommation des molécules d'ECH par ces réactions secondaires diminue l'efficacité de la réticulation et donc altère les propriétés du matériau.

Cependant, il est à noter que pour les résines 20D20T et 30D10T, le ratio 0,75 en ECH mène à un module G' supérieur au G' pour le ratio 0,5.

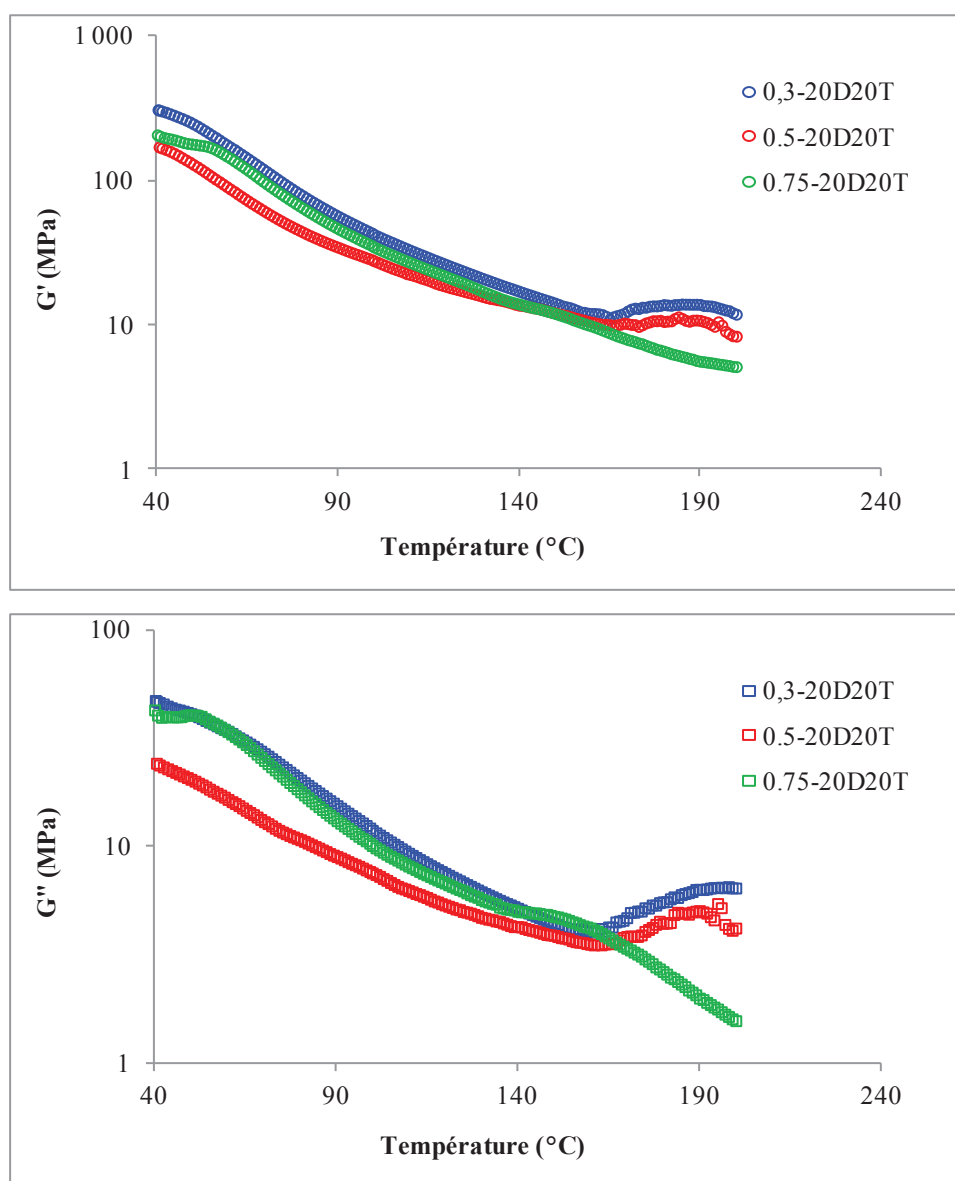


Figure 2-41 Suivi des modules G' et G'' en fonction de la température, de la résine 20D20T à différents ratio en réticulant 0,3, 0,5 et 0,75

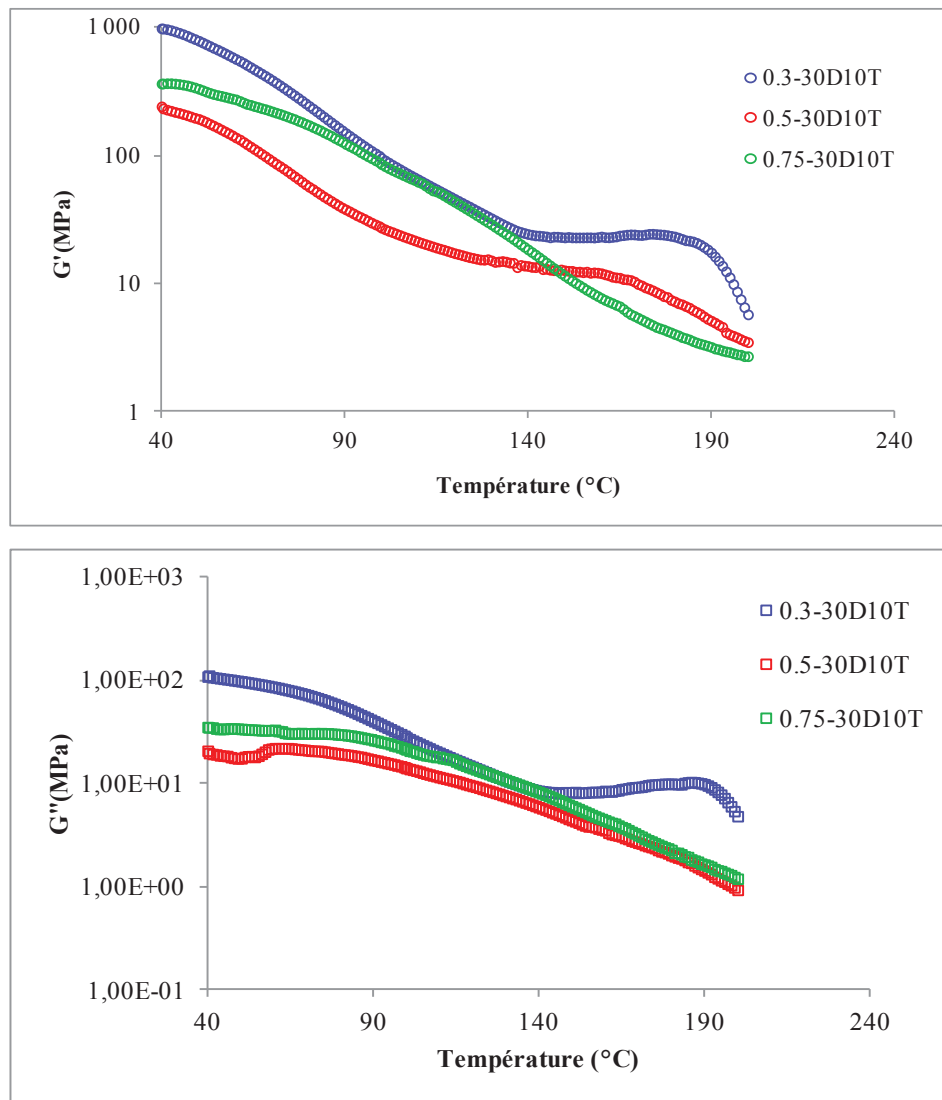


Figure 2-42 : Suivi des modules G' et G'' en fonction de la température, de la résine 30D10T à différents ratio en réticulant 0.3, 0.5, 0.75 et 1

Les Figure 2-41 et Figure 2-42 montrent que l'effet de la concentration en ECH sur la réticulation des résines varie avec la formulation. En comparaison avec les résultats précédents (Figure 2-40) il semble que plus la proportion en tanins augmente dans le mélange plus l'échantillon est stable en température (G' diminue moins rapidement avec la température). Ce point est illustré par la Figure 2-43 qui compare plusieurs formulations avec le même taux d'ECH.

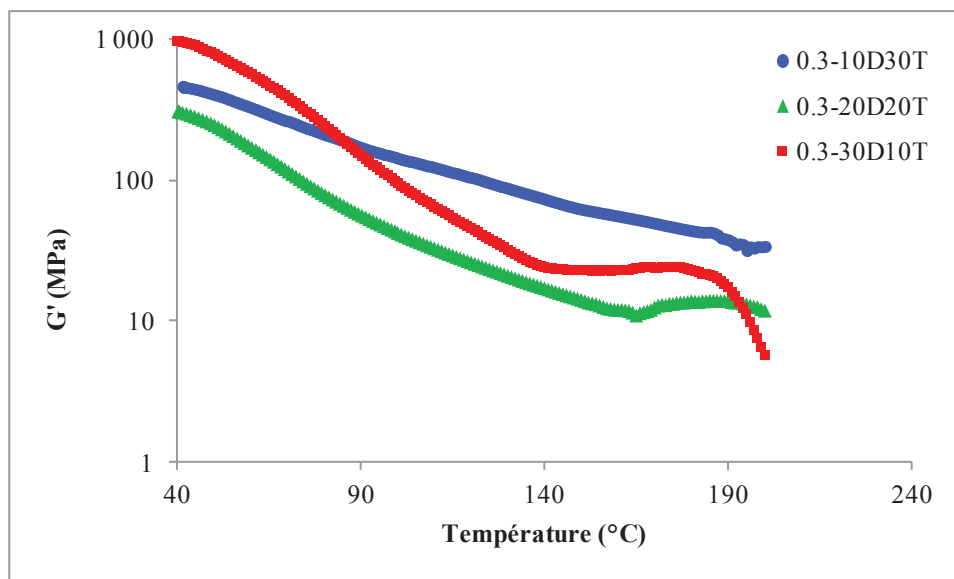


Figure 2-43 : Suivi du module G' en fonction de la température, des résines 0.3-30D10T, 0.3-20D20T et 0.3-10D30T

Les courbes $G'(\omega, T)$ présentent des changements de pente plus ou moins marqués suivant les formulations. Ceux-ci sont induits par des mécanismes moléculaires qui modifient les propriétés rhéologiques en fonction de la température. Afin de tenter de déterminer les causes de ces changements, ces courbes ont été analysées et sont présentées dans le paragraphe suivant.

4.5 Analyses et discussions des résultats rhéologiques à l'état solide

Pour discuter de l'origine ou de la nature des changements de pentes observés ci-dessus, la dérivée première de G' en fonction de la température a été calculée pour chaque ATM :

$$d \log G'(\omega, T)/dT.$$

La Figure 2-44 présente les dérivées premières de $\log G'(\omega, T)$ en fonction de la température des résines dans le paragraphe précédent.

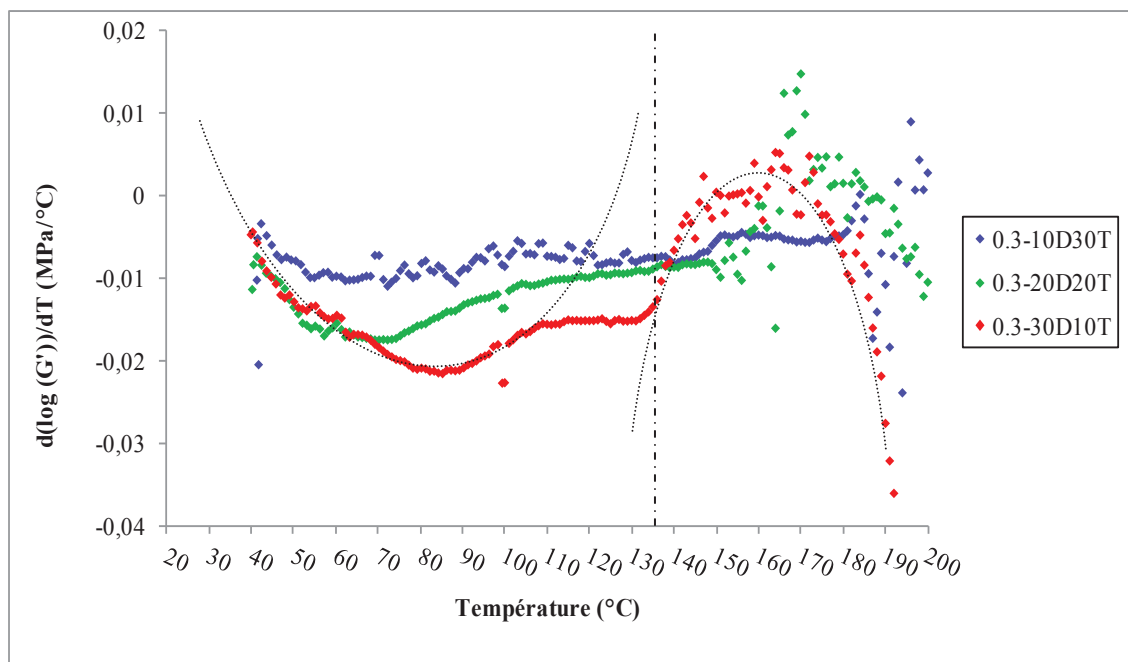


Figure 2-44 : $d\log G'(\omega, T)$ en fonction de la température, des résines 0.3-10D30T, 0.3-2020T et 0.3-30D10T

Une analyse simple des courbes $d\log G'(\omega, T)/dT$ révèle la présence de deux processus illustrés par des courbes en pointillés.

- Le premier processus apparaît aux basses températures ($40^\circ\text{C} < T < 135^\circ\text{C}$). Il se caractérise par une courbure concave et correspond à une décroissance rapide du module avec la température. La température correspondant au minimum T_1 est une fonction de la concentration de dextrine ou de tanin.
- Le second processus apparaît aux hautes températures ($135^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$). Il se caractérise par une courbure convexe et correspond à une augmentation rapide du module avec la température. La température correspondant au maximum T_2 est une fonction de la concentration de dextrine ou de tanin.

Les températures T_1 et T_2 sont reportées dans le Tableau 2-10.

Formulation	T_1 (°C)	T_2 (°C)
0,3-10D30T	60-65	180
0,3-20D20T	70	150
0,3-30D10T	85	130

Tableau 2-10 : T_1 et T_2 des formulations 0.3-10D30T, 0.3-20D20T et 0.3-30D10T

Nous pouvons constater que la température T_1 augmente proportionnellement à la concentration de dextrine en suivant la loi suivante :

$$T_1 = 1.25(\%m \text{ en dextrine}) + 46.7 \quad (^\circ\text{C})$$

A l'inverse la température T_2 diminue proportionnellement à la concentration en dextrine en suivant la loi suivante :

$$T_2 = -2.5(\%m \text{ en dextrine}) + 203.3 \quad (^\circ\text{C})$$

4.5.1 Origine des processus

Comme vu précédemment dans l'étude bibliographique de la réticulation des résines par l'ECH, les caractéristiques physiques et chimiques des réseaux époxydes vont être fortement influencées par un grand nombre de paramètres, tels que la température de cuisson, la présence de catalyseur, la quantité durcisseur etc. Lorsqu'un polymère subit une variation de température, plusieurs transitions caractéristiques de ce matériau peuvent être mises en évidence. Ces transitions correspondent à des changements de mouvements moléculaires. Suivant le domaine de températures, certains mouvements spécifiques à certains ensembles d'atomes vont être prédominants [99].

A partir de la littérature et des résultats présentés précédemment, plusieurs hypothèses ont été envisagées afin de trouver une explication aux processus déterminés par rhéologie.

4.5.1.1 Le premier processus

Le premier processus intervient dans une gamme de température comprise entre 40°C et 135°C.

Celui-ci peut correspondre à différents phénomènes répertoriés en suivant :

1. Transition ω , appelée aussi β' :
 - Mouvements de segments libres qui n'ont pas réagi lors de la réticulation ou à la structure inhomogène du réseau réticulé [100]
 - A la présence d'eau qui plastifierait une partie du réseau [101]–[103].
 - D'autres auteurs ont émis l'hypothèse d'une influence des mouvements des noyaux aromatiques [104].
2. Transition α , ou transition vitreuse (T_g) qui correspond au passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux (en température décroissante). L'état vitreux est un état

figé hors équilibre thermodynamique. Plus la mobilité des chaînes est importante, plus la température de cette transition est basse. Elle correspond aux mouvements des longues chaînes entre les nœuds de réticulation du réseau. Le passage de l'état figé à l'état caoutchoutique, donnant rapidement une plus grande liberté de mouvements aux macromolécules, entraîne une forte chute du module élastique. Il a été montré que la T_g augmente avec le degré de réticulation [105].

D'après les résultats, il apparaît que ce processus est accentué par l'augmentation de la concentration en dextrans (Figure 2-44). En effet, cette augmentation induit une baisse plus rapide du module G' avec la température. Les dextrans, malgré la réticulation, sont des polymères hydrophiles constitués de groupements polaires pouvant créer des liaisons hydrogène avec l'eau. L'eau présente dans le réseau tridimensionnel, après la mise en œuvre des éprouvettes (2 heures à 60°C et 30 minutes à 110°C), peut alors se trouver sous la forme d'eau liée, empêchant ainsi la formation de liaisons secondaires type Van Der Waals ou liaisons hydrogène entre groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines [106], [107]. Cependant, ces liaisons secondaires permettent d'assurer la rigidité du matériau. La présence d'eau dans le réseau va conduire à une augmentation de la mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques et physico-chimiques du polymère. Les propriétés en traction ou cisaillement sont les plus étudiées (module d'Young E et de cisaillement Σ) pour l'aspect mécanique, et l'évolution de la T_g ainsi que des transitions secondaires pour l'aspect physico-chimique. Dans la majorité des cas, une diminution du module d'Young et du module de cisaillement ont été constatés [106], [108]–[110].

Une autre façon de montrer que le premier processus est uniquement fonction de la concentration de dextrine est de comparer les $d \log G'(\omega, T)/dT$ pour différentes formulations dans lesquelles la concentration de dextrine est identique.

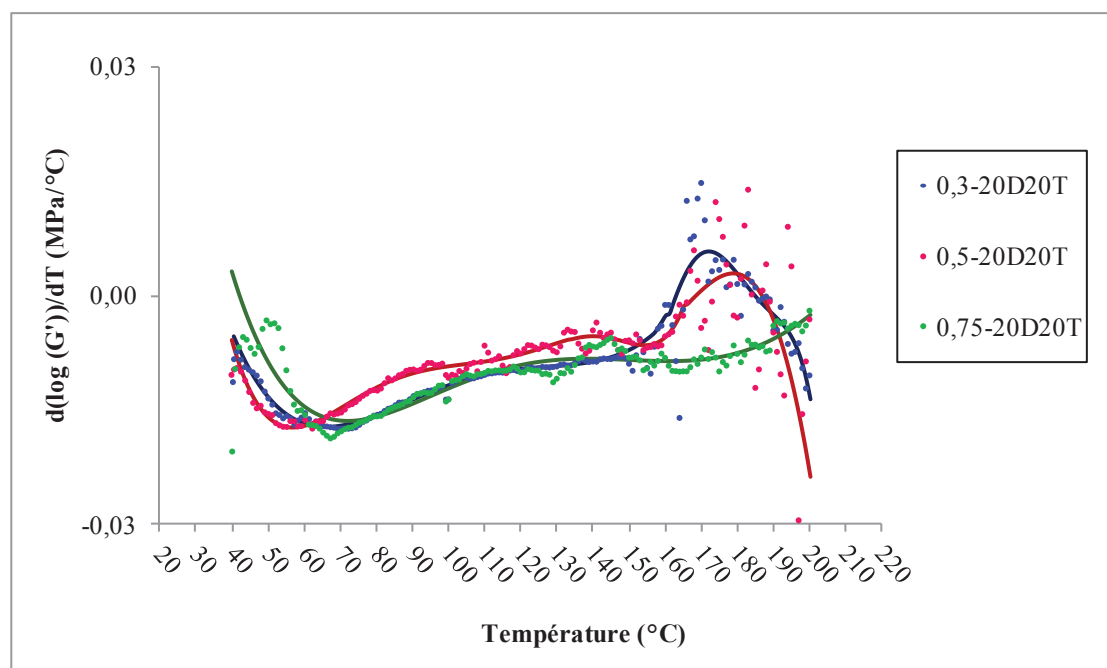


Figure 2-45 : $dG'(w,T)$ en fonction de la température, des résines 20D20T réticulées

A taux de dextrine constant, le premier processus reste inchangé. Cependant, le second processus quant à lui montre une certaine évolution.

Pour pouvoir discuter de l'effet de l'ECH sur le second processus, chaque série de point a été ajustée par un polynôme pour guider l'œil. Pour le ratio d'ECH de 0.75 il n'y a pas de second processus. Cependant, pour les ratios 0.3 et 0.5 le second processus apparaît. Ainsi, le premier processus n'est piloté que par la concentration en dextrine, tandis que le second fait intervenir l'ECH.

4.5.1.2 Second processus

Le second processus peut être observé entre 135 et 200°C. Celui-ci pourrait correspondre à :

- Une désorption de l'eau liée et donc à la formation de liaisons hydrogène interchaînes
- Une dégradation des chaînes n'ayant pas réagies
- Une réaction chimique

Or d'après les analyses en thermogravimétrie et en calorimétrie différentielle à balayage, le second processus est irréversible et la perte de masse dans cette gamme de température est faible. Il se pourrait donc que la « caramélisation » des dextrines couplée à la désorption de l'eau favorise la rigidification du réseau par la formation de liaisons secondaires et par une poursuite de la réticulation (« post-cuisson »), créant ainsi un réseau plus dense. Afin

d'étudier l'irréversibilité de la réaction mise en évidence en DSC et se produisant entre 135 et 200°C, un cycle en température a été effectué sur les échantillons en torsion rectangulaire. Ainsi si cette irréversibilité a bien lieu et si une post-cuisson (comme présentée par Delmas et *al.*[32]) permet de finir la réticulation, les propriétés du matériau final seront améliorées et plus stables en température.

4.5.2 Irréversibilité de la réticulation des résines

4.5.2.1 Cycle en température

Ce cycle est constitué d'un chauffage de 40 à 200°C puis d'un refroidissement de 200 à 40°C suivi lui aussi par un chauffage. La rampe de température a été fixée à 2°C/min. A titre d'exemple la résine 0.5-30D10T est représentée sur la Figure 2-46. Cette dernière montre que lorsque l'échantillon est chauffé, ses propriétés rhéologiques sont altérées suite au premier processus. Vers 140°C, une réaction chimique (second processus) apparaît. Lors du refroidissement nous pouvons observer une augmentation du module G' de façon monotone montrant une amélioration générale des propriétés rhéologiques dues à la réaction chimique. La seconde chauffe de 40°C à 200°C nous montre une courbe identique au retour, ce qui prouve que la réticulation de la résine est irréversible et stable. A la fin du test, la résine est devenue très dure et cassante et ne peut plus être fondue. La reproductibilité de ce test a été vérifiée.

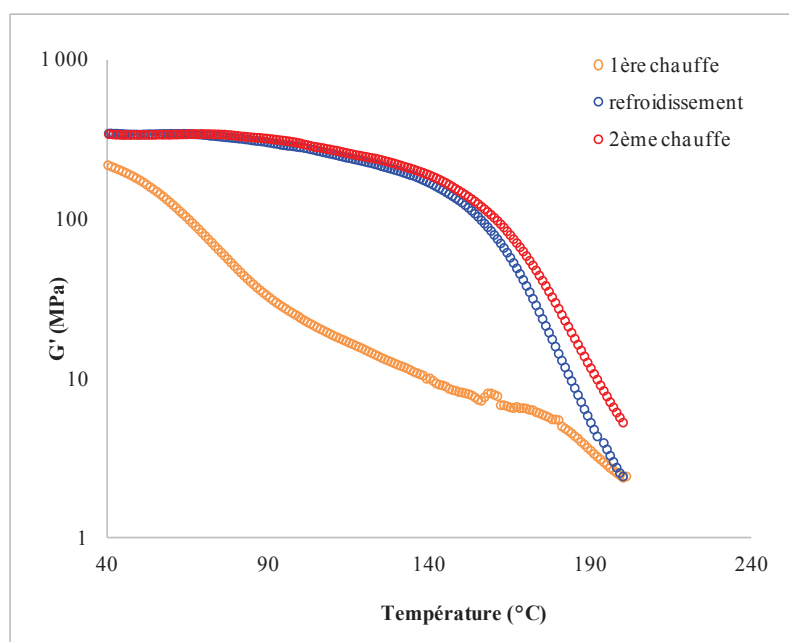


Figure 2-46 : Cycle de chauffe et de refroidissement d'une résine 0,5-30D10T

4.5.2.2 Influence de la fréquence angulaire sur les propriétés mécaniques des résines

Les éprouvettes testées étant plus ou moins rigides selon les formulations, une analyse en mode multi-fréquentiels permet d'étudier l'effet de la fréquence de sollicitation sur les mécanismes de relaxation à l'échelle moléculaire.

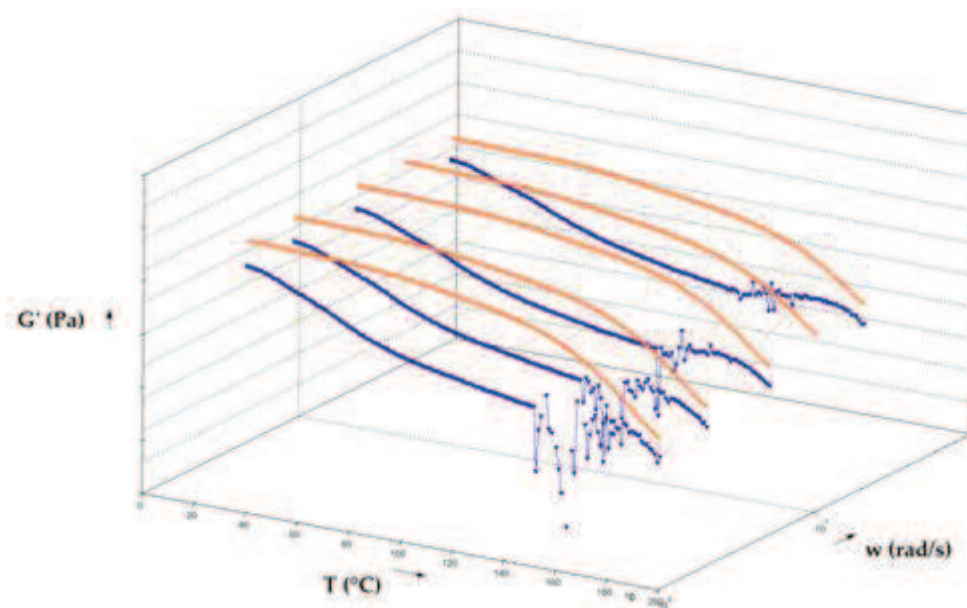


Figure 2-47 : Evolution de G' d'une résine 0,5-30D10T en fonction de la température et en mode multi-fréquentiels

Sur la Figure 2-47, seul le module élastique G' est représenté. Les courbes bleues représentent le module G' lors de la première montée en température et les courbes oranges représentent le module G' lors de la deuxième montée en température. Les fréquences angulaires utilisées sont 1, 2, 5, 10 et 20 rad/s.

De façon globale, nous n'observons pas d'effet important de la fréquence de sollicitation sur nos matériaux. Nous avons également observé du bruit sur certaines courbes (selon la fréquence) entre 140°C et 180°C présentées sur la Figure 2-47. Le bruit étant plus faible aux hautes fréquences angulaires, cela signifie que le matériau est plus sensible dans cette gamme de fréquences. La disparition du bruit à partir de 180°C pourrait signifier que le matériau est devenu assez dur pour répondre de la même manière quelle que soit la fréquence. C'est également le cas lors de la deuxième chauffe (de 40°C à 200°C) la résine ayant totalement réticulée.

Cet essai et celui présenté précédemment (Figure 2-46), permettent de mettre en évidence le caractère irréversible de la réticulation des résines (courbe orange) et son indépendance vis-à-vis de la fréquence (caractère de solide).

L'augmentation de la température jusqu'à 200°C permet de terminer la réticulation des éprouvettes et ainsi de stabiliser et d'augmenter leurs propriétés. Cette fin de réticulation à des températures plus importantes peut s'apparenter à une post-cuisson. Cet effet n'a pas été étudié plus en détail.

L'influence de la concentration en ECH sur le premier et le second processus a été étudiée au travers des dérivées du log de G' des résines en fonction de la température.

4.5.3 Effet de la concentration d'épichlorhydrine

Les figures ci après présentent les différentes formulations réticulées par les différents ratios en ECH.

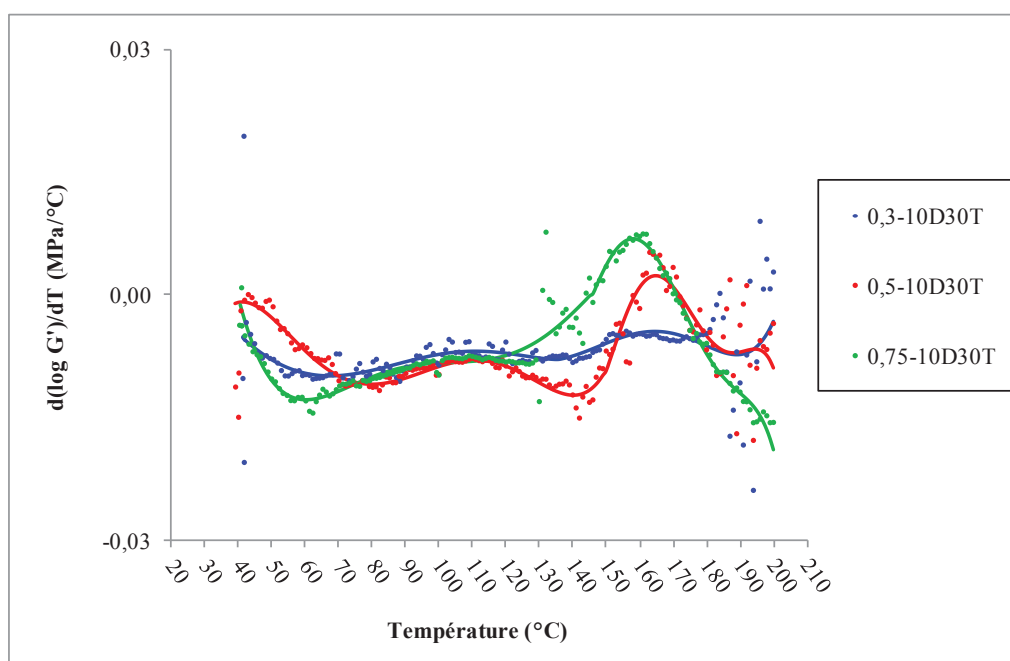


Figure 2-48 : $d\log G'(\omega, T)$ en fonction de la température pour les résines 10D30T

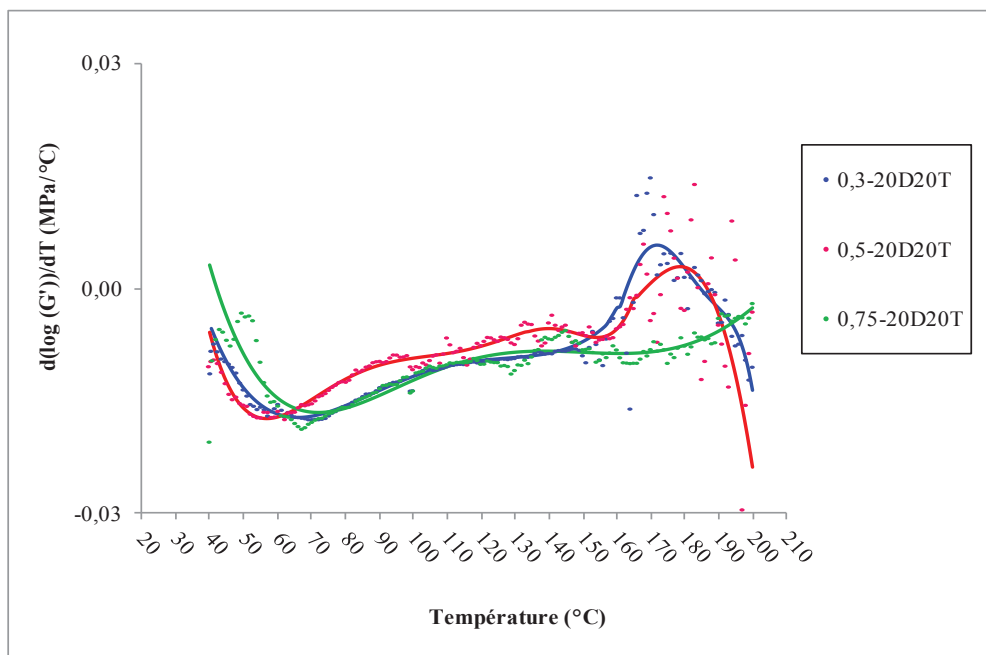


Figure 2-49 : $d\log G'(\omega, T)$ en fonction de la température pour les résines 20D20T

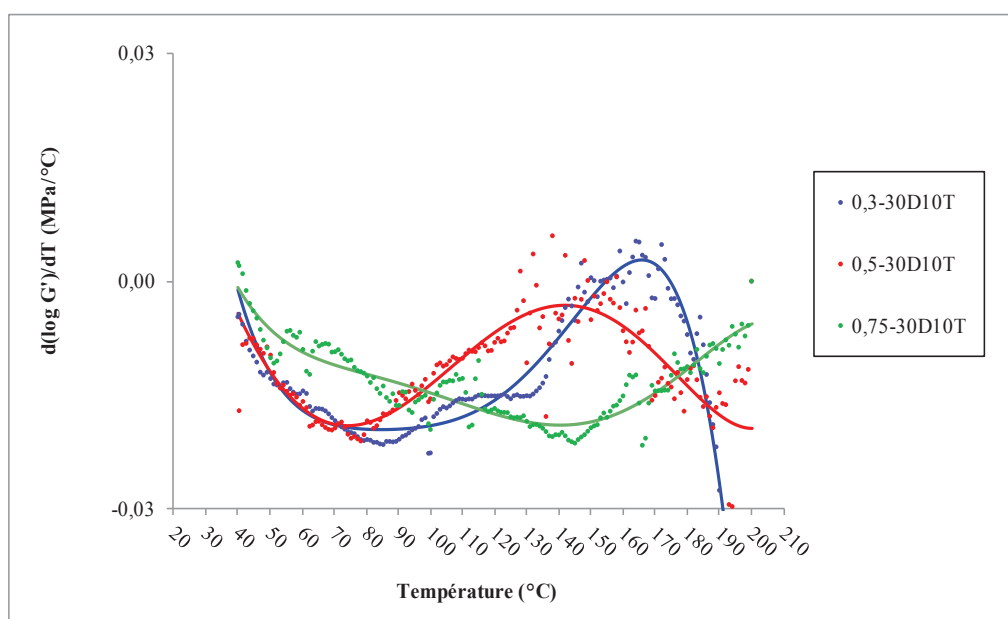


Figure 2-50 : $d\log G'(\omega, T)$ en fonction de la température pour les résines 30D10T

Il semblerait que pour la résine 10D30T les propriétés sont stables avec la température pour un ratio en ECH de 0,3. L'augmentation de la concentration en ECH pour cette résine conduit à un second processus plus marqué (Figure 2-48). Il apparaît que pour la résine 20D20T et 30D10T, plus le ratio en ECH augmente plus le second processus disparaît. Plusieurs hypothèses peuvent être posées :

1) Dans le cas des résines 20D20T et 30D10T, la concentration en ECH augmentant, il y a

plus de réactions ECH/Dextrine créant des réseaux ou des gels de dextrans de plus en plus grands bloquant ainsi leur diffusion ou tout au moins la diminuant. D'où l'idée de réseaux interpénétrés.

2) Dans le cas de la résine 10D30T, la résine dans ces conditions est réticulée à son maximum. L'ajout d'ECH en milieu aqueux basique conduit à la formation de co-produits. De plus, il se peut que l'épichlorhydrine démixe. Il existerait donc des zones riches en ECH et d'autres en un mélange tanin/dextrine. Dans cette situation les réactions chimiques se réalisent à la surface des gouttelettes d'épichlorhydrine. Ainsi peuvent se créer des gels autour des gouttelettes d'épichlorhydrine. Dans ce cas l'agitation doit être très importante pour maintenir l'épichlorhydrine en suspension dans le mélange et favoriser la réaction entre l'ECH et les pré-colles.

5 Conclusion Chapitre 2

Les objectifs des travaux présentés de ce chapitre étaient (i) de formuler des résines (pré-colles), à partir de dextrans et de tanins, répondant aux contraintes industrielles ($\eta \leq 0,4$ Pa.s et taux en extrait sec $\approx 50\%$) et (ii) étudier la réticulation de ces résines et les propriétés physico-chimiques engendrées.

Trois formulations de pré-colles ont été développées à partir des tanins DRT et des dextrans jaunes. Ces PC ont des fractions massiques en tanins et en dextrans variant de 10 à 30%, un extrait sec compris entre 45 et 49% et une viscosité $< 0,4$ Pa.s.

Au travers de ce chapitre, la réticulation des tanins et des dextrans a été mise en évidence par infrarouge et par rhéologie. Il a été montré que, dans nos conditions expérimentales, l'ECH est un bon candidat pour la réticulation des dextrans et des tanins.

Le suivi-cinétique de la réticulation des colles par rhéologie a montré que la réactivité des tanins est supérieure à celle des dextrans vis-à-vis de l'ECH. Cependant, les réactivités des différentes colles sont similaires. L'augmentation de la concentration en ECH augmente la viscosité du mélange mais n'a aucune influence sur la vitesse de réaction de celui-ci. Seule l'augmentation de la température permet d'augmenter la vitesse de réaction du mélange pré-colle et ECH. Après mélange des pré-colles et de l'ECH le temps pendant lequel la colle peut être encore pulvérisée à 25°C varie entre 43 et 62 minutes selon la composition des colles.

L'étude du gonflement des gels a montré que les colles réticulées, contenant le plus de dextrans, sont plus sensibles à l'eau. La réticulation des PC 30D10T, 20D20T et 10D30T par

l'ECH conduit à la formation de réseaux tridimensionnels qui peuvent gonfler en présence d'eau. Ainsi, l'utilisation de ces résines de collage en extérieur semble compromise.

La caractérisation des éprouvettes réticulées par torsion rectangulaire a montré que les réseaux formés sont très complexes et que la réticulation n'est « optimale » qu'après une post-cuisson du matériau. Il est à noter, cependant, que malgré l'amélioration des propriétés des résines après « post-cuisson », celles-ci deviennent très cassantes.

L'augmentation de la concentration en ECH altère les propriétés du matériau, probablement du fait de l'hétérogénéité du réseau formé et de la formation de co-produits issus de l'hydrolyse de l'ECH en milieu aqueux basique. Les différentes propriétés physico-chimiques des résines sont répertoriées dans le Tableau 2-11 .

Formulations	Ratio	G' à 40°C MPa	Part soluble (%)	Ts (°C)
40D	0,3	100		111
30D10T	0,3	980	22	130
	0,5	240	27	136
	0,75	360	30	142
20D20T	0,3	310	26	129
	0,5	175	30	136
	0,75	215	35	142
10D30T	0,3	470	29	132
	0,5	340	32	137
	0,75	200	31.5	142
40T	0,3	195		144

Tableau 2-11 : Propriétés physico-chimiques des résines réticulées avec différentes concentrations en ECH

D'après ces résultats, les résines réticulées par 4,3 mmol d'ECH (ratio 0,3) ont les meilleures propriétés mécaniques. En comparant les différentes résines, il apparaît que la résine contenant le plus de dextrans et le moins d'ECH, 0.3-30D10T, a les meilleures propriétés mécaniques à 40°C. Cependant, ses propriétés se détériorent plus fortement avec la température. La résine contenant le plus de tanins présente une meilleure stabilité thermique. Comparativement à la 0.3-40D et 0.3-40T, les résines ont une meilleure stabilité

dimensionnelle et de meilleures propriétés mécaniques. Il est donc possible de supposer une synergie entre les tanins et les dextrines une fois le réseau formé.

6 Références bibliographiques Chapitre 2

- [1] J. Guillemot, S. Comas-Cardona, D. Kondo, C. Binetruy, and P. Krawczak, "Multiscale modelling of the composite reinforced foam core of a 3D sandwich structure," *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 7–8, pp. 1777–1786, 2008.
- [2] A. Yousefi, P. G. Lafleur, and R. Gauvin, "Kinetic studies of thermoset cure reactions: A review," *Polymer Composites*, vol. 18, no. 2, pp. 157–168, 1997.
- [3] D. Feldman, "Composites, thermosetting polymers," *Polymeric materials encyclopaedia*. Salamone JC, pp. 277–8, 1996.
- [4] B. Gourichon, M. Deléglise, C. Binetruy, and P. Krawczak, "Dynamic void content prediction during radial injection in liquid composite molding," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, no. 1, pp. 46–55, 2008.
- [5] P. Krawczak and J. Pabiot, "Fracture Mechanics Applied to Glass Fibre/Epoxy Matrix Interface Characterization," *Journal of Composite Materials*, vol. 29, no. 17, pp. 2230–2253, 1995.
- [6] A. Moubarik, B. Charrier, F. Charrier, A. Pizzi, and A. Allal, "Evaluation of decay resistance of wood products made from borax-impregnated wood and bonded with a formaldehyde-free cornstarch and tannin adhesive," *Annals of Forest Science*, vol. 66, no. 1, pp. 109p1–109p6, 2009.
- [7] H. Nouailhas, C. Aouf, C. Le Guerneve, S. Caillol, B. Boutevin, and H. Fulcrand, "Synthesis and properties of biobased epoxy resins. part 1. Glycidylation of flavonoids by epichlorohydrin," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 49, no. 10, pp. 2261–2270, 2011.
- [8] J.-M. Raquez, M. Deléglise, M.-F. Lacrampe, and P. Krawczak, "Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review," *Progress in Polymer Science*, vol. 35, no. 4, pp. 487–509, 2010.
- [9] Q. Ma, X. Liu, R. Zhang, J. Zhu, and Y. Jiang, "Synthesis and properties of full bio-based thermosetting resins from rosin acid and soybean oil: the role of rosin acid derivatives," *Green Chem.*, vol. 15, no. 5, pp. 1300–1310, 2013.
- [10] D. Kaplan, "Biopolymers from renewable resources," *Springer*, pp. 1–417, 1998.
- [11] R. Stewart, "Going green: eco-friendly materials and recycling on growth paths.," pp. 16–23, 2008.
- [12] D. Jones, "Review of existing bio-resins and their applications.," Research Establishment Ltd, 2007.
- [13] F. Carn, S. Guyot, A. Baron, J. Pérez, E. Buhler, and D. Zanchi, "Structural properties of colloidal complexes between condensed tannins and polysaccharide hyaluronan," *Biomacromolecules*, vol. 13, no. 3, pp. 751–759, 2012.
- [14] S. Kim, "Environment-friendly adhesives for surface bonding of wood-based flooring using natural tannin to reduce formaldehyde and TVOC emission," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 2, pp. 744–748, 2009.
- [15] G. Elbez, *Le Collage du bois*, 3e éd. Centre Technique du Bois et de l'Ameublement (CTBA), 2002.
- [16] L. Lasnier, "Les colles à bois," *Le matériau bois*. .
- [17] Y. Lu and R. C. Larock, "Novel biobased nanocomposites from soybean oil and functionalized organoclay," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 9, pp. 2692–2700, 2006.
- [18] M. A. R. Meier, J. O. Metzger, and U. S. Schubert, "Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 11, pp. 1788–1802, 2007.
- [19] M. A. Mosiewicki and M. I. Aranguren, "A short review on novel biocomposites based

- on plant oil precursors,” *European Polymer Journal*.
- [20] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, U. O. Metzger, M. R. Gen. Klaas, H. J. Schäfer, and M. P. Schneider, “New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry,” in *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, B. Kamm, P. R. Gruber, and M. Kamm, Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, pp. 253–289.
- [21] J. Lu and R. P. Wool, “Additive toughening effects on new bio-based thermosetting resins from plant oils,” *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 3–4, pp. 1025–1033, 2008.
- [22] S. G. Tan, Z. Ahmad, and W. S. Chow, “Relationships of cure kinetics and processing for epoxidized soybean oil bio-thermoset,” *Industrial Crops and Products*, vol. 43, pp. 378–385, 2013.
- [23] A. Moubarik, A. Pizzi, F. Charrier, A. Allal, M. Badia, H. R. Mansouri, and B. Charrier, “Mechanical characterization of industrial particleboard panels glued with cornstarch-mimosa tannin-urea formaldehyde resins,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 27, no. 4, pp. 423–429, 2013.
- [24] A. Moubarik, A. Pizzi, A. Allal, F. Charrier, A. Khoukh, and B. Charrier, “Cornstarch-mimosa tannin-urea formaldehyde resins as adhesives in the particleboard production,” *Starch/Stärke*, vol. 62, no. 3–4, pp. 131–138, 2010.
- [25] S. Desai, I. M. Thakore, B. D. Sarawade, and S. Devi, “Structure-property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 40, no. 5, pp. 1200–1210, 2000.
- [26] X. Cao and L. Zhang, “Effects of molecular weight on the miscibility and properties of polyurethane/benzyl starch semi-interpenetrating polymer networks,” *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 2, pp. 671–677, 2005.
- [27] L. Kuniak and R. H. Marchessault, “Study of the Crosslinking Reaction between Epichlorohydrin and Starch,” *Starch - Stärke*, vol. 24, no. 4, pp. 110–116, 1972.
- [28] A. S. Ayoub and S. S. H. Rizvi, “An Overview on the Technology of Cross-Linking of Starch for Nonfood Applications,” *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 25, no. 1, pp. 25–45, 2009.
- [29] K.-T. Lu, C.-T. Liu, and H.-L. Lee, “Effect of nitrocellulose on the properties of PU–NC semi-IPN wood coatings,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, no. 8, pp. 2157–2162, 2003.
- [30] P. J. N. Fuentes, “Adhésifs naturels à base de tanin, tanin/lignine et tanin/gluten pour la fabrication de panneaux de bois,” l’Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2011.
- [31] Navarette, P, “Low formaldehyde emitting biobased wood adhesives manufactured from mixtures of tannin and glyoxylated lignin,” *Journal of adhesion science and technology*, vol. 26, no. Nr.10–11, pp. 1667–1684, 2012.
- [32] G.-H. Delmas, B. Benjelloun-Mlayah, Y. L. Bigot, and M. Delmas, “Biolignin™ based epoxy resins,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 127, no. 3, pp. 1863–1872, 2013.
- [33] C. I. Simionescu, G. Cazacu, and M. M. Macoveanu, “Lignin-epoxy resins. II: Physical and chemical characterization,” *Cellulose chemistry and technology*, vol. 21, no. 5, pp. 525–534, 1987.
- [34] C. Aouf, H. Nouailhas, M. Fache, S. Caillol, B. Boutevin, and H. Fulcrand, “Multi-functionalization of gallic acid. Synthesis of a novel bio-based epoxy resin,” *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 6, pp. 1185–1195, 2013.
- [35] C. Lacoste, M. C. Basso, A. Pizzi, M.-P. Laborie, D. Garcia, and A. Celzard, “Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde,” *Industrial Crops and Products*, vol. 45, pp. 401–405, 2013.

- [36] M.-F. Thevenon, G. Tondi, and A. Pizzi, "High performance tannin resin-boron wood preservatives for outdoor end-uses," *Eur. J. Wood Prod.*, vol. 67, no. 1, pp. 89–93, 2009.
- [37] S. Spina, X. Zhou, C. Segovia, A. Pizzi, M. Romagnoli, S. Giovando, H. Pasch, K. Rode, and L. Delmotte, "Phenolic resin wood panel adhesives based on chestnut (*Castanea sativa*) hydrolysable tannins," *International Wood Products Journal*, vol. 4, no. 2, pp. 95–100, 2013.
- [38] J. T. Rice, *Adhesive selection and screening testing*. In: *Handbook of Adhesives*, I. Skeist 3rd ed., vol. Chapter 5. 1990.
- [39] A. Pizzi, "Natural phenolic adhesives I: Tannin," *Handbook of Adhesive Technology*, pp. 573–587, 2003.
- [40] H. Nadia Rabetafika, M. Paquot, and P. Dubois, "Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique," *Biotechnologie, agronomie, société et environnement*, vol. 10, no. 3, pp. 185–196.
- [41] I. Paetau, C.-Z. Chen, and J. Jane, "Biodegradable plastic made from soybean products. II. Effects of cross-linking and cellulose incorporation on mechanical properties and water absorption," *J Environ Polym Degr*, vol. 2, no. 3, pp. 211–217, 1994.
- [42] S. Domenek, M.-H. Morel, A. Redl, and S. Guilbert, "Thermosetting of wheat protein based bioplastics: modeling of mechanism and material properties," *Macromolecular Symposia*, vol. 197, no. 1, pp. 181–192, 2003.
- [43] H. Lei, A. Pizzi, P. Navarrete, S. Rigolet, A. Redl, and A. Wagner, "Gluten Protein Adhesives for Wood Panels," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 24, no. 8–10, pp. 1583–1596, 2010.
- [44] F. Zha, S. Li, and Y. Chang, "Preparation and adsorption property of chitosan beads bearing β -cyclodextrin cross-linked by 1,6-hexamethylene diisocyanate," *Carbohydrate Polymers*, vol. 72, no. 3, pp. 456–461, 2008.
- [45] A. Pizzi, "Exterior wood adhesives by MDI crosslinking of polyflavonoid tannin B rings," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 25, no. 9, pp. 2123–2127, 1980.
- [46] T. Girek, D.-H. Shin, and S.-T. Lim, "Polymerization of β -cyclodextrin with maleic anhydride and structural characterization of the polymers," *Carbohydrate Polymers*, vol. 42, no. 1, pp. 59–63, 2000.
- [47] B. Martel, D. Ruffin, M. Weltrowski, Y. Lekchiri, and M. Morcellet, "Water-soluble polymers and gels from the polycondensation between cyclodextrins and poly(carboxylic acid)s: A study of the preparation parameters," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 97, no. 2, pp. 433–442, 2005.
- [48] C. Seidel, W.-M. Kulicke, C. Heß, B. Hartmann, M. D. Lechner, and W. Lazik, "Influence of the Cross-linking Agent on the Gel Structure of Starch Derivatives," *Starch - Stärke*, vol. 53, no. 7, pp. 305–310, 2001.
- [49] N. E. Mansouri, A. Pizzi, and J. Salvadó, "Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde," *Holz Roh Werkst*, vol. 65, no. 1, pp. 65–70, 2007.
- [50] P. Navarrete, H. R. Mansouri, A. Pizzi, S. Tapin-Lingua, B. Benjelloun-Mlayah, H. Pasch, and S. Rigolet, "Wood Panel Adhesives from Low Molecular Mass Lignin and Tannin without Synthetic Resins," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 24, no. 8–10, pp. 1597–1610, 2010.
- [51] A. Ballerini, A. Despres, and A. Pizzi, "Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels," *Holz Roh Werkst*, vol. 63, no. 6, pp. 477–478, Dec. 2005.
- [52] D. du T. Rossouw, A. Pizzi, and G. McGillivray, "The kinetics of condensation of phenolic polyflavonoid tannins with aldehydes," *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 18, no. 12, pp. 3323–3343, 1980.
- [53] C. Peña, K. de la Caba, A. Retegi, C. Ocando, J. Labidi, J. M. Echeverria, and I. Mondragon, "Mimosa and chestnut tannin extracts reacted with hexamine in solution," *J*

- Therm Anal Calorim*, vol. 96, no. 2, pp. 515–521, 2009.
- [54] F. Pichelin, C. Kamoun, and A. Pizzi, “Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives,” *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 57, no. 5, pp. 305–317, 1999.
- [55] A. Moubarik, “Development and optimization of a new formaldehyde-free cornstarch and tannin wood adhesive,” *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 68, no. 2, pp. 167–177, 2010.
- [56] P. Navarrete, A. Pizzi, H. Pasch, K. Rode, and L. Delmotte, “Characterization of two maritime pine tannins as wood adhesives,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 27, no. 22, pp. 2462–2479, 2013.
- [57] J. M. Dreyfors, S. B. Jones, and Y. Sayed, “Hexamethylenetetramine: a review,” *Am Ind Hyg Assoc J*, vol. 50, no. 11, pp. 579–585, 1989.
- [58] A. Pizzi, R. M. Horak, D. Ferreira, and D. G. Roux, “Condensates of phenol, resorcinol, phloroglucinol, and pyrogallol as model compounds of flavonoid A- and B-rings with formaldehyde,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 24, no. 6, pp. 1571–1578, 1979.
- [59] A. Pizzi and H. O. Scharfetter, “The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 22, no. 6, pp. 1745–1761, 1978.
- [60] A. Pizzi and K. L. Mittal, *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*. CRC Press, 2003.
- [61] G. F. D’Alelio, “Polymerizable lignin derivatives,” US3984363 A1976.
- [62] G. Crini, C. Cosentino, S. Bertini, A. Naggi, G. Torri, C. Vecchi, L. Janus, and M. Morcellet, “Solid state NMR spectroscopy study of molecular motion in cyclomaltoheptaose (beta-cyclodextrin) crosslinked with epichlorohydrin,” *Carbohydr. Res.*, vol. 308, no. 1–2, pp. 37–45, 1998.
- [63] N. Morin-Crini and G. Crini, “Environmental applications of water-insoluble β -cyclodextrin–epichlorohydrin polymers,” *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 2, pp. 344–368, 2013.
- [64] K. P. R. Kartha and H. C. Srivastava, “Reaction of Epichlorohydrin with Carbohydrate Polymers. Part II. Starch Reaction Mechanism and Physicochemical Properties of Modified Starch,” *Starch - Stärke*, vol. 37, no. 9, pp. 297–306, 1985.
- [65] K. P. R. Kartha and H. C. Srivastava, “Reaction of Epichlorohydrin with Carbohydrate Polymers. Part I. Starch Reaction Kinetics,” *Starch - Stärke*, vol. 37, no. 8, pp. 270–276, 1985.
- [66] V. Lenaerts, Y. Dumoulin, and M. A. Mateescu, “Controlled release of theophylline from cross-linked amylose tablets,” *Journal of Controlled Release*, vol. 15, no. 1, pp. 39–46, 1991.
- [67] H. K. Can, B. Kırıcı Denizli, A. Güner, and Z. M. O. Rzaev, “Effect of functional crosslinking agents on preparation and swelling properties of dextran hydrogels,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 59, no. 1, pp. 51–56, 2005.
- [68] B. K. Denizli, H. K. Can, Z. M. O. Rzaev, and A. Guner, “Preparation conditions and swelling equilibria of dextran hydrogels prepared by some crosslinking agents,” *Polymer*, vol. 45, no. 19, pp. 6431–6435, 2004.
- [69] I. De Miguel, V. Rieumajou, and D. Betbeder, “New methods to determine the extent of reaction of epichlorohydrin with maltodextrins,” *Carbohydrate Research*, vol. 319, no. 1–4, pp. 17–23, 1999.
- [70] F. Delval, G. Crini, S. Bertini, C. Filiatre, and G. Torri, “Preparation, characterization and sorption properties of crosslinked starch-based exchangers,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 60, no. 1, pp. 67–75, 2005.

- [71] Z. Emami Meybodi, M. Imani, and M. Atai, "Kinetics of dextran crosslinking by epichlorohydrin: A rheometry and equilibrium swelling study," *Carbohydrate Polymers*, vol. 92, no. 2, pp. 1792–1798, 2013.
- [72] S. . Roberts and R. . Cameron, "The effects of concentration and sodium hydroxide on the rheological properties of potato starch gelatinisation," *Carbohydrate Polymers*, vol. 50, no. 2, pp. 133–143, 2002.
- [73] A. A. Ragheb, I. Abdel-Thalouth, and S. Tawfik, "Gelatinization of Starch in Aqueous Alkaline Solutions," *Starch - Stärke*, vol. 47, no. 9, pp. 338–345, 1995.
- [74] A. A. Ragheb, I. Abd El-Thalouth, and S. Tawfik, "Gelatinization of Thermally Treated Starch Mixed with Sodium Hydroxide in the Solid State," *Starch - Stärke*, vol. 48, no. 2, pp. 57–64, 1996.
- [75] L. Holmberg, B. Lindberg, and B. Lindqvist, "The reaction between epichlorohydrin and polysaccharides: structural elements in a cross-linked dextran, Sephadex® G-25," *Carbohydrate Research*, vol. 272, no. 2, pp. 203–211, 1995.
- [76] L. Holmberg, B. Lindberg, and B. Lindqvist, "The reaction between epichlorohydrin and polysaccharides: Part 2, synthesis of some model substances, with cyclic substituents," *Carbohydrate Research*, vol. 268, no. 1, pp. 47–56, 1995.
- [77] T. Malutan, R. Nicu, and V. I. Popa, "Lignin modification by epoxidation," *BioResources*, vol. 3, no. 4, pp. 1371–13767, 2008.
- [78] D. Saidane, J.-C. Barbe, M. Birot, and H. Deleuze, "Preparation of functionalized kraft lignin beads," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, no. 2, pp. 1184–1189, 2010.
- [79] D. Saidane, "Mise au point d'un procédé de réduction du pouvoir de combinaison des vins à base de biopolymères issus de la biomasse," Bordeaux 1, 2011.
- [80] P. Månsson, "Quantitative Determination of Phenolic and Total Hydroxyl Groups in Lignins," *Holzforschung*, vol. 37, no. 3, pp. 143–146, 1983.
- [81] S. Hirose, M. Kobayashi, H. Kimura, and H. Hatakeyama, "Synthesis and thermal properties of epoxy resins derived from lignin," in *Recent Advances in Environmentally Compatible Polymers*, Woodhead Publishing, 2001, pp. 73–78.
- [82] Y. Nonaka, B. Tomita, and Y. Hatano, "Synthesis of Lignin /Epoxy Resins in Aqueous Systems and Their Properties," *Holzforschung*, vol. 51, no. 2, pp. 183–187, 1997.
- [83] R. Soto, J. Freer, and J. Baeza, "Evidence of chemical reactions between di- and polyglycidyl ether resins and tannins isolated from *Pinus radiata* D. Don bark," *Bioresource Technology*, vol. 96, no. 1, pp. 95–101, 2005.
- [84] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, and J.-P. Pascault, "Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future," *Chem. Rev.*, 2013.
- [85] G.-H. Delmas, "La BiolignineTM: Structure et Application à l'élaboration de résines époxy," 2011.
- [86] F. Wang and P. L. Polavarapu, "Conformational Stability of (+)-Epichlorohydrin," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 26, pp. 6189–6196, 2000.
- [87] F. Delval, G. Crini, N. Morin, J. Vebrel, S. Bertini, and G. Torri, "The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives," *Dyes and Pigments*, vol. 53, no. 1, pp. 79–92, 2002.
- [88] P. K. B. Narayana, *Development of Water Production Type Curves for Horizontal Wells in Coalbed Methane Reservoirs*. ProQuest, 2007.
- [89] P. K. B. Narayana, "Literature review," in *Development of Water Production Type Curves for Horizontal Wells in Coalbed Methane Reservoirs*, ProQuest, 2007, pp. 2–4.
- [90] R. S. Lehrle and R. J. Williams, "Thermal Degradation of Bacterial Poly(hydroxybutyric acid): Mechanisms from the Dependence of Pyrolysis Yields on Sample Thickness," *Macromolecules*, vol. 27, no. 14, pp. 3782–3789, 1994.

- [91] Y.-C. Chiu, I.-C. Chou, W.-C. Tseng, and C.-C. M. Ma, "Preparation and thermal properties of diglycidylether sulfone epoxy," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, no. 3, pp. 668–676, Mar. 2008.
- [92] T. Xie and F. Chen, "Fast liquefaction of bagasse in ethylene carbonate and preparation of epoxy resin from the liquefied product," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 98, no. 5, pp. 1961–1968, 2005.
- [93] C. Moretton, "Analyse des caramels liquides: développement et validation de nouvelles méthodes basées sur la chromatographie en phase liquide bidimensionnelle (LC-LC)," Université Claude Bernard-Lyon I, 2009.
- [94] R. N. Greenshields, "Caramel Part 2. Manufacture, Composition and Properties.," *Process Biochemistry*, pp. 17–20, 1973.
- [95] D. Haillot, T. Bauer, U. Kröner, and R. Tamme, "Thermal analysis of phase change materials in the temperature range 120–150 °C," *Thermochimica Acta*, vol. 513, no. 1–2, pp. 49–59, Jan. 2011.
- [96] P. Tomasik, M. Pałasiński, and S. Wiejak, "The Thermal Decomposition of Carbohydrates. Part I. The Decomposition of Mono-, Di-, and Oligo-Saccharides," in *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, vol. Volume 47, R. Stuart Tipson and Derek Horton, Ed. Academic Press, 1989, pp. 203–278.
- [97] P. Tomasik, *Chemical and functional properties of food saccharides*. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [98] A. Robert and J. Freitas, "Power," in *Nanomedicine: Basic Capabilities*, vol. I, Landes Bioscience, 1999, pp. 149–152.
- [99] J.-F. Agassant, C. Binetruy, P. Krawczak, M.-F. Lacrampe, and G. villoutreix, "Plastiques et composites. Avant-propos," *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, vol. 1, no. AM15, pp. 1–3, 2003.
- [100] G. Sanz, J. Garmendia, M. A. Andres, and I. Mondragon, "Dependence of dynamic mechanical behavior of DGEBA/DDM stoichiometric epoxy systems on the conditions of curing process," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 55, no. 1, pp. 75–87, 1995.
- [101] J.-Y. Wang and H. J. Ploehn, "Dynamic mechanical analysis of the effect of water on glass bead–epoxy composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 59, no. 2, pp. 345–357, 1996.
- [102] S. Popineau, "Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite," École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.
- [103] J. Cognard, "Durée de vie des joints collés," in *Science et technologie du collage*, PPUR presses polytechniques, 2000, pp. 268–277.
- [104] M. Ochi, H. Kageyama, and M. Shimbo, "Mechanical and dielectric relaxations of poly(hydroxy ethers): 1. Low-temperature relaxations," *Polymer*, vol. 29, no. 2, pp. 320–324, février 1988.
- [105] J. Perez, "Etat vitreux et transition vitreuse," in *Matériaux non cristallins et science du désordre*, PPUR presses polytechniques, 2001, pp. 110–113.
- [106] J. Verdu, *Action de l'eau sur les plastiques*. Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [107] Y. Ngonon and Y. Marechal, "Comportement à long terme des résines thermodurcissables en milieu irradiant : rôle et action de l'eau." .
- [108] E. Brun, "Vieillesse hygrothermique d'un composite résine époxyde silice et impact sur sa rigidité diélectrique," Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2009.
- [109] S. Xu and D. A. Dillard, "Environmental aging effects on thermal and mechanical properties of electrically conductive adhesives," *The Journal of Adhesion*, vol. 79, no. 7, pp. 699–723, 2003.

- [110] M. Villanueva, I. Fraga, J. A. Rodríguez-Añón, J. Proupín-Castiñeiras, and J. L. Martín, “Study of the influence of water absorption on different epoxy-diamine systems by DSC,” *J Therm Anal Calorim*, vol. 87, no. 1, pp. 205–209, Jan. 2007.

Chapitre 3

Elaboration et caractérisations de composites bois/ bio-résines

1	Introduction	145
2	Le bois et ses spécificités : étude bibliographique	146
2.1	Le bois	146
2.1.1	La cellulose	147
2.1.2	L'hémicellulose	147
2.1.3	La lignine	148
2.1.4	Composés de faible poids moléculaire	148
2.2	Le collage du bois	149
2.2.1	Spécificités	149
2.2.2	Interface bois/polymère	150
2.2.3	Théorie de l'adhésion	150
2.2.4	Adhérence et mécanique de rupture des joints collés	153
2.2.5	Conclusion.....	155
2.3	Tests d'adhésion : Résultats et discussions	156
2.3.1	Encollage des plaquettes de bois : joint simple recouvrement	157
2.3.2	Résultats et discussions	158
3	Composites farine de bois –colle	162
3.1	Comportement rhéologique des composites	162
3.1.1	Préparation des échantillons	162
3.1.2	Caractéristiques de la farine de pin maritime utilisée.....	162
3.1.3	Mesure rhéologique.....	164
4	Composite panneaux à base de bois/résine	169
4.1	Les panneaux de bois	170
4.2	Procédé de fabrication des panneaux de particules lignocellulosiques	170
4.2.1	La préparation du matériel ligneux.....	170
4.2.2	Encollage du matériel fibreux avec la résine	171
4.2.3	Le pressage	171
4.2.4	Ponçage -calibrage	171

4.3	Classification des panneaux de particules.....	171
4.4	Objectifs de l'étude	172
4.5	Caractérisation des panneaux en flexion trois points	173
4.5.1	Influence de la température de cuisson	173
4.5.2	Influence de la post-cuisson sur le module en flexion des panneaux	175
4.5.3	Influence du taux d'ECH.....	176
4.5.4	Influence de la formulation et comparaison à une résine industrielle	177
4.5.5	Influence du taux d'encollage	178
5	Conclusion.....	178
6	Références bibliographiques Chapitre 3	180

1 Introduction

Après avoir étudié, les propriétés mécaniques et thermiques des bio-résines liées à la réticulation, ce chapitre sera consacré à l'étude des propriétés de composites bois/bio-résines.

Dans une première partie, une étude bibliographique succincte présentera le matériau bois et les particularités liées au collage ainsi que la théorie de l'adhésion. A l'interface résine/bois, la polymérisation des colles et les propriétés mécaniques du réseau obtenu sont généralement différentes de celles présentes des résines seules. L'influence du substrat (rugosité, nature chimique etc) sur la polymérisation et la géométrie des joints de colle sont autant de facteurs qui peuvent modifier les propriétés physiques de l'assemblage.

Afin d'étudier les propriétés et le comportement de nos résines en tant que liant pour le bois, différents composites à base de résine et de pin maritime ont été mis en œuvre en utilisant des plaquettes, des particules et de la farine de bois.

Les travaux présentés dans ce chapitre focaliseront sur le collage du bois avec comme objectif la réalisation de panneaux de particules. Jusqu'à présent, dans les deux premiers chapitres, nous nous sommes focalisés sur la colle en ayant à l'esprit que les produits de base de nos résines tanin et dextrine sont de bons adhésifs pour le bois. Maintenant, nous allons nous intéresser à ce matériau pour connaître sa structure et ses propriétés mécaniques. En effet, les composites que sont les panneaux de particules ont des propriétés intermédiaires à celles de leurs constituants de base ; ici le bois et la colle biosourcée.

Ainsi, ce chapitre sera structuré de la façon suivante : dans un premier temps, nous nous intéresserons aux propriétés adhésives de nos résines. Elles seront étudiées et caractérisées à l'aide de tests de cisaillement en traction. Cela nous permettra de faire le lien avec le chapitre 2. Ensuite, nous nous focaliserons sur la fabrication et la caractérisation de composites farine de bois/ biorésine et de panneaux de particules.

2 Le bois et ses spécificités : étude bibliographique

2.1 Le bois

Le bois est un ensemble de tissus d'origine secondaire à parois lignifiées. L'analyse d'une section transversale d'un tronc d'arbre montre une organisation structurale concentrique où l'on peut distinguer deux zones bien distinctes, le bois et l'écorce.

Le bois présente une composition chimique complexe et très hétérogène. Il est constitué majoritairement de trois composés de masse moléculaire élevée : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Leurs taux respectifs dépendant principalement de l'espèce de bois, de son âge et des conditions climatiques. L'organisation structurale du bois repose sur de nombreuses interactions entre ses différents constituants.

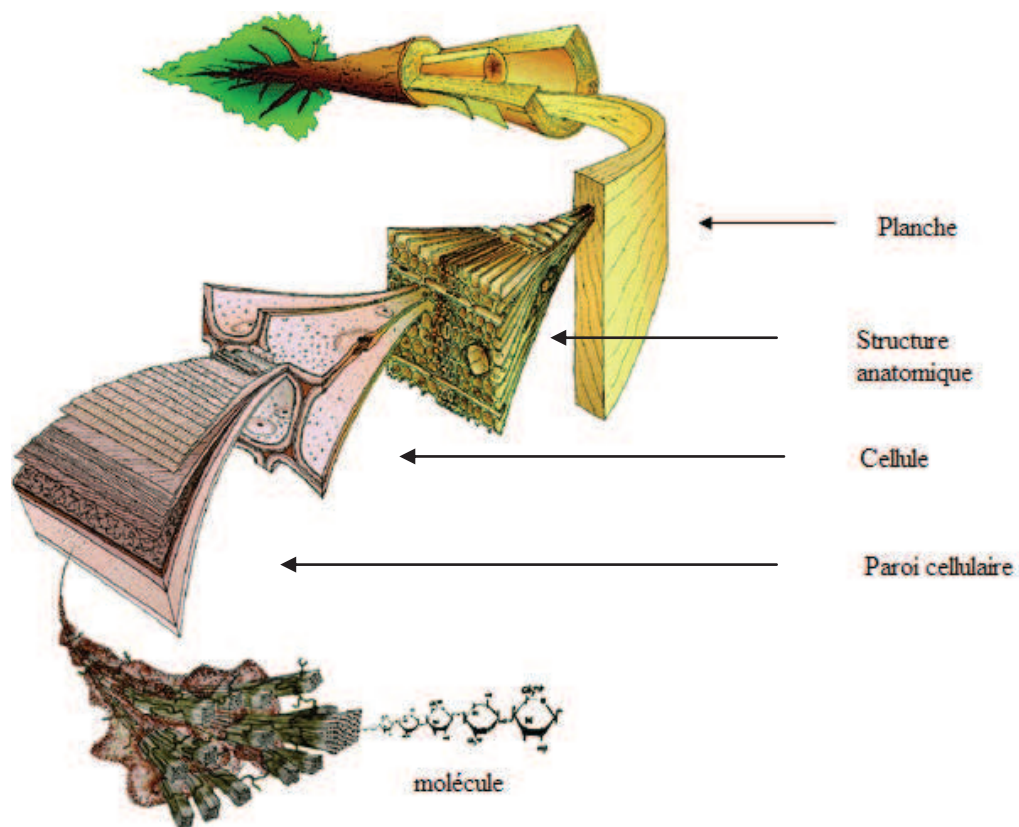


Figure 3-1 : Structure du bois (observations multi-échelles) [1]

2.1.1 La cellulose

La cellulose (Figure 3-2) est le principal constituant de la paroi cellulaire des plantes et du bois (de 40 à 55% dans le bois) [2]. Ce biopolymère est un polysaccharide constitué par des unités répétitives de D-anhydroglucopyranose reliées entre elles par des liaisons glycosidiques β (1 \rightarrow 4) lui conférant une structure linéaire contrairement à celle de l'amidon. La cellulose possède des régions cristallines et des régions amorphes. Les liaisons hydrogènes étant beaucoup plus nombreuses dans la première. Le taux de cristallinité de la cellulose est de 40 à 50% pour le bois [3]. La conformation de la cellulose favorise la formation de liaisons hydrogènes intra et surtout intermoléculaires. Du fait de leur grand nombre et de leur agencement, les liaisons hydrogènes confèrent aux fibres de cellulose une très grande résistance mécanique[4]–[7].

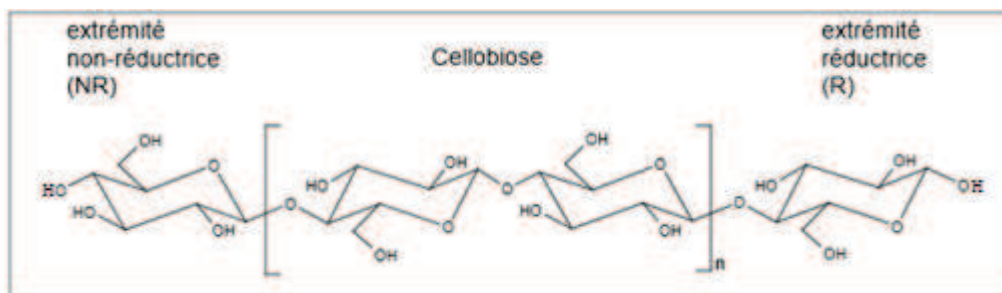


Figure 3-2 : Structure chimique de la cellulose

2.1.2 L'hémicellulose

Les hémicelluloses constituent un groupe de polysaccharides hétérogènes biosynthétisés par des voies différentes de la cellulose. Comme cette dernière, la plupart des hémicelluloses participent au support structural des parois cellulaires. Contrairement à la cellulose qui possède une structure cristalline solide et résistante à l'hydrolyse, les hémicelluloses ont une structure amorphe très peu rigide. Elles sont facilement hydrolysées par les acides en leur monomère consécutifs tels que le D-glucose, le D-mannose, le D-galactose, le D-xylose, le L-arabinose, le rhamnose en très faible quantité et en acides uroniques [8], [9].

Les hémicelluloses sont composés de chaînes de sucres ramifiées beaucoup plus courtes (500 à 3000 unités de sucres) par rapport à la cellulose qui possède de 7000 à 15000 molécules de glucose linéaires par polymère. La plupart des hémicelluloses ont un degré de polymérisation d'environ 200 seulement.

2.1.3 La lignine

Le troisième constituant, et second majeur du bois, est la lignine. Les lignines sont définies comme des macromolécules poly-aromatiques organisées en réseaux tridimensionnels. Elles se comportent comme un agent adhésif permettant une liaison compacte des fibres cellulosiques. L'obtention de lignine native est extrêmement difficile car ce polymère est étroitement lié aux autres composants chimiques de la matière végétale tels que les hémicelluloses et la cellulose. Il est donc difficile de séparer la lignine sans la dégrader et de déterminer par conséquent sa structure [10], [11].

2.1.4 Composés de faible poids moléculaire

Le bois contient également des substances de faible masse molaire. C'est une diversité de macromolécules et de molécules simples regroupées sous la dénomination « d'extractibles » ou « métabolites secondaires », car elles sont généralement synthétisées lors du vieillissement de l'arbre. Bien qu'elles représentent un faible pourcentage dans la masse du bois, ces substances peuvent avoir une influence importante sur les propriétés du bois à l'issue de sa transformation : couleur, odeur, saveur, résistance naturelle aux attaques biologiques, stabilité dimensionnelle etc. Cette influence est encore plus marquée lorsqu'il s'agit de particules de bois. Les extractibles ont tendance à se concentrer à la surface du bois lorsque celui-ci est séché. Une partie de ces composés est volatile et va donc s'évaporer lors du séchage du bois. La partie non volatile va rester en surface de ces particules. Cette concentration de ces molécules à la surface des particules de bois peut avoir une influence sur les propriétés des particules de bois dans les composites, et notamment à l'interface bois/polymère ainsi que sur la stabilité thermique du bois [12], [13].

Cette présentation succincte du bois, nous permet de montrer que la structure chimique du bois est très proche de celle de nos bio-résines d'où la probabilité d'une bonne compatibilité entre la colle et le bois. Cette compatibilité doit se traduire par un bon mouillage et donc une bonne adhésion de la colle sur le substrat bois. L'autre point important est la capacité du réticulant, l'épichlorhydrine, à réagir avec les groupements hydroxyles contenus par les différents composants du bois [14]–[16]. Ainsi il est possible d'envisager la formation de liaisons covalentes entre la bio-colle et les fibres de bois. Au regard de ces deux points il est

possible d'envisager une bonne adhésion est donc d'obtenir des composites ayant de bonnes propriétés notamment mécaniques.

2.2 Le collage du bois

2.2.1 Spécificités

De façon générale, les adhésifs sont conçus pour des applications spécifiques, conduisant à des milliers de produits [17]. La compréhension des phénomènes d'adhésion est une étude difficile combinant plusieurs sciences telles que le comportement rhéologique des adhésifs, la chimie organique etc.

L'adhérence est définie comme la force nécessaire pour séparer deux supports liés entre eux. La résistance mécanique d'une colle est tributaire des liaisons chimiques et physiques du support bois, de la colle et à l'interface bois-colle. Ainsi la résistance de la colle et de l'ensemble colle-substrat sera définie par la corrélation entre les propriétés chimiques et physiques du composite.

Généralement, trois étapes entrent dans le processus de collage :

- La première étape est la préparation de la surface afin d'obtenir une bonne interaction entre l'adhésif et le substrat. La préparation de la surface à coller peut être effectuée par un traitement mécanique ou chimique ou une combinaison des deux. Cependant, dans certains cas, le traitement de la surface est impossible. La connaissance du matériau (la chimie de surface et la morphologie) est donc essentielle pour la compréhension des interactions. L'adhésif, quant à lui, peut être aussi modifié afin de palier aux problèmes de mouillage de la surface.
- La deuxième étape est un bon mouillage de la surface par l'adhésif, en effet, ce dernier doit avoir un contact étroit, au niveau moléculaire, avec le substrat. Les énergies de surface sont influencées par le caractère polaire ou non des composants. En effet, la compatibilité de la colle et du substrat est essentielle et permet d'obtenir un collage durable et résistant.
- La troisième étape consiste en la réalisation du joint par réticulation ou durcissement de la colle. Le processus de solidification de l'adhésif est fonction du type de colle. Pour les adhésifs thermofusibles, le procédé implique le refroidissement de l'adhésif fondu pour former un solide. D'autres types d'adhésifs sont des polymères dissous dans des solutions aqueuses (les colles blanches) ou organiques qui, par la perte du solvant, deviennent alors solides. Le troisième type d'adhésif, qui est le type de colle utilisé dans ces travaux, consiste en la polymérisation ou réticulation de molécules pour former des réseaux tridimensionnels,

insolubles dans l'eau et ayant des performances mécaniques importantes. La plupart des colles à bois impliquent à la fois le phénomène de polymérisation et la perte de solvant [18].

2.2.2 Interface bois/polymère

Les liaisons à l'interface entre le bois et le polymère conditionnent les propriétés mécaniques du composite. Il existe différents mécanismes physiques dans les théories décrivant les phénomènes d'adhésion : adhésion mécanique, diffusion, adsorption et électrostatique [12]. Des liaisons de nature chimique (liaisons covalentes ou liaisons hydrogène) peuvent également renforcer les interfaces. La nature de la surface (porosité, énergie de surface, rugosité, composant chimique...) de la résine et du renfort conditionne les mécanismes qui agiront à l'interface.

2.2.3 Théorie de l'adhésion

L'adhésion caractérise les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques produisant l'adhérence. Dans notre cas, le collage permet d'assembler des particules de bois par l'intermédiaire d'une colle liquide qui a la faculté, sous l'effet de la température, de réticuler. La description des mécanismes mis en jeu est complexe [19], [20]. Les théories traitant de la formation de l'interface sont nombreuses, parmi elles, on trouve : la théorie de l'adhésion spécifique (ancrage mécanique, théorie des forces intermédiaires et adhésion chimique), la théorie de l'adsorption thermodynamique (le mouillage), la théorie de la rupture de l'interface etc.

Toutes les théories ne vont pas être présentées, seules le seront celles qui nous ont semblés être les plus pertinentes pour comprendre et interpréter nos résultats afin d'améliorer nos formulations pour aller vers des colles plus performantes.

2.2.3.1 Théorie de l'adhésion spécifique

2.2.3.1.1 Théorie mécanique

Cette théorie propose que l'adhésion soit due à la pénétration, par capillarité, de l'adhésif liquide non polymérisé dans les pores et aspérités du substrat. Dans cette approche schématisée sur la Figure 3-3, l'adhésion est liée à la rugosité du substrat. L'augmentation de la surface réelle de contact et l'accroissement concomitant du nombre de liaisons interfaciales permettent d'expliquer la forte adhésion constatée et l'accroissement de la résistance au

cisaillement du joint dans le plan de l'interface.



Figure 3-3 : Ancrage mécanique d'un adhésif sur un substrat

Selon ce modèle, l'adhésion résulte d'un phénomène d'ancrage de l'adhésif dans les pores et les aspérités du substrat. Dans le cas du collage du bois, ancrage peut se produire dans des structures d'échelles très différentes [21] :

- Les lumières cellulaires
- Les vides intercellulaires
- Les microporosités des parois.

Plusieurs auteurs ont corrélé l'étude microscopique de joints avec leur comportement mécanique [22], [23]. Ces études concluent que pour obtenir les propriétés recherchées l'adhésif doit s'imprégner de façon appréciable dans les parois cellulaires du bois. Une bonne imprégnation signifie également des possibilités accrues de liens physiques et chimiques entre le bois et la résine. Cependant, il est à noter que si la rugosité et la porosité sont susceptibles d'augmenter l'aire interfaciale, elles ne favoriseraient l'adhésion que si la mouillabilité du substrat par l'adhésif est satisfaisante. La mouillabilité d'un adhésif est définie par la tendance que possède un adhésif à s'étaler sur une surface. Si ce n'est pas le cas, les parties non mouillées constitueront des amorces de ruptures [24].

2.2.3.1.2 Théorie des forces intermédiaires ou théorie de l'attraction physique

Ces théories regroupent les forces de Van Der Waals (forces de dispersion, effet d'induction, effets d'orientation) ainsi que les liaisons hydrogène.

- Les forces de Van Der Waals
 - *Forces de dispersion*

Du fait du mouvement des électrons, les atomes et molécules sont dues aux orientations temporaires des dipôles générés par le spin des électrons et possèdent donc, à chaque instant, un moment dipolaire non nul, capable de créer au sein des molécules voisines des forces d'attraction.

- *Forces d'induction ou de Debye*

Une molécule non polaire peut acquérir un moment dipolaire « induit » sous l'action d'un champ électrique : si ce champ est créé par le dipôle permanent d'une autre molécule, des interactions dipôle-dipôle induit s'établissent.

- *Effet d'orientation ou de Keesom*

Tout dipôle crée un champ qui tend à orienter d'autres dipôles. On parle d'effet d'orientation ou de Keesom, ou encore d'interaction dipôle-dipôle. C'est par ce même mécanisme que des molécules présentant un dipôle permanent interagissent.

- La liaison hydrogène

Lorsqu'un atome d'hydrogène est lié par une liaison covalente à un atome très électronégatif, il présente une certaine affinité pour un second atome électronégatif. Cette attraction électrostatique est appelée liaison hydrogène.

2.2.3.1.3 Adhésion chimique

L'adhésion chimique suppose l'existence de liaisons covalentes entre le substrat et la colle. Dans notre cas, à l'interface entre la fibre de bois et la colle. Cette théorie a été étudiée par de nombreux auteurs sur des mécanismes de liaisons cellulose-adhésif et lignine-adhésif [25]–[27]. Ces études ont conclu à une formation de liaisons covalentes entre les unités de cellobiose et la résine lors de la polymérisation.

2.2.3.2 Théorie de l'adsorption thermodynamique : Modèle du mouillage

Selon cette théorie, l'adhésion liquide-liquide, solide-solide et solide-liquide est due à des forces intermoléculaires (Van Der Waals, hydrogène) qui se créent au niveau de l'interface. Ces forces intermoléculaires ou interatomiques définissent le phénomène d'adsorption [28]. La condition d'une bonne adhésion est un contact intime entre les solides destinés à être assemblés. Par ailleurs, la formation de l'assemblage passant généralement par un contact liquide-solide, le critère de bonne adhésion est essentiellement un critère de mouillabilité.

2.2.3.2.1 Modèle de Young

A l'équilibre, le mouillage d'une surface solide par un liquide est caractérisé par l'angle de contact θ (Figure 3-4) et défini par la relation de Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \times \cos\theta$$

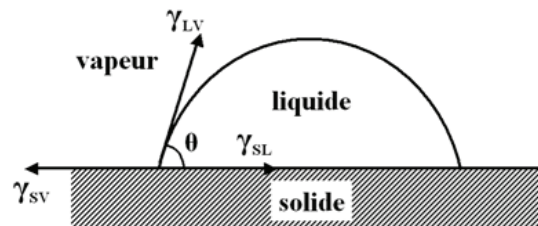


Figure 3-4 : Angle de contact entre un liquide et un solide : modèle d'Young

Avec γ_{sv} l'énergie libre de surface du solide en présence de vapeur du liquide en J/m^2 , γ_{sl} l'énergie libre de surface du liquide, γ_{lv} l'énergie libre interfaciale solide/liquide.

Le mouillage contribue au collage, car il augmente la surface de contact et donc l'importance des forces de liaison entre adhésifs et substrats.

2.2.3.2.2 Corrélation mouillage-mouillage

Des collages ont été effectués afin de vérifier la validité des mesures de mouillage pour caractériser les possibilités de collage de panneaux de contreplaqués à l'aide d'une colle UF. Le critère choisi pour caractériser le collage est l'adhérence (pourcentage de fibres arrachées) à l'issue d'une rupture par cisaillement. Ces travaux ont montré une bonne corrélation entre l'adhérence et le mouillage et affirment que chacun des mécanismes de formation de l'interface (ancrage, adsorption, captage chimique) contribue à l'adhésion du matériau bois [24].

2.2.4 Adhérence et mécanique de rupture des joints collés

L'adhérence constitue une propriété de l'assemblage collé. Elle tient compte du travail à fournir pour rompre les liaisons interfaciales, du travail nécessaire pour déformer les substrats et l'adhésif ainsi que de l'énergie dissipée au cours du travail mécanique. Selon Roche [29]

plusieurs facteurs sont susceptibles d'affecter l'adhérence. Ces facteurs concernent les propriétés physico-chimiques du substrat (nature chimique, rugosité, etc) ainsi que de la couche générée à sa surface à la suite de traitement (nature chimique, rugosité, épaisseur etc) et de l'adhésif polymère (nature chimique de la résine, durcisseur, viscosité etc). Les conditions de mise en œuvre de la résine ainsi que les conditions d'essai et de vieillissement de l'assemblage sont également à prendre en compte.

Un assemblage collé est constitué de trois zones : le substrat, l'adhésif et l'interface substrat/adhésif. La détermination de l'adhérence passe obligatoirement par la rupture de l'assemblage, une rupture qui doit être nécessairement localisée à cette interface. Dans le cas contraire, c'est la cohésion du substrat ou de l'adhésif qui est mesurée. Néanmoins, la rupture dans l'un des matériaux peut renseigner sur le niveau d'adhérence à condition que la résistance de l'assemblage soit égale à la résistance propre de l'élément le moins résistant de l'assemblage. La Figure 3-5 représente les quatre types de rupture qu'il est possible de rencontrer.

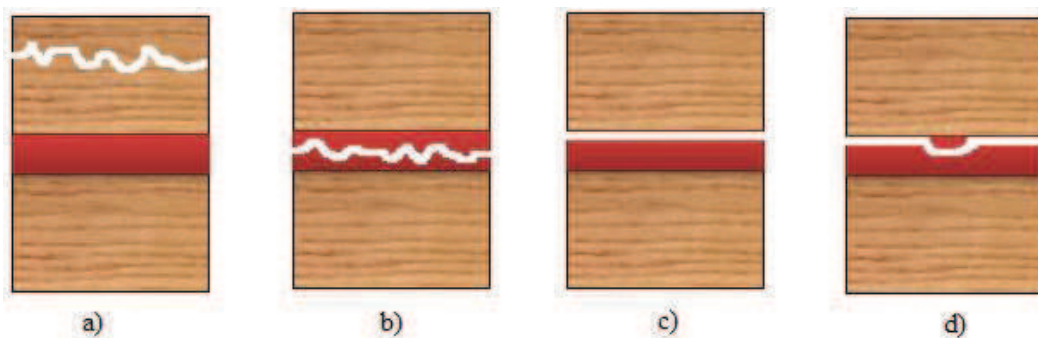


Figure 3-5 : Zones de rupture d'un assemblage collé: a) Rupture cohésive du substrat ; b) Rupture cohésive de l'adhésif ; c) Rupture interfaciale ; d) Rupture mixte

Lorsque le substrat est plus fragile que l'adhésif et que l'interface entre les deux est forte alors la rupture a lieu dans le substrat (Figure 3-5a). La rupture est alors qualifiée de cohésive dans le substrat. Elle constitue le cas de figure idéal, à condition toutefois, que la sollicitation du test mécanique soit comparable pour le substrat, l'adhésif et l'interface.

A l'inverse, quand l'adhésif constitue une zone de faiblesse, mais que l'interface avec le substrat reste forte alors la rupture est dite cohésive dans l'adhésif (Figure 3-5b). La rupture dans ce dernier est aussi représentatif d'un « bon » collage. L'énergie mesurée ne dérive pas forcément des propriétés intrinsèques de l'adhésif. Bien que théoriquement l'énergie de rupture devrait être constante dès lors que la fracture est localisée au sein de l'adhésif.

Cognard [30] a démontré que cette énergie peut s'accroître avec le traitement de surface. Il relie cette augmentation à la transmission dans l'adhésif de la force appliquée au substrat, qui est fonction de la densité de points d'ancrage à l'interface lorsqu'ils sont contraints.

L'unique configuration dans laquelle l'adhérence peut être mesurée est représentée sur la Figure 3-5c. L'interface substrat/adhésif devient la zone vulnérable de l'assemblage collé, il s'agit alors d'une rupture interfaciale ou adhésive. Cependant, il n'est pas évident que ce type de rupture soit le reflet d'un mauvais collage. En effet, plusieurs facteurs, comme la rugosité, la composition de l'adhésif ainsi que la vitesse de sollicitation sont susceptibles de déplacer la zone de fracture sans nécessairement changer la résistance à la rupture. A titre d'exemple, une étude a montré que sur un assemblage acier/époxy, l'augmentation de la vitesse de sollicitation pouvait entraîner le passage d'une rupture interfaciale à une rupture cohésive [31].

2.2.5 Conclusion

Au travers de cette étude bibliographique sur les différents mécanismes d'adhésion et de rupture des joints collés, il apparaît très clairement que pour la suite de notre étude un certain nombre de paramètres vont jouer un rôle crucial. Ainsi, la rugosité des surfaces ou des particules de bois utilisées, leur composition chimique en surface, leur taille et l'affinité de ses particules avec la colle seront des points essentiels pour atteindre nos objectifs.

Avant d'aller plus loin, il est déjà possible de décrire notre situation grâce aux observations.

- Au niveau des rugosités de surface

Pour les testes d'adhésion en cisaillement les plaques de bois en pin n'ont pas été poncées. A une échelle plus petite, nous pouvons voir sur l'image MEB que la surface est très rugueuse et que cette rugosité est due aux fibres de bois. Les images MEB laissent apparaître les fibres de bois. Les images (Figure 3-6) présentent les trachéides longitudinales et longitudinales ponctuées [12].

D'après la grande porosité observée au MEB sur les plaquettes de bois et la faible viscosité de nos résines, il est possible de supposer un ancrage mécanique de nos résines dans le bois. La présence d'ECH dans nos résines laisse imaginer une adhésion chimique. Afin de caractériser les propriétés de nos résines avec le bois des tests d'adhésion ont été réalisés.

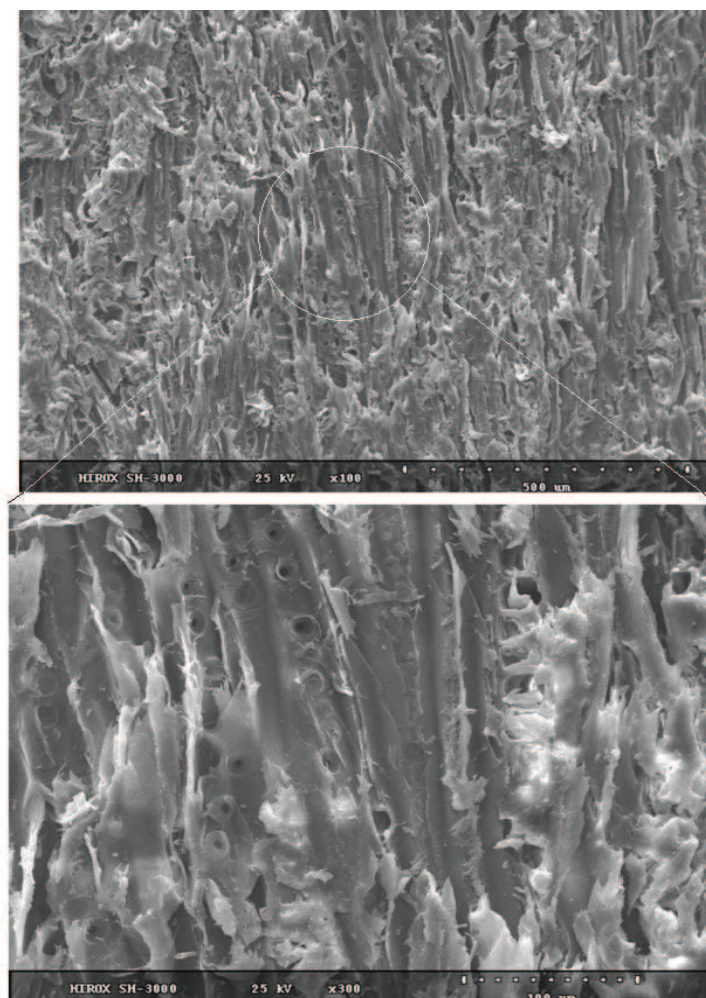


Figure 3-6 : Image MEB de la surface d'une plaquette de pin maritime

2.3 Tests d'adhésion : Résultats et discussions

Le rôle d'un joint d'adhésif est d'assembler deux matériaux. Cet assemblage est soumis à de multiples contraintes qui sont en général d'origine mécaniques et thermiques. L'adhésif doit être capable de transférer les contraintes mécaniques et thermiques entre les structures assemblées. Les premiers travaux réalisés par Volkersen [32], Goland et Reissner [33] portent sur l'étude du comportement mécanique au sein d'un joint collé en simple ou double recouvrements. De nos jours, il existe un grand nombre de configurations. Toutefois, le simple recouvrement reste la configuration de choix, du fait de sa facilité de mise en œuvre. Cette configuration est largement étudiée expérimentalement dans le domaine du bois [34], [35]. Afin de comparer les propriétés adhésives de nos résines celles-ci ont été analysées dans les mêmes conditions.

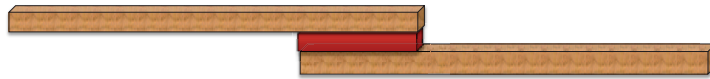


Figure 3-7 : Joint simple recouvrement non chargé

2.3.1 Encollage des plaquettes de bois : joint simple recouvrement

Pour caractériser des assemblages structuraux collés, de nombreux types d'essais existent [19]. Ils ne mettent pas tous en jeu les mêmes sollicitations. Ces tests permettent de connaître les lois de comportement du système, ainsi que le type de rupture du joint de colle. L'analyse mécanique de ces tests permet d'avoir accès soit au module de cisaillement et des contraintes associées, comme pour le test de cisaillement-plan. La résistance des éprouvettes de pin maritime encollées a été étudiée par des essais de traction selon la norme britannique BS 1204.

Dans le but d'obtenir des résultats les plus homogènes possibles, il est nécessaire de conditionner les éprouvettes. Les plaquettes utilisées présentant d'ores et déjà une certaine rugosité, celles-ci n'ont pas été poncées mais ont été cependant séchées à 120°C pendant 2 heures. La résine est déposée sur une surface de bois définie. L'assemblage est ensuite pressé à chaud sous 4MPa pendant 10 minutes à 60°C puis pendant 5 minutes à 110°C. Le protocole détaillé est présenté dans le Chapitre 4 : Partie expérimentale.

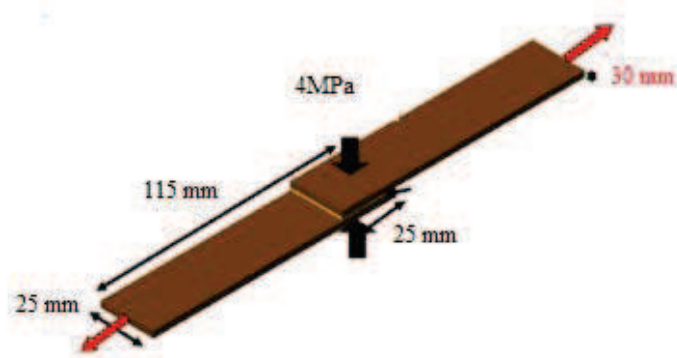


Figure 3-8 : Représentation schématique des plaquettes de pin maritime encollées par un joint de colle simple recouvrement (norme BS 1204)

Pour chaque formulation dix éprouvettes ont été testées par des essais de traction sur une machine Alliance 50NT MTS à une vitesse de traction de 1mm/min. L'essai se poursuit jusqu'à la rupture de l'assemblage. La contrainte à la rupture σ_R est déterminée en faisant le

rapport de la force à la rupture sur la surface collée :

$$\sigma_R = \frac{F_R}{S}$$

Où F_R est la force à la rupture (Newton) et S la surface collée.

2.3.2 Résultats et discussions

2.3.2.1 Propriétés mécaniques des assemblages collés bois/résines

Il apparaît d'ores et déjà qu'au vu des viscosités de nos formulations que la colle peut être absorbée par le bois. Ceci est un atout pour l'adhésion mais l'épaisseur du joint de colle, semble être un paramètre plus difficile à contrôler. Dans le chapitre 2, il a été montré que les résines réticulées avec un ratio de 0,3 en ECH ont les meilleures propriétés mécaniques. Au regard de ce résultat, la résistance au cisaillement présentée dans le Tableau 3-1 a été évaluée pour ces résines.

Formulation	Résistance	
	au cisaillement MPa EC (écart type)	Cassure dans le bois (%)
0.3-10D30T	2.30 ± 0.24	100
0.3-20D20T	2.30 ± 0.20	80
0.3-30D10T	2.56 ± 0.30	100

Tableau 3-1 : Résistance au cisaillement des formulations pour un joint simple recouvrement



Figure 3-9 : Exemple d'une rupture cohésive dans le bois

Pour toutes les formulations, les éprouvettes ont cassé dans le substrat bois (Figure 3-9). Ce résultat est très intéressant au niveau de la qualification de nos adhésifs. En effet, ceux-ci sont performants puisque plus de 80% des ruptures se font dans le bois et non dans l'adhésif. Cependant, scientifiquement ce résultat peut être interprété de deux façons :

- 1) Le bois est plus fragile que la résine réticulée. L'interface entre les deux est forte, la rupture a donc lieu dans le substrat. La rupture est qualifiée de cohésive dans le bois.
- 2) Le test de cisaillement des éprouvettes simple recouvrement provoque une déformation importante des substrats, rendant l'analyse mécanique complexe. En effet, il existe un moment de flexion qui crée une concentration de contraintes aux bords des joints. Cette flexion engendre des contraintes de pelage aux extrémités de l'assemblage venant s'ajouter aux contraintes de cisaillement. Cette concentration des contraintes fragilise le joint et induit une rupture dans le bois.

Ces résultats ont été confirmés et complétés par plusieurs auteurs, certains tenant compte du moment de flexion dû à des forces appliquées désaxées [36], [37].

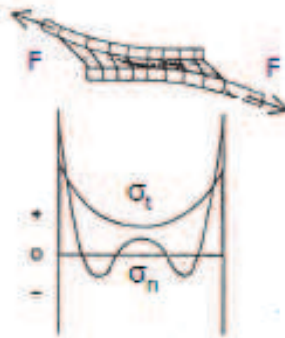


Figure 3-10 : Profil de contraintes d'un joint collé sollicité en cisaillement par traction [38]

Afin de ne se concentrer que sur le cisaillement et diminuer considérablement le pelage, le joint bord à bord à recouvrement simple (Figure 3-11a) et bord à bord à double recouvrement symétrique (Figure 3-11b) ont été étudiés.



Figure 3-11 : a) Joint bord à bord à recouvrement simple b) Joint bord à bord à double recouvrement symétrique

Les protocoles d'encollage de ces éprouvettes sont décrits dans le Chapitre 4 : Partie expérimentale. Ces tests ont été réalisés sur des plaquettes de pin maritime de même dimension que celles précédemment utilisées. Au vu des résultats obtenus dans le chapitre 2, la résine 0.3-30D10T a été étudiée.

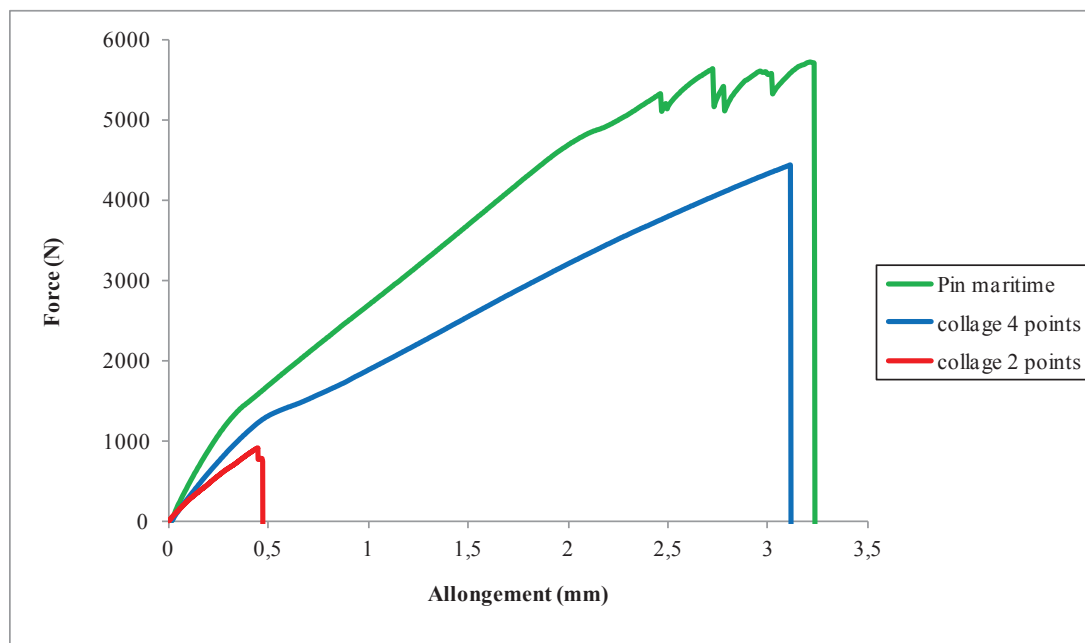


Figure 3-12 : Exemples des courbes de traction obtenues pour des éprouvettes joint bord à bord simple (nommé collage 2 points) et double recouvrement (nommé collage 4 points)

La Figure 3-12 montre les résultats des essais avec des éprouvettes joint bord à bord simple recouvrement (noté collage 2 points) et double recouvrement (noté collage 4 points) comparé au comportement du bois seul.

Il est possible de noter les points suivants :

- Le bois seul présente un module de Young supérieur à celui des assemblages bois/colle. Nous obtenons un module élastique (MOE) de l'ordre de 5 GPa. Comparativement aux résultats présentés par Moreau [39], ce dernier obtient un MOE compris entre 5 et 12 GPa selon la provenance du bois.

- Comme attendu, les éprouvettes en double recouvrement cassent pour des allongements et des forces plus grands que pour les éprouvettes en simple recouvrement. Dans le cas des éprouvettes à double recouvrement, la concentration des contraintes aux bords des joints de colle est très faible et ne perturbe que faiblement le champ de cisaillement du joint. Cela se traduit par une bonne tenue mécanique du joint. Dans ce cas, il n'est pas soumis

à du pelage. D'où des contraintes qui peuvent atteindre 77% de la contrainte de rupture du bois. Pour les essais que nous avons réalisés, les contraintes de cisaillement sont comprises entre 4,5 et 7 MPa pour les joints bord à bord en double recouvrement alors qu'elles n'atteignent que 1,4 à 2 MPa pour les joints bord à bord en simple recouvrement. Il est à noter que dans tous les cas la rupture intervient dans le bois. Ce dernier résultat montre que l'adhésif choisi possède des propriétés d'adhérence très intéressantes vis-à-vis du pin maritime.

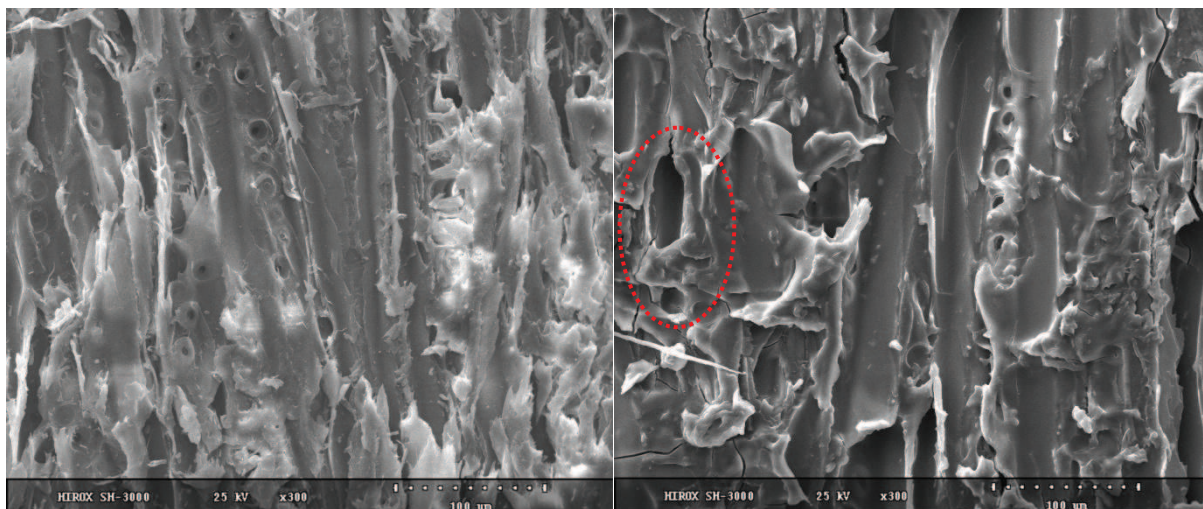
Un calcul simple montre que la force de rupture du bois due à un moment de flexion est :

$$F = \frac{\sigma_c}{12} eb$$

Où F est la Force à la rupture, σ_c la contrainte critique et eb, l'épaisseur du bois. Ce qui nous donne une force de 300 N pour une contrainte critique $\sigma_c = 50$ MPa.

Afin d'étudier l'interface bois/résine des images au MEB des interfaces ont été réalisées sur des éprouvettes rompues délibérément dans le joint.

2.3.2.2 Images MEB interface plaquettes de bois/colle après rupture



(a)

(b)

Figure 3-13 : Images de MEB obtenues pour une surface de bois (a) et une surface de bois encollée par la résine 0.3-30D10T après rupture (b)

D'après les clichés présentés dans la Figure 3-13, il apparaît que la résine recouvre bien la surface du bois laissant penser qu'il y a un bon mouillage du bois. Cette condition est très importante pour une bonne adhésion. Ces observations faites en MEB sont en adéquation avec les bonnes propriétés obtenues précédemment pour les tests de traction des éprouvettes encollées.

3 Composites farine de bois –colle

3.1 Comportement rhéologique des composites

Nos formulations de colles ayant pour application les panneaux de particules, il est important d'analyser les propriétés rhéologiques des composites. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à des composites que nous avons réalisés en mélangeant de la farine de bois à la formulation la plus performante de notre étude, la résine 0,3-30D10T.

3.1.1 Préparation des échantillons

Pour caractériser le comportement mécanique des composites, nous avons décidé de réaliser des mesures rhéologiques en torsion rectangulaire afin de pouvoir comparer les propriétés des composites à celles du bois et de la colle seule déterminées dans le chapitre 2. Le protocole de fabrication de ces composites est disponible dans le Chapitre 4 : Partie expérimentale.

3.1.2 Caractéristiques de la farine de pin maritime utilisée

3.1.2.1 Tailles des fibres

La farine utilisée pour la fabrication de ces composites est une farine de pin maritime obtenue après broyage et tamisage de sciure de pin maritime produite à l'échelle industrielle.

La mesure de la distribution des tailles a été réalisée dans le cadre de la thèse de Fabien Sliwa [40] par microscopie optique. 150 mesures de taille ont été effectuées afin d'avoir une bonne représentativité. Le graphe ci-dessous (Figure 3-14) représente la distribution des longueurs des particules de la farine utilisée pour notre étude.

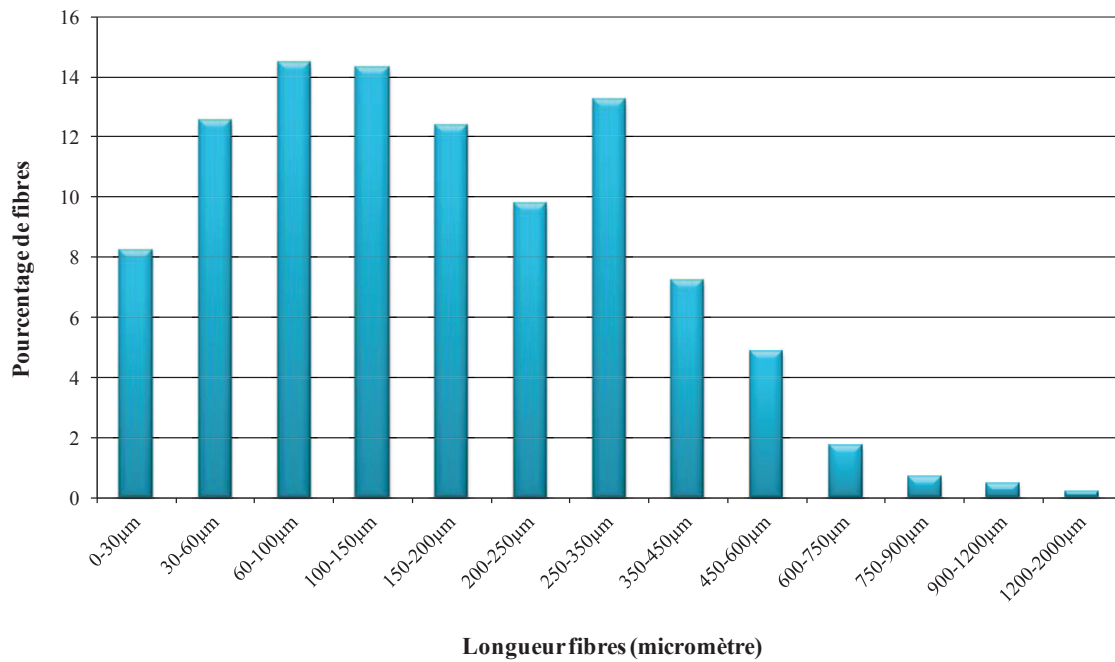


Figure 3-14 : Distribution des longueurs des particules de la farine de bois[40]

3.1.2.2 Observations générales

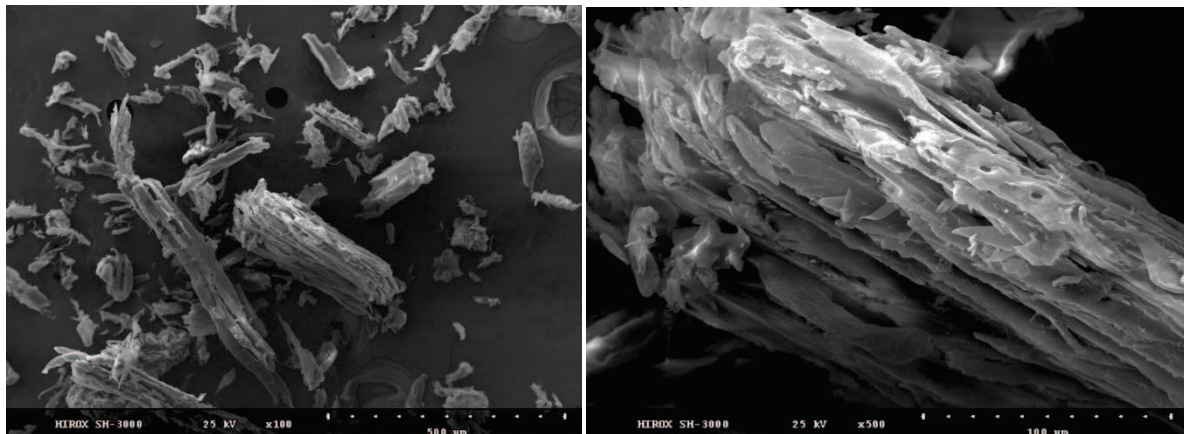


Figure 3-15 : Images obtenues par MEB de la farine de pin maritime

Sur ces clichés, nous retrouvons la structure du bois à l'échelle micrométrique, et notamment comme vu précédemment les trachéides longitudinales. Il est intéressant de constater que la farine n'a pas une forme régulière. Ceci est lié au procédé de fabrication par broyage mécanique.

3.1.3 Mesure rhéologique

Pour caractériser les propriétés rhéologiques des composites modèles, nous avons réalisés des analyses thermomécaniques en torsion rectangulaire. Le test consiste à mesurer l'évolution de module complexe de cisaillement $G^*(\omega)$ en fonction de la température pour une fréquence de 1 rad/s. Nous avons fait varier la température de 40°C à 180°C avec une rampe de 2°C/min.

3.1.3.1 Comportement du bois seul

Dans un premier temps le comportement du pin maritime seul a été étudié. Pour cela, une éprouvette rectangulaire a été découpée dans une plaquette de bois utilisée pour les tests d'adhésion (2.3 p156). Les bords de cette éprouvette ont été poncés afin d'enlever toute trace de fissure.

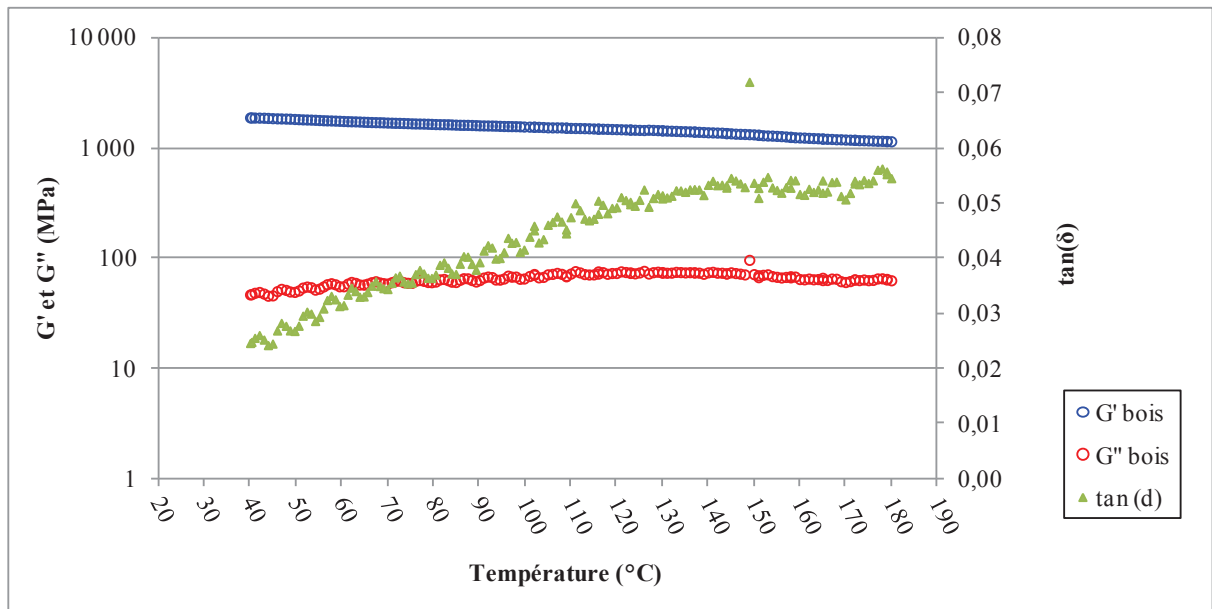


Figure 3-16 : Comportement thermomécanique du bois.

La Figure 3-16 montre que le comportement du bois est quasi indépendant de la température dans le domaine de mesure. Nous pouvons relever d'une part qu'aux basses températures, autour de 40°C, le module G' du bois est proche de 2 GPa. D'autre part, l'augmentation de G'' aux hautes températures autour de 160°C signale une transition. Pour les polymères standards ce type de remontée signale une transition vitreuse (T_g).

Après avoir étudié les propriétés du bois brut, il nous a semblé intéressant d'observer l'influence du taux d'encollage de la résine 0,3-30D10T sur le bois. Le comportement des composites farine de bois/résine est présenté dans le paragraphe suivant.

3.1.3.2 Comportement des composites

Dans l'industrie de l'aggloméré, le taux d'encollage des particules de bois est d'environ 10% par rapport à l'extrait sec de la résine. Dans cette optique, la farine de bois a été encollée avec 10% de colle 0,3-30D10T. Il nous a semblé intéressant d'étudier l'effet de l'augmentation du taux de colle dans les composites. Ainsi différents taux d'encollage ont été étudiés pour la fabrication de composite farine de bois/colle: 10, 30 et 50% (de colle). La Figure 3-17 présente le comportement d'un composite 10% 0,3-30D10T et 90% de farine de bois.

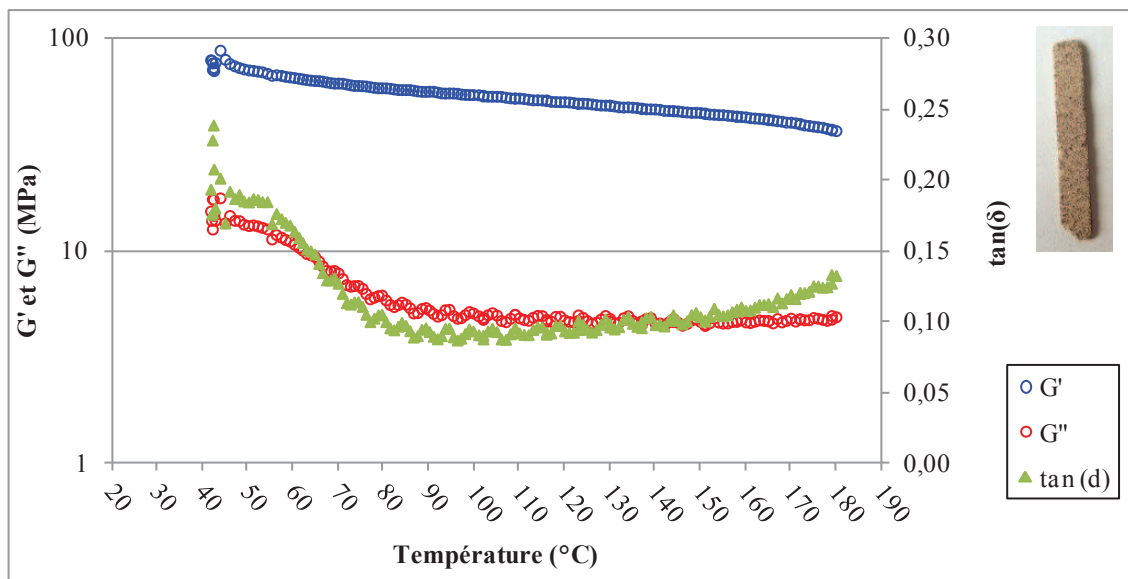


Figure 3-17 : Comportement du composite 10% colle 0.3 30D10T + 90% farine de bois

Il apparaît que le module G' à 40°C est très faible par rapport à celui de l'éprouvette 100% bois. Ce niveau de module était prévisible du fait de la friabilité importante de l'éprouvette. Afin d'observer l'interface farine de bois/résine des images en MEB ont été réalisées. Les images obtenues (Figure 3-18) révèlent que certaines fibres de bois ne sont pas encore totalement mouillées par la colle. Les fibres semblent déchaussées de la matrice polymérique.

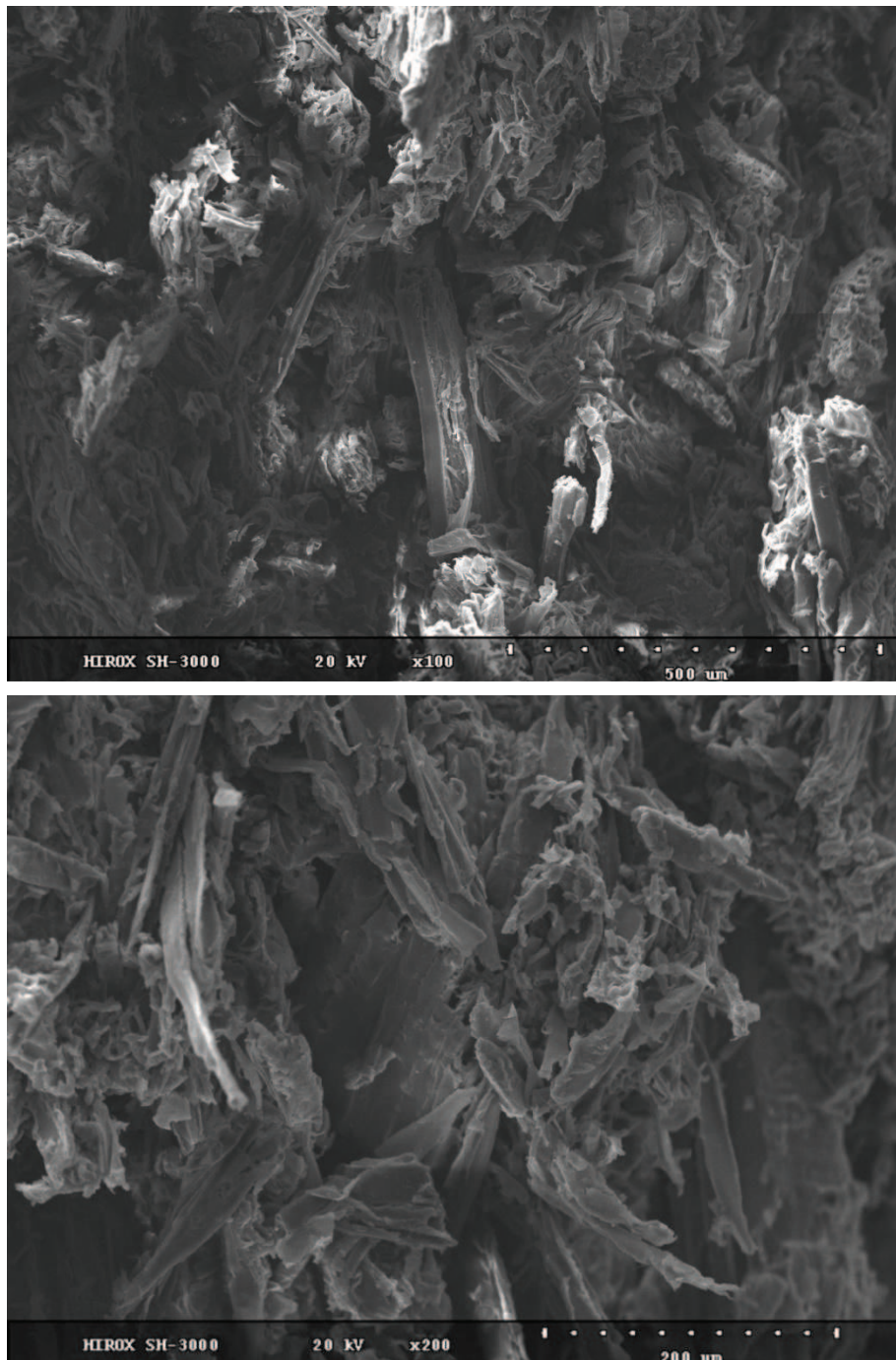


Figure 3-18 : Image obtenue en MEB du composite 10% colle 0.3 30D10T + 90% farine de bois

Afin d'améliorer les propriétés des composites le taux d'encollage a été augmenté.

La Figure 3-19 montre le comportement du composite constitué de 50% de farine de bois et de 50% de colle 0,3-30D10T, en fonction de la température. Le module G' à 40°C est 10 fois supérieur au module du composite composé de 90% de farine de bois et 10% de colle et seulement deux fois inférieur au module du bois brut.

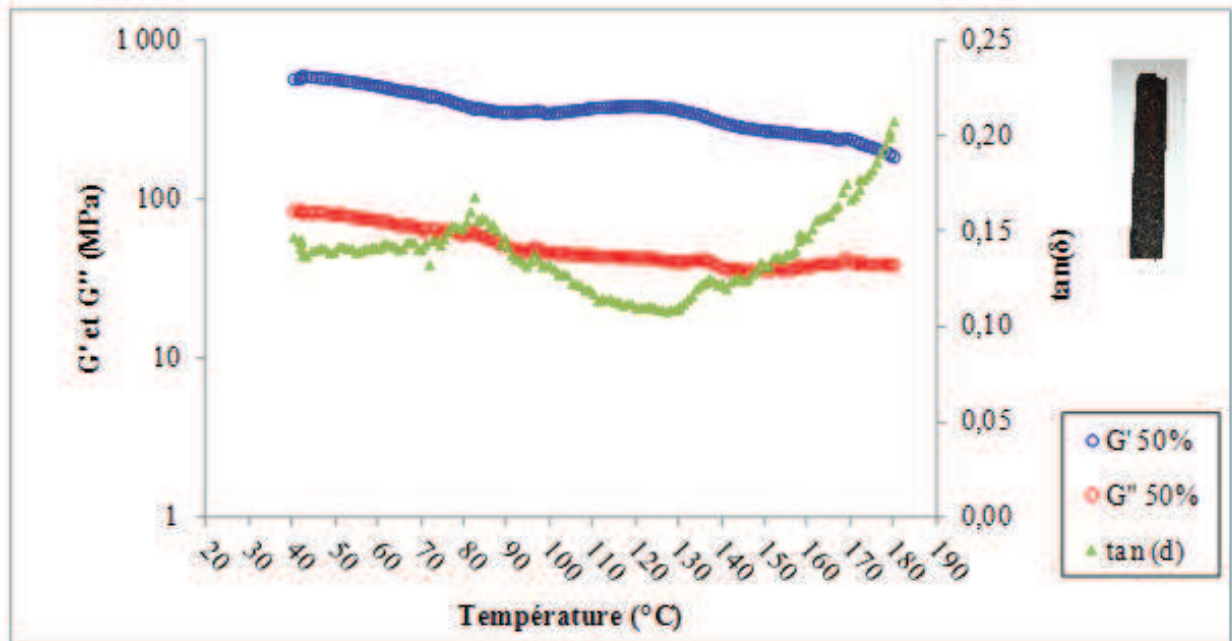


Figure 3-19 : Comportement du composite 50% colle 0.3 30D10T + 50% farine de bois

Ces résultats peuvent être aisément expliqués par le fait que les fibres sont mieux enrobées par la résine contrairement au composite constitué de 10% de colle.

Afin de comparer les interfaces farine de bois/résines obtenues à 10 et 50% de colle, des images au MEB ont été réalisées.

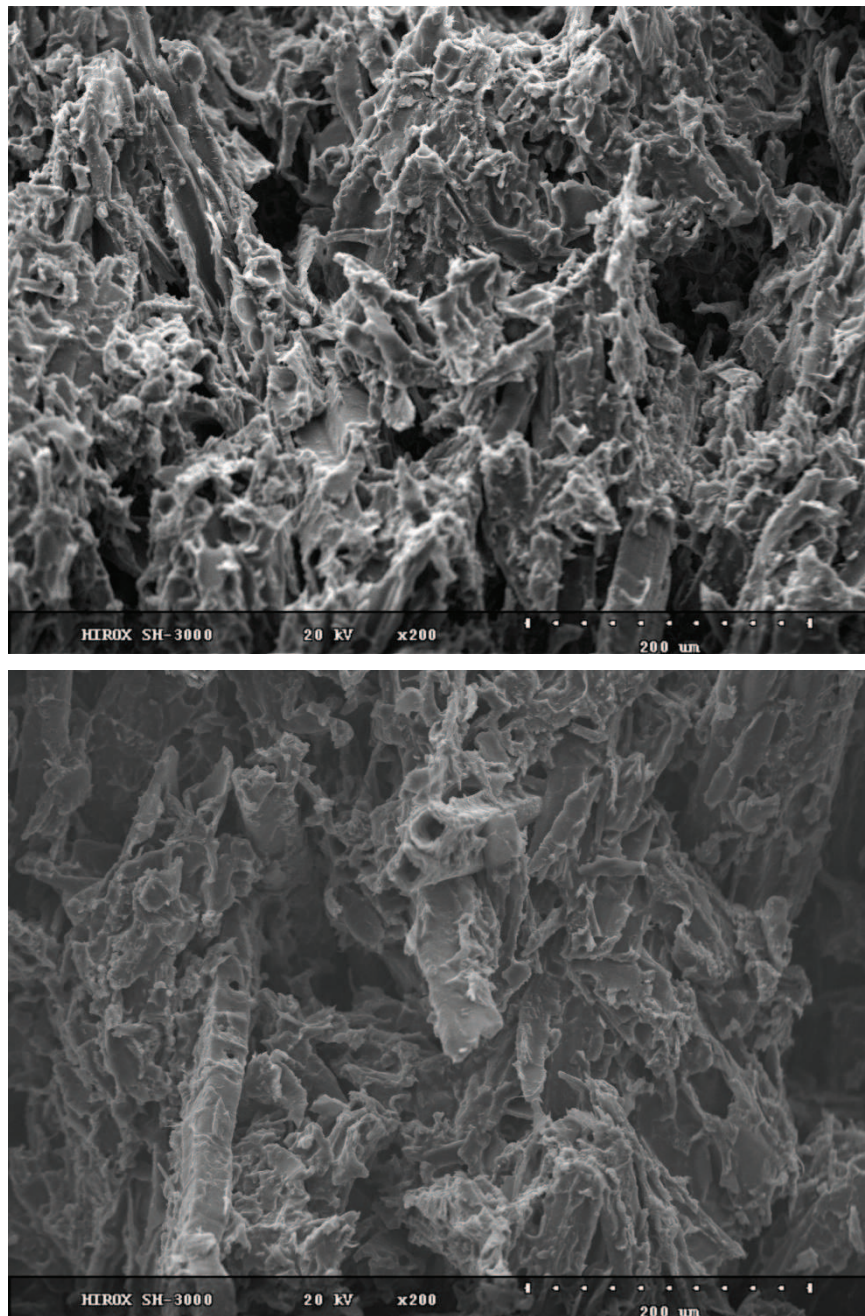


Figure 3-20 : Image MEB obtenue pour un composite 50% farine de bois/50% résine

Il apparaît sur ces clichés (Figure 3-20), comparativement à ceux des fibres encollées avec 10% de résine, qu'à 50% de colle les fibres sont bien enrobées. Peu de fibres déchaussées sont observées. Pour ce taux de colle, une bonne interface entre celle-ci et la farine de bois est obtenue.

Il a été observé dans le chapitre 2 que l'augmentation de la température a permis d'améliorer les propriétés des résines réticulées. Afin de vérifier si ce phénomène se produit pour les composites, ceux-ci ont été analysés après deux cycles de chauffe de 40 à 180°C. Les modules G' à 40°C du bois, de la résine 0,3-30D10T et des composites farine de bois/ résine

sont représentés dans la Figure 3-21.

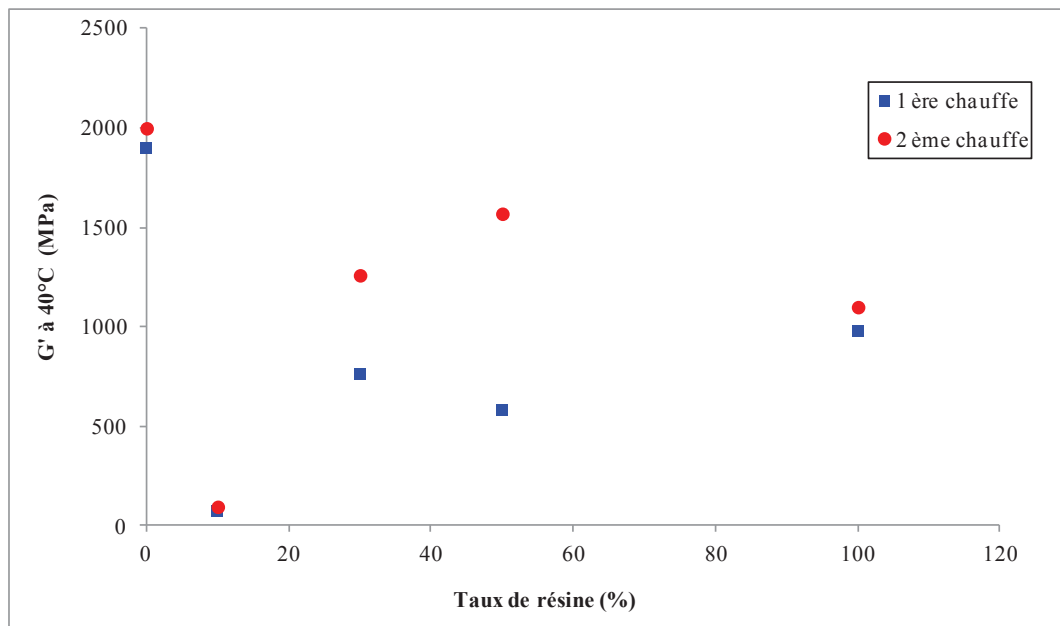


Figure 3-21 : Modules G' à 40°C lors de la première et de la deuxième chauffe des composites farine de bois/ résine (10, 30 et 50%), du bois (0%), et de la colle 0.3-30D10T (100%)

Au regard de ces résultats, il apparaît que le module G' à 40°C a augmenté pour tous les composites ainsi que pour le bois après avoir subi une première chauffe. Il semblerait que comme pour les résines réticulées, les composites nécessitent des températures plus importantes pour terminer leur réticulation et ainsi améliorer leurs propriétés.

4 Composite panneaux à base de bois/résine

Cette dernière partie va être consacrée à la réalisation de panneaux de particules. Après avoir réalisé et caractérisé différentes formulations de résine respectant le cahier des charges des industriels (viscosité et extrait sec des résines), celles-ci vont être utilisées en tant que colle liante pour panneaux de particules.

4.1 Les panneaux de bois

Industriellement, les panneaux produits à base de bois sont principalement de quatre types :

1. panneaux de particules
2. panneaux de fibres (haute densité – HDF, ou densité moyenne – MDF)
3. panneaux OSB (Oriented Strand Board) et Parallam (Parallel Strand Lamber)
4. panneaux de contreplaqué

En Europe, les panneaux de particules et les panneaux de fibres de moyenne densité sont les plus utilisés et sont fabriqués habituellement en utilisant des résines UF pour une application intérieure et des résines MUF dans le cas d'une application extérieure ou semi-extérieure.

Le paragraphe suivant sera consacré à la présentation du procédé de fabrication des panneaux de particules.

4.2 Procédé de fabrication des panneaux de particules lignocellulosiques

D'une manière générale, la fabrication des panneaux de particules comporte plusieurs étapes successives[41] : L'approvisionnement en matière première bois, la fragmentation en particules, le séchage, le tri, l'encollage, la conformation, le prépressage, le pressage, la découpe des panneaux, le refroidissement et le calibrage-ponçage.

4.2.1 La préparation du matériel ligneux

La matière première bois provient de rondins et de produits connexes de l'industrie de la première transformation (dosses, plaquettes, sciures...). Ces matières font l'objet d'un cahier des charges excluant les bois traités. La préparation du matériel fibreux consiste en un simple fractionnement mécanique (broyage) du bois sous forme de particules. Le matériel fibreux obtenu est ensuite séché dans un séchoir en continu. Après élimination des corps étrangers (particules minérales, métal...), les particules sont triées en fonction de leurs dimensions puis convoyées vers les silos «couches internes» et «couches externes».

4.2.2 Encollage du matériel fibreux avec la résine

Cette étape consiste en un mélange du matériel fibreux avec la matrice liante. L'encollage des deux couches est différencié. Il est réalisé par pulvérisation de la résine en suspension colloïdale dans l'eau, dans un mélangeur contenant la matière fibreuse. La répartition de la résine est un facteur déterminant pour la qualité des panneaux. Les particules ainsi encollées sont alors distribuées pour former un matelas (ou MAT) d'épaisseur contrôlée.

4.2.3 Le pressage

Le pressage du mat est réalisé sous presse à une température entre 165°C et 220°C pendant une durée de 4 à 10 secondes par millimètre d'épaisseur selon :

- la réactivité du mélange collant,
- la composition du mat
- le type de pressage utilisé.

Les presses peuvent être de différents types : en continu, multi-étages, à calandre ou mono-étage.

4.2.4 Ponçage -calibrage

Après refroidissement à une température inférieure à 60°C, les panneaux sont mis à dimension, calibrés et enfin poncés. L'ensemble des équipements est entièrement automatisé et piloté à partir d'une salle de conduite centralisée où tous les paramètres de fabrication sont contrôlés en continu.

4.3 Classification des panneaux de particules

La grande variété des panneaux de particules conduit à une multiplicité de critères de classification de ces composites. En effet, la nature et la géométrie des éléments de renfort, la nature et la réactivité de la matrice, la proportion renfort/matrice, la spécificité fonctionnelle des panneaux, les conditions de leur utilisation ainsi que les procédés de fabrication sont quelques uns des critères de classification des panneaux de particules (EN 309, 1992 ; EN 312, 2004 ; ANSI, A208.1, 1999).

Classiquement, d'après Suchsland et Woodson [42], les panneaux de particules et les panneaux de fibres sont classés suivant la taille des particules, la densité, et le procédé d'élaboration. Ainsi, suivant la taille des particules, on distingue les panneaux de fibres, les panneaux de particules, les panneaux de copeaux, les panneaux de lamelles minces et longues et les contre plaqués. Suivant la densité, il y a les panneaux d'isolation thermique et acoustique de faible densité ($150 \leq \rho \leq 450$), les panneaux de fibres (MDF) et les panneaux de particules de densité moyenne ($450 < \rho \leq 800$) pour l'ameublement principalement et les panneaux structuraux de haute densité ($\rho > 800$).

La norme EN 309 (1992) définit 6 critères de classification des panneaux de particules : le procédé de fabrication, l'état de la surface, la forme, la dimension et la forme des particules, la structure du panneau et l'usage final du panneau.

Suivant la structure des panneaux de particules, les panneaux peuvent être monocouche, et plus fréquemment "trois couches", ou multicouches avec souvent différents types de particules disposées avec ou sans orientation spécifique.

Suivant l'usage et les conditions d'utilisation des panneaux, la norme EN 312 définit 7 types de panneaux de particules : P1 – P7.

P1 : Panneaux pour usage général en milieu sec

P2 : Panneaux pour agencements intérieurs (y compris les meubles) utilisés en milieu sec

P3 : Panneaux non travaillants utilisés en milieu humide

P4 : Panneaux travaillants utilisés en milieu sec

P5 : Panneaux travaillants utilisés en milieu humide

P6 : Panneaux travaillants sous contrainte élevée utilisés en milieu sec

P7 : Panneaux travaillants sous contrainte élevée utilisés en milieu humide 26

Ces panneaux peuvent être traités pour en améliorer la résistance vis-à-vis des attaques biologiques, pour les ignifuger ou pour leur conférer des propriétés d'isolation acoustique, etc.

4.4 Objectifs de l'étude

Au vue des propriétés des résines vis-à-vis de l'eau, l'usage visé pour nos résines est la catégorie de panneau P1 (milieu sec). Notre étude portera sur la caractérisation de panneau tri-

couches : Les particules grossières constitueront le cœur du panneau et des particules plus fines seront utilisées pour réaliser les faces (Figure 3-22). Une fois encollés, les différents copeaux de bois sont empilés, pressés suivant un cycle de pression et de températures. Le protocole est présenté dans le Chapitre 4 : Partie expérimentale.

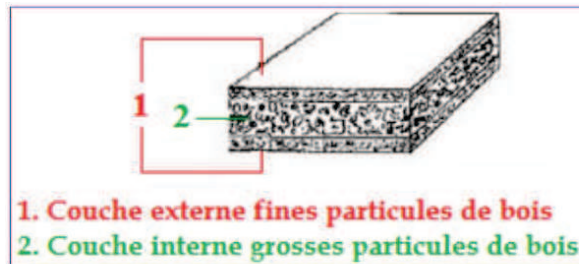


Figure 3-22 : Composition d'un panneau de particules tricouches

Il a été vu précédemment que l'influence du substrat (rugosité, nature chimique etc) sur la polymérisation de la résine peut modifier les propriétés physiques de l'assemblage par rapport aux résines réticulées. Afin d'obtenir les meilleures propriétés possibles pour les panneaux agglomérés, différents paramètres de fabrication ont été étudiés : la température de cuisson du panneau, la résine de collage, le taux de réticulant, le taux d'encollage des copeaux et la post cuisson du panneau.

4.5 Caractérisation des panneaux en flexion trois points

Afin d'étudier les performances des composites réalisés, des essais en flexion trois points ont été réalisés. L'essai de flexion 3 points est un test mécanique statique, qui fait partie de la famille des essais indépendants du temps. Cet essai permet de caractériser les propriétés intrinsèques du matériau. Le protocole et le principe de cette technique de caractérisation sont présentés dans le Chapitre 4 : Instruments et méthodes de caractérisation.

4.5.1 Influence de la température de cuisson

Au vu des résultats présentés dans le chapitre 2, la résine permettant d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques est la résine 0,3-30D10T. Cette résine va être étudiée dans un premier temps afin de fixer les paramètres de fabrication des panneaux permettant d'avoir les meilleures propriétés, comparativement à une colle UF. Cette dernière est utilisée pour la fabrication de panneaux de type P1. Le premier paramètre étudié est la température de cuisson

pour la fabrication de panneaux. En accord avec le taux d'encollage utilisé en industrie, ce dernier a été fixé à 10% et le temps de cuisson à 15 minutes. Les résultats obtenus en flexion sont présentés dans le Tableau 3-2.

Résine	Ratio de réticulant	Température (°C)	Taux encollage (%)	Module moyen de flexion (MPa)
30D10T	0,3	80	10	145±25
		110		170±35
		130		910±110
		170		1080±40
Urée-formol (EGGER)	3%	130	10	1630±90
		170		1350±130
		200		1300±75

Tableau 3-2 : Variation du module de flexion en fonction de la température



Figure 3-23 : Tranche d'un panneau de particules encollé à 10% avec la résine 0.3-30D10T à 170°C



Figure 3-24 : Face d'un panneau de particules encollé à 10% avec la résine 0.3-30D10T à 170°C

D'après les résultats obtenus, le module en flexion augmente avec la température de cuisson des panneaux. Il semblerait qu'en dessous de 130°C la résine n'ait pas complètement réticulée. Ceci a été confirmé par les analyses DSC et rhéologiques des résines réticulées présentées dans le chapitre 2. Il est à noter que les modules obtenus à 130°C et 170°C sont assez proches. Ceci ne permet pas de sélectionner une température de cuisson pour le moment.

Concernant les colles urée-formol, celles-ci semblent être plus sensibles à la température. En effet, les modules diminuent pour les panneaux réalisés à 170°C et 200°C comparativement aux panneaux fabriqués à 130°C.

Il a été observé dans le chapitre 2 que nos résines nécessitent une « post-cuisson » pour terminer leur réticulation et ainsi voire améliorer leurs propriétés mécaniques. Dans ce chapitre, les mêmes observations ont été faites pour les composites farine de bois/résine. Dans cette optique, l'influence de la post-cuisson a été étudiée.

4.5.2 Influence de la post-cuisson sur le module en flexion des panneaux

Les panneaux réalisés à 130°C et 170°C avec la résine 0,3-30D10T ont subi une post cuisson à 200°C pendant 5 minutes. Les résultats sont présentés dans la Figure 3-25.

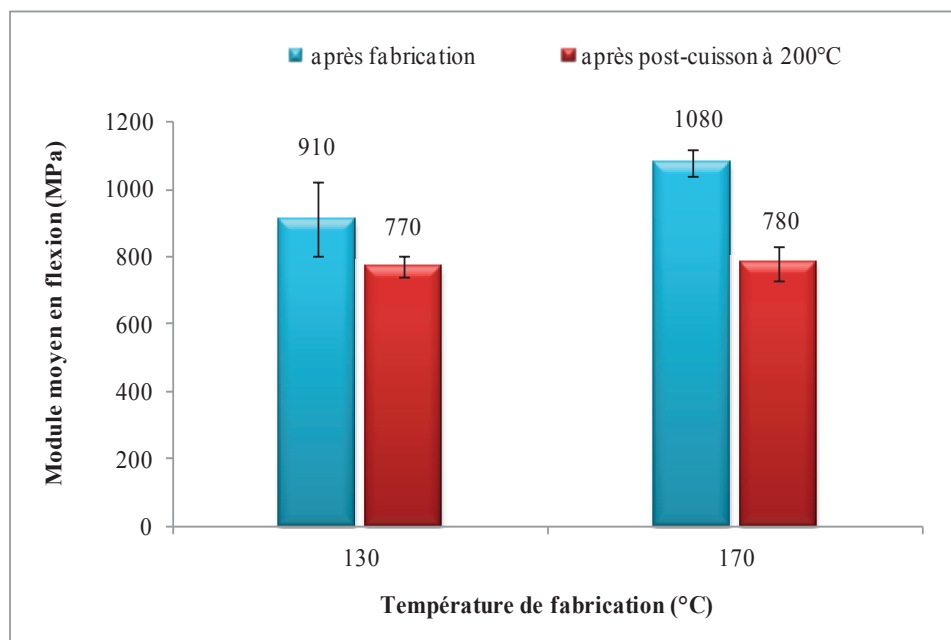


Figure 3-25 : Influence de la post-cuisson sur le module en flexion des panneaux fabriqués à 130°C et à 170°C

Contrairement aux résines seules et aux composites farine de bois/résine, la post-cuisson des panneaux à 200°C, tend à détériorer les propriétés mécaniques du composite. Pour la suite de l'étude, les panneaux ne passeront pas par une étape de recuit.

4.5.3 Influence du taux d'ECH

Il a été montré dans le chapitre 2 que l'ECH présente la capacité de réagir avec les groupements hydroxyles des polysaccharides comme la cellulose [6], [43], [44] et des polyphénols comme les lignines [45]–[47]. Il est donc possible d'envisager une réaction chimique entre l'ECH contenue dans nos résines et les groupements hydroxyles des composants du bois [14]. La formation de liaisons covalentes entre le bois et la résine permettrait de créer un nouveau réseau tridimensionnel au sein du panneau et ainsi d'améliorer leurs propriétés. Les ratios présentés dans le chapitre 2 ont été étudiés pour la résine 30D10T à 130°C et 170°C. Les résultats des modules en flexion sont présentés dans la Figure 3-26.

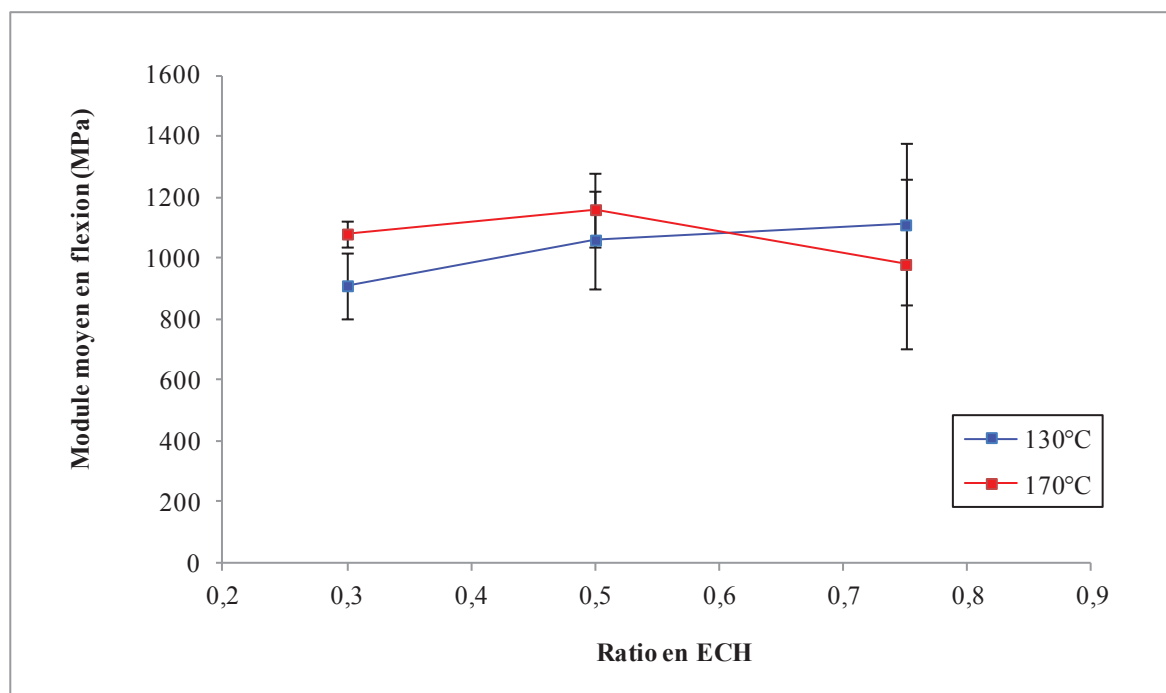


Figure 3-26 : Variation du module moyen en flexion en fonction du ratio en ECH

D'après les résultats, l'augmentation du taux d'ECH ne permet pas d'augmenter significativement les modules en flexion des panneaux, que ce soit à 130°C ou à 170°C. Ainsi

l'étude avec un ratio de 0,75 en ECH ne sera pas poursuivie. Il semblerait que la température de cuisson de 170°C permet d'obtenir sensiblement les meilleures propriétés en flexion des panneaux. Cette température a donc été sélectionnée pour la suite de l'étude.

Afin de connaître l'influence de la formulation sur les propriétés des panneaux, les résines présentées dans le chapitre 2 10D30T et 20D20T ont été étudiées.

4.5.4 Influence de la formulation et comparaison à une résine industrielle

Pour ces travaux, la température de cuisson a été fixée à 170°C et les ratios en ECH sont de 0,3 et 0,5. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3-27.

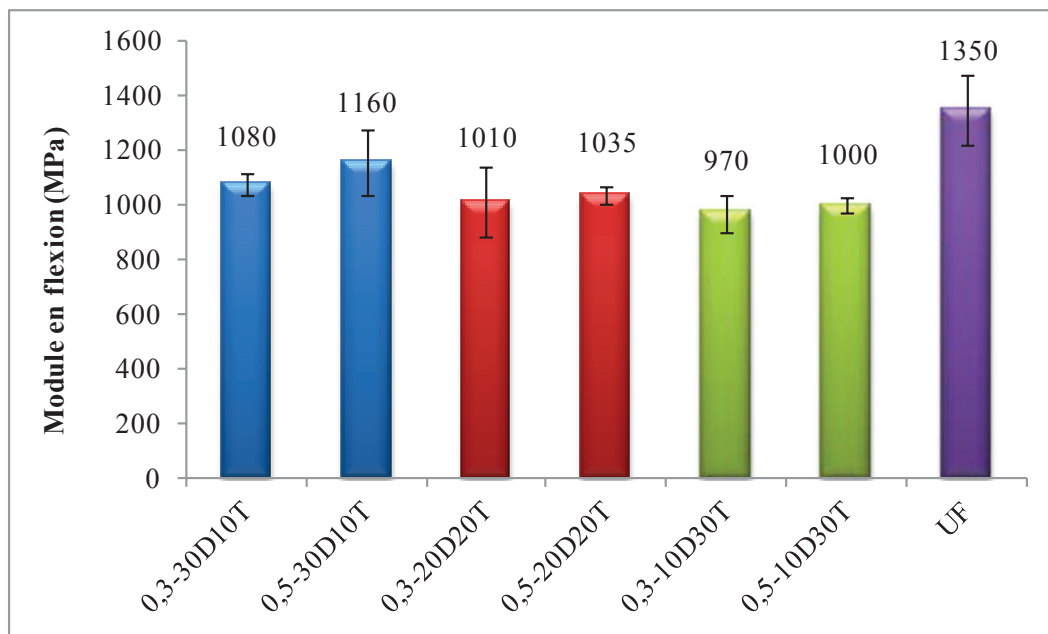


Figure 3-27 : Variation des modules de flexion en fonction des différentes résines et températures de mises en œuvre.

Le module de flexion des panneaux, réalisés avec la colle urée-formol, est le plus élevé. Lors de la mise en œuvre, les résines ne sont pas pulvérisées sur les copeaux de bois. Or, cette étape de répartition de la colle est cruciale et a un rôle direct sur les propriétés finales du matériau. Il a été observé que malgré la faible viscosité des résines bio-sourcées celles-ci ne se répartissent pas de façon homogène sur les copeaux de bois. Il est donc possible de supposer qu'en améliorant l'étape d'encollage des copeaux de bois, le module en flexion des panneaux encollés avec les bio-résines peut augmenter. D'après ces résultats et en considérant l'écart type, il apparaît que toutes les résines pour un taux d'encollage de 10%, une cuisson à

170°C pendant 15 minutes et un ratio de 0,3 ou 0,5 ont des propriétés quasiment équivalentes. Précédemment pour les composites farine de bois/résine, il a été montré que l'augmentation du taux de résine permet d'augmenter l'enrobage des fibres et ainsi d'obtenir une bonne interface fibre de bois/résine menant à de bonnes propriétés mécaniques. Dans cette optique, l'influence du taux d'encollage a été étudiée pour toutes les résines à 170°C.

4.5.5 Influence du taux d'encollage

Pour cette étude, la cuisson des panneaux a été réalisée à 170°C pendant 15 minutes. Afin de rester cohérent avec les procédés déjà existant en industrie, le taux d'encollage a été légèrement augmenté à 15%. Les résultats obtenus en flexion sont présentés dans le Tableau 3-3.

Résine	Ratio de réticulant	Température (°C)	Taux d'encollage (%)	Module moyen de flexion (en Mpa)
30D10T	0,3	170	15	1300±70
	0,5			1350±90
20D20T	0,3	170	15	1160±100
	0,5			1225±90
10D30T	0,3	170	15	1220±150
	0,5			1225±95

Tableau 3-3 : Module de flexion pour des éprouvettes à 15% d'encollage

En comparaison avec les résultats précédents, tous les panneaux encollés avec 15% de résine voient leur module de flexion augmenter. L'augmentation du taux d'encollage à 15% permet d'obtenir des panneaux ayant des propriétés équivalentes à ceux encollés avec de l'UF.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, la difficulté de coller du bois au regard de son hétérogénéité et de son anisotropie a été mise en évidence. Ainsi, la rugosité des surfaces ou des particules de bois utilisées, leur composition chimique en surface, leur taille et l'affinité de ses particules avec la colle sont des points capitaux à connaître et contrôler afin d'optimiser le collage d'un

assemblage bois/résine.

La faible viscosité de la résine 0,3-30D10T a conduit à un bon mouillage de la surface bois et à une pénétration de la colle dans le substrat. Ces deux paramètres favorisant ainsi les phénomènes d'adhésion. Cependant, il a été montré au travers des composites farines de bois/résine que pour améliorer l'adhésion entre les fibres et la résine, le taux en résine ne doit pas être trop faible. Pour les composites réalisés, le composite présentant les meilleures propriétés mécaniques est celui constitué de 50% de bois et 50% de résine 0,3-30D10T.

Les différentes études menées sur les panneaux de particules montrent que pour un temps de cuisson de 15 minutes, les paramètres menant à des propriétés mécaniques intéressantes sont :

- un taux d'encollage de 15%
- toutes les résines pour les ratios 0,3 et 0,5.

Cependant, au vu de la toxicité de l'ECH, l'utilisation d'un ratio de 0,3 semble être plus adéquate.

D'une façon générale, même si les propriétés mécaniques des panneaux réalisés avec les résines bio-sourcées restent très légèrement inférieures à celles des panneaux fabriqués avec la résine UF, celles-ci permettent en flexion de remplir les conditions fixées par la norme EN 312. Cette norme définit les exigences auxquelles les panneaux doivent répondre pour être utilisés en milieu sec (panneaux de classe P1). La cohésion interne fait partie de ces exigences. Une étude complémentaire de cette caractéristique mécanique serait nécessaire afin de certifier la possibilité d'utilisation des bio-résines pour la fabrication de panneaux de type P1.

6 Références bibliographiques Chapitre 3

- [1] F. Michaud, “Rhéologie de panneaux composite bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : aptitude au postformage,” Thèse doctorat, Université Laval, 2003.
- [2] F. Jodin, *Le bois matériau d'ingénierie*. 1994.
- [3] Atalla Rajai H., “Structures of Cellulose,” in *The Structures of Cellulose*, vol. 340, 0 vols., American Chemical Society, 1987, pp. 1–14.
- [4] H. P. S. Abdul Khalil, A. H. Bhat, and A. F. Ireana Yusra, “Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 2, pp. 963–979, Jan. 2012.
- [5] K. Kamide, *Cellulose and Cellulose Derivatives*. Elsevier, 2005.
- [6] H. Kraessig, “Cellulose chemistry and its applications, T. P. Nevell and S. H. Zeronian, Eds., Halsted Press, John Wiley, New York, 1985, 552 pp.,” *J. Polym. Sci. Part C Polym. Lett.*, vol. 25, no. 2, pp. 87–88, 1987.
- [7] M. D. H. Beg, “The Improvement of Interfacial Bonding, Weathering and Recycling of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites,” Thesis, The University of Waikato, 2007.
- [8] J.-P. Haluk and M. Irmouli, “Les constituants polymères fixes du chêne de tonnellerie : cellulose, hémicelluloses et lignine,” *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, vol. 4, pp. 1–82.
- [9] G. Dutton, “Polysaccharides containing glucuronic acid,” in *Glucuronic acid Free and Combined: Chemistry, Biochemistry, Pharmacology, and Medicine*, Elsevier, 2012, pp. 161–167.
- [10] E. Adler, “Lignin chemistry: past, present and future,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 11, no. 3, pp. 169–218, 1977.
- [11] S. E. Lebo, J. D. Gargulak, and T. J. McNally, “Lignin,” in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [12] D. D. Stokke and D. J. Gardner, “Fundamental aspects of wood as a component of thermoplastic composites,” *J. Vinyl Addit. Technol.*, vol. 9, no. 2, pp. 96–104, 2003.
- [13] A. N. Shebani, A. J. van Reenen, and M. Meincken, “The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species,” *Thermochim. Acta*, vol. 471, no. 1–2, pp. 43–50, mai 2008.
- [14] R. M. Rowell and G. C. Chen, “Epichlorohydrin coupling reactions with wood,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 28, no. 5, pp. 371–376, Jul. 1994.
- [15] G. C. Chen, “Fungal Decay Resistance of Wood Reacted with Chlorosulfonyl Isocyanate or Epichlorohydrin,” *Holzforschung*, vol. 48, no. 3, pp. 181–185, Jan. 1994.
- [16] R. M. Rowell and W. D. Ellis, *Reaction of epoxides with wood*. US Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1984.
- [17] J. T. Rice, *Adhesive selection and screening testing*. In: *Handbook of Adhesives*, I. Skeist 3rd ed., vol. Chapter 5. 1990.
- [18] R. M. Rowell, *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press, 2005.
- [19] A. J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*. Springer, 1987.
- [20] É. Darque-Ceretti and É. Felder, *Adhésion et adhérence*. CNRS Editions, 2003.
- [21] R. M. Rowell, “Wood composites,” in *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, CRC Press, 2005, pp. 261–268.
- [22] W. . Nearn, “Wood adhesive interface relations,” *Dig Fed Soc Paint Technol*, pp. 720–733, 1965.
- [23] F. Kamke and J. Lee, “Adhesive Penetration in Wood—a Review,” *Wood Fiber Sci.*, vol. 39, no. 2, pp. 205–220, avril 2007.

- [24] G. Elbez, "Théorie de l'adhésion," in *Le collage du bois*, 2002, pp. 61–65.
- [25] S. Chow, "A kinetic study of the polymerisation of phenol-formaldehyde resin in the presence of cellulosic materials," *Wood Sci.*, pp. 215–221, 1969.
- [26] G. He and B. Riedl, "Curing kinetics of phenol formaldehyde resin and wood-resin interactions in the presence of wood substrates," *Wood Sci. Technol.*, vol. 38, no. 1, pp. 69–81, Apr. 2004.
- [27] M. V. Ramiah and G. E. Troughton, "Thermal studies on formaldehyde glues and cellobiose-formaldehyde glue mixtures.," *Wood Sci.*, vol. 3, no. 2, pp. 120–5, 1970.
- [28] L. H. Sharpe and H. Schonhorn, "Theory Gives Direction to Adhesion Work," *Chem. Eng. News Arch.*, vol. 41, no. 15, pp. 67–88, 1963.
- [29] A. Roche, "Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence des couches minces," in *Le vide, les couches minces*, vol. 257, 1991, pp. 197–230.
- [30] J. Cognard, "Durée de vie des joints collés," in *Science et technologie du collage*, PPUR presses polytechniques, 2000, pp. 268–277.
- [31] J.-Y. Sener and F. Delannay, "On the transition between adhesive and cohesive modes of debonding during peeling of thin plates bonded with an epoxide adhesive," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 21, no. 4, pp. 339–348, 2001.
- [32] O. Volkersen, "Rivet strength distribution in tensile-stressed rivet joints with constant cross-section.," *Luftfahrorschung*, vol. 15, pp. 41–47, 1938.
- [33] Goland and Reissner, "The stresses in cemented joints," *J. Appl. Mech.*, vol. 66, pp. A17–A27, 1944.
- [34] A. Moubarik, A. Pizzi, A. Allal, F. Charrier, and B. Charrier, "Cornstarch and tannin in phenol-formaldehyde resins for plywood production," *Ind. Crops Prod.*, vol. 30, no. 2, pp. 188–193, 2009.
- [35] A. Moubarik, "Development and optimization of a new formaldehyde-free cornstarch and tannin wood adhesive," *Eur. J. Wood Wood Prod.*, vol. 68, no. 2, pp. 167–177, 2010.
- [36] O. Volkersen, "Recherches sur la théorie des assemblages collés," *Constr. Métallique*, no. 4, pp. 3–13, 1965.
- [37] D. W. Oplinger, "Effects of adherend deflections in single lap joints," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 31, no. 18, pp. 2565–2587, Sep. 1994.
- [38] A. R. Hutchinson, "Mechanical testing of adhesive joints," *Sci. Adhes.*, 1991.
- [39] J. Moreau, "Impact de pratiques sylvicoles intensives sur les propriétés du bois de pin maritime," Thèse doctorat, Bordeaux 1, 2010.
- [40] F. Sliwa, "Etude de nouveaux composites de source renouvelable à base de copolyamide et de farine de bois," Thèse doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2011.
- [41] G. Elbez, "Méthodologie du collage," in *Le collage du bois*, n°3 ed., CTBA, 2002, pp. 71–114.
- [42] O. Suchsland and G. E. Woodson, *Fiberboard Manufacturing Practices in the United States*. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, 1987.
- [43] J. B. McKelvey, R. R. Benerito, R. J. Berni, and C. A. Hattox, "The Cellulose-Epichlorohydrin Reaction in the Presence of Neutral Salt and Salt-Alkali Solutions," *Text. Res. J.*, vol. 34, no. 9, pp. 759–767, Sep. 1964.
- [44] R. Benerito, R. Berni, and J. Mckelvey, "Alkaline catalyzed cellulose-epichlorohydrin reactions wherein cellulose is pretreated with aqueous salt solutions," brevet n°3382029, 1968.
- [45] G.-H. Delmas, "La BiolignineTM: Structure et Application à l'élaboration de résines époxy," Thèse doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [46] D. Saidane, J.-C. Barbe, M. Birot, and H. Deleuze, "Preparation of functionalized kraft lignin beads," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 2, pp. 1184–1189, 2010.

- [47] T. Malutan, R. Nicu, and V. I. Popa, “Lignin modification by epoxidation,” *BioResources*, vol. 3, no. 4, pp. 1371–13767, 2008.

Chapitre 4

Matériels et Méthodes

•	Avant propos.....	185
1.	Partie expérimentale	185
1.1	Protocoles expérimentaux relatifs au chapitre 1	185
1.1.1	Acétylation des extraits DRT	185
1.1.2	Extraction et lavages des tanins acétylés	185
1.1.3	Détermination des hydroxyles totaux des extraits DRT acétylés	186
1.1.4	Préparation des solutions de phénopin®	189
1.1.5	Préparation des solutions de dextrans jaunes Tackidex C070®	190
1.2	Protocoles expérimentaux relatifs au chapitre 2	191
1.2.1	Formulation des biorésines à base de dextrans et/ou de tanins	191
1.2.2	Gélification des résines : étude du gonflement des gels	192
1.2.3	Réticulation des résines	192
1.3	Protocoles expérimentaux relatifs au chapitre 3	193
1.3.1	Préparation et collage des plaquettes de bois	193
1.3.2	Fabrication des composites farines de bois/colle	194
1.3.3	Fabrication des panneaux de particules	194
2.	Instruments et méthodes de caractérisation	195
2.1	Caractérisation des polymères	195
2.1.1	Spectroscopie RMN	195
2.1.2	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	197
2.1.3	Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X	198
2.1.4	Chromatographie phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse	199
2.1.5	Microscopie optique	200
2.1.6	Caractérisations des tailles des particules de tanins DRT par FFF	200
2.1.7	Densimètre Anton Paar DMA HPM	203
2.2	Caractérisations rhéologiques.....	204
2.2.1	Présentation de la cellule haute pression/ Rhéomètre MCR 302	204
2.2.2	Caractérisation de la viscosité des tanins, des dextrans en solutions et des différentes formulations (état liquide)	204
2.2.3	Test de tack	207

2.2.4	Analyses thermomécaniques : torsion rectangulaire (état solide)	208
2.3	Caractérisation des résines réticulées et des composites	209
2.3.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	209
2.3.2	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	210
2.3.3	Analyse thermogravimétrique des résines réticulées (ATG).....	211
2.3.4	Essais de traction par cisaillement sur les assemblages bois/résines	211
2.3.5	Flexion trois points.....	212
3.	Annexes	214
3.1	Viscosité de solutions aqueuses de NaOH	214
3.2	Viscosité de l'eau à 20°C.....	214
3.3	Détermination des fonctions hydroxyles des dextrines jaunes par le calcul.....	215
4.	Références bibliographiques Chapitre 4	215

- **Avant propos**

Dans les chapitres 1, 2 et 3, les techniques expérimentales utilisées n'ont pas été volontairement développées. Il a été décidé de consacrer un chapitre dédié à la partie expérimentale ainsi qu'aux méthodes et techniques qui ont été employées tout au long de la thèse.

1. **Partie expérimentale**

1.1 **Protocoles expérimentaux relatifs au chapitre 1**

1.1.1 Acétylation des extraits DRT

Environ 200 mg d'extraits DRT sont introduits dans un flacon de 50ml. 2ml de pyridine et 2 ml d'anhydride acétique sont ajoutés. Le flacon est ensuite fermé puis laissé sous agitation à température ambiante pendant 18 heures.

1.1.2 Extraction et lavages des tanins acétylés

L'extraction des extraits estérifiés est réalisée en plusieurs étapes :

- Après réaction, un mélange dichlorométhane/méthanol (8/1 v/v) est ajouté au milieu et laissé sous agitation pendant 30 minutes.
- Un premier lavage avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 2M est réalisé. La phase organique est ensuite lavée avec une solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3) saturé. Ce sel réagit fortement avec l'HCl résiduel pour former du CO_2 , du NaCl et de l'eau.
- La phase organique étant neutralisée, un dernier lavage à l'eau permet d'éliminer toute trace de sel de carbonate présent.
- La phase organique est ensuite séchée sur MgSO_4 anhydre puis filtrée sur papier filtre et concentrée sous vide à sec.
- Le produit est séché à l'étuve une nuit sous vide à 60°C (obtention d'une poudre).
- Les tanins DRT estérifiés ainsi obtenus se présentent sous la forme d'une poudre noire entièrement soluble dans la plupart des solvants organiques (THF, Dichlorométhane, DMSO, acétone etc).

1.1.3 Détermination des hydroxyles totaux des extraits DRT acétylés

1.1.3.1 Calibration avec l'étalon interne sur un chromatographe en phase gazeuse

Le dosage des hydroxyles totaux des extraits DRT est effectué par chromatographie gazeuse (CPG) grâce à un étalon interne (propionate de benzyle). La courbe d'étalonnage (Figure 4-1) a permis d'établir les coefficients de réponse de chaque molécule vis-à-vis de l'appareillage.

- Préparation des solutions d'acétate de benzyle dans le 1,4-dioxane à différentes concentrations.
- Préparation de la solution d'étalon interne (le propionate de benzyle) dans le 1,4-dioxane à une concentration de 3,55g/l.
- Préparation des mélanges contenant 1ml de chacune des solutions (1 ml de la solution d'acétate de benzyle à différentes concentrations et 1 ml de la solution d'étalon interne).
- Injection de 2 μ l du mélange dans le chromatographe en phase gazeuse et intégration des aires de pic.

Les paramètres utilisés pour l'appareil de chromatographie sont présentés ci-dessous :

Vitesse gaz vecteur (Hélium) : 1,5ml/min

Température du port de l'injection : 200°C

Profil température :

- 1 minute à 60°C

- 15°C/min de 60°C à 140°C

- 5°C/min de 140°C à 250°C

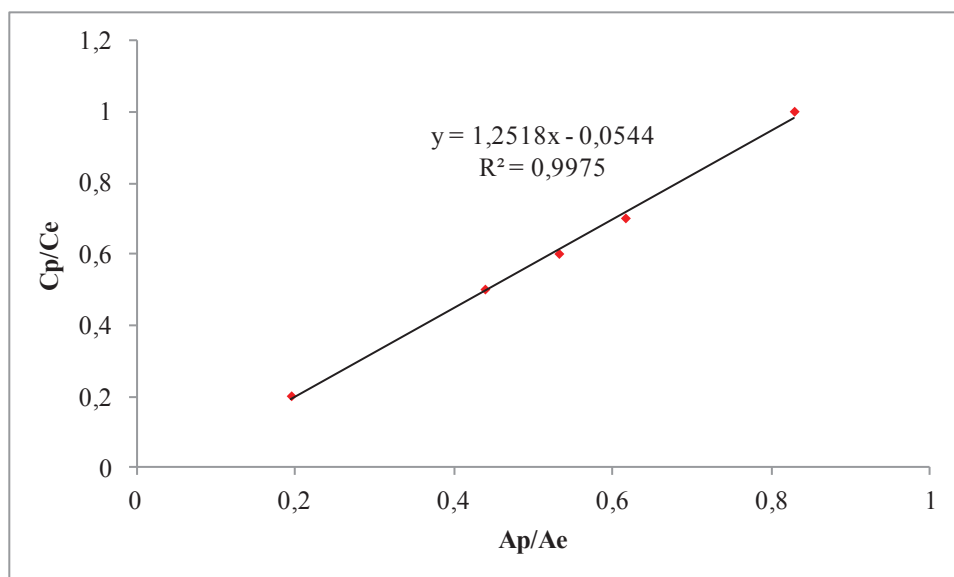


Figure 4-1 : Courbe d'étalonnage les coefficients de réponse de chaque molécule vis-à-vis de l'appareillage

- **Facteur de réponse**

Pour quantifier le nombre d'hydroxyles totaux des extraits DRT, le système de chromatographie gazeuse doit être calibré par détermination du facteur de réponse de l'acétate de benzyle. Le propionate de benzyle est utilisé comme étalon interne. 2 μ l d'échantillon sont injectés dans la chromatographie gazeuse. L'aire de l'acétate de benzyle et l'aire du propionate de benzyle sont déterminées par CPG. Le facteur de réponse de l'acétate de benzyle est déterminé par l'expression suivante :

$$f_{tot} = \frac{C_p \cdot A_e}{A_p \cdot C_e}$$

Où f_{tot} = facteur de réponse de l'acétate de benzyle

C_p = concentration en acétate de benzyle (mol.l⁻¹)

C_e = Concentration en propionate de benzyle (mol.l⁻¹)

A_p = Aire chromatographique de l'acétate de benzyle

A_e = Aire chromatographique du propionate de benzyle

Cp/Ce	f_{tot} acétate de benzyle
1	1.21
0.7	1.14
0.6	1.13
0.5	1.14
0.2	1.02
Moyenne f_{tot}	1.13
Ecart type	0.07

Tableau 4-1 : Facteur de réponse à différentes concentrations en acétate de benzyle par rapport au propionate de benzyle

1.1.3.2 Teneur en OH total des extraits DRT

- Peser avec précision 20 mg de tanins acétylés, dans une mini fiole de 5ml.
- Ajouter 0,5ml de 1,4-dioxane et 0,5ml de solution 1M de méthoxyde de sodium dans le méthanol
- Agiter le mélange dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes et le garder à température ambiante pendant 30 minutes.

Ajouter 2 ml de solution 0,05M d'acide propionique (0,1mmol) qui sera converti en propionate de benzyle (l'étalon interne) dans l'analyse CPG subséquente.

Garder le mélange à température ambiante pendant encore 30 minutes. En attendant, rincer la colonne échangeuse (40mm x 10 mm), remplie avec de 2ml de résine de type Bayer-Katalysator K 2411 avec environ 60 ml d'une solution consistant en 1,4-dioxane-méthanol-eau (1 :1 :4, v/v/v). Si l'éluant n'est pas incolore à la fin de ce rinçage, cette étape est renouvelée jusqu'à ce qu'il le devienne.

Placer un bouchon de coton de verre, utilisé comme filtre, en haut de la colonne échangeuse. Le mélange est alors acidifié par son passage à travers la colonne à un débit de 60 gouttes/min. Les composants acides du mélange sont élués de la colonne avec environ 20 ml de la solution d'éluant.

- Ajuster l'effluent collecté à pH 8-9 à l'aide d'un pH-mètre avec la solution 0.03mol/l d'hydroxyde de tétrabutylammonium.
- Concentrer l'effluent dans un évaporateur rotatif sous vide.
- Solubiliser le résidu dans 2 ml d'acétone et transférer le mélange dans une mini-fiole de 5ml.
- Ajouter environ 40 μ l de Bromure de benzyle.
- Garder le mélange de réaction pendant 30 min à température ambiante.
- Injecter 2 μ l du mélange obtenu dans le système de chromatographie gazeuse et noter les aires des pics.

Calculer la teneur en groupe hydroxyle total de la lignine à partir de l'expression :

$$T_{\text{tot}} = (f_{\text{tot}} \cdot n_e \cdot 1000 / P_s) \cdot (A_p / A_e)$$

Où T_{tot} : Teneur en groupe hydroxyle total des tanins acétylés, mmol/g produit.

A_p : Aire chromatographique du produit (acétate de benzyle)

A_e : Aire chromatographique de l'étalon interne (propionate de benzyle)

P_s : Masse de l'échantillon (mg)

n_e : Quantité d'acide propionique utilisée (mmol)

soit $T_{\text{tot}} = 8.44 \text{ mmol.g}^{-1}$ de tanins DRT (± 0.39)

1.1.4 Préparation des solutions de phénopin®

1.1.4.1 Dans l'eau

Les tanins sont ajoutés dans le solvant aqueux et agités vigoureusement grâce à un agitateur mécanique à 170 tpm pendant 45 minutes à 60°C. Le pH relevé final de la solution est aux environs de 3,5.

Tanins (%m)	eau (%m)
10	90
20	80
30	70
40	60
50	50

Tableau 4-2 : Masses ajoutées pour la préparation des tanins en solvant aqueux1.1.4.2 Dans l'eau en présence de NaOH ($\text{pH} \geq 12$)

Les tanins sont ajoutés dans le solvant aqueux basique et agités à 170 tpm pendant 45 minutes à 60°C. Le pH final de la solution est supérieur ou égal à 12. Les différentes masses ajoutées sont répertoriées dans le tableau suivant.

Tanins (%m)	Eau (%m)	NaOH (%m)
10	80	10
20	70	10
30	60	10
40	50	10

Tableau 4-3 : Masses ajoutées pour la préparation des tanins en solvant aqueux basique

1.1.5 Préparation des solutions de dextrines jaunes Tackidex C070®

1.1.5.1 Dans l'eau

Les dextrines sont ajoutées dans le solvant aqueux et agitées vigoureusement grâce à un agitateur mécanique à 170 tpm pendant 45 minutes à 60°C. Le pH final de la solution est inférieur ou égal à 4 selon la concentration en dextrines ajoutées.

Dextrines (%m)	eau (%m)
10	90
20	80
30	70
40	60
50	50

Tableau 4-4 : Masses ajoutées pour la préparation des dextrines en solvant aqueux

1.1.5.2 Dans l'eau en présence de NaOH ($\text{pH} \geq 12$)

Les dextrines sont ajoutées dans le solvant aqueux basique et agitées à 170 tpm pendant 45 minutes à 60°C. Le pH final de la solution est supérieur ou égal à 12.

Dextrines (%m)	eau (%m)	NaOH (%m)
10	80	10
20	70	10
30	60	10
40	50	10
50	40	10

Tableau 4-5 : Masses ajoutées pour la préparation des dextrines en solvant aqueux basique

1.2 Protocoles expérimentaux relatifs au chapitre 2

1.2.1 Formulation des biorésines à base de dextrines et/ou de tanins

Les différentes propriétés physico-chimiques des dextrines et des tanins nous ont permis de définir un protocole bien précis pour les formulations des biorésines. Selon les formulations la proportion en tanin et dextrine varie de 0 à 40%*m*. Le rapport soude/eau reste constant pour toutes les formulations. La concentration de NaOH dans le milieu est de 5 mol/l.

1.2.1.1 Pour les formulations constituées de dextrines et de tanins :

Dans un premier temps, les extraits phénopin[®] sont solubilisés dans une solution d'hydroxyde de sodium à 5mol.l⁻¹ à 60°C sous agitation mécanique à 175 tours par minute pendant 15 minutes. Dans un second temps, les dextrines jaunes sont ajoutées à la suspension de tanins. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 minutes dans les mêmes conditions que précédemment (60°C et 175 tours/min.). Il est ensuite refroidi lentement à température ambiante. Les proportions massiques de chacun des composés sont reportées dans le tableau suivant Tableau 4-6.

1.2.1.2 Pour les formulations constituées uniquement de dextrans ou de tanins :

Les tanins ou les dextrans sont ajoutés au milieu aqueux basique (5mol.l^{-1}) et agités vigoureusement sous agitation mécanique à 170 tpm pendant 45 minutes à 60°C . Les proportions massiques de chacun des composés sont reportées dans le Tableau 4-6.

Formulations	Dextrans (% m)	Tanins (% m)	Eau (% m)	NaOH (% m)
40T	0	40	50	10
10D30T	10	30	50	10
20D20T	20	20	50	10
30D10T	30	10	50	10
40D	40	0	50	10

Tableau 4-6 : Proportions massiques des constituants des formulations

1.2.2 Gélification des résines : étude du gonflement des gels

Les résines et l'ECH sont mélangées sous agitation mécanique à 500 tours par minute pendant 15 minutes à 25°C . Le mélange est ensuite coulé dans des tubes en verre fermé par un bouchon en plastique puis placé à l'étuve à 60°C pendant 2 heures.

1.2.3 Réticulation des résines

Afin d'obtenir un mélange réticulé, la résine et l'ECH sont mélangées sous agitation mécanique à 500 tours par minute pendant 15 minutes à 25°C . La technique permettant de caractériser le matériau réticulé nécessite une mise en forme et une régularité de celui-ci. Pour cela, le mélange est versé dans un moule en silicone fermé, puis placé dans une étuve durant 2 heures à 60°C . Le « gel » est ensuite placé dans une étuve entre deux plaques d'acier pendant 30 minutes à 110°C . À la fin de cette étape un solide insoluble de couleur noire est obtenu.

1.3 Protocoles expérimentaux relatifs au chapitre 3

1.3.1 Préparation et encollage des plaquettes de bois

1.3.1.1 Pour un joint de colle simple recouvrement

- Les plaquettes de pin maritime ont été découpées dans le sens des fibres et sont de dimension $115 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$ (longueur/largeur/épaisseur). Elles ont été étuvées pendant 2 heures à 120°C .
- Les résines et l'ECH sont mélangées sous agitation mécanique à 500 tours par minute pendant 15 minutes à 25°C .
- 150 g/m^2 de résine sont appliqués (par rapport à l'extrait sec de la résine) sur une surface de $25 \times 25 \text{ mm}^2$ sur un côté d'une section située à l'extrémité des deux pièces.
- Les sections revêtues d'adhésif sont ensuite pressées, dans une presse, sous 4MPa à 60°C pendant 10 minutes, puis 130°C pendant 5 minutes. Après cette étape, les assemblages sont conditionnés à 25°C pendant 24 heures.

1.3.1.2 Joint bord à bord à recouvrement simple et à double recouvrement symétrique

- Les plaquettes de pin maritime ont été découpées dans le sens des fibres et sont de dimension $115 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$ (longueur/largeur/épaisseur). Elles ont été étuvées pendant 2 heures à 120°C .
- La résine 30D10T et l'ECH a pour un ratio de 0,3 sont mélangées sous agitation mécanique à 500 tours par minute pendant 15 minutes à 25°C .
- 150 g/m^2 de résine sont appliqués (par rapport à l'extrait sec de la résine) sur une surface de $25 \times 25 \text{ mm}^2$ sur un côté d'une section située à l'extrémité des deux pièces. Une section de 50mm de longueur, 25mm de largeur et 3 mm d'épaisseur est encollée sur une de ses faces par 150g/m^2 de résine puis déposée sur les deux extrémités encollées des plaquettes. Pour le joint bord à bord simple recouvrement une seule section est déposée puis le double recouvrement deux sections sont déposées de chaque coté des extrémités des plaquettes encollées.
- Les sections revêtues d'adhésif sont ensuite pressées, dans une presse, sous 4MPa à 60°C pendant 10 minutes, puis 130°C pendant 5 minutes. Après cette étape, les assemblages sont conditionnés à 25°C pendant 24 heures.

1.3.2 Fabrication des composites farines de bois/colle

Pour réaliser des mesures rhéologiques, nous avons fabriqué des éprouvettes rectangulaires avec différents taux d'encollage (10%, 30%, 50%) avec la résine 0.3-30D10T. Pour cela de la farine de bois a été mélangée à de la colle de façon manuelle. Le mélange est ensuite introduit dans un moule puis après une compression de mise en place, le moule est mis dans une presse à chaud pour faire réticuler la colle à 60°C pendant 15 minutes puis 110°C pendant 10 minutes.

1.3.3 Fabrication des panneaux de particules

La résine et le réticulant sont mélangés pendant 15 minutes à 25°C sous agitation mécanique à 500 tours par minute. La colle est ensuite versée sur les copeaux puis mélangée dans un mélangeur à pâles. Une fois encollées les particules sont empilées en couche de particules de différentes dimensions dans un moule de préformage. Celles-ci sont compressées manuellement afin d'obtenir une préforme qui sera placée dans un moule. Les particules grossières constituant le cœur du panneau représentent 70% de sa masse finale et chacune des couches de fines particules en surface équivaut à 15% de la masse soit 30% au total. La masse volumique finale de tous les panneaux de particules fabriqués est d'environ 700 kg/m³.

Le moule contenant les copeaux encollés subit un cycle de pression à température constante à l'aide d'une presse à chaud hydraulique. Un cycle de pressage (Figure 4-2) des panneaux a été défini en se basant sur les pressions utilisées en industrie soit 30 kg/cm². Chaque panneau est pressé et cuit pendant 15 minutes. Une fois le cycle de pressage terminé, le panneau est sorti de la presse, disposé sur la tranche environ 5 minutes afin que les deux faces refroidissent de manière équivalente. Après refroidissement le panneau est démoulé et laissé au repos pendant une durée minimum de 24 heures avant d'être usiné.

Après avoir poncé les faces du panneau à l'aide d'une ponceuse orbitale, les éprouvettes sont découpées à une largeur de 50mm au moyen d'une scie circulaire conformément à la norme EN NF 312, leurs champs sont ensuite poncés grâce à une ponceuse à bande.

Les éprouvettes sont mesurées, pesées puis placées dans une enceinte climatique à 20°C et 65% d'humidité et ce jusqu'à la stabilisation des masses des échantillons. C'est-à-dire que leurs masses varient de moins de 0.1% entre deux pesés réalisées à 24 heures d'intervalle. Après étuvage les éprouvettes sont pesées, puis placées dans un contenant hermétique, celles-ci devront être testées moins d'une heure après la sortie de l'étuve.

Le même protocole a été utilisé pour la colle UF fournie par l'entreprise Egger. Le taux de réticulant utilisé classiquement pour ce type de résine est de 3%.

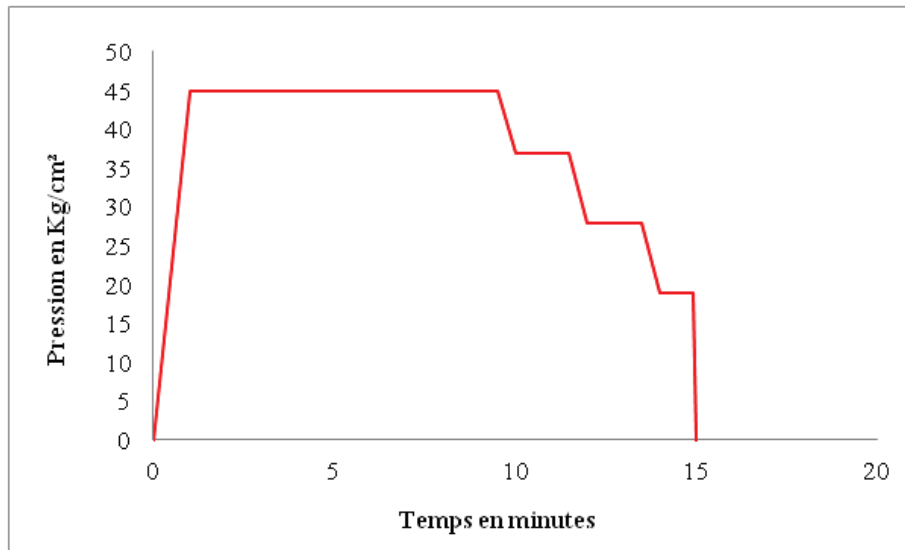


Figure 4-2 : Cycle de pressage des panneaux

2. Instruments et méthodes de caractérisation

2.1 Caractérisation des polymères

2.1.1 Spectroscopie RMN

2.1.1.1 Appareillage et principe

La résonance magnétique nucléaire est une technique qui permet entre autre d'étudier la structure des polymères et l'environnement proche des noyaux atomiques. Comme son nom l'indique, son principe repose sur le magnétisme nucléaire. En effet, les noyaux de certains atomes possèdent un moment magnétique nucléaire : ils se comportent alors comme des dipôles magnétiques caractérisés par le nombre quantique de spin. Ainsi, soumis au champ magnétique produit par l'aimant, les différents moments magnétiques d'un échantillon vont se répartir en deux familles : ceux qui s'alignent par rapport au champ (spin α) et ceux qui s'alignent en sens contraire (spin β). Le système est alors à l'équilibre, les deux orientations possédant chacune un niveau d'énergie : le niveau le plus bas énergétiquement correspondant aux moments colinéaires et le plus haut aux moments opposés au champ. C'est la levée de dégénérescence des états de spin (effet de Zeeman).

L'application d'un second champ magnétique dont la direction est perpendiculaire au champ produit par l'aimant permet alors ensuite de peupler le niveau énergétique supérieur qui rompt l'équilibre. L'énergie fournie pour peupler ce niveau supérieur correspond à une fréquence (fournie par une radio fréquence) appelée fréquence de Larmor. Sous l'effet de cette perturbation, le système entre en résonance et la réponse à cette perturbation constitue le spectre RMN.

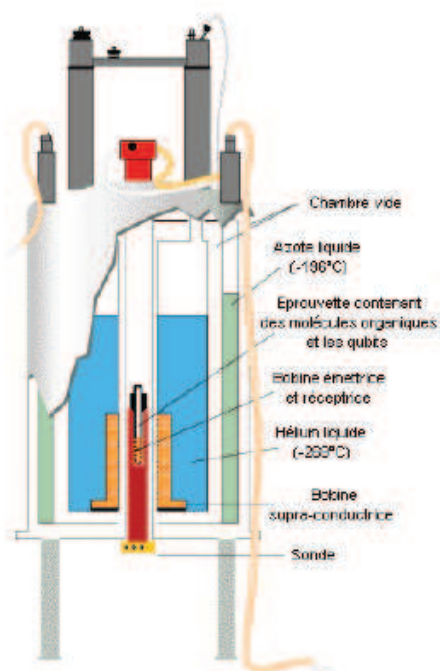


Figure 4-3 : Appareillage RMN utilisé

2.1.1.2 Spectroscopie RMN solide du carbone ^{13}C

Les analyses RMN à l'état solide ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Brüker 400MHz, à température ambiante. Les échantillons ont été placés dans un rotor en zircone de 7 mm de diamètre, positionné en rotation à l'angle magique à une vitesse de 10000 tours. sec^{-1} .

2.1.1.3 Spectroscopie RMN liquide du proton ^1H et du carbone ^{13}C

Les échantillons ont été solubilisés dans le DMSO (0.5mg/0.5ml) et analysés en RMN ^1H et ^{13}C à 25°C, en utilisant un spectromètre Brüker 400MHz, à 25°C et le logiciel de traitement TopSpin.

2.1.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

2.1.2.1 Appareillage et principe

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse permettant de caractériser les liaisons chimiques et d'obtenir ainsi la composition chimique d'un échantillon.

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles vibrent (translation ou rotation) en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets. Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par le couplage vibronique associé.

Concrètement, lorsque le faisceau infrarouge traverse l'échantillon, les molécules vont vibrer et absorber une partie de rayonnement. Cette absorption est liée à la nature des molécules analysées, chaque molécule possédant des caractéristiques d'absorption qui lui sont propres.

Pour chaque échantillon analysé, un spectre présentant différentes bandes d'absorptions caractéristiques des liaisons interatomiques est obtenu. Pour une molécule donnée, les énergies de liaisons sont quantifiées ; la molécule ne peut présenter que certains états de vibration correspondant à une bande d'absorption spécifique.

Il existe plusieurs modes de vibration pour une liaison (élongation, rotation...) présentés sur la Figure 4-4.

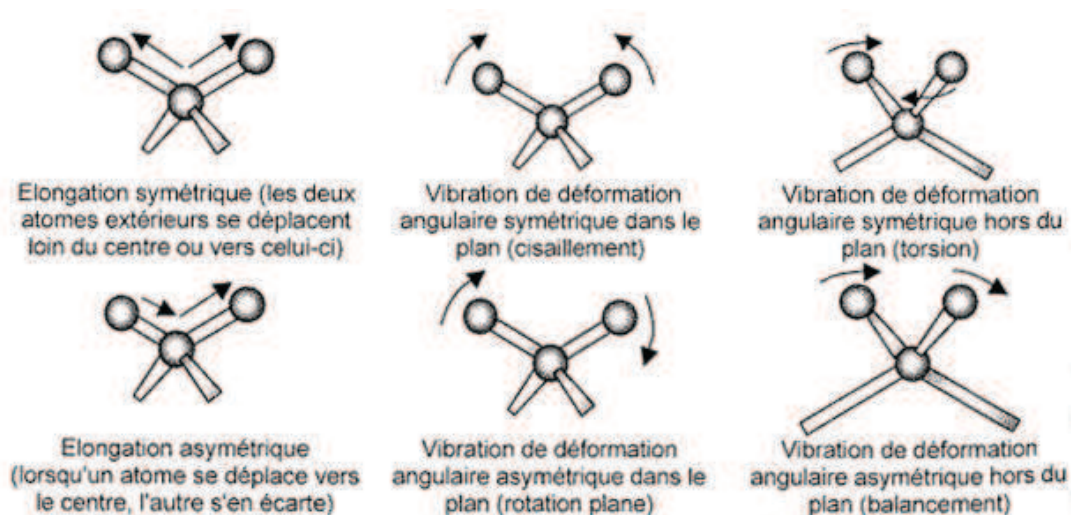


Figure 4-4 : Schéma des différents modes de vibrations des molécules

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge par réflexion (ATR). Elle permet l'analyse directe de l'échantillon sans avoir à le préparer, contrairement à la spectroscopie par transmission où il est nécessaire d'avoir l'échantillon sous forme de poudre fine afin de pouvoir le mélanger à une poudre support transparente aux infrarouges comme le KBr. Le mode ATR permet une analyse de surface (de l'ordre de quelques μm).

La technique est basée sur la propagation du rayonnement dans un cristal d'indice élevé et sur son absorption-réflexion à l'interface cristal-échantillon. Le cristal est en contact direct avec l'échantillon. Lorsque la radiation IR pénètre le cristal ATR, le faisceau sera réfléchi au moins une fois à l'intérieur de ce cristal avant d'en sortir, si l'angle du faisceau incident θ est inférieur ou égal à l'angle d'admission. Une partie du signal va être absorbée, et une autre partie pourra être réfléchi plusieurs fois, en fonction de l'échantillon analysé. L'analyse du signal réfléchi va permettre d'en déduire les différentes bandes d'absorption caractéristiques de l'échantillon.

La position des bandes d'un spectre obtenu en absorption sera quasiment identique à celui obtenu par transmission. Seule l'intensité d'absorption diffère.

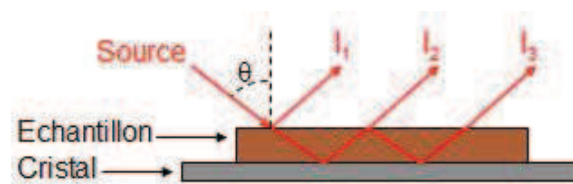


Figure 4-5 : Schéma analyse infrarouge ATR

2.1.2.2 Protocole

Les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 4000 et 650 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre infrarouge Perkin Elmer Spectrum One équipé d'un module ATR. Quelques milligrammes de produits ont été broyés puis compressés et déposés sur le cristal (Diamant/ZnSe). L'échantillon a été pressé à l'aide du module pendant 10 scans à une résolution de 4 cm^{-1} .

2.1.3 Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X

2.1.3.1 Principe

La Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (appelée XPS ou ESCA) est une technique d'analyse d'extrême surface ($\approx 5\text{ nm}$) permettant de déterminer la structure chimique et électronique des matériaux. Le principe de la mesure XPS consiste donc à irradier

l'échantillon à l'aide d'un rayonnement X monochromatique et à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons émis par le matériau pour en déduire les énergies de liaison ou potentiels d'ionisation. Généralement, on distingue les potentiels d'ionisation de cœur (≈ 30 à 1000 eV) et de valence (≈ 0 à 30 eV).

2.1.3.2 Protocole

Les mesures XPS sont réalisées sur un spectromètre Thermo K-alpha, utilisant une radiation RX excitatrice monochromatique microfocalisée (radiation RX AlK α ; $1486,6$ eV, diamètre de spot d'environ 400 μm , puissance 72 W) et fonctionnant à une pression de $2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Cet instrument utilise un analyseur hémisphérique, une colonne de transfert et une détection du type MCP (microchannel plate à 128 canaux). L'énergie passante est réglée à 20 eV pour les spectres « hautes résolution » appelés « spectres de cœur » et à 200 eV pour les spectres de survol.

Les effets de charge sont dus au départ de photoélectrons et à la non compensation des lacunes par des électrons de conduction. Ce potentiel de surface est compensé par l'utilisation d'un système de neutralisation "double faisceaux" utilisant un canon à électrons et à ions Ar $^+$ de faible énergie type "flood gun", permettant de stabiliser le potentiel de surface. Tous les paramètres de neutralisation sont maintenus constants au cours des analyses.

La calibration en énergie de liaison des spectres est réalisée par rapport à la position du pic carbone C1s attribuable aux carbones de contamination et aliphatiques à $285,0$ eV. Les spectres bruts sont ajustés mathématiquement avec le programme Casa XPS (dé-convolution par des combinaisons de distribution Gaussiennes (70%) et de Lorentziennes (30%)), utilisant la méthode des moindres carrés et une ligne de base non-linéaire (type "Shirley") pour la soustraction du fond spectral.

2.1.4 Chromatographie phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

2.1.4.1 Principe

La chromatographie en phase gazeuse est une technique qui permet de séparer des molécules, au sein d'une colonne dans laquelle circule une phase mobile de gaz. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Le spectromètre de masse est un appareil permettant séparer les masses des éléments issus d'un corps subissant une ionisation sous vide élevé. On obtient alors un spectre

de masses, dont l'allure dépendra de la composition chimique (ex : présence d'isotopes) et de la structure chimique (l'ionisation de l'échantillon peut provoquer la rupture de certaines liaisons covalentes) de l'échantillon. Le protocole utilisé pour cet appareil a été présenté précédemment dans la partie 1.1.3.1 p 186.

2.1.5 Microscopie optique

Les images de microscopie optique ont été réalisées en transmission avec un microscope Leica DM/LM équipé d'objectifs de grossissement x5, x10, x20, x50 et x100 et d'une caméra vidéo Leica DFC280. Le traitement d'image a été réalisé à l'aide du programme Image Manager IM50.

2.1.6 Caractérisations des tailles des particules de tanins DRT par FFF

2.1.6.1 Principe de la Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique d'analyse non destructive permettant d'accéder à la taille des particules en suspension dans un liquide ou de chaînes de polymère en solution de 1 à 1000 nm de diamètre environ. Elle est basée sur la mesure du mouvement brownien (ou aléatoire) des particules, provoqué par l'agitation thermique. Cette technique est particulièrement bien adaptée aux milieux colloïdaux. Cette technique permet de mesurer la vitesse de diffusion des particules. De manière générale, les petites particules diffusent plus rapidement que les grosses particules. L'équation de Stokes-Einstein permet alors d'obtenir le rayon hydrodynamique des particules:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s D}$$

Où k_B désigne la constante de Boltzmann et η_s la viscosité du fluide.

2.1.6.2 Protocole pour les analyses en DLS

Les mesures de diffusion dynamique de la lumière ont été réalisées à l'aide d'un appareil commercial de Cordouan Technologies (Vasco-2). Cet appareil de diffusion de la lumière travaille à angle fixe en rétrodiffusion, à 135°. La longueur d'onde du laser est de 658 nm. Les extraits phénopin® ont été solubilisés selon le protocole présenté dans la partie 1.1.4.2 p 190

de ce chapitre. Une solution mère de 10%_m en tanins a été préparée (en présence de soude). Les fractions massiques 2 et 4%_m ont été obtenues par dilution de la solution mère.

2.1.6.3 Principe du fractionnement par couplage Flux-Force (FFF)

Le fractionnement par couplage Flux-Force (FFF, Field Flow Fractionation) est une méthode de fractionnement qui s'apparente à une méthode de chromatographie à une phase (liquide). Cette technique permet de séparer et de caractériser des polymères en solution, tout comme des particules colloïdales en suspension, en fonction notamment de leur taille et de leur masse molaire. Son principe ne repose pas sur une interaction soluté/phase stationnaire. En effet, les analytes sont bien portés par une phase mobile liquide mais la séparation est effectuée grâce à un champ de force de nature variable (thermique, centrifuge, électrique, fluïdique etc). Ce champ est appliqué perpendiculairement au canal dans lequel l'échantillon circule. La séparation repose essentiellement sur les effets combinés de la force du champ appliqué qui conduit les colloïdes vers la paroi d'accumulation et du flux diffusif de ces derniers dû à leur gradient de concentration et qui tend à s'opposer à la force du champ. Le déplacement de la phase mobile (dont le profil d'élution est parabolique) permet l'élution des composés par ordre de taille croissant (en mode normal), l'effet de diffusion étant le plus important pour les colloïdes de petite taille [1].

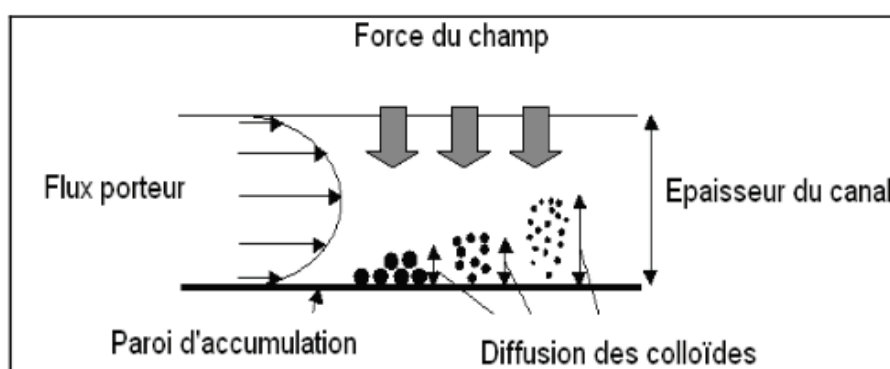


Figure 4-6 : Principe de séparation du FFF [1]

Le résultat de cette séparation est évalué par divers détecteurs couplés en ligne : un détecteur UV-Visible monochromatique (fixé $\lambda=254\text{nm}$) et un détecteur de diffusion multi-angulaire de la lumière MALS (ou en anglais Multi Angle Laser Light Scattering : MALLS).

2.1.6.4 Protocole pour les analyses en FFF

Deux protocoles expérimentaux ont été utilisés pour étudier la taille des particules des extraits. Le produit phénopin a été solubilisé dans l'eau à une concentration de 500 ppm. L'eau distillée utilisée comme solvant est obtenue à partir d'une station d'eau ultrapur Synergy de Millipore ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, filtrée sur membrane $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre de pore). Le mélange a été agité et chauffé à 60°C afin de favoriser la solubilisation des extraits. L'échantillon a été préparé par dilution, dans la phase mobile utilisée, à 250ppm et filtré à $0,45\mu\text{m}$. Toutes les tailles supérieures à $0,45\mu\text{m}$ ne pourront donc pas être identifiées par cette technique de séparation. La membrane est en polyéthersulfone (PES) de porosité 10kDa. Les conditions de séparation sont décrites dans le Tableau 4-7.

Paramètre	Caractéristique
Elution	2 min ($0,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$)
Focus	2 min ($2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$)
Temps d'injection+ focus	3 min ($2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$)
Focus	4 min ($2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$)
Volume d'injection	100 μL
Flux principal	$0,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Cross Flow	$0.5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Temps d'élution	60 min
Membrane polyethersulfone	10 kD
Épaisseur du canal	190 μm

Tableau 4-7 : Conditions de séparation des extraits DRT

Nous avons travaillé avec deux phases mobiles aqueuses :

1. Une solution concentrée de NH_4NO_3 de concentration 0,35mM.
2. Une solution de NH_4NO_3 de concentration 0,35mM à laquelle a été ajouté un surfactant cationique, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) à une concentration de 0,15 mM.

2.1.7 Densimètre Anton Paar DMA HPM

Pour mesurer les masses volumiques de nos mélanges, un densimètre DMA commercialisé par Anton Paar a été utilisé. Il repose sur une nouvelle méthode révolutionnaire pour la mesure de la masse volumique basée sur la loi des oscillations harmoniques.

La technologie du tube vibrant s'avère être une des méthodes indirectes les plus courantes pour la mesure de la masse volumique d'un fluide sous pression. L'élément principal de ce type de densimètre est un tube en U dont les deux extrémités (Entrée/Sortie du fluide) sont fixées dans une masse immobile. Le principe de ce dispositif réside dans l'évaluation de la fréquence des oscillations d'un diapason résultant d'une excitation imposée. Le fluide est maintenu à une pression donnée à l'aide d'une pompe, et est contenu à l'intérieur d'un tube en U. Celui-ci est appelé diapason et peut contenir un volume de quelques centimètres cube. Le principe de mesure est basé sur la détermination de la période d'oscillation de la partie en U du tube, soumise à une excitation électromagnétique (Figure 4-7).

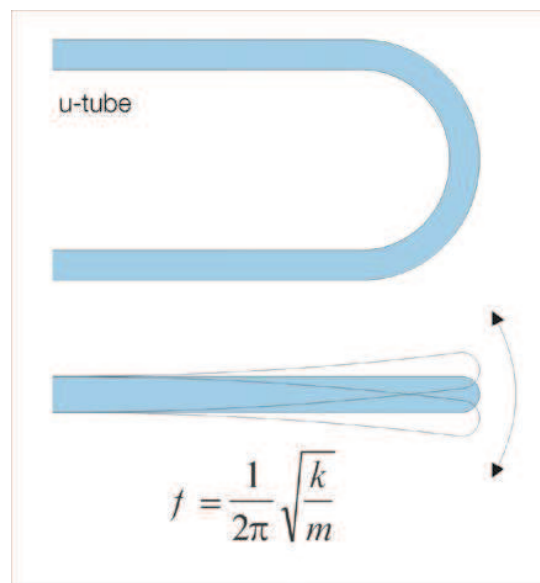


Figure 4-7 : Représentation schématique du tube en U

D'après Kratky et al. [2], la caractérisation du comportement mécanique du tube en réponse à l'excitation permet de relier directement la densité du fluide à la période d'oscillation tel que :

$$T_p = 2\pi \sqrt{\frac{m_0 + V\rho}{K}} = 2\pi \sqrt{\frac{m}{K}} = \frac{1}{f}$$

T_p est la période d'oscillation du tube (s), m_0 est la masse propre du tube (kg), V est le volume interne du tube et K représente la constante de raideur du tube (assimilé à un ressort) (N.m^{-1}).

2.2 Caractérisations rhéologiques

2.2.1 Présentation de la cellule haute pression/ Rhéomètre MCR 302



Figure 4-8 : Rhéomètre équipé de la cellule haute pression et la cellule haute pression ouverte.

La cellule haute pression, est une cellule étanche équipée d'une géométrie couette dont le cylindre intérieur est entraîné par une liaison magnétique. Sur la cellule haute pression, il existe plusieurs entrées, qui permettent de faire des mesures in situ comme celles de la température et de la pression, mais aussi d'introduire des gaz comme l'azote, pour travailler en atmosphère inerte. Les spécifications de la cellule sous pression sont :

- la mesure d'échantillons à viscosité faibles (viscosité de l'eau) ou élevée à une pression pouvant atteindre 150 bars.
- contrôle de la température par effet Peltier : -30 °C à 200 °C
- chauffage électrique : de la température ambiante jusqu'à 300 °C
- système de mesure : cylindre concentrique, avec simple et double entrefer

2.2.2 Caractérisation de la viscosité des tanins, des dextrans en solutions et des différentes formulations (état liquide)

2.2.2.1 Principe

Les viscosités des solutions et suspensions ont été mesurées en utilisant une géométrie couette ou cylindres coaxiaux. Pour cette géométrie le liquide est placé dans l'entrefer de deux cylindres. Le cylindre extérieur est fixe par rapport au bâti du rhéomètre. Le cylindre intérieur

relié au moteur tourne autour de son axe et impose un champ de cisaillement au fluide pris entre les deux cylindres. Dans le cas d'un rhéomètre à contrainte imposée, comme l'Anton Paar utilisé dans ces travaux de thèse, le couple résultant C de la résistance du fluide déformé a été mesuré sur l'axe du moteur.

Pour caractériser les suspensions et solutions des courbes d'écoulement, des suivis cinétiques et des balayages en fréquence ont été réalisés sur le rhéomètre MCR 302 équipé d'une cellule haute pression présentée précédemment.

2.2.2.1.1 Courbes d'écoulement

Les courbes d'écoulement consistent à imposer des taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ successifs et croissants ou décroissants et mesurer pour chaque taux de cisaillement la contrainte de cisaillement τ au sein du fluide. Le rapport de la contrainte sur le taux de cisaillement donne

la viscosité : $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$

La courbe de variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement $\eta(\dot{\gamma})$ à une température donnée est appelée courbe d'écoulement. Elle permet de suivre l'évolution structurale du fluide sous écoulement.

La viscosité des produits purs en milieu aqueux et milieu aqueux basique ainsi que les résines formulées ont été étudiés à 25°C et à 60°C dans la cellule haute pression présentée précédemment. Les analyses ont été menées sous azote ($P = 5\text{bars}$) à l'aide d'une géométrie couette ou double entrefer selon la viscosité des échantillons.

2.2.2.1.2 Balayage en fréquence

Le balayage en fréquence diffère des deux méthodes précédentes par la déformation imposée au fluide. Dans les deux premiers cas l'écoulement est permanent tandis que dans ce dernier cas l'écoulement est sinusoïdal. La déformation de cisaillement est de la forme suivante :

$\dot{\gamma} = \gamma_0 \sin(\omega t)$ avec ω la fréquence et γ_0 l'amplitude.

Le balayage en fréquence consiste à mesurer la variation du module complexe $G^*(\omega)$ en fonction de la fréquence pour des déformations suffisamment faibles pour rester dans le régime linéaire. Pour mesurer le module complexe, on impose au fluide une déformation sinusoïdale $\dot{\gamma}(\omega) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ et on mesure le couple résistant qui lui aussi est sinusoïdale

$C^*(\omega) = C_0 \sin(\omega t + \delta)$ mais déphasé par rapport à la déformation. Le déphasage est noté δ . Le rapport du couple sur la déformation permet de calculer le module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$.

Le module $G^*(\omega)$ est un nombre complexe formé d'une partie réelle $G'(\omega)$ et d'une partie imaginaire $G''(\omega)$. La partie réelle est liée aux propriétés élastiques du fluide et à sa capacité à stocker de l'énergie. La partie imaginaire $G''(\omega)$ est liée aux propriétés visqueuses et à la capacité du fluide à dissiper de l'énergie sous écoulement.

$$\begin{cases} G'(\omega) = G_0 \cos(\delta) \\ G''(\omega) = G_0 \sin(\delta) \end{cases}$$

Le rapport de G''/G' nous permet d'accéder au déphasage par : $\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$

Le module élastique G' et le module visqueux G'' ont été mesurés, à une fréquence de 10 rad.s^{-1} à une déformation variant de 0,001% à 100% à 25°C sous azote ($P = 5$ bars) à l'aide d'une géométrie double entrefer.

2.2.2.1.3 Le suivi cinétique en écoulement permanent

Le suivi cinétique en écoulement permanent permet de mesurer l'évolution de la viscosité $\eta(t, \dot{\gamma})$ en fonction du temps pour un taux de cisaillement donné. Il permet de suivre l'évolution de la structure du fluide en fonction du temps.

- Traitement hydrothermique de l'amidon

Le traitement hydrothermique de l'amidon a été réalisé grâce à une géométrie couette. 5%_m d'amidon pur de maïs sont mélangés à de l'eau distillée par agitation magnétique puis le mélange est versé dans la cellule du rhéomètre. L'analyse a été réalisée en plusieurs étapes à une vitesse de cisaillement de 200s^{-1} sous azote ($P = 5\text{bars}$):

- 1) Le mélange est stabilisé à 25°C
- 2) Rampe en température de 2°C/min de 25°C à 110°C.
- 3) Le mélange est stabilisé à 110°C pendant 10 minutes
- 4) Refroidissement contrôlé à 2°C/min de 110°C à 25°C
- 5) Stabilisation du mélange à 25°C

- Réaction de réticulation des résines et de l'ECH

Les suivi-cinétiques de la réaction de réticulation des résines et de l'ECH ont été étudiés à l'aide d'une géométrie couette.

- A 25°C

Les résines et l'ECH sont mélangées sous agitation mécanique à 500 tours par minute pendant 15 minutes à 25°C. Le mélange est ensuite versé dans la cellule. Afin d'observer l'évolution de la viscosité avec la réticulation du système (gélification), la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et la température ont été fixées respectivement à 200s⁻¹ et 25°C. Cette température a été choisie pour nous permettre de suivre la réticulation sans réticuler complètement à l'intérieur de la cellule haute pression.

- A 60°C

Les résines et l'ECH sont mélangées sous agitation mécanique à 500 tours par minute pendant 15 minutes à 25°C. Le mélange est ensuite versé dans la cellule. La vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) est fixée à 200s⁻¹. La température est fixée à 25°C pendant 2 minutes puis une rampe en température de 2°C/min a été appliquée jusqu'à atteindre 60°C. La température est ensuite fixée à 60°C pendant 6 minutes.

2.2.3 Test de tack

Le test de probe tack est un test classique dans le domaine des adhésifs pour caractériser l'aptitude d'un liquide à adhérer sur des surfaces. Pour ce test, en rhéologie, l'échantillon, sous forme d'une pastille, est placé entre deux plateaux parallèles (géométrie plan-plan de circulaire en acier de diamètre 50 mm) dans un four thermostaté. La mise en place de l'échantillon se caractérise par une compression de celui-ci entre les plateaux. La force normale due à la compression est relevée et est un paramètre important du test. Après un temps de maintien où la force normale reste constante l'échantillon est déformé par écartement des plateaux. Dans notre cas, cela revient à soumettre le fluide à une elongation. Le fluide se déforme et soumet ainsi l'interface à des contraintes normales d'arrachage. Ces contraintes caractérisent l'adhérence du fluide aux plateaux et donc ses capacités à l'adhésion. Les mesures ont été effectuées à une pression de contact P_C de 51 Pa et un temps de contact (t_C) de 20 secondes. Lors du décollement des deux surfaces, à une vitesse (V_{DEC}) de 500µm/s, l'énergie d'adhésion W_{adh} (aire sous la courbe de traction) et la contrainte maximale σ_{max} ont

été mesurées. Chaque valeur présentée dans le chapitre 2 représente la moyenne de cinq tests pour les résines.

2.2.4 Analyses thermomécaniques : torsion rectangulaire (état solide)

Nous avons utilisé l'analyse thermomécanique afin de déterminer l'évolution en fonction de la température du comportement rhéologique de nos résines réticulées et de nos composites (farine de bois/résine).

2.2.4.1 Principe

• Géométrie torsion rectangulaire (Figure 4-9)

Cette géométrie permet de caractériser des échantillons à l'état solide. L'échantillon, de longueur a et d'épaisseur b , est maintenu entre deux mors verticaux ou le mors inférieur impose, grâce à un moteur, une faible déformation avec une fréquence sinusoïdale. Le mors supérieur, grâce à un capteur de force, mesure le couple transmis par l'échantillon ainsi que le déphasage entre la déformation imposée et la contrainte mesurée.

Pour une géométrie de torsion rectangulaire, le module de cisaillement complexe a pour expression :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = \frac{1}{A} \frac{T^*(\omega)}{\theta^*(\omega)} = \frac{3}{ab^3 \left(1 - 0,63 \frac{b}{a}\right)} \frac{T^*(\omega)}{\theta^*(\omega)}$$

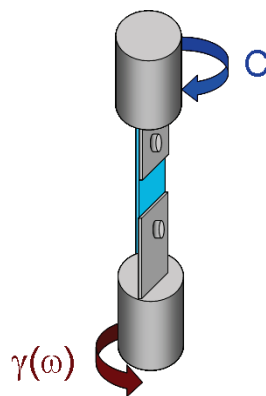


Figure 4-9 : Représentation schématique de la géométrie torsion rectangulaire

L'analyse thermomécanique consiste à étudier les variations du comportement viscoélastique d'un matériau en fonction de la température à une fréquence de sollicitation ω imposée. Elle permet donc d'étudier la variation des modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ en fonction de la température.

Les courbes d'analyse thermomécanique permettent en particulier d'obtenir différentes caractéristiques du matériau telles que ses transitions thermodynamiques ou relaxations physiques : températures de relaxation, de transition vitreuse, de fusion. Les températures caractéristiques de ces transitions peuvent aussi être mises en évidence en traçant l'évolution du facteur de perte $\tan\delta = G''/G'$ en fonction de la température.

2.2.4.2 Protocole

La géométrie utilisée pour cet essai est une géométrie de torsion rectangulaire. La dimension des échantillons est de 40mm de longueur, 10mm de largeur et 2mm d'épaisseur.

Les analyses thermomécaniques ont été réalisées avec une rampe de température de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, à une fréquence de $1\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Les échantillons sont préalablement séchés à 100°C pendant 30 minutes puis le comportement des échantillons est analysé de 40°C à 200°C sous air.

2.3 Caractérisation des résines réticulées et des composites

2.3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

2.3.1.1 Appareillage et principe

La microscopie électronique à balayage (« MEB » ou « SEM » pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur les interactions électrons-matière. Elle permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface observée. Le principe de fonctionnement consiste à balayer avec un faisceau d'électrons la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, émet des électrons de différentes natures. Ces électrons passent dans différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de la surface analysée.

2.3.1.2 Protocole

Les résines réticulées, la farine de bois et les composites farine de bois/résine ont été préalablement métallisés de particules d'or à 30mA pendant 60 secondes. Les images au MEB ont été obtenues grâce à un appareil Hirox SH-3000.

2.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

2.3.2.1 Appareillage et principe

L'analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC en anglais « Differential Scanning Calorimetry ») est utilisée pour déterminer les transitions de phase d'un matériau en mesurant les phénomènes endothermiques, exothermiques ou les discontinuités de chaleur spécifique qui accompagnent les changements de phase.

Le principe repose sur la mesure des différences des échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence (capsule vide par exemple). L'appareil mesure le flux de chaleur nécessaire pour maintenir le matériau à la même température que la référence. Les analyses sont effectuées sous balayage d'un gaz inerte, l'azote, afin d'éviter les réactions d'oxydation/dégradation du matériau.

Elle permet principalement de déterminer les transitions thermodynamiques (transition vitreuse, fusion, cristallisation) ou des enthalpies de réaction chimique (ex : réticulation). La cristallisation d'un polymère est caractérisée par la présence d'un pic exothermique sur le thermogramme. La fusion correspond donc à un pic endothermique. La rampe de température (vitesse de chauffage/refroidissement) peut être contrôlée. Les phénomènes de transition de phase dépendent en effet de la vitesse de chauffe ou de refroidissement pour les matériaux polymères. Une vitesse plus grande amplifie les transitions mais diminue la précision de l'analyse.

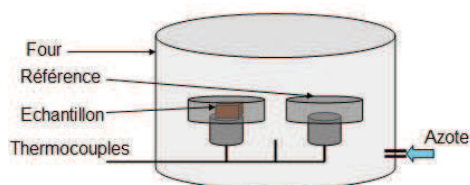


Figure 4-10 : Schéma calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

2.3.2.2 Protocole

Les analyses en DSC ont été menées sur une DSC Q100 de TA instrument. Pour nos essais, un échantillon de quelques milligrammes est placé dans une capsule en aluminium hermétique et sertie. La référence est une capsule vide. Les échantillons réticulés sont chauffés de 40 à 200°C à 10°C/min puis refroidis à 10°C/min jusqu'à 40°C et chauffés de nouveau jusqu'à 200°C à 10°C/min.

2.3.3 Analyse thermogravimétrique des résines réticulées (ATG)

2.3.3.1 Appareillage et principe

L'analyse thermogravimétrique (TGA « Thermal Gravimetry Analysis ») est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'analyse s'effectue sous atmosphère contrôlée ; il est ainsi possible d'effectuer l'essai sous atmosphère inerte comme l'azote ou sous atmosphère oxydante comme l'air.

Le principe consiste à placer un échantillon à analyser sur une microbalance qui va peser le poids initial. L'ensemble est placé dans un four pouvant réguler la température et l'atmosphère environnantes. Sous l'action de la température, l'échantillon se dégrade et perd de la masse, la microbalance permet de mesurer l'évolution de sa masse au cours de l'essai.

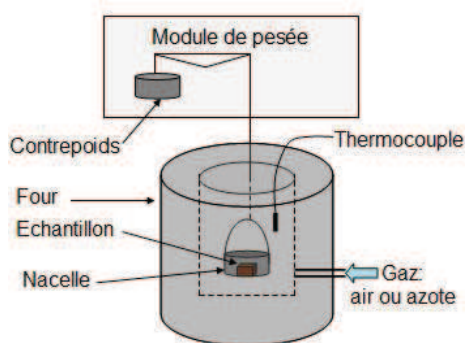


Figure 4-11 : Schéma analyse thermogravimétrique (ATG)

2.3.3.2 Protocole

Les analyses thermogravimétriques des résines réticulées ont été menées sous air, sur l'appareillage TGA Q50 de la marque TA instrument, en suivant une rampe de chauffe de 10°C/min. Tous les échantillons sont préalablement séchés à 110°C sous air pendant 30 minutes puis sont chauffés de 30 à 600°C à 10°C/min sous air.

2.3.4 Essais de traction par cisaillement sur les assemblages bois/résines

L'éprouvette de bois est serrée à ses deux extrémités dans des mors ou des mâchoires. L'un de ces mors est fixe, l'autre mors mobile et relié à un système d'entraînement à vitesse de déplacement réglable. La partie mobile de la machine se déplace à vitesse de déplacement constante. Pour chaque allongement (Δl) de l'échantillon, la force (F) est mesurée et enregistrée. Une courbe « brute » présentant $F = f(\Delta l)$ est ainsi obtenue. Les données brutes

sont traitées afin d'obtenir les propriétés intrinsèques au matériau étudié. La contrainte nominale σ (Pa) est calculée suivant la relation $\sigma = F / S_0$ avec S_0 la section initiale de l'échantillon. La déformation de l'échantillon est calculée en rapportant l'allongement Δl à la longueur initiale l_0 (18,3 cm) $\varepsilon = \Delta l / l_0$. A partir de la courbe de traction représentée par $\sigma = f(\varepsilon)$, il est possible de déduire un certain nombre de caractéristiques présentées en suivant :

- Dans le domaine élastique (déformation réversible de l'échantillon) :

- Le module d'élasticité ou module de Young **E** ($E = \sigma / \varepsilon$)
- La limite d'élasticité (ou de déformation) **A**
- La résistance à la limite élastique **R_e**

- Dans le domaine plastique (déformation irréversible de l'échantillon) :

- L'allongement à la rupture **B**
- La résistance maximum **R_m**
- La résistance à la rupture **R_r**

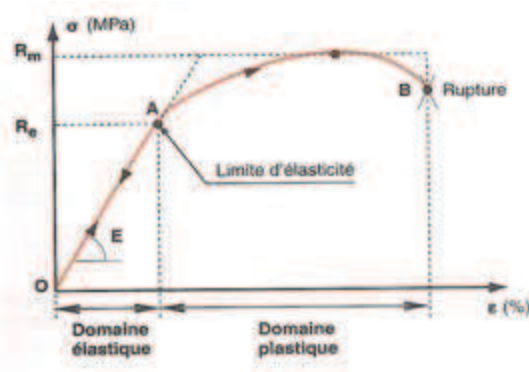


Figure 4-12 : Schéma d'une courbe de traction

2.3.5 Flexion trois points

2.3.5.1 Principe

Le principe de l'essai de la flexion trois points consiste à déterminer la charge maximale à la rupture d'un matériau sur deux appuis avec une application de l'effort à mi-distance des appuis à une vitesse généralement constante sur une éprouvette entaillée ou pas.

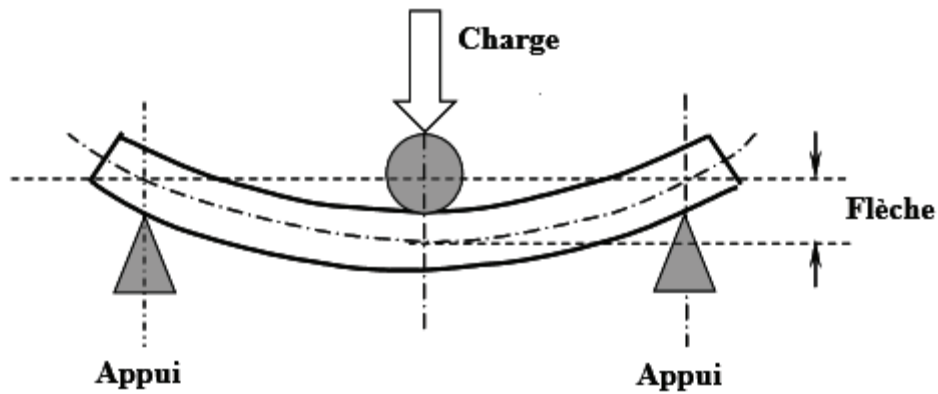


Figure 4-13 : Schéma d'un essai de flexion trois points

2.3.5.2 Protocole

L'échantillon est disposé sur un banc de flexion trois points dont les deux appuis inférieurs sont séparés de 150mm, la vitesse de déplacement du troisième appui de la machine de traction est fixée à 2mm/min de manière à ce que la rupture intervienne à 60 ± 30 secondes. Une force de 2 Newtons est appliquée sur l'éprouvette avant le lancement de l'essai afin de la maintenir en position et éviter son glissement lors du début du test.

L'ensemble des paramètres du test, dimensions et conditionnement des éprouvettes sont conforme à la norme EN NF 312. Pour chaque essai quatre éprouvettes ont été testées.

3. Annexes

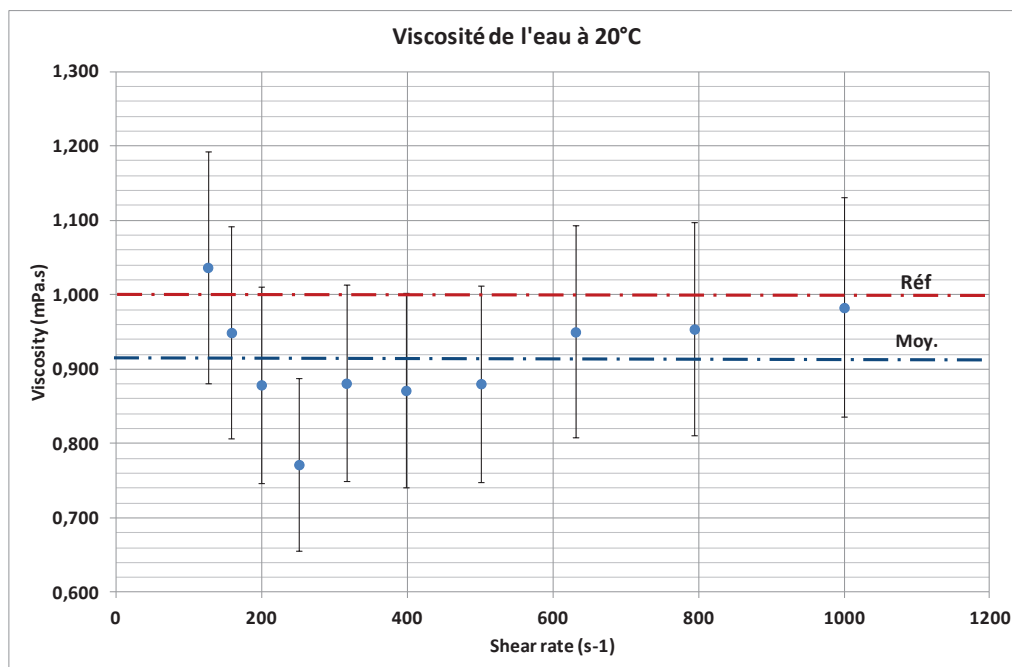
3.1 Viscosité de solutions aqueuses de NaOH

Viscosity of Aqueous Solutions of NaOH, mPa.s									
Concentration, kg NaOH/kg	Temperature, °C								
	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0,00	0,97	0,78	0,64	0,54	0,46	0,4	0,35	0,315	0,28
0,05	1,31	1,03	0,83	0,69	0,58	0,5	0,43	0,375	0,33
0,10	1,86	1,43	1,14	0,93	0,78	0,66	0,55	0,47	0,4
0,15	2,78	2,07	1,62	1,31	1,08	0,9	0,73	0,62	0,51
0,20	4,43	3,17	2,43	1,93	1,57	1,26	1,03	0,84	0,68
0,25	7,45	5,15	3,76	2,87	2,26	1,8	1,44	1,16	0,94
0,30	12,6	8,43	5,99	4,38	3,28	2,55	2,02	1,62	1,28
0,35	21,6	13,4	9,23	6,41	4,71	3,57	2,79	2,2	1,75
0,40	38,1	21,8	13,5	9	6,36	4,76	3,69	2,89	2,29
0,45	68	32,8	18,9	12,1	8,37	6,13	4,62	3,63	2,85
0,50	120	47,7	25,5	15,8	10,4	7,6	5,6	4,36	3,41

Reference : Caustic Soda - SOLVAY Technical and Engineering Service, Bulletin N° 6 (1967)

Le tableau présente la viscosité des solutions aqueuses de soude en fonction de la concentration massique et de la température de mesure.

3.2 Viscosité de l'eau à 20°C



3.3 Détermination des fonctions hydroxyles des dextrines jaunes par le calcul

D'après les données fournies par l'entreprise Roquette la masse molaire moyenne en nombre (M_n) des dextrines jaunes tackidex C070® a été estimée à 2800g/mol et M_0 est défini comme la masse molaire des motifs constituant les chaînes de dextrines et vaut 162 g.mol⁻¹.

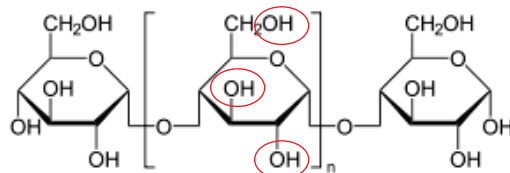
Soit $D_p = M_n/M_0 = 2800/162 = 17,3$ motifs

Pour 1g de dextrines : $n = m/M = 1/2800$

$n = 3,57.10^{-4}$ mol de polymères

$n_{\text{unités monomères}} = 3,57.10^{-4} \times 17,3 = 6,17.10^{-3}$ mol/motif pour 1 g de dextrines

Or il y a 3 fonctions réactives par monomère soit :



Soit $n_{\text{OH}} = 3 \times 6,17.10^{-3} = 1,9.10^{-2}$ mol de OH/g de dextrines jaunes

4. Références bibliographiques Chapitre 4

[1] M. E. Schimpf, K. Caldwell, and J. C. Giddings, *Field-Flow Fractionation Handbook*. Wiley, 2000.

[2] O. Kratky, H. Leopold, and H. Stabinger, *Z Angew Phys*, no. 27, pp. 273–277, 1969.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse s'est inscrit dans un projet de recherche sur les panneaux de particules, avec pour objectif, de formuler des résines thermodurcissables bio-sourcées à partir d'amidon de maïs et de tanins de pin maritime, dans le but de remplacer les résines UF.

Ces résines bio-sourcées doivent, pour leur application, respecter un cahier des charges. Ainsi pour les résines à l'état liquide, les principaux objectifs étaient l'obtention d'une faible viscosité de l'ordre de 0,4 Pa.s avec un taux d'extrait sec autour de 50%. A l'état solide, les résines doivent conduire à des matériaux réticulés possédant des propriétés mécaniques intéressantes à l'image des colles UF. Enfin, le dernier objectif de nos travaux était d'obtenir des composites avec des propriétés mécaniques équivalentes à ceux fabriqués aujourd'hui. Pour atteindre nos objectifs, les recherches menées dans le cadre de cette thèse couvrent plusieurs disciplines scientifiques regroupant chimie, physique et physico-chimie. Ce travail transdisciplinaire nous a donc permis de mener à bien cette recherche, depuis la chimie des mélanges collants jusqu'à la réalisation de panneaux de particules, en comprenant chaque étape de la création des résines. Ainsi, dans le Chapitre 1, la présentation et la caractérisation des constituants pour la formulation des bio-résines ont été développées. Le produit phénopin® fourni par l'entreprise DRT est le résultat de l'extraction d'écorces de pin maritime. Ces extraits ont été caractérisés par le biais de différentes techniques physico-chimiques complémentaires. Ces analyses ont révélées que le produit phénopin® est un mélange de sucres et de polyphénols. Le coût de la résine étant un point important pour les industriels, la purification des extraits n'a pas été réalisée. La complexité des tanins d'un point de vue structural et rhéologique nous a mené à fixer un protocole très précis pour les mélanges et notamment l'utilisation de la soude afin de les solubiliser.

Il a été montré que l'utilisation d'amidon natif était à exclure au vu des viscosités importantes et des faibles extraits secs obtenus. Au regard de ces contraintes, notre choix s'est porté sur des hydrolysats d'amidon de maïs, les dextrans jaunes, qui nous ont permis d'obtenir de faibles viscosités avec un pourcentage en matière sèche élevé.

L'analyse et la compréhension des comportements des dextrans jaunes et des tanins à l'état solide et en solution ont permis de définir les paramètres clés pour la formulation des précolles tout en respectant les différentes contraintes industrielles :

- Utilisation de soude afin de permettre la solubilisation des tanins en milieu aqueux

- A pH 12 et à 25°C, la fraction maximale de tanins et de dextrans qu'il sera possible d'incorporer seront respectivement de 40 et 30%.

Le Chapitre 2 a été consacré à la formulation des pré-colles et à l'étude de leur réticulation et des propriétés physico-chimiques engendrées.

Au travers de ce chapitre, différentes pré-colles ont pu être formulées, avec des viscosités et des extraits secs acceptables par rapport aux objectifs initialement fixés.

Il a été montré que, dans nos conditions expérimentales, peu de durcisseurs permettaient la réticulation de nos pré-colles. Au vu des études bibliographiques, l'épichlorhydrine (ECH) a été sélectionnée et s'est montrée être un bon candidat pour la réticulation des dextrans et des tanins en milieu alcalin. La réticulation des tanins et des dextrans a été mise en évidence par infrarouge et par rhéologie.

Le suivi-cinétique de la réticulation des colles par rhéologie a montré que la réactivité des tanins est supérieure à celle des dextrans vis-à-vis de l'ECH. Cependant, les réactivités des différentes colles sont similaires et plus faibles que pour une résine constituée uniquement de tanins, suggérant ainsi une adsorption des dextrans sur les particules de tanin.

Le temps pendant lequel les colles peuvent être pulvérisées à 25°C (live pot) varie entre 43 et 62 minutes selon la composition. Ce point est favorable à un transfert vers l'industrie.

L'étude du gonflement des colles gelifiées a montré que les formulations réticulées, contenant le plus de dextrans, sont plus sensibles à l'eau. La réticulation des pré-colles 30D10T, 20D20T et 10D30T par l'ECH conduit à la formation de réseaux tridimensionnels qui peuvent gonfler de façon plus ou moins importante en présence d'eau. Ainsi, l'utilisation de ces résines de collage en milieu extérieur semble compromise.

La caractérisation des éprouvettes réticulées par torsion rectangulaire a montré que les réseaux formés sont très complexes et que la réticulation n'est «optimale» qu'après une post-cuisson du matériau. Il est à noter, cependant, que malgré l'augmentation des propriétés des résines après «post-cuisson», celles-ci deviennent très cassantes et fragiles.

L'augmentation de la concentration en ECH diminue les propriétés du matériau, probablement du fait de l'hétérogénéité du réseau formé et de la formation de co-produits issus de l'hydrolyse de l'ECH en milieu aqueux basique.

Les pré-colles réticulées par 4,3 mmol d'ECH (ratio 0,3) ont les meilleures propriétés mécaniques. En comparant les différentes résines, il apparaît que la pré-colle contenant le plus de dextrans et le moins d'ECH, 0,3-30D10T, est celle qui a les meilleures propriétés mécaniques à 40°C. Cependant, ses propriétés diminuent plus fortement avec l'augmentation

de la température. La pré-colle contenant le plus de tanins présente une meilleure stabilité thermique. Comparativement à la 0.3-40D et 0.3-40T, les résines ont une meilleure stabilité dimensionnelle et de meilleures propriétés mécaniques. Il est donc possible de supposer l'existence d'une synergie entre les tanins et les dextrans une fois le réseau formé.

Le Chapitre 3 de ce manuscrit développe la fabrication et la caractérisation de composites bois/résine. Afin d'optimiser le collage d'un assemblage bois/résine, la connaissance et la maîtrise d'un certain nombre de paramètres (la rugosité de surface, le taux d'humidité etc) sont autant de facteurs essentiels.

La faible viscosité de la résine 0,3-30D10T a conduit à un bon mouillage de la surface du bois et à une pénétration de la colle dans le substrat. Ces deux paramètres favorisent ainsi les phénomènes d'adhésion. Cependant, il a été montré au travers des études menées sur les composites farines de bois/résine que, pour améliorer l'adhésion entre les fibres et la résine, le taux de résine ne doit pas être trop faible. Pour les composites réalisés, celui qui présente les meilleures propriétés mécaniques est celui constitué de 50% de farine de bois et 50% de colle 0,3-30D10T.

Les différentes études menées sur les panneaux de particules montrent que pour un temps de cuisson de 15 minutes, les paramètres menant à des propriétés mécaniques intéressantes sont :

- un taux d'encollage de 15%
- des ratios en ECH de 0,3 et 0,5 pour toutes les formulations.

Cependant, au vu des caractéristiques de l'ECH, l'utilisation d'un ratio de 0,3 semble être plus adéquate.

D'une façon générale, il a été montré qu'il était possible d'obtenir des propriétés mécaniques intéressantes pour les panneaux réalisés avec les résines bio-sourcées comparativement aux panneaux réalisés avec l'UF. De plus, concernant le module en flexion, ces panneaux permettent de remplir les conditions fixées par la norme EN 312 pour les panneaux de type P1.

Il est apparu tout au long de ces travaux que le protocole de formulation et de réticulation est un point essentiel en vu des propriétés recherchées que ce soit pour la caractérisation des matériaux ou la mise en œuvre de ceux-ci. Au travers de cette thèse, les limites et les possibilités d'utilisation de l'amidon, des dextrans jaunes et des tanins pour la formulation de telles résines ont été montrées. L'ensemble des contraintes industrielles ont été respectées. Cependant, il reste encore un long chemin avant un transfert vers l'industrie.

- **Perspectives générales**

Au regard des résultats obtenus, d'autres études pourraient être menées sur l'utilisation d'autres dérivés issus d'amidon (de maïs) tels que le sorbitol, l'isosorbide etc en remplacement des dextrines jaunes.

Les différentes résines développées au cours de ces travaux ont montré un certain nombre de particularités permettant d'ouvrir plusieurs champs d'application. Du fait de la réticulation, les réseaux formés sont insolubles dans les solutions aqueuses mais restent tout de même sensibles à l'eau et peuvent en absorber de grandes quantités, ce sont des hydrogels. Cette particularité permet d'envisager un plus grand nombre de domaines d'utilisation que celui du collage. En effet, les applications des hydrogels sont grandissantes, de même que l'intérêt qu'ils suscitent. Leurs caractéristiques physico-chimiques exceptionnelles leur permettent d'être utilisés dans les secteurs pharmaceutiques et le biomédical [1]–[3], notamment dans l'administration de médicaments [4]. En ce sens, la faculté qu'ont les tanins de créer des interactions avec différents types de molécules comme les protéines ou les polysaccharides peut être un atout pour l'encapsulation de certaines molécules. De nombreuses études complémentaires devront être menées pour envisager l'utilisation de ces hydrogels dans d'autres domaines.

Au regard des faibles viscosités obtenues, les résines développées pourraient servir de résine d'imprégnation pour fabriquer des composites visant des applications en intérieur comme par exemple pour l'aéronautique ou l'automobile.

Références Conclusion générale

- [1] J. Berger, M. Reist, J. M. Mayer, O. Felt, N. A. Peppas, et R. Gurny, « Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications », *Eur. J. Pharm. Biopharm. Off. J. Arbeitsgemeinschaft Für Pharm. Verfahrenstechnik EV*, vol. 57, n° 1, p. 19-34, janv. 2004.
- [2] C.-C. Lin et A. T. Metters, « Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling », *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 58, n° 12-13, p. 1379-1408, nov. 2006.
- [3] N. Kashyap, N. Kumar, et M. N. V. R. Kumar, « Hydrogels for pharmaceutical and biomedical applications », *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.*, vol. 22, n° 2, p. 107-149, 2005.
- [4] M. Prabakaran, « Review paper: chitosan derivatives as promising materials for controlled drug delivery », *J. Biomater. Appl.*, vol. 23, n° 1, p. 5-36, juill. 2008.
- [5] D. Ciolacu, A. M. Oprea, N. Anghel, G. Cazacu, et M. Cazacu, « New cellulose–lignin hydrogels and their application in controlled release of polyphenols », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, n° 3, p. 452-463, avr. 2012.

Productions scientifiques

1 Article paru dans un journal avec comité de lecture



"Characterisation of maritime pine (pinus pinaster) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC."
L. Chupin, C. Motillon, F. Charrier-El Bouthoury, A. Pizzi, and B. Charrier
Industrial Crops and products, volume 49, pp.897-903, 2013.

2 Communications avec actes

2.1 Présentations orales



Ron Cockcroft Award



Coralie Motillon, Ahmed Allal, Fatima Charrier El-Bouthoury, Bertrand Charrier



The International Research Group on Wood Protection (IRG/WP),
Stockholm, Suède, Juin 2013.

" Bio-based thermoset resins for bonding and eco-friendly preservation
in the wood industry"



Coralie Motillon, Ahmed Allal, Fatima Charrier El-Bouthoury, Bertrand Charrier

Journée « Thèse des bois »
organisée par le Conseil Scientifique du pôle de compétitivité Xylofutur,
Cestas-Pierroton, 3 juillet 2013



« Résines thermodurcissables bio-sourcées, pour un collage « vert »
et durable dans l'industrie du bois »

2.2 Présentations par affiche

Prix du meilleur poster



Coralie Motillon, Ahmed Allal, Fatima Charrier El-Bouthoury, Bertrand Charrier

16^{ème} Journées d'Etude sur l'Adhésion (JADH),
Trégastel, 18-23 septembre 2011



« Formulation et caractérisation de colles industrielles naturelles
pour les panneaux de particules »



Coralie Motillon, Ahmed Allal, Fatima Charrier El-Bouthoury, Bertrand Charrier

47^{ème} colloque national du Groupe Français de Rhéologie (GFR),
Pau, 29-31 octobre 2012



« Elaboration et caractérisation de colles à bois bio-sourcées,
en vue d'une utilisation industrielle »



Coralie Motillon, Ahmed Allal, Fatima Charrier El-Bouthoury, Bertrand Charrier

Premières journées scientifiques du GDR 3544 « Sciences du Bois »,
Montpellier, 26-28 novembre 2012



« Elaboration et caractérisation de colles à bois bio-sourcées,
en vue d'une utilisation industrielle »

Formulation et caractérisation de résines thermodurcissables bio-sourcées pour l'industrie du bois

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont consacrés à l'étude et à l'élaboration de résines de collage bio-sourcées pour remplacer les résines Urée-Formol (UF) d'origine pétrochimique, sources de formaldéhyde, utilisées actuellement dans l'industrie panneautière. Les résines étudiées dans le cadre de cette thèse sont formulées à partir de ressources locales (dextrines issues d'amidon de maïs et tanins d'écorces de pin maritime) et doivent respecter certaines contraintes industrielles. Pour répondre à ces contraintes, les travaux de recherche présentés dans ce mémoire vont de la compréhension structurale des mélanges des produits de base jusqu'à la fabrication de panneaux à l'échelle du laboratoire, en passant par la formulation et la réticulation des différentes résines thermodurcissables.

Ces travaux montrent qu'il est nécessaire de travailler en milieu alcalin pour solubiliser les tanins. Dans cette situation, les mélanges tanins/dextrines donnent des suspensions colloïdales. Les fractions massiques en tanins et en dextrines permettant d'obtenir des paramètres respectant le cahier des charges varient de 0 à 40%.

La réticulation de ces mélanges par l'épichlorhydrine a permis l'obtention de colles thermodurcissables insolubles dans l'eau ayant une bonne stabilité dimensionnelle à sec, mais un pouvoir gonflant plus ou moins important selon la formulation. Les propriétés adhésives, mécaniques et thermiques de ces matériaux ont été caractérisées et ont permis de sélectionner des formulations de colles ayant les meilleures performances thermomécaniques.

Enfin, tout en respectant un protocole industriel, des composites ont été fabriqués à partir de ces colles et des particules de bois. Il a été montré que les panneaux de particules obtenus ont des performances mécaniques équivalentes à ceux fabriqués avec des colles UF.

Mots clés : tanins, dérivés d'amidon, épichlorhydrine, bois, colle thermodurcissable bio-sourcée, rhéologie, adhésion.

Formulation and characterization of bio-based thermoset resins in the wood industry

This work aims to substitute resins based on formaldehyde as UF by "green" thermosetting adhesives based on natural and renewable local products, in the wood composite industry. The resins studied in this thesis are made from local resources (dextrins from corn starch and tannins from maritime pine barks) and must respect certain industrial requirements. To meet these industrial constraints, the research work of this manuscript deals with studies ranging from the structural understanding of basic product mixtures, up to the characterization of the properties of panels manufactured in the lab, including the formulation and reticulation of resins.

These studies show that it is necessary to work in an alkaline medium to solubilize the tannins. In this situation, the tannins / dextrin mixtures give colloidal suspensions. The mass fractions in tannins and dextrins allowing to obtain parameters respecting the specifications vary from 0 to 40%.

The epichlorohydrin has been used as hardener to cross-link these resins. Thermosetting materials with good dimensional stability have been obtained. However the resin swelling depends on the composition of the formulation. Adhesive, mechanical and thermal properties of these materials were characterized. Thus, adhesive formulations with the best thermomechanical performances have been selected.

Finally, composites have been made from these adhesives and wood particles, respecting an industrial procedure. It has been shown that these panels and those obtained with UF adhesives have equivalent mechanical performances.

Key words: tannins, starch derivatives, epichlorohydrin, wood, bio-based thermoset resins, rheology, adhesion.