THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE MONTPELLIER SUPAGRO

En biomatériaux

École doctorale GAIA : Biodiversité, Agriculture, Alimentation, Environnement, Terre, Eau

Préparation de synthons biosourcés issus de tannins de châtaigniers des Cévennes pour application aux résines époxy et aux retardateurs de flamme

Présentée par Valeriia KARASEVA

Le 19 décembre 2019

Sous la direction d'Hélène FULCRAND et d'Anne BERGERET

Devant le jury composé de

Sophie DUQUESNE, professeur, Université de Lille	Rapporteure
Jocelyne GALY, directrice de recherche, INSA Lyon	Rapporteure
Toussant BARBONI, maitre de conférences, Université de Corse	Examinateur
Sylvain GUYOT, directeur de recherche, INRA de Nantes	Examinateur
Clément LACOSTE, maître assistant, IMT Mines Alès	Examinateur
Hélène FULCRAND, directrice de recherche, INRA de Montpellier	Directrice de thèse
Anne BERGERET, professeur, IMT Mines Alès	Co-directrice de thèse
Laurent FERRY, professeur, IMT Mines Alès	Co-encadrant de thèse

Avant-propos

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein d'une collaboration entre le Syndicat Mixte des Hautes Vallées Cévenoles (SMHVC), le Centre Régional de la Propriété Forestière (CRPF) Occitanie, l'UMR Sciences pour l'Œnologie (UMR 1083 SPO) et le Centre des Matériaux des Mines d'Alès (IMT Mines Alès) à travers un financement de l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) et du Centre d'Essais et de Recherche CEREN Valabre.

Je remercie sincèrement Mme Sophie DUQUESNE et Mme Jocelyne GALY pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire, M Sylvain GUYOT et M Toussaint BARBONI d'avoir accepté de juger mes travaux.

Je souhaite remercier tout particulièrement mes directrices de thèse, Mme Hélène FULCRAND et Mme Anne BERGERET, pour la confiance qu'elles m'ont accordé, l'autonomie importante dans le travail, les conseils scientifiques et l'esprit critique (*ce qui me manquait des fois*). Je remercie également mes encadrants, M Laurent FERRY et M Clément LACOSTE, pour la patience, les idées techniques et la disponibilité.

Merci à tous le personnel de SPO et de l'UMR Ingénierie des Agropolymères et Technologies Émergentes (UMR 1208 IATE), tous les ingénieurs, stagiaires, thésards, postdocs et techniciens que j'ai appris à connaître durant ces trois années et trois mois. Mais il y a ceux que je souhaite remercier en particulier …

Je remercie énormément non seulement un collègue de travail mais aussi un très bon ami (*en espérant garder le contact à vie*), Lucas, pour ses conseils scientifiques et son aide technique (*en particulier pour attraper les affaires en hauteur*), pour sa patience (*surtout au FLASH*) et sa confiance, pour son humour (*les blagues sur les russes en illimité*) et sa motivation. Merci d'être là jusqu'à la fin ! J'espère de t'avoir marqué au moins autant que Momo !

Je souhaite dire « Merci » à « Maman » Stéphanie pour sa cordialité, son soutien psychologique et son humour qui m'ont accompagné au cours de la thèse. Ton royaume (*un souvenir inoubliable*) et ta fougasse d'Aigues-Mortes (*avec « un peu » de sucre*) vont me manquer !

Un sincère merci à Aude pour son aide dans la recherche de la salle de soutenance deux jours avant l'événement. Merci à elle aussi bien que à François pour tout le chocolat donné (*pas toujours volontairement*) !

Mes remerciements vont de même envers Frédéric et Stéphanie R. pour m'avoir aidé au cours de la thèse et pour leur compagnie sympa.

Je remercie aussi Sonia, ma voisine de bureau, pour l'ambiance agréable au travail, les gâteaux algériens et le soutien moral à la fin de la thèse. Sonia, toi aussi, tu y es presque !

Un grand merci à Virginie pour son soutien et les moments sympas passés ensemble (*la piscine y compte aussi*) !

Je souhaite notamment remercier Chahinez pour ses conseils scientifiques et son aide technique.

Merci à Elizabeth pour son soutien administratif et moral à la fin de la thèse.

J'exprime également ma gratitude à mes collègues d'Alès, notamment Belkacem pour les analyses Py-GC/MS. Je tiens à remercier Loïc, Romain, Alexandre et Jean-Claude pour l'aide qu'ils m'ont porté pour de nombreuses analyses.

Un énorme merci à Claire pour les trajets agréables en compagnie avec Amy Winehouse et Sam Cooke et les conseils scientifiques (*vive le mélange TFA/TMG*).

Je souhaite également remercie mes amies, notamment Valeriia (*pas moi, l'autre Valeriia*) et Uliana, de m'accompagner dans cette aventure.

Je souhaite dire « Merci » à celle qui m'a fait « toucher le feu » en 2015 – Amandine. Merci pour ton dynamisme et ta motivation, pour tes conseils scientifiques et ton soutien humain !

Je remercie bien sûr ma famille, mon père, ma mère, ma grand-mère (*tu y étais presque*), mon oncle et sa famille qui m'ont soutenu et encourage pendant ces années !

À vous, les lecteurs, courage pour cette lecture !

Table des matières

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale……..14

Chapitre I : Étude bibliographique……20

1. Le bois……..…...26
2. Les composés phénoliques du bois……..37
3. Retardateurs de flamme (RFs) biosourcés pour matériaux polymères…….58
4. Résines époxy : des résines époxy pétrosourcées aux biosourcées……..…82
5. Conclusion sur l'étude bibliographique…….101
6. Références……..…102

Chapitre II : Extraction de composé phénoliques à partir du bois de châtaignier des Cévennes…….…..115

1. Introduction…….…..119
2. Influence of extraction conditions on chemical composition and thermal properties of chestnut wood extracts as tannin feedstock…….……..120
3. Étude de faisabilité pour un transfert de l'échelle laboratoire (milligramme) à l'échelle du gramme…….……...136
4. Conclusion générale du chapitre II……...…142
5. Références…….142

Chapitre III : Amélioration des propriétés ignifuges d'une résine époxy par l'incorporation d'extraits tanniques de bois de châtaignier ou par celle de leurs constituants phénoliques……...…149

1. Introduction……...…153
2. New biobased flame retardant agent based on gallic and ellagic acids for epoxy resins…….…….…154
3. Application des extraits de bois de châtaignier en tant que RFs pour des résines époxy…….182
4. Conclusion générale du chapitre III……..192
5. Références…….192

Chapitre IV : Synthèse d'un prépolymère époxy à faible inflammabilité à partir de l'acide ellagique…….196

1. Introduction…….……..200
2. Essais préliminaires de fonctionnalisation de l'acide ellagique……201
3. Synthesis of biobased reactive monomers from ellagic acid with low flammability properties for epoxy resin…….…205

4. Conclusion générale du chapitre IV……..…..222
5. Références…….223
Conclusion générale…….....229
Perspectives…….....….234
Production scientifique…....…….....238
Matériaux et description et principe des appareils en œuvre dans le travail….....…..241
Annexe A….....….251
Annexe B…….....268
Annexe C….....…..270

Nomenclature

ABS	Acrylonitrile butadiène
AEA	Dérivés allylés de l'acide ellagique
AEW	Poids équivalent d'amine
ANSES	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
APP	Phosphate d'ammonium
ATH	Hydroxyde d'aluminium
BA	Acide borique
BFA	Bis-furfurylamine
BO	Oxyde de bore
BPA	Bisphénol A
$Char_{600,\ 700\ ou\ 900}$	Taux de résidu charbonné à 600, 700 ou 900°C
CRITT	Centre Régionale d'Innovation et de Transfert de Technologies
CTP	Catalyseur de transfert de phase
DAD	Détecteur à barrettes de diodes
DDS	4,4'-diamonodiphénylesulfone
DGEBA	Diglycidyle éther de bisphénol A
DMCA	Diméthylcinnamaldéhyde
DMSO	Diméthylsulfoxide
DP	Degré de polymérisation
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DTA	Diéthyle triamine
EA	Acide ellagique
EAD	Dérivés borés de l'acide ellagique
EAU	Extraction assistée par ultrasons

EES	Extraction subcritique
$EEW_{Exp\ ou\ Th}$	Poids équivalent d'époxy expérimental ou théorique
EFS	Extraction par fluide supercritique
$EHC_{Exp\ ou\ Th}$	Chaleur effective de combustion expérimental ou théorique
EMO	Extraction par micro-ondes
ESI	Ionisation par électro-nébulisation
EVA	Éthylène-acétate de vinyle
FTIR	Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier
GA	Acide gallique
GAD	Dérivés borés de l'acide gallique
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GEA	Dérivés glycidylés de l'acide ellagique
GPC	Chromatographie par perméation de gel
HHDP	Hexahydroxydiphénoyle
HRC	Capacité calorifique
HW	Eau chaude
ICP-AES	Spectromètre d'émission atomique à plasma à couplage inductif
IPDA	Isophorone diamine
mCPBA	Acide *méta*-chloroperbenzoique
MS	Masse sèche ou Spectrométrie de masse
NHTP	Nonahydroxyterphénoyle
NMR	Résonance magnétique nucléaire
ONF	Office Nationale des Forêts
PBB	Polybromobisphényles

PBDE	Polybromodiphényle éthers
PCFC (MCC)	Microcalorimétrie de combustion
pHRR	Pic de débit calorifique
PLA	Acide polylactique
RF	Retardateur de flamme
SEM (MEB)	Microscope électronique à balayage
SH	Hydroxyde de sodium
TA	Acide tannique
TAT	Téréphtalate de l'acide tannique
TCC	Quantité totale de glucides
$T_{d5 \text{ ou } d30}$	Température de 5 et 30 % de perte de poids
TFA	Acide trifluoroacétique
TGA (ATG)	Analyse thermogravimétrique
THF	Tétrehydrofurane
THR	Chaleur totale dégagée
T_{max}	Température de dégradation
TMG	1,1,3,3-tétraméthylguanidine
TTI	Temps d'ignition
(U)HPLC	Chromatographie en phase liquide à (ultra) haute performance

Chapitre I

Étude bibliographique

Table des matières du chapitre I

1. Le bois 26
1.1. Anatomie du bois 27
1.1.1. Structure générale d'un tronc d'arbre 27
1.1.2. Structure macroscopique du bois 27
1.1.3. Structure microscopique 28
1.1.4. Structure des cellules du bois 30
1.2. Composition chimique du bois 31
1.2.1. Cellulose 32
1.2.2. Hemicelluloses 33
1.2.3. Lignines 34
1.2.4. Extractibles 36
1.2.5. Les minéraux 36
1.3. Conclusion 37
2. Les composés phénoliques du bois 37
2.1. Nature chimique des composés phénoliques 37
2.1.1. Aldéhydes phénoliques 37
2.1.2. Acides phénoliques 38
2.1.3. Lignanes 39
2.1.4. Tannins 39
2.2. Facteurs influençant la teneur en composés phénoliques du bois 41
2.2.1. L'espèce botanique 41
2.2.2. Les tissus végétaux 42
2.2.3. Le cycle de végétation 42
2.2.4. Les conditions pédoclimatiques 43
2.3. Extraction solide-liquide des composes phénoliques 43
2.3.1. Extraction solide-liquide traditionnelle 44
2.3.2. Techniques alternatives d'extraction solide-liquide 47
2.4. Méthodes de dosage et d'analyse des composés phénoliques 49
2.4.1. Méthodes globales de dosage des polyphénols 49
2.4.2. Analyse fine de la composition phénolique d'une matière végétale 52
2.5. Le bois de châtaignier en tant que ressource pour les (poly)phénols 52
2.6. Conclusion 56

3. Retardateurs de flamme (RFs) biosourcés pour matériaux polymères 58
3.1. Ignifugation des polymères 60
3.1.1. Combustion des polymères 60
3.1.2. Concepts de l'ignifugation 61
3.1.3. Modes d'action des RFs 62
3.1.4. Les RFs actuels 63
3.2. Alternative conventionnelle aux RFs halogénés 65
3.3. Alternatives biosourcées aux RFs conventionnels 67
3.3.1. Les lignines 68
3.3.2. Tannins 72
3.4. Conclusion 79
4. Résines époxy : des résines pétrosourcées aux résines biosourcées 82
4.1. Aspects généraux des résines époxy 83
4.2. Synthèse des prépolymères époxy biosourcés 89
4.2.1 Par glycidylation avec de l'épichlorhydrine 89
4.2.2 Par oxydation de doubles liaisons 90
4.3. Résines époxy à partir de composés phénoliques biosourcés 93
4.3.1 À base de lignines et leurs dérivés 93
4.2.1. À base de tannins et leurs dérivés 96
4.4. Conclusion 100
5. Conclusion sur l'étude bibliographique 101
6. Références 102

Liste des figures du chapitre I

Figure 1. 1. Structure interne d'un tronc d'arbre [2] 27
Figure 1. 2. Structure microscopique des bois résineux [157] 29
Figure 1. 3. Structure microscopique des bois feuillus [157] 30
Figure 1. 4. Microstructure de la paroi cellulaire constituant du bois (à gauche) et teneurs des différentes couches de la paroi en cellulose, hémicellulose et lignine (à droite) [2] 31
Figure 1. 5. Structure chimique de la cellulose avec une unité de cellobiose (entre crochet) et liaisons β-glycosidiques 33
Figure 1. 6. Structure des précurseurs des lignines et modèle de structure des lignines des feuillus [10] 35
Figure 1. 7. Structures chimiques des aldéhydes phénoliques 38
Figure 1. 8. Structures chimiques des acides phénoliques 39
Figure 1. 9. Structure d'unités de base des tannins condensés 40
Figure 1. 10. Structure chimique du pentagalloyle glucose qui est un gallotannin 41
Figure 1. 11. Hydrolyse de la vescalagine et de la castalagine 42
Figure 1. 12. Structure chimique des principaux ellagitannins présents dans le bois de châtaignier 54
Figure 1. 13. Structures chimiques des principaux monosaccharides du bois de châtaignier. 54
Figure 1. 14. Processus de combustion d'un matériau 60
Figure 1. 15. Le triangle du feu 62
Figure 1. 16. Suivi du débit calorifique en fonction du temps au cône calorimètre pour la résine époxy non chargée et chargée de 40 % en masse d'hydroxyde d'ammonium (ATH), d'acide borique (BA) et d'oxyde borique (BO) à l'irradiance de 35 kWm^{-2} [96] 67
Figure 1. 17. Comparaison des courbes thermogravimétriques de cellulose, de xylane et de lignines [86] 69
Figure 1. 18. Suivie du débit calorifique en fonction du temps au cône calorimètre pour le polypropylène (PP) non chargé et chargé avec des lignines (LG) à l'irradiance de 25 kW m^{-2} [77] 70
Figure 1. 19. Type de structure représentative pour l'acide tannique 73
Figure 1. 20. Chromatogramme HPLC-DAD d'un acide tannique commercial (Sigma Aldrich) à 270 nm [108] 73

Figure 1. 21. Suivi du débit calorifique en fonction du temps au cône calorimètre pour l'acide polylactique (PLA) non chargé et chargé de 20 % en masse d'acide tannique non greffé (TA) et greffée avec du phosphore (TA-POH) à l'irradiance de 35 kW m^{-2} 76
Figure 1. 22. Les principaux oligomères des tannins condensés d'écorce de mimosa [121] .. 78
Figure 1. 23. Structure chimique du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) 83
Figure 1. 24. Principales réactions chimiques ayant lieu lors de la réticulation du prépolymère époxy avec une amine 84
Figure 1. 25. Structures chimiques de différents durcisseurs amines 85
Figure 1. 26. Principales réactions chimiques ayant lieu lors de la réticulation du prépolymère époxydique avec un acide 86
Figure 1. 28. Mécanisme d'ouverture d'un anhydride 86
Figure 1. 28. Structure chimique de différents durcisseurs anhydrides d'acide..... 86
Figure 1. 29. Structure chimique du pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopionate) 87
Figure 1. 30. Mécanismes d'homopolymérisation anionique (A) et cationique (B) de prépolymère époxy 88
Figure 1. 31. Mécanisme de la O-glycidylation de composé phénolique [125]..... 90
Figure 1. 32. Mécanismes de la réaction des composés phénoliques avec le carbonate de vinyle éthylène par les groupes hydroxyles phénoliques (A) aliphatiques (B) et les groupes carboxyliques (C) en présence du catalyseur basique [141] 91
Figure 1. 33. Mécanisme de l'oxydation de double liaison avec le peracide..... 92
Figure 1. 34. Structure de l'acide méta-chloroperbenzoïque (mCPBA)..... 92
Figure 1. 35. Synthèse des prépolymères époxy à partir de la vanilline et ses dérivés [147] . 94
Figure 1. 36. Synthèse des prépolymères époxy à partir de l'acide férulique par le couplage de ses dérivés, puis suivi de la glycidylation [149]..... 96
Figure 1. 37. Glycidylation de la catéchine [152] 97
Figure 1. 38. Glycidylation de l'acide gallique (A), de l'acide protocatéchique (B) et du pyrogallol (C) avec de l'épichlorhydrine [135] 98
Figure 1. 39. Fonctionnalisation de l'acide gallique par l'alkylation suivie de l'époxydation [138]..... 99
Figure 1. 40. Glycidylation des tannins de tara avec de l'épichlorhydrine [155] 100

Liste des tableaux du chapitre I

Tableau 1. 1. Composition chimique du bois des feuillus et des résineux exprimée en pourcentage massique de MS [3] et comparée à celle du bois de châtaignier [3,5–8]..... 32
Tableau 1. 2. Solvants et leurs mélanges utilisés pour l'extraction des composés phénoliques (bois, écorces, fruits, etc.) [35]..... 47
Tableau 1. 3. Principes des techniques alternatives d'extraction solide-liquide des polyphénols et leurs principaux avantages et inconvénients par rapport à l'extraction solide-liquide traditionnelle..... 48
Tableau 1. 4. Teneurs en composés à faible poids moléculaire du bois de châtaignier retrouvées dans la littérature (la concentration des composés à moins de 0.05 mg g^{-1} (0.05 % en masse) de la MS du bois est notée comme 0.0 mg g^{-1} (0.0 % en masse) de la MS du bois) 55
Tableau 1. 5. Source de la variabilité de matière extraite à partir de la matière première végétale 57
Tableau 1. 6. Principales familles de RFs et leurs modes d'action 64
Tableau 1. 7. Principaux RFs employés dans les résines époxy 64
Tableau 1. 8. Résultats de l'utilisation de l'acide tannique et des extraits de tannins pour l'ignifugation des matériaux 81
Tableau 1. 9. Principaux avantages et inconvénients des durcisseurs de type amine, acide, acide anhydride et mercaptan 87

Le bois est une matière première renouvelable à l'infini, à condition qu'il soit durablement géré et prélevé dans le respect de l'accroissement naturel des forêts. C'est un matériau résistant et durable, et il est aujourd'hui utilisé dans les domaines de la construction, de l'ameublement, de l'emballage, du conditionnement (palettes), en énergie et plus récemment en chimie verte. Le chapitre I a pour objectif de montrer le potentiel des composés phénoliques et notamment des tannins issus de bois dans les domaines des retardateurs de flamme (RFs) et des résines époxy biosourcées. La première partie est consacrée à l'étude de l'anatomie et de la composition chimique générale de bois. La seconde partie met en évidence le potentiel du bois de châtaignier pour l'extraction des composés phénoliques et plus particulièrement des ellagitannins et leurs dérivés. La troisième partie de ce chapitre présente, quant à elle, le potentiel des tannins pour l'ignifugation de différents types de matériaux. La quatrième partie de ce chapitre met en évidence l'intérêt de l'emploi des composés phénoliques issus des ressources végétales pour la préparation des résines époxy biosourcées.

1. Le bois

Le bois est un matériau naturel d'origine végétale. Les essences de bois des zones tempérées sont divisées en deux grandes familles : les résineux et les feuillus. Les résineux, aussi appelés conifères, sont des arbres qui secrètent un liquide visqueux, collant et parfumé appelé résine d'où leur domination tire son origine. Les résineux seraient apparus sur Terre il y a environ 270 millions d'années et se distinguent au niveau macroscopique par leur feuillage, appelés aiguilles, qui ont la particularité de se conserver en hiver. Parmi les essences les plus communes, on trouve l'épicéa, le pin et le sapin. Les feuillus seraient apparus il y a environ 100 millions d'années et se distinguent, quant à eux, par leur feuillage qui apparaît au printemps et qui tombe en automne. Le feuillage est constitué de feuilles bien plus développées qui sont larges et plates, contrairement aux aiguilles des résineux. Le chêne, le châtaignier et le hêtre font partie des feuillus. Les bois résineux et feuillus se distinguent, entre autres, par leurs paramètres structuraux et leur composition chimique. En plus de la diversité macroscopique de nombreuses essences présentes sous nos latitudes (138 essences répertoriées en France métropolitaine selon l'Office Nationale des Forêts (ONF) [1]), chacune se distingue par des spécificités propres à chaque espèce.

Le but de cette partie est donc de présenter les aspects généraux de la structure et la composition chimique du bois en mettant en évidence les différences entre les essences résineuses et feuillues.

1.1. Anatomie du bois

1.1.1. Structure générale d'un tronc d'arbre

Le tronc est la partie centrale qui permet de soutenir l'arbre. Il est composé de cinq différentes couches. En se déplaçant de l'extérieur vers l'intérieur, on retrouve l'écorce, le liber, le cambium, l'aubier et le duramen (le bois de cœur) (**Figure 1. 1**).

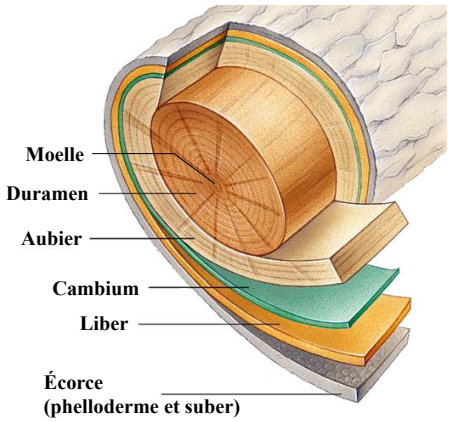


Figure 1. 1. Structure interne d'un tronc d'arbre [2]

1.1.2. Structure macroscopique du bois

L'arbre assure sa croissance grâce à des tissus de cellules végétales appelés méristèmes. A l'extérieur, on trouve l'écorce, une enveloppe protectrice contre les attaques physiques et biologiques extérieures, formée à partir d'une zone de multiplication cellulaire, l'assise subéro-phellodermique ou phellogène [2]. Les cellules produites à sa périphérie constituent un tissu nommé suber. Leurs parois se subérisent (dépôt de subérine) en devenant imperméables puis les cellules meurent. Vers l'intérieur, le phellogène produit le phelloderme, un ensemble – pas toujours présent – de quelques couches de cellules parenchymes [2]. L'ensemble phelloderme, phellogène et suber forment l'écorce.

Sous l'écorce se trouve le liber, ou le phloème, à travers lesquels la sève élaborée, chargée des produits de photosynthèse, descend des feuilles vers les racines [2]. Le tissu dans lequel circule effectivement la sève élaborée, si vitale pour l'arbre, ne montre une épaisseur que de quelques dixièmes de millimètres.

Sous le liber, le cambium est la seconde zone de cellules méristématiques, appelée assise libéro-ligneuse, qui par division permettent la croissance de l'arbre en épaisseur produisant le bois vers l'intérieur et le liber vers l'extérieur [2]. C'est sous le cambium que se trouve le bois

au sens anatomique qui est lui-même divisé en deux couches nommées aubier et duramen. La sève brute, constituée d'eau et de sels minéraux, est puisée dans les racines et circule dans l'aubier. L'aubier comprend encore des cellules vivantes qui jouent un rôle d'emmagasinement des substances nutritives et restent vivantes pendant plusieurs années, alors que les cellules qui assurent la conduction de la sève et le soutien meurent quelques semaines après leur différenciation [2].

Sous l'aubier, le duramen, appelé aussi le bois de cœur, constitue le squelette de l'arbre et assure la fonction de maintien mécanique de la structure de l'arbre. Il se forme généralement après 5-30 ans de croissance de l'arbre [2]. Le duramen est un tissu entièrement mort, plus sec et parfois plus sombre que l'aubier.

Le bois comprend donc différents ensembles cellulaires qui assurent les fonctions de soutien, de conductivité de la sève, et de réserve. Dans les régions tempérées, la croissance annuelle du bois apparaît sous forme de cernes de deux teintes : le bois produit au printemps (bois initial) est clair, alors que celui formé pendant l'été et l'automne (bois final) est plus sombre et dense [2].

La partie centrale des tiges des arbres jeunes est constituée de moelle, un tissu juvénile, qui est généralement résorbé intérieurement [2].

1.1.3. Structure microscopique

Les deux familles d'arbres, les résineux et les feuillus, présentent de nombreuses différences non seulement au niveau de l'aspect général (feuilles, écorce, etc.) mais aussi au niveau de la structure microscopique. Les cellules sont en effet multiples et variées et leur motif, appelé plan ligneux, est propre à chaque espèce.

Les résineux, moins évolués, sont principalement formés de cellules dites trachéides, de rayons ligneux et de cellules parenchymes (en très faibles quantités) (**Figure 1. 2**). Les trachéides constituent plus de 90 % du volume du bois des résineux [3]. Ce sont des cellules mortes allongées dans la direction longitudinale. Elles assurent à la fois la conductivité de la sève brute et le soutien mécanique de l'arbre. Les cellules du bois de printemps (bois initial) sont plus larges et avec des épaisseurs de parois plus fines que celles du bois d'été (bois final) [2,3]. Les trachéides sont aussi dotées, aux extrémités et sur la paroi radiale, de plusieurs ponctuations, qui assurent l'échange des substances nutritives entre les trachéides elles-mêmes avec d'autres cellules voisines. Les rayons ligneux sont quant à eux constitués de cellules de parenchyme radiales. Seules une ou deux cellules s'empilent pour former un rayon ligneux chez

les résineux. Les trachéides transversales et les canaux sécréteurs peuvent être associés à des cellules parenchymes. Elles permettent la conduction de sève, l'accumulation et le stockage des matières de réserve [2,4].

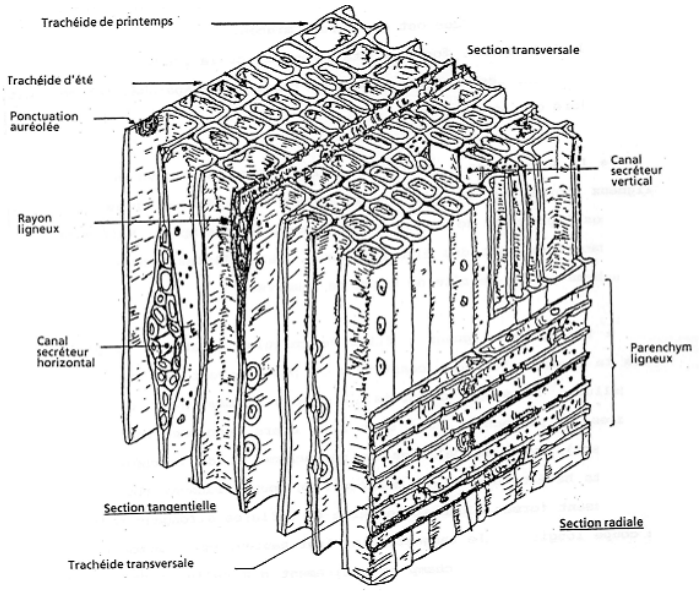


Figure 1. 2. Structure microscopique des bois résineux [157]

À la différence des résineux, la microstructure des feuillus est beaucoup plus complexe car plus évoluée et contient un nombre d'éléments cellulaires plus élevé. On distingue, entre autres, la présence de vaisseaux, de cellules de soutien dites fibres, de cellules parenchymes et de rayons ligneux (**Figure 1.** ***3***). Les vaisseaux sont spécifiques aux feuillus et constituent entre 6 et 55 % du volume de masse sèche (MS) du bois des feuillus [4]. Un vaisseau consiste en un empilement de cellules unies pour former un tube longitudinal. Les vaisseaux sont spécialisés dans la conduction de la sève. Le passage de la sève entre deux vaisseaux voisins est assuré par des ponctuations latérales ainsi que par une ouverture à chaque extrémité appelée perforation [4]. Les fibres sont des cellules longitudinales allongées avec des parois épaisses et rigides [4]. Elles assurent le soutien mécanique dans le bois. Les cellules de parenchyme longitudinales assurent quant à elles l'emmagasinement des substances nutritives de réserve. Elles sont plus abondantes chez les feuillus que chez les résineux [3].

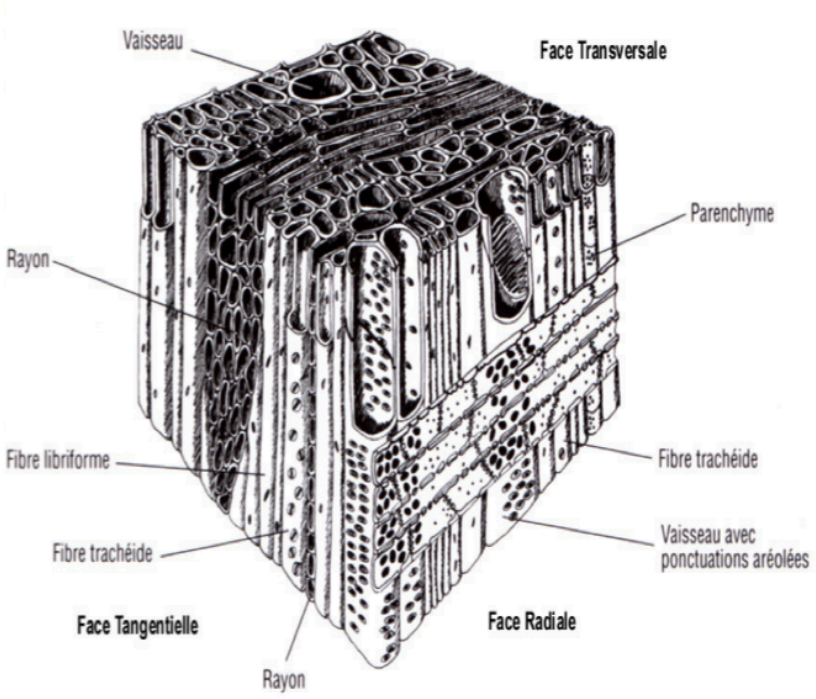


Figure 1. 3. Structure microscopique des bois feuillus [157]

1.1.4. Structure des cellules du bois

Les cellules de bois sont composées d'une matrice appelée « paroi » et de vide à l'intérieur appelé « lumen ». La paroi est constituée de plusieurs couches construites de l'extérieur vers l'intérieur : la lamelle moyenne (LM), la paroi primaire (P) et la paroi secondaire (S) (**Figure 1. 4**). La lamelle moyenne est la couche la plus riche en lignine de la paroi cellulaire. Elle est en effet composée de 80 % de lignine et d'hémicellulose et d'un pourcentage très faible de cellulose. Elle joue le rôle de liant des cellules [2,4]. Reposée sur la lamelle moyenne, à l'état initial, la paroi primaire contient majoritairement de l'eau. À la fin de son développement, elle est principalement constituée de lignines et d'hémicelluloses emprisonnées dans les microfibres de cellulose enchevêtrées [4]. La paroi secondaire est la paroi qui repose sur la paroi primaire (**Figure 1. 4**). Elle est majoritairement composée de cellulose et d'hémicelluloses mais relativement peu concentrée en lignines. La paroi secondaire est de plus divisée en trois couches : S1, S2 et S3. Les couches S1 et S3 sont très minces, alors que la couche S2 représente 75 et 85 % de l'épaisseur totale de la paroi secondaire [4]. Les concentrations respectives des différents composants pariétaux varient en fonction des couches

concernées. D'après la **Figure 1. 4** [2], la teneur en lignines diminue de l'extérieur vers l'intérieur alors que la teneur en cellulose et hémicellulose augmente dans le même sens.

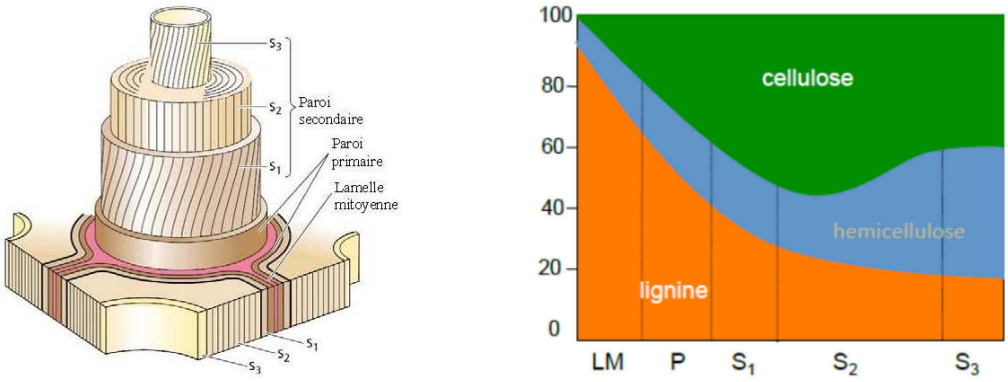


Figure 1. 4. Microstructure de la paroi cellulaire constituant du bois (à gauche) et teneurs des différentes couches de la paroi en cellulose, hémicellulose et lignine (à droite) [2]

1.2. Composition chimique du bois

Le bois est principalement composé de trois types de macromolécules : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Elles représentent généralement 90 à 99 % en masse de la MS du bois [3]. On trouve également en plus faible quantité des composés de faibles poids moléculaires appelés extractibles. Ils constituent entre 1 et 9 % de la MS et sont représentés par différentes familles de molécules telles que les saccharides, les terpènes, les substances phénoliques et les matières inorganiques [3].

La composition chimique du bois varie en fonction de nombreux facteurs, parmi lesquels on peut citer la génétique, le cycle de végétation, l'état sanitaire ainsi que l'environnement (conditions pédoclimatiques). Cette composition chimique est déterminée par des méthodes d'analyses qui caractérisent et quantifient les différents constituants du bois. Pour la très grande majorité, ces analyses sont réalisées à un instant donné et ne prennent pas en compte tous les facteurs de variabilités. Par conséquent, les valeurs absolues des quantités n'ont pas grand sens et seuls leurs ordres de grandeurs sont à retenir. En outre, les analyses sont réalisées à partir d'extraits préparés préalablement au laboratoire. De ce fait, les conditions expérimentales mises en œuvre lors de l'extraction (choix du solvant, rapport solide/liquide, température, durée, etc.) déterminent la composition chimique du bois au travers des constituants récupérés dans les extraits. Il faut bien prendre conscience de cette limitation. Notamment en termes de comparaison, seules les études mettant en œuvre le même protocole

expérimental ne peuvent être considérées pour comparer des compositions de différentes essences. En outre, compte-tenu de la diversité moléculaire de ces compositions, il est rare de trouver un travail qui rapporte l'ensemble des classes moléculaires ; en général, l'étude se limite à une classe de composés (sucres ou polyphénols, par exemple).

La distinction botanique entre feuillus et résineux se traduit également en termes de composition chimique. Le

Tableau 1. ***1*** montre la proportion moyenne des différents constituants du bois des feuillus et du bois des résineux, en distinguant notamment celle du bois de châtaignier (feuillu). Il est observé de façon claire que la composition chimique du bois des feuillus est différente de celle du bois des résineux. En effet, le bois des feuillus contient plus d'hémicelluloses que celui des résineux, tandis que ce dernier est plus riche en lignines et en extractibles. On note par ailleurs que le bois de châtaignier (*Castanea sativa*) est particulièrement riche en extractibles (<16 % en masse de la MS du bois). La forte teneur en extractibles rend le bois de châtaignier intéressant économiquement pour la production d'extraits.

Tableau 1. 1. Composition chimique du bois des feuillus et des résineux exprimée en pourcentage massique de MS [3] et comparée à celle du bois de châtaignier [3,5–8].

Bois	**Cellulose**	**Hémicelluloses**	**Lignines**	**Extractibles**	**Minéraux**
	% massique de MS				
Feuillus	40-44	15-35	18-25	2-5	< 1
Résineux	40-44	30-32	25-32	2-9	< 1
Châtaignier (*Castanea Sativa*)	47	-*	18-26	< 16	0.4

***** Information non disponible.

1.2.1. Cellulose

Découverte en 1834 par le français Anselme Payen, la cellulose est le polymère le plus abondant sur Terre [1]. La cellulose est un polysaccharide linéaire (dont la masse moléculaire est souvent supérieure à 10^6 Da) constitué de nombreuses unités de D-glucose qui sont reliées entre elles par des liaisons β-glycosidiques (**Figure 1. 5**) [3]. Le motif de répétition, appelé la cellobiose, représente l'enchainement de deux unités de glucose ($C_6H_{12}O_6$). Les liaisons

hydrogènes intermoléculaires se trouvant à l'extérieur de la chaîne servent à associer plusieurs chaînes de cellulose en faisceaux de microfibrilles, ce qui confère ainsi au bois sa rigidité.

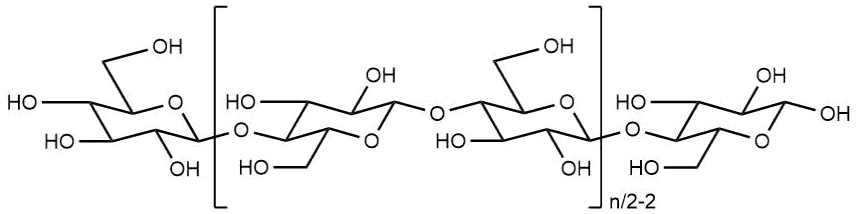


Figure 1. 5. Structure chimique de la cellulose avec une unité de cellobiose (entre crochet) liaisons β-glycosidiques

Le nombre d'unités de glucose par chaîne de cellulose, qui définit le degré de polymérisation (DP) est très difficile à quantifier mais, par des mesures de la viscosité de la solution de la cellulose, on estime le DP moyen (en glucose) de la cellulose du bois entre 9 000 et 10 000, voire jusque 15 000 dans certains cas [3]. Dans le bois, et plus généralement dans toute cellule végétale, la cellulose est intimement associée avec les autres constituants de la lignocellulose, formant ainsi une structure composite. Cette structuration de la lignocellulose complexifie son extraction. Les procédés industriels les plus utilisés pour extraire la cellulose du bois sont les procédés Kraft et sulfite, notamment pour la fabrication de la pâte à papier [8].

Les applications de la cellulose dans l'industrie sont multiples et variées. La cellulose est largement utilisée pour la fabrication de pâte à papier et de fibres textiles artificielles. Elle peut également être employée comme additif alimentaire et isolant thermique. Depuis peu, la cellulose trouve une application dans la production industrielle d'éthanol cellulosique.

1.2.2. Hemicelluloses

Les hémicelluloses constituent une famille d'hétéropolysaccharides amorphes et ramifiés, composés de pentoses (arabinose et xylose), d'hexoses (galactose, glucose et mannose), d'acides uroniques (acide galacturonique, acide glucuronique et acide méthylglucuronique) et désoxy-hexoses (fucose et rhamnose) [3]. Leurs structures diffèrent de celle de la cellulose par des chaînes plus courtes (degré de polymérisation DP de 50 à 200) et par des ramifications sur la chaîne principale. Les hémicelluloses se trouvent entre les fibrilles de cellulose et la lignine et sont reliées, respectivement, par des liaisons hydrogènes et des liaisons covalentes [3].

Les feuillus et les résineux se différentient non seulement par la teneur en hémicelluloses (**Tableau 1. 1**) mais aussi par leur composition. Les hémicelluloses des feuillus de zones tempérées contiennent plus de pentoses, tandis que celles des résineux sont plus riches en hexoses [3].

Les hémicelluloses forment la deuxième famille de composés par ordre d'abondance dans les plantes. Elles sont traditionnellement employées dans les industries alimentaire et pharmaceutique. Les hémicelluloses sont depuis peu utilisées pour la production de biocarburants et de composés chimiques (le furfural, par exemple) [2].

1.2.3. Lignines

Les lignines, qui d'un point de vue chimique appartiennent à la famille des polyphénols, sont des polymères tridimensionnels d'unités phénylpropanes, dont les précurseurs sont essentiellement trois monolignols : l'alcool *para*-coumarique, l'alcool conifér ylique et l'alcool sinapylique (**Figure 1. 6**). L'oxydation enzymatique radicalaire de ces trois alcools dans la paroi cellulaire conduit d'abord à la formation des lignanes, qui réticulent ultérieurement par voie oxydative en un réseau tridimensionnel. Les lignines sont essentiellement déposées dans la lamelle moyenne (**Figure 1. 4**). Elles assurent la rigidité mécanique du bois et protègent l'arbre de la dégradation enzymatique et microbienne [3,9].

La teneur en lignines varie au sein de l'arbre en fonction des tissus. Sa composition chimique varie en outre en fonction de l'essence du bois. En effet, les noyaux aromatiques typiques des monolignols conservés dans la structure des lignines donnent naissance aux unités H (*para*-hydroxyphényle), G (guaïacyle) et S (syringyle) dont les proportions relatives sont une caractéristique d'une espèce. Ainsi, les lignines de type guaïacyle-syringyle se trouvent majoritairement dans les feuillus, alors que les lignines de type guaïacyle sont caractéristiques pour les résineux [3]. La **Figure 1. 6** présente le modèle de structure des lignines des feuillus [10].

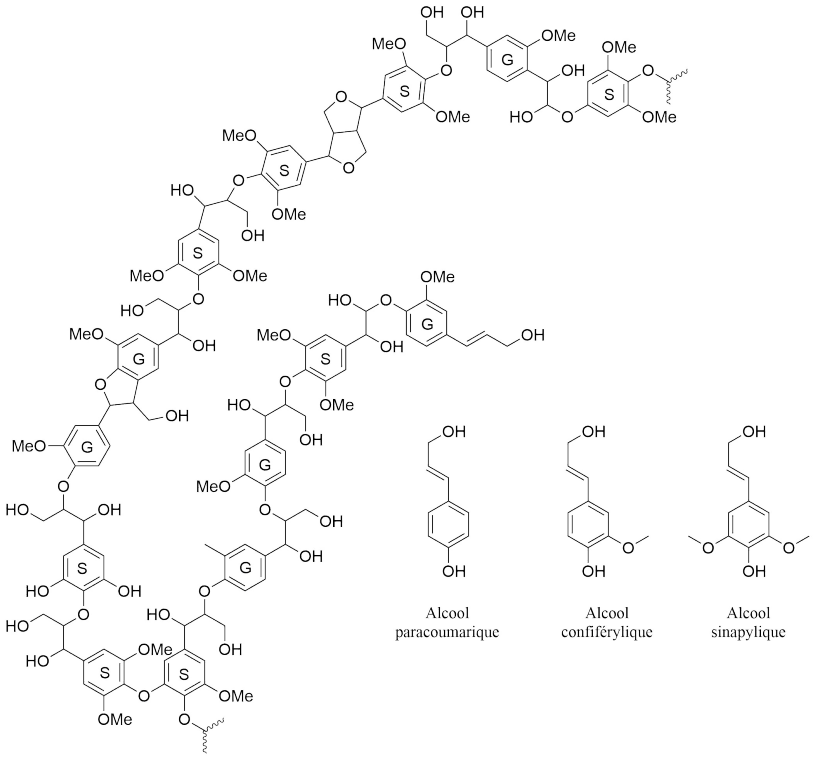


Figure 1. 6. Structure des précurseurs des lignines et modèle de structure des lignines des feuillus [10]

Il est aussi important de préciser que les lignines sont très difficiles à isoler et une fois extraites leurs structures sont différentes de celles des lignines se trouvant à l'état naturel *in situ*. À ce jour de nombreuses techniques d'extraction ont été développées pour la production des lignines à partir de la lignocellulose. Des procédés chimiques sont plus habituellement employés pour y parvenir. Ils peuvent être divisés en deux catégories : avec soufre (les procédés Kraft et Bisulfite) et sans soufre (les procédés Organosolv et Soda (soude)). Les procédés avec le soufre conduisent à la formation d'une « liqueur noire » qui est ensuite acidifiée pour récupérer les lignines [11]. Les lignines Kraft contiennent généralement une faible quantité de soufre, tandis que les lignines obtenues par le procédé bisulfite sont caractérisées par une teneur élevée en soufre (sous forme de sulfonates). La masse moléculaire moyenne des lignines Kraft est comprise entre 1 000 et 3 000 g mol^{-1}. Elles contiennent une grande quantité de structures condensées et un grand nombre de groupements phénoliques dus à la rupture des liaisons β-aryle au cours du procédé de délignification. Ces caractéristiques offrent aux lignines une solubilité en milieu alcalin et une température de transition vitreuse (T_g) de 140 à 150°C [12]. Les lignines issues du procédé Bisulfite ont, quant à elles, une masse moléculaire moyenne plus élevée que les lignines Kraft – 20 000 à 50 000 g mol^{-1}. Elles sont solubles dans l'eau grâce à

la présence des fonctions sulfonates dans leur structure. Les lignines issues des procédés sans soufre (Organosolv et Soda) sont récupérées par précipitation après leur solubilisation par solvant ou une solution alcaline. Ces lignines sont caractérisées par de faibles masses moléculaires (de 500 à 5 000 g mol^{-1}) et des valeurs de T_g inférieures à celles des lignines Kraft [12]. Les lignines Soda se dissolvent dans le milieu alcalin, alors que les lignines Organosolv sont solubles dans différents solvants mais pas dans l'eau. Il ressort donc que non seulement l'origine botanique mais aussi les procédés d'extraction peuvent influencer la structure et les propriétés physico-chimiques des lignines.

Les lignines forment la troisième famille de composés par ordre d'abondance dans les plantes. Elles sont généralement employées comme combustible grâce à leur pouvoir calorifique élevée (26.6 MJ kg^{-1}) [13]. La valorisation des lignines en chimie fine et chimie de spécialités (polymères techniques) fait l'objet de plus en plus de recherches [2].

1.2.4. Extractibles

Les extractibles constituent une famille hétérogène de composés de faible poids moléculaire qui peuvent être extraits facilement avec des solvants (polaires ou apolaires) ou leurs mélanges [3]. Les extractibles se trouvent dans la structure poreuse du bois, constituée par un réseau de fibres et de vaisseaux. Ces substances bioactives permettent de protéger l'arbre contre les maladies fongiques et bactériennes ainsi que les insectes et sont responsables de certaines caractéristiques du bois telles que la couleur et l'odeur [2].

La composition chimique des extractibles est très diverse. En effet, ces constituants appartiennent à différentes classes moléculaires : les saccharides, les terpènes et terpénoïdes, les stérols, les résines, les composés aliphatiques (acides gras saturés et insaturés, cires, etc.) et les composés phénoliques.

1.2.5. Les minéraux

Les sels minéraux présents dans la sève brute sous forme d'ions (PO_4, SO_4, NH_4, NO_3, Ca, Mg, K, Na) constituent, avec les oligoéléments, les substances nutritives des végétaux. Une partie de ces substances nutritives forme les cendres, que l'on retrouve après la combustion d'une matière végétale. La combustion est utilisée comme méthode de dosage des éléments inorganiques présents dans une matière végétale. Les cendres du bois sont constituées des résidus alcalins de la combustion du bois : CaO, KOH, NaOH, MgO, FeO, MnO et certains

éléments tels que le soufre et le chlore. Les cendres représentent généralement moins de 1 % en masse de MS [3].

1.3. Conclusion

La structure du bois est très complexe et varie fortement en fonction de son essence. Les différences anatomiques entre les bois résineux et feuillus sont particulièrement mises en évidence au niveau microscopique. Les constituants du bois – la cellulose, les hémicelluloses, les lignines et les extractibles – assurent ses qualités mécaniques et biologiques. Le teneur de ces constituants et leurs propriétés dépendent, entre autres, de l'essence du bois.

Le présent manuscrit s'intéresse tout particulièrement aux composés phénoliques de faible poids moléculaire issus de la matière végétale telle que le bois. L'étude bibliographique concernant ses composés est détaillée dans la partie suivante.

2. Les composés phénoliques du bois

Les composés phénoliques sont constitués d'au moins un benzène auquel sont directement liés un ou plusieurs groupements hydroxyles (OH) (phénol). Les groupements hydroxyles et/ou les carbones du benzène peuvent être liés à d'autres fonctions chimiques ce qui conduit à une grande diversité de structures.

Le but de cette partie est de présenter les principales familles de composés phénoliques de faible masse moléculaire issus du bois ainsi que les techniques mises en œuvre pour leurs extractions et leurs analyses. Le présent travail s'intéresse particulièrement au bois de châtaignier et le potentiel d'extraction des composés phénoliques de ce bois est donc évalué.

2.1. Nature chimique des composés phénoliques

Les composés phénoliques du bois sont distribués en différentes classes représentées par les aldéhydes phénoliques, les acides phénoliques, les lignanes et les tannins.

2.1.1. Aldéhydes phénoliques

Les aldéhydes phénoliques peuvent être de type benzénique C6-C1 (vanilline et syringaldéhyde) et de type cinnamique C6-C3 (coniféraldéhyde et sinapaldéhyde) (**Figure 1. 7**). La présence d'aldéhydes phénoliques dans le bois pourrait avoir au moins deux origine : la première biosynthétique puisque les aldéhydes cinnamiques sont des intermédiaires dans la voie de synthèse des monolignols et la deuxième liée à des phénomènes de dégradation biologique

Tableau 1. 2. Solvants et leurs mélanges utilisés pour l'extraction des composés phénoliques (bois, écorces, fruits, etc.) [35]

Solvant d'extraction	Composés phénoliques extraits
Acétate d'éthyle	Acides phénoliques, anthocyanes, flavonols
Acétone / Eau (10-90 %, v/v)	Acides hydroxycinnamiques, acides phénoliques, coumarines, flavanols, flavonols
Chloroforme	Acides phénoliques libres, flavanols
Eau à 80-100°C	Acides phénoliques, proanthocyanidines, tannins
Éthanol et ses mélanges aqueux (10-90 %, v/v)	Acides phénoliques libres, anthocyanes, flavonols
Éther de pétrole	Acides phénoliques et autres composés phénoliques
Éther diéthylique	Acides phénoliques, flavonols
Hexane, isooctane, acétate d'éthyle	Acides phénoliques, anthocyanes, flavonols et autres composés phénoliques
Méthanol et ses mélanges aqueux (50-90%, v/v)	Acide ellagique, acides chlorogéniques, acides phénoliques, anthocyanidines, catéchines, flavanols, flavanones, flavones, rutoside, procyanidines

2.3.2. Techniques alternatives d'extraction solide-liquide

Ces dernières années, de nouvelles technologies, aussi appelées technologies alternatives, ont été proposées. Elles ont pour but d'atteindre de meilleurs taux d'extraction, de façon plus rapide, de diminuer les températures de traitement en entraînant ainsi la diminution de la consommation d'énergie, d'améliorer les transferts de masse, de réduire la taille des équipements et de limiter les étapes de traitement. Les technologies suivantes peuvent répondre à ces exigences : l'extraction assistée par ultrasons (EAU), l'extraction par micro-ondes (EMO), l'extraction par eau subcritique (EES) et l'extraction par fluide supercritique (EFS). Les principes de ces techniques ainsi que leurs principaux avantages et inconvénients par rapport à l'extraction solide-liquide conventionnelle sont présents dans le **Tableau 1. 3**.

.

Tableau 1. 3. Principes des techniques alternatives d'extraction solide-liquide des polyphénols et leurs principaux avantages et inconvénients par rapport à l'extraction solide-liquide traditionnelle

Technique	Principe	Avantages	Inconvénients
EAU [35,45,46]	Destruction des parois cellulaires par des fréquences d'ultrasons	– Quantité de matière extraite élevée* ; – Basses températures (de 20 à 25°C) ; – Courtes durées (de 3 à 30 min) ; – Protection des composés thermosensibles ; – Utilisation des équipements existants	– Répartition non uniforme des ultrasons dans le milieu d'extraction ; – Perte de l'efficacité de procédé avec le temps
EMO [45,47]	Accélération de la cinétique d'extraction par les micro-ondes	– Quantité de matière extraite élevée* ; – Durées de l'ordre de la minute ; – Extraction des composés phénoliques favorisée dans l'acétone, le méthanol, etc.	– Cout des investissements élevés ; – Besoin de maîtriser le temps de chauffage par micro-ondes
EES [36]	Utilisation d'eau à température et pression élevées mais en dessous des valeurs du point critique (374°C et 22.1 MPa)	– Quantité de matière extraite élevée* ; – Courtes durées ; – Volume du solvant réduit ; – Extraction des tannins favorisée	– Cout des investissements ; – Non adaptée pour l'extraction des composés thermosensibles
EFS [35,36,45,48]	Solubilisation des composés d'intérêt sous des pressions et températures supérieures à celles du point critique	– CO_2 – non toxique, non inflammable, chimiquement inerte, abondant et peu couteux ; – Adapté pour l'industrie agroalimentaire ; – Protection des composés thermosensibles	– Besoin du co-solvant pour l'extraction des composés polaires

* La quantité de matière extraite est plus élevée mais sa teneur en composés phénoliques n'est pas forcement élevée. Les méthodes alternatives d'extraction peuvent également favoriser la récupération des non composés phénoliques (par exemple, les sucres).

Le **Tableau 1. 3** montre que les techniques d'extraction alternatives présentent de nombreux avantages par rapport à la méthode conventionnelle. Elles permettent souvent d'atteindre des rendements similaires à ceux de la méthode conventionnelle à de courtes durées et à basses températures. Elles offrent également la possibilité d'utiliser les solvants respectueux de l'environnement (l'eau et le dioxyde de carbone CO_2). Les méthodes innovantes nécessitent cependant souvent des investissements supplémentaires (les équipements et les besoins énergétiques) et de la maîtrise de certains paramètres technologiques (la pression, la température, l'homogénéité du mélange). L'extraction solide-liquide traditionnelle reste ainsi avantageuse pour sa simplicité. Le choix du solvant ou de la combinaison de solvants offre une gamme de polarité élargie qui devrait permettre de cibler les molécules d'intérêt en priorité (**Tableau 1. 2**). Toutefois, ces possibilités sont plus réduites au niveau industriel en raison de la toxicité des solvants organiques ou des contraintes réglementaires liées à leur utilisation. Dans la cadre d'une étude en laboratoire, l'utilisation des solvants organiques est rendue possible en manipulant sous sorbonne. Il est ainsi possible d'obtenir des extraits de composition variées en jouant sur la polarité des solvants d'extraction (**Tableau 1. 2**). L'influence de nombreux paramètres technologiques doit cependant être évaluée pour la matière première choisie afin d'obtenir le rendement d'extraction élevé et l'extrait de la composition chimique recherchée.

2.4. Méthodes de dosage et d'analyse des composés phénoliques

Compte tenu de la grande diversité des composés phénoliques, des méthodes globales ont été développées en spectrophotométrie pour estimer la teneur totale en composés phénoliques dans des extraits de matières végétales ou directement sur la matière végétale. L'analyse fine de la composition phénolique repose sur des méthodes séparatives, généralement la chromatographie liquide, qui sont couplées à des détecteurs UV-visible, généralement associés en série à un spectromètre de masse permettant de caractériser et de doser individuellement les composés.

2.4.1. Méthodes globales de dosage des polyphénols

Les méthodes globales de dosage des composés phénoliques totaux repose sur les propriétés physico-chimiques de ces molécules, et particulièrement sur leur absorbance à des longueurs d'onde spécifiques et sur leurs propriétés réductrices. Toutefois, les méthodes globales sont d'autant plus pertinentes qu'elles sont réalisées sur des solutions relativement

Tableau 1. 2. Solvants et leurs mélanges utilisés pour l'extraction des composés phénoliques (bois, écorces, fruits, etc.) [35]

Solvant d'extraction	Composés phénoliques extraits
Acétate d'éthyle	Acides phénoliques, anthocyanes, flavonols
Acétone / Eau (10-90 %, v/v)	Acides hydroxycinnamiques, acides phénoliques, coumarines, flavanols, flavonols
Chloroforme	Acides phénoliques libres, flavanols
Eau à 80-100°C	Acides phénoliques, proanthocyanidines, tannins
Éthanol et ses mélanges aqueux (10-90 %, v/v)	Acides phénoliques libres, anthocyanes, flavonols
Éther de pétrole	Acides phénoliques et autres composés phénoliques
Éther diéthylique	Acides phénoliques, flavonols
Hexane, isooctane, acétate d'éthyle	Acides phénoliques, anthocyanes, flavonols et autres composés phénoliques
Méthanol et ses mélanges aqueux (50-90%, v/v)	Acide ellagique, acides chlorogéniques, acides phénoliques, anthocyanidines, catéchines, flavanols, flavanones, flavones, rutoside, procyanidines

2.3.2. Techniques alternatives d'extraction solide-liquide

Ces dernières années, de nouvelles technologies, aussi appelées technologies alternatives, ont été proposées. Elles ont pour but d'atteindre de meilleurs taux d'extraction, de façon plus rapide, de diminuer les températures de traitement en entraînant ainsi la diminution de la consommation d'énergie, d'améliorer les transferts de masse, de réduire la taille des équipements et de limiter les étapes de traitement. Les technologies suivantes peuvent répondre à ces exigences : l'extraction assistée par ultrasons (EAU), l'extraction par micro-ondes (EMO), l'extraction par eau subcritique (EES) et l'extraction par fluide supercritique (EFS). Les principes de ces techniques ainsi que leurs principaux avantages et inconvénients par rapport à l'extraction solide-liquide conventionnelle sont présents dans le **Tableau 1. *3***.

.

Tableau 1. 3. Principes des techniques alternatives d'extraction solide-liquide des polyphénols et leurs principaux avantages et inconvénients par rapport à l'extraction solide-liquide traditionnelle

Technique	Principe	Avantages	Inconvénients
EAU [35,45,46]	Destruction des parois cellulaires par des fréquences d'ultrasons	– Quantité de matière extraite élevée* ; – Basses températures (de 20 à 25°C) ; – Courtes durées (de 3 à 30 min) ; – Protection des composés thermosensibles ; – Utilisation des équipements existants	– Répartition non uniforme des ultrasons dans le milieu d'extraction ; – Perte de l'efficacité de procédé avec le temps
EMO [45,47]	Accélération de la cinétique d'extraction par les micro-ondes	– Quantité de matière extraite élevée* ; – Durées de l'ordre de la minute ; – Extraction des composés phénoliques favorisée dans l'acétone, le méthanol, etc.	– Cout des investissements élevés ; – Besoin de maîtriser le temps de chauffage par micro-ondes
EES [36]	Utilisation d'eau à température et pression élevées mais en dessous des valeurs du point critique (374°C et 22.1 MPa)	– Quantité de matière extraite élevée* ; – Courtes durées ; – Volume du solvant réduit ; – Extraction des tannins favorisée	– Cout des investissements ; – Non adaptée pour l'extraction des composés thermosensibles
EFS [35,36,45,48]	Solubilisation des composés d'intérêt sous des pressions et températures supérieures à celles du point critique	– CO_2 – non toxique, non inflammable, chimiquement inerte, abondant et peu couteux ; – Adapté pour l'industrie agroalimentaire ; – Protection des composés thermosensibles	– Besoin du co-solvant pour l'extraction des composés polaires

* La quantité de matière extraite est plus élevée mais sa teneur en composés phénoliques n'est pas forcement élevée. Les méthodes alternatives d'extraction peuvent également favoriser la récupération des non composés phénoliques (par exemple, les sucres).

Le **Tableau 1.** ***3*** montre que les techniques d'extraction alternatives présentent de nombreux avantages par rapport à la méthode conventionnelle. Elles permettent souvent d'atteindre des rendements similaires à ceux de la méthode conventionnelle à de courtes durées et à basses températures. Elles offrent également la possibilité d'utiliser les solvants respectueux de l'environnement (l'eau et le dioxyde de carbone CO_2). Les méthodes innovantes nécessitent cependant souvent des investissements supplémentaires (les équipements et les besoins énergétiques) et de la maîtrise de certains paramètres technologiques (la pression, la température, l'homogénéité du mélange). L'extraction solide-liquide traditionnelle reste ainsi avantageuse pour sa simplicité. Le choix du solvant ou de la combinaison de solvants offre une gamme de polarité élargie qui devrait permettre de cibler les molécules d'intérêt en priorité (**Tableau 1. 2**). Toutefois, ces possibilités sont plus réduites au niveau industriel en raison de la toxicité des solvants organiques ou des contraintes réglementaires liées à leur utilisation. Dans la cadre d'une étude en laboratoire, l'utilisation des solvants organiques est rendue possible en manipulant sous sorbonne. Il est ainsi possible d'obtenir des extraits de composition variées en jouant sur la polarité des solvants d'extraction (**Tableau 1. 2**). L'influence de nombreux paramètres technologiques doit cependant être évaluée pour la matière première choisie afin d'obtenir le rendement d'extraction élevé et l'extrait de la composition chimique recherchée.

2.4. Méthodes de dosage et d'analyse des composés phénoliques

Compte tenu de la grande diversité des composés phénoliques, des méthodes globales ont été développées en spectrophotométrie pour estimer la teneur totale en composés phénoliques dans des extraits de matières végétales ou directement sur la matière végétale. L'analyse fine de la composition phénolique repose sur des méthodes séparatives, généralement la chromatographie liquide, qui sont couplées à des détecteurs UV-visible, généralement associés en série à un spectromètre de masse permettant de caractériser et de doser individuellement les composés.

2.4.1. Méthodes globales de dosage des polyphénols

Les méthodes globales de dosage des composés phénoliques totaux repose sur les propriétés physico-chimiques de ces molécules, et particulièrement sur leur absorbance à des longueurs d'onde spécifiques et sur leurs propriétés réductrices. Toutefois, les méthodes globales sont d'autant plus pertinentes qu'elles sont réalisées sur des solutions relativement

des lignines [14–16]. Des traitements thermiques du bois, comme par exemple le toastage, sont également responsables de la formation d'aldéhydes phénoliques. À l'état natif, ils sont enfermés dans les parois de faible diamètre [16].

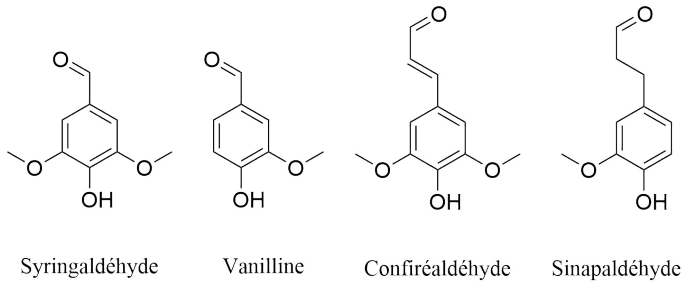


Figure 1. 7. Structures chimiques des aldéhydes phénoliques

2.1.2. Acides phénoliques

Comme les aldéhydes, les acides phénoliques sont généralement divisés en deux groupes : les dérivés de l'acide hydroxybenzoïque et les dérivés de l'acide hydroxycinnamique [17]. Les acides hydroxybenzoïques sont dérivés de l'acide benzoïque avec une structure de base en C6-C1 (l'acide gallique et l'acide vanillique (**Figure 1. 8**), par exemple). Les acides hydroxycinnamiques dérivent de l'acide cinnamique avec un squelette carboné de type C6-C3 (l'acide *para*-coumarique et l'acide férulique (**Figure 1. 8**), par exemple) ; ils sont plus abondants que les acides hydroxybenzoïques. En général, les fonctions carboxyles des acides phénoliques ne se trouvent pas sous formes acides mais sont plutôt estérifiées. On distingue deux formes dites « libres » et « liées ». Les premières sont localisées dans les vacuoles et sont estérifiées avec des sucres, des polyols ou des hydroxy-acides organiques qui les rendent hydrosolubles. Les secondes sont localisées dans les parois et liées aux hémicelluloses. Parmi les formes libres, l'acide gallique et l'acide ellagique sont synthétisés par la voie de l'acide shikimique [17]. Les formes liées sont libérées par dégradation des chaînes polysaccharides (par exemple, l'acide férulique). D'autres acides tel que l'acide vanillique peuvent être générés par oxydation des lignines [3].

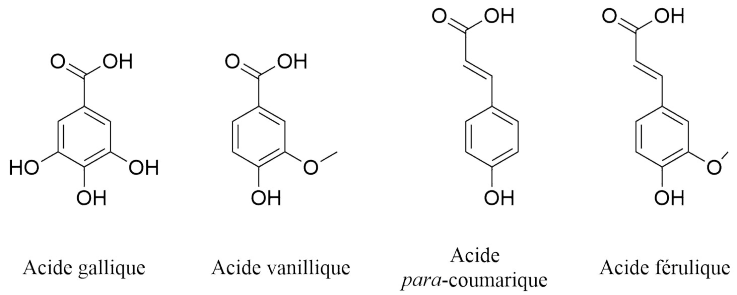


Figure 1. 8. Structures chimiques des acides phénoliques

2.1.3. Lignanes

Les lignanes sont des composés formés par couplage oxydatif de deux unités de phénylpropane [18]. Ils se trouvent essentiellement dans le bois dit de réaction, qui se trouve à la jonction entre tronc et branches de cœur ; ces composés sont plus abondants chez les résineux que les feuillus [3]. Les lignanes présentent des propriétés antifongiques et antitumorales ainsi que des activités estrogéniques.

2.1.4. Tannins

Les tannins sont définis comme des substances de la famille des polyphénols ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 3 000 Da qui font précipiter les protéines à partir de leur solution aqueuse [19]. Les tannins jouent un rôle clé dans la défense chimique des plantes contre l'agression biologique [20].

Les tannins sont historiquement divisés en deux groupes par rapport à leur aptitude à l'hydrolyse : les tannins condensés (non hydrolysables) et les tannins hydrolysables. Les tannins condensés sont des oligomères ou des polymères composés d'unités basées sur un squelette carboné de type 2-phényl benzopyrane (C6-C3-C6), reliées entre elles par des liaisons carbone-carbone [21]. Les unités de base les plus fréquentes rencontrées dans la structure des tannins des végétaux sont l'(épi)catéchine, l'(épi)gallocatéchine et leurs formes galloylées, l'(épi)catéchine gallate et l'(épi)gallocatéchine gallate, respectivement (**Figure 1. 9**). Même si les tannins condensés ne s'hydrolysent pas à proprement parler, les liaisons intermonomériques sont clivées en milieu acide de façon hétérolytique et libèrent les unités d'extension sous forme de carbocations qui par oxydation conduisent à la formation de pigments rouges, cyanidine et delphinidine, correspondant respectivement aux formes oxydées de l'(épi)catéchine et de l'(épi)gallocatéchine. Cette réaction de clivage en milieu acide et à chaud est une méthode de

dosage des tannins condensés connue sous le nom de réaction de Bate-Smith. Cette réaction est aussi à l'origine de l'autre nom donné aux tannins condensés, proanthocyanidines, en référence à la propriété de former les anthocyanidines, nom générique des pigments rouges, qui correspondent aux chromophores aglycones des anthocyanes. D'un point de vue biosynthétique, les unités de base des tannins condensés sont issus de deux voies métaboliques, la voie du shikimate et la voie du malonate qui donnent chacune un des noyaux aromatiques. Le mécanisme de polymérisation reste à ce jour inconnu ; des hypothèses récentes suggèrent les chloroplastes comme organites de production des tannins condensés [22]. Ils transiteraient vers leur lieu de stockage, la vacuole, sous formes d'organites remplis de tannosomes. Au niveau tissulaire, les tannins condensés se trouvent principalement dans les tissus épidermiques des plantes et sont absents du bois d'aubier et du cœur [3].

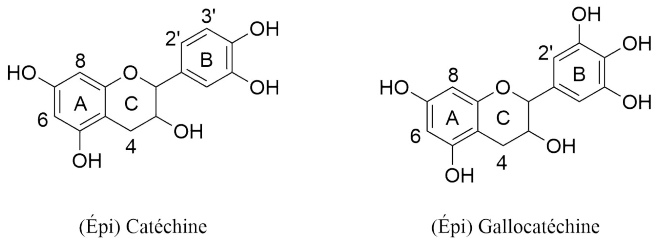


Figure 1. 9. Structure d'unités de base des tannins condensés

Les tannins hydrolysables sont quant à eux divisés en deux groupes : les gallotannins et les ellagitannins. Les gallotannins présentent une structure composée généralement d'une unité de glucose (ou éventuellement de D-hamamelose, d'acide shikimique ou d'acide quinique) dont toutes ou certaines fonctions hydroxyles sont liées par des liaisons esters à des unités galloyles, ou chaines d'unités galloyles reliées entre elles par des liaisons *méta*-depsides (**Figure 1. 10**) [21]. Les ellagitannins sont des structures plus complexes qui dérivent de l'oxydation enzymatique du β-1,2,3,4,6-pengalloyl-D-glucose. Leurs structures sont constituées d'une unité de glucose à chaîne fermée ou ouverte, estérifiées par une unité hexahydroxydiphénoyle (HHDP) et/ou une unité nonahydroxyterphénoyle (NHTP) comportant une liaison C-glycosidique entre le carbone du glucose et la position 2 de l'unité de galloyle [23]. Les gallotannins et les ellagitannins peuvent être hydrolysés, totalement pour les premiers, partiellement pour les seconds. Dans cette réaction, les gallotannins libèrent l'acide gallique et l'ose, tandis que les ellagitannins libèrent l'acide hexahydroxydiphénique qui spontanément se convertit en acide ellagique, et l'autre partie contenant la liaison C-glucosidique. Au niveau cellulaire, les tannins hydrolysables sont majoritairement présents dans les parois cellulaires et

les espaces intercellulaires. Au niveau tissulaire, les tannins hydrolysables sont principalement localisés dans le bois de cœur [3]. Ils sont moins abondants dans les végétaux que les tannins condensés.

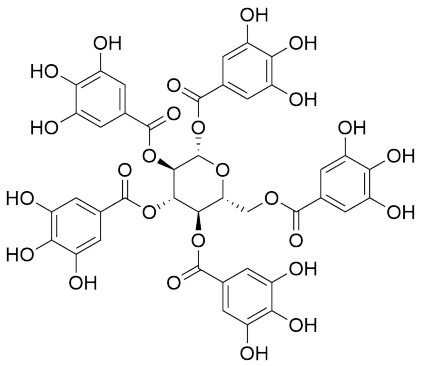


Figure 1. 10. Structure chimique du pentagalloyle glucose qui est un gallotannin

2.2. Facteurs influençant la teneur en composés phénoliques du bois

La teneur en composés phénoliques et notamment en tannins au sein d'une plante varie en fonction de facteurs intrinsèques (l'espèce, la variété, le tissu et le cycle de végétation) et extrinsèques (conditions pédoclimatiques, maladies et stress).

2.2.1. L'espèce botanique

Il est important de préciser dès le départ qu'il existe une très forte variabilité des teneurs en composés phénoliques entre les individus d'une même espèce. Elle peut s'expliquer par la différence des paramètres intrinsèques et extrinsèques des plantes décrites ci-après. Les conditions d'analyse des composés phénoliques varient de plus d'une étude à l'autre et peuvent ainsi influencer les résultats. Il est donc difficile d'apprécier l'influence de l'espèce botanique sur la composition phénolique du bois. Cependant, toutes les espèces botaniques possèdent un profil caractéristique de la composition chimique. Ainsi, le châtaignier et le chêne, qui font partie de la famille *Fagaceae*, ne présentent pas le même profil en ellagitannins. Les roburines A, B, C, D et E semblent être spécifiques au bois de chêne, tandis que le bois de châtaignier contient principalement des ellagitannins monomères tels que la vescalagine et la vescaline (**Figure 1. 12**) [24]. Il est de plus observé que des différences de profils phénoliques existent au sein du même genre. Ainsi, plusieurs études montrent que la teneur en ellagitannins est plus importante dans les chênes pédonculés que dans les chênes sessiles [25–27].

2.2.2. Les tissus végétaux

Les différents tissus de la plante présentent des teneurs en tannins variables. Les tannins condensés sont majoritairement présents dans les écorces de résineux ou de certains feuillus (le chêne, par exemple) [2]. Les tannins hydrolysables sont, quant à eux, plus abondants dans le bois de cœur.

2.2.3. Le cycle de végétation

Le cycle de végétation (ou croissance de la plante) influence également la composition en ellagitannins pour le bois d'une espèce donnée. Il est possible de mettre en évidence deux processus concomitants : la dimérisation et l'hydrolyse. Au cours des 30 premières années, les ellagitannins « simples » tels que la vescalagine et la castalagine forment des dimères tels que la roburine A et la roburine D (**Figure 1. 12**) [28]. L'hydrolyse des ellagitannins semble un phénomène continu qui, par clivage puis réorganisation spontanée de l'acide hexahydroxydiphénique, génère l'acide ellagique et la vescaline ou castaline dans le cas de vescalagine et castalagine, respectivement (**Figure 1. 11**). Environ 1 % en masse des ellagitannins totaux est hydrolysé en acide ellagique tous les 10 ans [29].

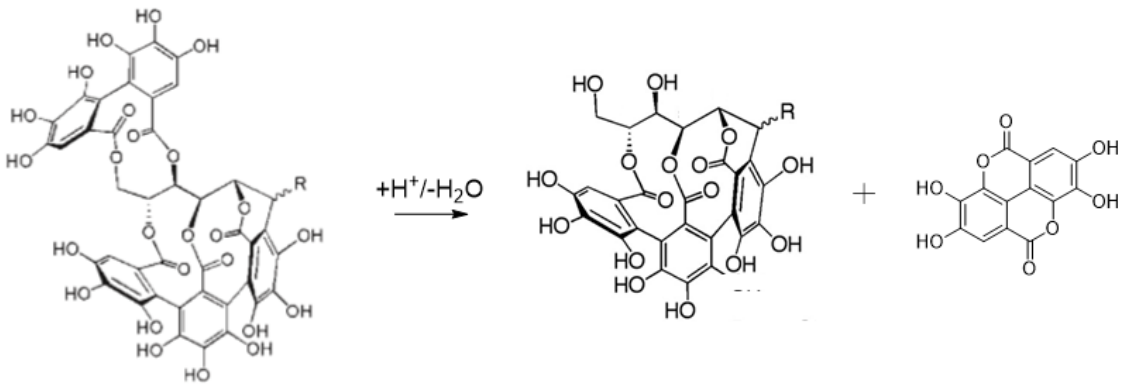


Figure 1. 11. Hydrolyse de la vescalagine et de la castalagine

2.2.4. Les conditions pédoclimatiques

La biosynthèse des tannins est généralement augmentée en réponse à un stress environnemental quel que soit l'origine (l'ensoleillement fort, l'appauvrissement du sol et le stress hydrique) [30]. Les agressions des végétaux par des herbivores et des pathogènes favorisent également la synthèse des tannins chez certaines plantes et leur stockage important au niveau de la zone attaquée [31]. Les tannins hydrolysables sont cependant moins efficaces pour la défense biologique que les tannins condensés.

Les tannins trouvent leurs places dans de nombreux domaines d'applications, notamment dans le secteur de l'agroalimentaire (pour le collage des vins et leurs propriétés antioxydantes dans les huiles), l'alimentation animale, la teinturerie et la parapharmacie. Depuis quelques décennies, des travaux de recherche s'intéressent à la valorisation des tannins dans le domaine des matériaux avec le développement d'adhésifs, de résines et de matériaux poreux (mousses et aérogels) biosourcés et non toxiques à base de tannins dans le but de substituer le phénol et ses dérivés pétrochimiques dont la nocivité est supposée ou démontrée [2].

2.3. Extraction solide-liquide des composes phénoliques

Les composés extractibles, y compris les substances phénoliques, sont habituellement obtenus à partir de matière végétale par un procédé d'extraction. Ce procédé consiste à mettre la matière végétale au contact d'un liquide qui peut être éventuellement chaud. Plusieurs techniques d'extraction ont été développées au niveau industriel et du laboratoire [32]:

- la macération (ex : cornichons dans le vinaigre), qui consiste à mettre en contact le solide avec le solvant d'extraction habituellement à température ambiante ;
- l'infusion (ex : infusion de thé), qui consiste en la mise en suspension du solide dans le solvant chaud dont la température est proche de la température d'ébullition ;
- la percolation (ex : cafetière), qui consiste à laisser couler le solvant d'extraction, généralement chaud, sur et à travers un lit des produits solides ;
- la décoction (ex : café turc), qui consiste à faire bouillir ensemble le solvant et le solide pendant un temps défini.

En général, un prétraitement de broyage de la matière végétale est réalisé avant l'extraction. Le broyage, selon la matière végétale, peut nécessiter une étape préalable de

séchage. Quoi qu'il en soit, la matière végétale fragmentée obtenue à l'issue du broyage a une teneur en eau inférieure à 12-13% de la MS. Le séchage et/ou le faible taux d'hydratation peut affecter le rendement d'extraction. Le faible taux d'hydratation suggère que les molécules ne sont plus nécessairement en solution dans la matière végétale fragmentée. Dans la suite de ce chapitre, les substances que l'on souhaite extraire seront considérées comme n'étant pas en solution.

Différents paramètres permettent d'optimiser le procédé d'extraction : la granulométrie de la matière végétale, le rapport massique (ou volumique) entre matière végétale et solvant, l'agitation, et le couple temps/température. La nature du solvant (pur ou mélange) permet de moduler la sélectivité de l'extraction.

2.3.1. Extraction solide-liquide traditionnelle

L'extraction par solvant est l'opération de transfert de matière entre une phase solide (la matrice végétale), qui contient la substance à extraire, et une phase liquide (le solvant d'extraction) [32]. Suite au contact entre les deux phases, les substances ayant une affinité pour le solvant sont solubilisées et passent de la phase solide vers la phase liquide. Le transfert de matière se fait par diffusion moléculaire. L'extraction s'arrête quand l'équilibre entre les deux phases est établi [32]. Cependant, l'extraction n'est pas une opération complètement sélective. En plus des molécules d'intérêt, d'autres composés sont aussi extraits à partir de la phase solide vers le solvant, et il faut généralement procéder à une étape de purification de l'extrait obtenu. Une étape de concentration du soluté peut également s'avérer nécessaire. Finalement, l'extrait peut être commercialisé sous forme liquide ou sec (poudre) après une phase de séchage (ex. atomisation ou lyophilisation).

Différents paramètres opératoires peuvent influencer l'efficacité de l'extraction solide-liquide traditionnelle comme la granulométrie de la matière végétale, le rapport solide-liquide, l'agitation, la température et la durée d'extraction, mais également la nature du solvant.

2.3.1.1. La granulométrie

Les matières végétales en l'état initial ne peuvent être utilisées dans le procédé d'extraction car leurs tissus ou organes ont des tailles trop grandes. Pour les réduire, les techniques employées sont souvent le broyage et la découpe. La réduction de la taille des particules permet d'augmenter la surface de contact entre la matrice solide et le solvant, ce qui

améliore ainsi le transfert de matière [33]. Les particules de taille très fine (< 0.2 mm) tendent cependant à s'agglomérer et, par conséquent, à entraver le procédé d'extraction [34]. Elles sont de plus difficiles à séparer de l'extrait liquide en fin d'extraction. La granulométrie de matières solides doit donc être en mesure de maximiser la surface spécifique pour le transfert de matière efficace en empêchant l'agglomération des particules.

2.3.1.2. Le rapport solide-liquide

Lors de l'extraction la diminution du rapport solide-liquide favorise la récupération des composés phénoliques. Le rapport peut être diminué en augmentant le volume de liquide ou en diminuant la masse de solide. [33].

2.3.1.3. L'agitation

L'agitation de la matière végétale dans le solvant a généralement un effet favorable sur l'extraction des composés phénoliques. Elle permet de maintenir les particules solides en suspension et d'homogénéiser le milieu. L'agitation favorise de plus la réduction de la résistance au transfert de soluté au niveau de la couche limite en augmentant le coefficient de transfert [32].

2.3.1.4. Le temps et la température

Le temps et la température doivent de plus être sélectionnés afin d'optimiser le rendement de l'extraction et de minimiser le coût énergétique du procédé.

Le temps d'extraction optimal correspond au temps au bout duquel la quantité des substances extraites dans le solvant est constante. Les données de la littérature concernant le temps d'extraction sont cependant divergentes. Certains auteurs préconisent des extractions de courte durée (de 20 à 60 min), alors que d'autres conseillent de travailler sur des durées prolongées (de 1 à 72 h) [35,36]. Mais un temps d'extraction excessif est inutile car la concentration en substances extraites suit généralement une loi de Fick et atteint un plateau après un certain temps d'extraction [34,37]. De plus, un temps trop long augmente les risques d'oxydation des composés phénoliques [38].

L'augmentation de la température est avantageuse pour l'extraction car elle permet (i) de réduire la viscosité du solvant ; (ii) d'augmenter la solubilité du soluté ; (iii) d'améliorer la cinétique de diffusion ; (iv) d'améliorer la perméabilité des parois cellulaires et la pénétration

du solvant dans la matrice végétale [39–41]. Une température excessive qui dépend de la nature des substances phénoliques peut cependant causer leur dégradation [38].

Le couple temps-température montre ainsi son importance dans l'extraction des composés phénoliques. Un temps de contact plus grand entre la matière végétale et le solvant peut être nécessaire afin d'atteindre des rendements équivalents à ceux obtenus lorsque la température est plus élevée mais avec un temps d'extraction plus court.

2.3.1.5. La nature du solvant

La nature du solvant est très importante pour pouvoir extraire les molécules d'intérêt. Elle influence fortement la solubilité et la diffusivité des composés ciblés dans le solvant d'extraction et définit donc la composition chimique de l'extrait brut. Pour que l'extraction soit efficace, le solvant employé doit (i) être sélectif car l'extraction des composés d'intérêt dépend de leur affinité avec le solvant ; (ii) dissoudre des substances sans toutefois les altérer ; (iii) posséder de faible viscosité et masse molaire afin de favoriser leur diffusion dans la matrice solide ainsi que le transfert de matière au sein de la phase liquide ; (iv) être « verts » pour répondre aux exigences environnementales actuelles ; (v) être non inflammable et idéalement non toxique afin d'assurer la sécurité industrielle ; (vi) être financièrement accessible.

Des solvants de différentes natures ainsi que leurs mélanges ont déjà été testés pour l'extraction des composés phénoliques à partir de matière végétale (bois, écorces, fruits, etc.) (**Tableau 1. *2***) [35,36]. Les composés phénoliques présentent à la fois un caractère hydrophobe en raison de la présence de noyaux aromatiques et un caractère hydrophile en raison de la présence de fonctions hydroxyles. Les composés phénoliques sont majoritairement extraits avec les solvants de polarité intermédiaire (les alcools tels que l'éthanol ou le méthanol) comparé aux autres solvants très polaires (l'eau) ou peu polaires (l'éther de pétrole) [35]. Les mélanges aqueux extraient souvent mieux les substances ciblées que les solvants purs [42–44]. Les solvants tels que l'eau et l'éthanol et leurs mélanges sont couramment employés pour l'extraction des composés phénoliques en raison de leur faible toxicité et de leur moindre coût.

Tableau 1. 2. Solvants et leurs mélanges utilisés pour l'extraction des composés phénoliques (bois, écorces, fruits, etc.) [35]

Solvant d'extraction	Composés phénoliques extraits
Acétate d'éthyle	Acides phénoliques, anthocyanes, flavonols
Acétone / Eau (10-90 %, v/v)	Acides hydroxycinnamiques, acides phénoliques, coumarines, flavanols, flavonols
Chloroforme	Acides phénoliques libres, flavanols
Eau à 80-100°C	Acides phénoliques, proanthocyanidines, tannins
Éthanol et ses mélanges aqueux (10-90 %, v/v)	Acides phénoliques libres, anthocyanes, flavonols
Éther de pétrole	Acides phénoliques et autres composés phénoliques
Éther diéthylique	Acides phénoliques, flavonols
Hexane, isooctane, acétate d'éthyle	Acides phénoliques, anthocyanes, flavonols et autres composés phénoliques
Méthanol et ses mélanges aqueux (50-90%, v/v)	Acide ellagique, acides chlorogéniques, acides phénoliques, anthocyanidines, catéchines, flavanols, flavanones, flavones, rutoside, procyanidines

2.3.2. Techniques alternatives d'extraction solide-liquide

Ces dernières années, de nouvelles technologies, aussi appelées technologies alternatives, ont été proposées. Elles ont pour but d'atteindre de meilleurs taux d'extraction, de façon plus rapide, de diminuer les températures de traitement en entraînant ainsi la diminution de la consommation d'énergie, d'améliorer les transferts de masse, de réduire la taille des équipements et de limiter les étapes de traitement. Les technologies suivantes peuvent répondre à ces exigences : l'extraction assistée par ultrasons (EAU), l'extraction par micro-ondes (EMO), l'extraction par eau subcritique (EES) et l'extraction par fluide supercritique (EFS). Les principes de ces techniques ainsi que leurs principaux avantages et inconvénients par rapport à l'extraction solide-liquide conventionnelle sont présents dans le **Tableau 1. 3**.

.

Tableau 1. 3. Principes des techniques alternatives d'extraction solide-liquide des polyphénols et leurs principaux avantages et inconvénients par rapport à l'extraction solide-liquide traditionnelle

Technique	Principe	Avantages	Inconvénients
EAU [35,45,46]	Destruction des parois cellulaires par des fréquences d'ultrasons	– Quantité de matière extraite élevée* ; – Basses températures (de 20 à 25°C) ; – Courtes durées (de 3 à 30 min) ; – Protection des composés thermosensibles ; – Utilisation des équipements existants	– Répartition non uniforme des ultrasons dans le milieu d'extraction ; – Perte de l'efficacité de procédé avec le temps
EMO [45,47]	Accélération de la cinétique d'extraction par les micro-ondes	– Quantité de matière extraite élevée* ; – Durées de l'ordre de la minute ; – Extraction des composés phénoliques favorisée dans l'acétone, le méthanol, etc.	– Cout des investissements élevés ; – Besoin de maîtriser le temps de chauffage par micro-ondes
EES [36]	Utilisation d'eau à température et pression élevées mais en dessous des valeurs du point critique (374°C et 22.1 MPa)	– Quantité de matière extraite élevée* ; – Courtes durées ; – Volume du solvant réduit ; – Extraction des tannins favorisée	– Cout des investissements ; – Non adaptée pour l'extraction des composés thermosensibles
EFS [35,36,45,48]	Solubilisation des composés d'intérêt sous des pressions et températures supérieures à celles du point critique	– CO_2 – non toxique, non inflammable, chimiquement inerte, abondant et peu couteux ; – Adapté pour l'industrie agroalimentaire ; – Protection des composés thermosensibles	– Besoin du co-solvant pour l'extraction des composés polaires

* La quantité de matière extraite est plus élevée mais sa teneur en composés phénoliques n'est pas forcement élevée. Les méthodes alternatives d'extraction peuvent également favoriser la récupération des non composés phénoliques (par exemple, les sucres).

Le **Tableau 1. 3** montre que les techniques d'extraction alternatives présentent de nombreux avantages par rapport à la méthode conventionnelle. Elles permettent souvent d'atteindre des rendements similaires à ceux de la méthode conventionnelle à de courtes durées et à basses températures. Elles offrent également la possibilité d'utiliser les solvants respectueux de l'environnement (l'eau et le dioxyde de carbone CO_2). Les méthodes innovantes nécessitent cependant souvent des investissements supplémentaires (les équipements et les besoins énergétiques) et de la maîtrise de certains paramètres technologiques (la pression, la température, l'homogénéité du mélange). L'extraction solide-liquide traditionnelle reste ainsi avantageuse pour sa simplicité. Le choix du solvant ou de la combinaison de solvants offre une gamme de polarité élargie qui devrait permettre de cibler les molécules d'intérêt en priorité (**Tableau 1. 2**). Toutefois, ces possibilités sont plus réduites au niveau industriel en raison de la toxicité des solvants organiques ou des contraintes réglementaires liées à leur utilisation. Dans la cadre d'une étude en laboratoire, l'utilisation des solvants organiques est rendue possible en manipulant sous sorbonne. Il est ainsi possible d'obtenir des extraits de composition variées en jouant sur la polarité des solvants d'extraction (**Tableau 1. 2**). L'influence de nombreux paramètres technologiques doit cependant être évaluée pour la matière première choisie afin d'obtenir le rendement d'extraction élevé et l'extrait de la composition chimique recherchée.

2.4. Méthodes de dosage et d'analyse des composés phénoliques

Compte tenu de la grande diversité des composés phénoliques, des méthodes globales ont été développées en spectrophotométrie pour estimer la teneur totale en composés phénoliques dans des extraits de matières végétales ou directement sur la matière végétale. L'analyse fine de la composition phénolique repose sur des méthodes séparatives, généralement la chromatographie liquide, qui sont couplées à des détecteurs UV-visible, généralement associés en série à un spectromètre de masse permettant de caractériser et de doser individuellement les composés.

2.4.1. Méthodes globales de dosage des polyphénols

Les méthodes globales de dosage des composés phénoliques totaux repose sur les propriétés physico-chimiques de ces molécules, et particulièrement sur leur absorbance à des longueurs d'onde spécifiques et sur leurs propriétés réductrices. Toutefois, les méthodes globales sont d'autant plus pertinentes qu'elles sont réalisées sur des solutions relativement

purifiées qui ne contiennent que la famille de composés ciblées. Autrement, les interférents sont nombreux et leur impact dépend de leurs concentrations relatives et de leurs réponses propres au dosage. Ces méthodes présentent l'avantage d'une grande facilité de mise en œuvre et sont, pour cette raison, largement utilisées. Les résultats des dosages obtenus par les méthodes globales sont généralement exprimés en quantités équivalentes d'une molécule phénolique de référence. Dans les dosages oxydo-réducteurs, c'est généralement l'acide gallique qui est choisi comme référence. Cependant, le nombre et la position relative des fonctions hydroxyles (ou méthoxyles) phénoliques sur le noyau aromatique, ainsi que la présence d'autres groupements fonctionnels (-COOH, -C=C-COOH, CH_3, etc.) modulent le pouvoir réducteur des composés qui réagissent différemment au réactif mise en œuvre dans le dosage. Les résultats des méthodes globales sont très approximatifs et à considérer avec un regard critique pour toutes les raisons énoncées auparavant et explicitées dans les méthodes présentées ci-après.

Les composés phénoliques totaux sont habituellement dosés par la méthode de Folin-Ciocalteu qui a été initialement développée pour la mesure colorimétrique de l'activité antioxydante des extraits végétaux [49,50]. Le réactif de Folin-Ciocalteu est constitué par un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$). Le principe de la méthode consiste à réduire le réactif, lors de l'oxydation des phénols, en un mélange d'oxydes bleu de tungstène et de molybdène. La coloration produite est proportionnelle à la quantité des composés phénoliques présents dans les extraits végétaux [51]. La méthode de Folin-Ciocalteu est très sensible mais n'est pas spécifique des phénols. Le réactif peut également réagir avec les sucres réducteurs comme le glucose et le fructose, les amines phénoliques (dont la tyrosine), les sulfites et l'acide ascorbique [52]. Bien que la méthode soit utilisée pour exprimer la teneur de l'extrait en phénols, elle reste très approximative et dépend du degré de pureté de l'échantillon par rapport aux interférents cités précédemment. Il est donc nécessaire d'employer d'autres dosages pour vérifier la présence des interférents et évaluer leur teneur dans l'échantillon ou de purifier l'extrait pour les éliminer.

Les tannins totaux peuvent être spécifiquement dosés par des méthodes fondées sur leur capacité à précipiter les protéines [53,54]. En règle générale, la quantité de protéines précipitées est proportionnelle à la quantité de tannins présents dans l'échantillon [54]. De plus, les résultats des dosages dépendent fortement des caractéristiques des tannins (le degré de polymérisation et la composition en unités constitutives des polymères) et des protéines (la masse moléculaire, la composition en acides aminés et le degré de glycosylation) et des conditions réactionnelles

(le pH, la concentration des réactifs, la température et la durée) [53]. C'est pourquoi les résultats de dosage des tannins totaux doivent être interprétés avec prudence.

Il est également possible de doser distinctement les tannins condensés et les tannins hydrolysables. La teneur en tannins condensés est généralement estimée par deux méthodes colorimétriques [53,54]. La première méthode, celle de la vanilline ou du DMCA (dimethylcinnamaldehyde), repose sur les réactions des unités terminales des tannins condensés comportant le noyau A totalement libre (non engagé dans les liaisons reliant les unités monomères) avec la vanilline en milieu acide conduisant à la formation de produits colorés. Globalement, la méthode dose une unité par chaine de tannins. Par conséquent, plus les degrés de polymérisation des tannins sont élevés plus la proportion d'unités terminales est faible par rapport aux unités d'extension, ce qui conduit à une sous-estimation des résultats dans le dosage. Inversement, la présence de flavanols monomériques engendre une surestimation des résultats dans la mesure où la réaction n'est pas spécifique aux tannins condensés mais, de manière générale, aux flavanols [54]. La seconde méthode, celle du Butanol-HCl (citée précédemment comme la méthode de Bate-Smith), se base sur la réaction de dépolymérisation des tannins condensés en milieu acide et implique le clivage des liaisons reliant les unités monomères flavonoïdes. Comme expliqué précédemment, la réaction conduit à la libération des unités d'extension sous forme de carbocations qui sont oxydées en présence d'air en anthocyanidines (molécules colorées) plus stables. La présence d'ions des métaux de transition dans le milieu réactionnel catalyse la réaction, alors que l'eau l'inhibe. Cependant, comme l'extrémité terminale comportant le C4 libre de chaque chaine polymérique n'est pas libéré sous forme de carbocation, elle n'est pas oxydée et donc ni dosée [53]. La valeur mesurée est par conséquent sous-estimée par rapport à la valeur réelle et d'autant plus que le degré de polymérisation est petit.

Pour le dosage des tannins hydrolysables, on peut évaluer distinctement la teneur en gallotannins et ellagitannins par les méthodes colorimétriques à la rhodanine et à l'acide nitreux [54,55]. Les méthodes se basent sur la réactivité sélective des réactifs avec les produits de nature phénolique, libérés par l'hydrolyse des gallotannins et ellagitannins, qui sont respectivement l'acide gallique et l'acide ellagique. Les dosages sont très spécifiques mais peu pratiques. Cela est dû au fait que l'hydrolyse des tannins se fait habituellement pendant 24 h à 100°C et doit être réalisée sous atmosphère inerte car les composés phénoliques d'intérêt sont très sensibles à l'oxygène [54]. Tous ces facteurs limitent l'utilisation de ces méthodes pour l'analyse d'un grand nombre d'échantillons.

2.4.2. Analyse fine de la composition phénolique d'une matière végétale

Le profil de la composition phénolique d'extraits végétaux est obtenu par des analyses mettant en œuvre des techniques chromatographiques. La chromatographie en phase gazeuse ou *Gas Chromatography* (GC) en anglais et la chromatographie en phase liquide à haute performance ou *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) en anglais sont les techniques séparatives les plus utilisées pour les analyses qualitatives et quantitatives des composés phénoliques. En pratique, l'HPLC voire même l'(U)HPLC (pour Ultra), est habituellement employée du fait de ses performances importantes en termes de résolution et de temps d'analyse [56]. Elle est le plus souvent couplée à un détecteur à barrettes de diodes ou *Diode Array Detector* (DAD) qui permet d'extraire les profils chromatographiques à différentes longueurs d'ondes, caractéristiques des familles de polyphénols (totaux, acides hydroxycinnamiques, flavonols, anthocyanes), présentes simultanément dans l'échantillon. Le couplage en série du DAD à un spectromètre de masse ou *Mass Spectrometer* (MS) est très courant car il permet d'accéder à la masse moléculaire et de caractériser ainsi chaque molécule d'une famille de polyphénols. L'ionisation par électro-nébulisation à pression atmosphérique ou *Electrospray Ionization* (ESI) est l'interface la plus utilisée pour produire et introduire les ions détectés dans le spectromètre de masse (MS). Le système (U)HPLC-DAD-MS donne ainsi une information très importante en terme qualitatif et quantitatif sur la composition en composés phénoliques d'extraits végétaux grâce à la séparation efficace par l'(U)HPLC et la caractérisation structurale par DAD-MS [57]. Lorsque l'échantillon contient des molécules inconnues, des hypothèses de structures peuvent être émises et sont généralement confirmées par l'analyse en RMN.

Dans certains cas, des problèmes liés à la préparation de l'échantillon, aux interférences possibles entre matrices et composés d'intérêt, ou encore à l'incompatibilité de la phase mobile avec les molécules d'intérêt peuvent limiter l'utilisation d'un tel système. Les conditions d'analyse doivent donc être choisies en fonction des attentes analytiques ainsi que de l'équipement technique [58].

2.5. Le bois de châtaignier en tant que ressource pour les (poly)phénols

Le bois de châtaignier (*Castanea sativa*) est l'essence sur laquelle porte cette étude. Il n'existe aucune étude dans la littérature qui rapporte la composition chimique de la fraction extractible du bois de châtaignier. En général, les travaux menés sur le bois visent à déterminer

la composition d'une classe de molécules : composés pariétaux, monosaccharides, ou composés phénoliques représentatifs de la fraction extractible. Les données relatives au châtaignier indiquent cependant une teneur importante en extractibles (**Tableau 1. *1***) dont les composés phénoliques et notamment les ellagitannins. Cette teneur peut atteindre 16% alors qu'elle oscille généralement entre 2 et 5% pour les bois de feuillus.

La concentration des ellagitannins dans le bois de châtaignier est d'environ 6 % en masse de la MS du bois, tandis que celle des dérivés galloylés est d'environ 1.1 % en masse de la MS du bois [59]. La **Figure 1. 12** regroupe les structures chimiques des principaux ellagitannins du bois de châtaignier. La vescalagine et son épimère, la castalagine, sont les ellagitannins les plus abondants dans le bois de châtaignier [29,59]. Ce sont les premiers ellagitannins contenant une liaison C-glycosidique à avoir été isolés et caractérisés il y a 50 ans à partir de châtaignier (*Castanea*) et de chêne (*Quercus*). La vescaline et la castaline qui correspondent aux formes hydrolysées de la vescalagine et de la castalagine sont aussi trouvées dans le bois de châtaignier mais leur teneur est moins élevée que celle de la vescalagine et de la castalagine [59]. La grandinine et les roburines font aussi partie des ellagitannins du bois de châtaignier [29,59,60]. La grandinine est constituée d'une unité de vescalagine reliée au β-lyxose au niveau de carbone C-1. La roburine E a la même structure que la grandinine mais le β-lyxose est remplacé par le β-xylose. Les autres composés sont des dimères : la roburine A (vescalagine-vescalagine), la roburine B (vescalagine-grandinine), la roburine C (vescalagine-roburine E) et la roburine D (vescalagine-castalagine). La concentration des roburines dans le bois de châtaignier diminue dans l'ordre suivant : roburine A > roburine D > roburine E > roburine B et roburine C [29,59,60]. La présence de l'acutissimine (**Figure 1. 12**) dans le bois de châtaignier a été également décrite [59].

L'acide ellagique, qui est produit lors de l'hydrolyse de la vescalagine et la castalagine (**Figure 1. 11**), est le composé phénolique « simple » le plus abondant dans le bois de châtaignier [60,61]. D'autres composés « simples » sont présents dans le bois de châtaignier avec des quantités très inférieures, de 2 à 200 fois plus faibles à celles de l'acide ellagique dans la mesure où leur présence résulte de phénomènes aléatoires de dégradation. Les aldéhydes phénols représentent jusqu'à 0.1 % en masse de la MS du bois [15,50,59,60], tandis que les acides phénols, autres que l'acide ellagique, constituent jusqu'à 1.0 % en masse de la MS du bois [15,29,59,60].

Il est important de noter que les composés de nature non phénolique sont aussi présents dans le bois de châtaignier. Les extraits du bois de châtaignier contiennent en effet des

monosaccharides tels l'arabinose, le fructose, le glucose et le xylose (les composés sont listés dans l'ordre d'abondance) (**Figure 1. 13**) [62,63]. Leur teneur totale peut atteindre 5.5 % en masse de la MS de l'extrait.

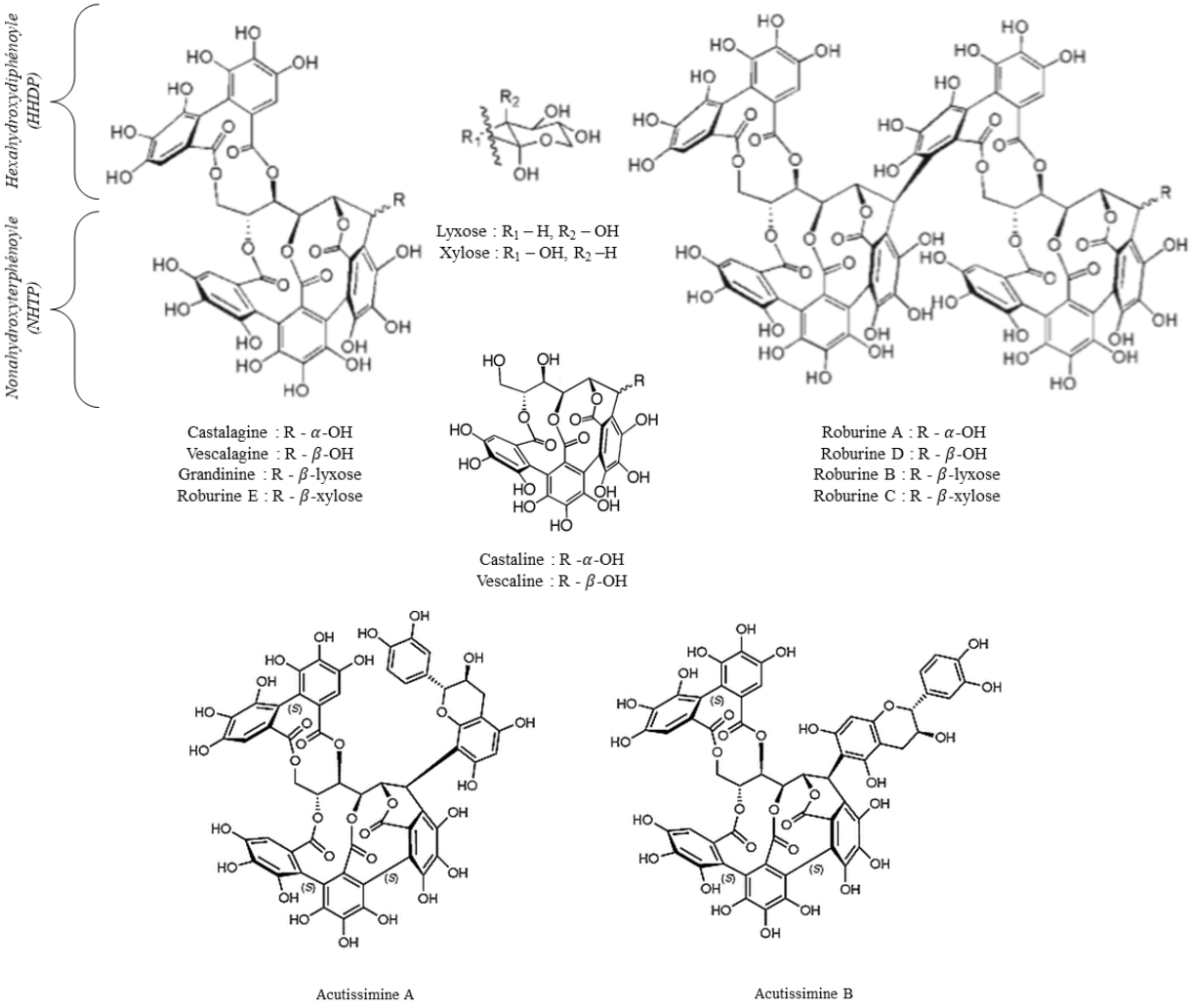


Figure 1. 12. Structure chimique des principaux ellagitannins présents dans le bois de châtaignier

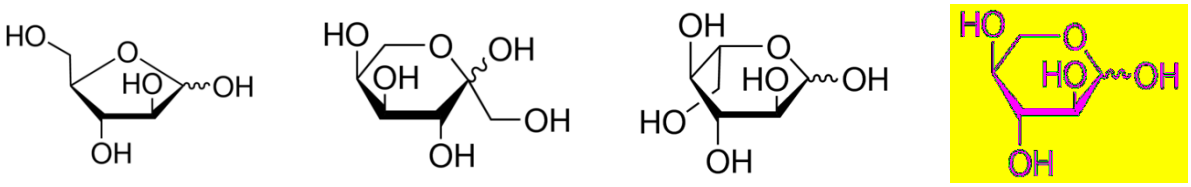


Figure 1. 13. Structures chimiques des principaux monosaccharides du bois de châtaignier

Tableau 1. 4. Teneurs en composés à faible poids moléculaire du bois de châtaignier retrouvées dans la littérature (la concentration des composés à moins de 0.05 mg g^{-1} (0.05 % en masse) de la MS du bois est notée comme 0.0 mg g^{-1} (0.0 % en masse) de la MS du bois)

Composé phénolique	Teneur de la MS du bois en mg g^{-1}	Teneur de la MS du bois en % en masse	Référence
Acides phénols			
Acide ellagique	0.1 - 89.0	0.0 - 8.9	Viriot et al. [29] Sanz et al. [59] Alanon et al. [60] Garcia et al. [15] Bianco et al. [61]
Acide férulique	0.0	0.0	
Acide gallique	0.2 - 8.5	0.0 – 0.9	
Acide paracoumarique	0.0 - 0.2	0.0	
Acide parahydroxybenzoïque	0.0 - 0.2	0.0	
Acide protocatéchique	0.0 - 0.2	0.0	
Acide sinapique	0.2	0.0	
Acide syringique	0.0 - 0.1	0.0	
Acide vanillique	0.0 - 0.1	0.0	
Acides phénols totaux	*0.5 - 98.5*	*0.1* - 9.9	
Aldéhydes phénols			
Coniféraldéhyde	0.0 - 0.2	0.0	Sanz et al. [59] Alanon et al. [60] Garcia et al. [15] De Simon et al. [14]
Sinapaldéhyde	0.0 - 0.3	0.0	
Syringaldéhyde	0.0 - 0.2	0.0	
Vanilline	0.0 - 0.1	0.0	
Aldéhydes phénols totaux	*0.0 - 0.8*	*0.0 - 0.1*	
Coumarines			
Scopolétine	0.0 - 0.3	0.0	Sanz et al. [59] Alanon et al. [60]
Coumarines totaux	*0.0 - 0.3*	*0.0*	
Tannins hydrolysables			
Acutissimine	3.2	0.3	Viriot et al. [29] Sanz et al. [59] Alanon et al. [60]
Castalagine	1.4 - 20.0	0.1 - 2.0	
Castaline	1.5	0.2	
Grandinine	0.0 - 3.0	0.0 - 0.3	
Roburine A	0.1 - 4.5	0.0 - 0.5	
Roburine B	0.0 - 0.7	0.0 - 0.1	
Roburine C	0.0 - 0.6	0.0 - 0.1	
Roburine D	0.0 - 3.5	0.0 - 0.4	
Roburine E	1.1 - 3.4	0.1 - 0.3	
Vescalagine	1.8 - 43.2	0.2 - 4.3	
Vescaline	1.1	0.1	
Tannins hydrolysables totaux	*10.2 - 84.7*	*1.0- 8.5*	

2.6. Conclusion

Les composés phénoliques constituent ainsi une classe importante des extractibles du bois. Ils sont principalement représentés par les aldéhydes, les acides, les lignanes et les tannins. La teneur en composés phénoliques dans le bois dépend cependant de nombreux facteurs intrinsèques et extrinsèques.

L'extraction des composés phénoliques à partir de matière végétale est un procédé simple qui nécessite néanmoins des optimisations. Les techniques d'extraction traditionnelles se basent sur l'extraction solide-liquide par solvant et leur efficacité dépend de nombreux paramètres technologiques tels que la nature du solvant, le ratio solide-liquide, la durée et la nature du procédé. Ces méthodologies offrent généralement une bonne sélectivité du procédé mais présentent plusieurs inconvénients : une consommation élevée de solvant, un temps d'extraction long et de faibles rendements. Il est possible de dépasser ces limites par l'introduction de technologies émergentes d'extraction au niveau industriel. Mais le coût d'investissement peut représenter un frein à leur mise en place.

L'analyse des composés phénoliques issus de matière végétale peut avoir plusieurs objectifs. Les méthodes globales faciles à mettre en œuvre sont généralement réalisées pour estimer la teneur totale en composés phénoliques dans un extrait ou une matière végétale. Mais elles sont peu fiables en raison des interférences possibles avec les autres constituants de l'extrait. Les analyses fines donnent une information qualitative sur la composition des extraits. Mais il est parfois difficile de mesurer les quantités précises de chaque constituant car il n'existe pas tous les standards commerciaux. L'aspect quantitatif reste donc approximatif.

Le **Tableau 1. 5** ressemble les principaux paramètres influençant le résultat d'extraction des composés phénoliques à partir de la matière végétale.

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence le potentiel important du bois de châtaignier pour l'extraction des ellagitannins. Leurs représentants principaux sont la vescalagine et la castalagine. Les produits de leur hydrolyse tels que la vescaline, la castaline et l'acide ellagique sont également présents dans le bois de châtaignier. Les autres familles de composés phénoliques tels que les aldéhydes phénols et les acides phénols y sont présents à l'état de traces ou en très faibles quantités. La teneur des composés phénoliques varie cependant fortement en fonction des caractéristiques de la matière première ainsi que des conditions d'extraction et d'analyse.

Les composés phénoliques issus du bois de châtaignier sont actuellement utilisés pour des marchés à haute valeur ajoutée (agroalimentaire, cosmétiques et santé). En raison de leurs

structures (poly)phénoliques spécifiques et de leur disponibilité, de nouveaux marchés tels que les matériaux à hautes performances semblent être également intéressants, et c'est dans ce contexte que se situe la thèse, en s'intéressant d'une part aux systèmes retardateurs de flamme (RFs) biosourcés dans les polymères et d'autre part aux résines époxy biosourcées.

Tableau 1. 5. Source de la variabilité de matière extraite à partir de la matière première végétale

Facteur intrinsèques et extrinsèques de matière première végétale	
Espèce botanique	– Profil caractéristique de la composition phénolique de toutes les espèces botaniques
Tissus végétaux	– Abondance des tannins condensés dans les écorces et des tannins hydrolysables dans le bois de cœur
Cycle de végétation	– Dimérisation et hydrolyse des ellagitannins au cours du vieillissement d'arbre
Conditions pédoclimatiques	– Augmentation de la teneur en tannins en réponse à un stress environnemental quelle que soit l'origine (ensoleillement fort, appauvrissement du sol, etc.)
Facteurs opératoires du procédé d'extraction	
Granulométrie	– Amélioration du transfert de matière avec la réduction de la taille des particules
Rapport solide-liquide	– Récupération des composés phénoliques favorisée en raison de la diminution du rapport solide-liquide
Agitation	– Extraction des composés phénoliques favorisée
Temps	– Risque d'oxydation des composés phénoliques en présence de l'oxygène de l'air (autoxydation) si le temps d'extraction est trop long
Température	– Dégradation des composés phénoliques en cas de température excessive
Nature de solvant	– Extraction favorable des composés phénoliques dans les solvants de polarité intermédiaire (les alcools tels que l'éthanol ou le méthanol) – Avantage de l'utilisation des mélanges aqueux pour la récupération des composés phénoliques par rapport aux solvants purs
Facteurs des méthodes de dosage et d'analyse des composés phénoliques	
Méthodes globales	– Analyses basée sur les propriétés physico-chimiques des molécules ciblées – Résultats de dosage approximatifs en raison de nombreuses interférences possibles entre les molécules présentes dans l'extrait et les réactifs employés
Méthodes fines	– Analyse mettant en œuvre des techniques chromatographiques – Emploi du couplage en série du détecteur à barrettes de diodes et d'un spectromètre de masse pour caractériser chaque molécule d'une famille de polyphénols

3. Retardateurs de flamme (RFs) biosourcés pour matériaux polymères

Malgré tous leurs avantages, les matériaux polymères présentent souvent un caractère fortement inflammable qui est à l'origine de graves conséquences en cas d'incendie. En France, plus de 300 000 incendies de diverses natures dont environ 70 000 concernant des feux d'habitation ont été recensés en 2017 [64]. Les pertes humaines et matérielles causées par ces incendies sont aussi considérables [65]. Le développement de matériaux ayant une inflammabilité limitée est donc un enjeu majeur de sécurité publique.

Afin d'améliorer la réaction au feu des matériaux polymères et de permettre leur utilisation en conformité avec la réglementation et la législation en matière de sécurité incendie, des RFs sont généralement employés. Le marché des RFs s'accroit en parallèle avec celui des matériaux polymères et atteignait 2.5 millions de tonnes en 2015 [66].

Il existe différentes substances ignifuges utilisées comme RFs que l'on choisit en fonction de chaque matériau à protéger. De nos jours, les charges minérales et les composés halogénés représentent les solutions les plus efficaces pour améliorer l'inflammabilité des polymères. Cependant, malgré leur efficacité, ils possèdent des inconvénients techniques et environnementaux majeurs. En effet, les charges minérales nécessitent d'importants taux d'incorporation (jusqu'à 70 % en masse dans certains cas), ce qui réduit très fortement les propriétés mécaniques du produit fini. Quant aux composés halogénés, ils ralentissent certes la combustion du matériau en piégeant les radicaux de forte énergie, mais en contrepartie ils conduisent à une combustion moins complète qui s'accompagne d'un dégagement accru de fumées et de gaz fortement létal tel que le monoxyde de carbone CO. Par ailleurs, une étude récente de l'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) montre que certains RFs halogénés sont potentiellement cancérogènes ou neurotoxiques et présentent une toxicité avérée ou suspectée sur la reproduction et un effet potentiel de perturbateur endocrinien [67]. Ils s'accumulent aussi dans l'environnement (le sol, l'air et l'eau) et dans les organismes vivants (en particulier, dans les graisses), ce qui présente un risque environnemental et sanitaire important. C'est pour lutter contre ces risques que l'Union Européen (UE) a mis en place des réglementations spécifiques (REACH, RoHS) qui visent à limiter ou à interdire l'usage de certaines substances telles que les polybromobiphényles (PBB) et les polybromodiphényle éthers (PBDE) [68,69].

Les industriels du secteur et le monde académique cherchent de plus à substituer les RFs issus du pétrole en raison de la raréfaction des ressources fossiles et des impacts environnementaux liés à leur usage. Pour y parvenir, le concept de « chimie verte », apparu

dans les années 1990, propose d'utiliser les matières renouvelables comme matière première. C'est pourquoi une attention particulière est portée à la biomasse qui est l'ensemble de la matière d'origine végétale ou animale. Parmi toutes les biomasses, la biomasse lignocellulosique présente un intérêt particulier car elle est disponible en grande quantité sur Terre et n'est pas en concurrence avec la production alimentaire. La biomasse lignocellulosique est en outre considérée comme une source importante de carbone (550 milliards de tonnes) [70], ce qui est avantageux pour le développement des RFs.

Dans la littérature, différentes familles de molécules provenant de la biomasse lignocellulosique ont été employées afin de développer de nouveaux RFs biosourcés. Parmi celles-ci, les polysaccharides (la cellulose, les hémicelluloses et l'amidon) [71–75] et les composés phénoliques (les lignines, le phloroglucinol, le cardanol et l'eugénol) [75–84] ont déjà été employés avec succès pour l'ignifugation des matériaux thermoplastiques et thermodurcissables ainsi que des textiles. Ces composés peuvent être utilisés tels quels ou transformés en dérivés, généralement phosphorés et/ou azotés, par des traitements chimiques ou biologiques pour une meilleure efficacité.

Les composés phénoliques présentent un intérêt particulier pour le développement des RFs biosourcés en raison (i) de leur abondance dans la biomasse lignocellulosique (par exemple, les lignines représentent entre 15 et 40 % en masse des végétaux), (ii) de leur aptitude à charbonner importante (par exemple, le taux de char des lignines est de 57 % en masse à 600°C [85]) et (iii) de leurs nombreuses fonctions hydroxyles disponibles pour la modification chimique. Aujourd'hui les lignines, sous-produit de l'industrie papeterie, sont les composés phénoliques qui ont suscité le plus grand intérêt pour développer des RF biosourcés [12,86]. Elles montrent une efficacité particulière pour l'ignifugation de différents types de matériaux. A l'opposé, les tannins, qui constituent une autre famille de composés phénoliques, ont été peu étudiés comme RFs malgré leur capacité à charbonner remarquable (par exemple, le taux de char de l'acide tannique est de 27 % en masse à 750°C) et leurs nombreux groupes fonctionnels hydroxyles disponibles. Les tannins possèdent un avantage supplémentaire par rapport aux lignines : lors de la phase d'extraction, ils peuvent être obtenus par des procédés dits « verts » [36]. C'est pour ces raisons qu'il semble nécessaire d'évaluer le potentiel des tannins comme RFs biosourcés.

Cette partie de l'étude bibliographique a donc pour but de démontrer le potentiel des composés phénoliques issus de la biomasse lignocellulosique, notamment des tannins, comme

RFs biosourcés dans différents types de matériaux polymères. Il est cependant d'abord nécessaire de donner une vue générale sur la combustion et l'ignifugation des polymères.

3.1. Ignifugation des polymères

3.1.1. Combustion des polymères

La combustion est un processus complexe qui se décompose en quatre étapes principales qui sont respectivement l'échauffement, la décomposition, l'inflammation et la propagation. Elle fait intervenir les trois éléments suivants : la chaleur, le combustible et le comburant. Le processus de la combustion est schématiquement décrit sur la **Figure 1. 14**.

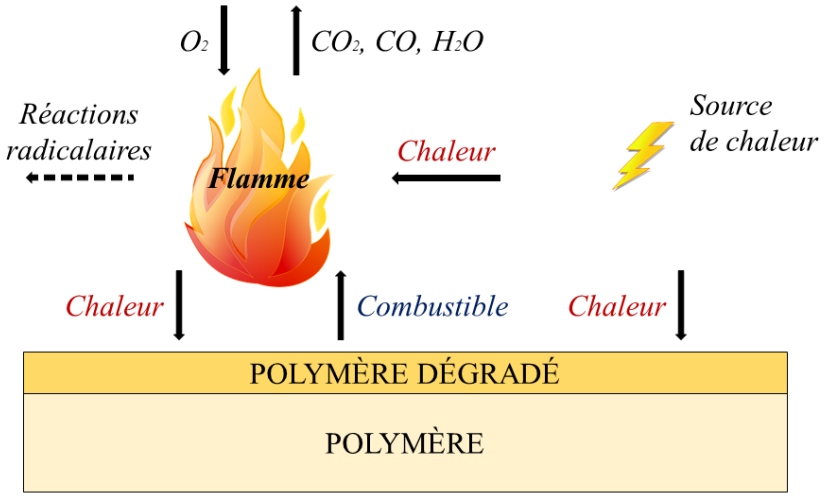


Figure 1. 14. Processus de combustion d'un matériau

La combustion d'un matériau commence par son échauffement en présence d'une source de chaleur externe. La surface exposée à la chaleur s'échauffe par rayonnement puis se propage dans le matériau par conduction. Au-delà d'une certaine température, le polymère se dégrade (coupure des chaines macromoléculaires). La dégradation thermique conduit à la libération dans la phase gazeuse de gaz combustibles qui sont susceptibles de réagir avec l'oxygène de l'air (le comburant) pour former une flamme. Au-delà d'une température et d'une concentration critiques d'oxygène, l'ignition se produit (apparition de la flamme). Elle peut être provoquée par une source de chaleur externe (flamme, étincelle ou particules incandescentes), on parle alors d'ignition pilotée, ou résulter des réactions exothermiques entre les radicaux formés et l'oxygène, on parle dans ce cas d'inflammation spontanée ou auto-ignition. Une partie de l'énergie de la flamme est restituée au matériau de sorte que le processus de la combustion se poursuit sans énergie externe. Une flamme autoalimentée

se propage dans le matériau tant qu'il dégage des gaz combustibles et que l'oxygène reste en quantité suffisante.

La dégradation thermique d'un matériau s'accompagne de nombreux phénomènes en phase condensée : fusion, rupture de liaison, réticulation, carbonisation, gouttage, diffusion des produits volatiles et accumulation de matériau à la surface. Deux mécanismes de dégradation thermique peuvent être distingués [87] :

- La dégradation thermique non-oxydante. Aussi appelée pyrolyse, elle se produit sous l'effet seul de la température et consiste en la scission hétérolytique ou homolytique des chaînes polymères. Cette dégradation reste habituellement dominante.
- La dégradation thermo-oxydante. Au cours de cette dégradation, le matériau ou les produits de sa dégradation réagissent avec l'oxygène de l'air. Différents produits peuvent alors être générés : acides carboxyliques, alcools, cétones, aldéhydes, etc. La dégradation thermo-oxydante libère aussi des espèces radicalaires très réactives telles que $H^{\bullet}$ et $OH^{\bullet}$.

Pour un matériau massif, on considère généralement qu'une fois enflammé la dégradation en phase condensée est une pyrolyse car tout l'oxygène est consommé dans la flamme.

3.1.2. Concepts de l'ignifugation

Pour améliorer le comportement au feu des matières combustibles des substances chimiques, appelés retardateurs de flamme (RFs), sont utilisés [88]. Ils peuvent éviter ou retarder l'inflammation ou encore ralentir la propagation de flammes en cassant le cycle de combustion, autrement appelé « le triangle du feu » (**Figure 1. 15**), par une action physique et/ou chimique.

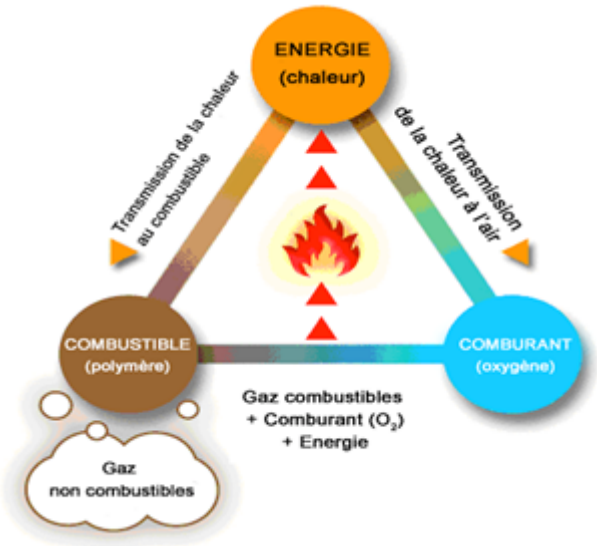


Figure 1. 15. Le triangle du feu

Les RFs sont généralement classés en deux catégories : les additifs et les réactifs [87]. Les RFs additifs sont des composés qui sont simplement incorporés au polymère fondu par mélange physique lors de la mise en œuvre du matériau, alors que les RFs réactifs sont introduits directement au moment de la synthèse du polymère. S'intégrant dans la structure macromoléculaire du polymère, les RFs réactifs permettent d'améliorer ses propriétés au feu tout en évitant de potentiels problèmes de migration lors du cycle de vie du matériau.

3.1.3. Modes d'action des RFs

En fonction de leur nature, les RFs peuvent avoir un mode d'action physique et/ou chimique en phase condensée et/ou gazeuse [87,88].

L'action physique d'un RF peut se faire par :

- Refroidissement. Les réactions endothermiques de décomposition de certains RFs (généralement la déshydratation ou la décarbonatation) conduisent à une réduction du bilan calorifique de la combustion.
- Dilution. Ces RFs libèrent des gaz inertes (le dioxyde de carbone CO_2, l'ammoniac NH_3 ou l'eau H_2O) qui vont abaisser la concentration des combustibles dans la zone de la flamme.
- Formation d'une couche protectrice. Certains RFs favorisent la formation d'une couche solide stable thermiquement, à faible conductivité thermique, qui limite les transferts de chaleur et de matières (les gaz combustibles et l'oxygène) vers le

polymère sous-jacent et entraîne ainsi une diminution de la quantité de gaz de pyrolyse produits.

L'action chimique d'un RF a lieu en :

- Phase gazeuse. Certains RFs (halogénés, phosphorés notamment) inhibent les réactions radicalaires de propagation de la flamme par la libération de radicaux particuliers (HBr, HCl, PO$^{\bullet}$, HPO$^{\bullet}$) dans la phase gazeuse. Ces radicaux neutralisent des radicaux hydrogène H$^{\bullet}$ et hydroxy OH$^{\bullet}$, appelés « chaud » par recombinaison, pour former des radicaux et/ou molécules moins énergétiques. Cette action permet de diminuer l'exothermicité de la réaction en abaissant la température du système et en limitant la formation des produits combustibles.
- Phase condensée. Il est possible de distinguer différents types de réactions. Les RFs peuvent accélérer la décomposition du polymère en provoquant son écoulement, ce qui le fait s'éloigner de la source de chaleur provoquant ainsi l'extinction de la flamme. Les RFs peuvent également favoriser la formation d'une couche charbonnée (appelée « char »), éventuellement expansée, qui freine l'émission des gaz combustibles vers l'extérieur (l'effet barrière) et isole le matériau des flammes et de l'oxygène.

3.1.4. Les RFs actuels

Il est possible de différencier cinq principales familles de RFs : les charges inorganiques, les composés halogénés, les composés phosphorés, les composés azotés et les nanoparticules [88]. Le **Tableau 1. 6** présente les principales familles des RFs actuellement utilisés et leur modes d'action. Le **Tableau 1. 7**, à son tour, présente les principaux RFs couramment employés pour l'ignifugation des résines époxy.

La combinaison de RFs est aussi possible et permet souvent d'entrainer des effets synergiques. L'intumescence est typiquement un mode d'action qui requiert l'utilisation de systèmes complexes intégrant des synergies d'action [89]. Les systèmes intumescents comprennent dans leur formulation une source d'acide inorganique (plus couramment les acides phosphoriques et leurs dérivés), un composé présentant une aptitude au charbonnement (composés polyhydriques, par exemple) et des agents gonflants (mélamine ou NH_3). Les systèmes intumescents forment une couche charbonnée qui gonfle sous l'irradiation thermique en protégeant ainsi le matériau du flux de chaleur par une couche alvéolaire à faible conductivité

thermique. Cette couche protectrice diminue la vitesse de diffusion des gaz issus de la pyrolyse du polymère vers la zone de combustion ainsi que la vitesse de dégradation du matériau.

Tableau 1. 6. Principales familles de RFs et leurs modes d'action

Classe	Exemple	Mode d'action
Inorganiques	Hydroxydes métalliques, borates et hydrocarbonates	• Décomposition endothermique ; • Dilution des gaz combustibles ; • Dilution de la phase condensée combustible ; • Formation d'une couche barrière
Halogénés	Composés aromatiques, aliphatiques et cycliques halogénés	• Libération de radicaux halogénés HX qui piègent les radicaux actifs ($H^{\bullet}$ et $HO^{\bullet}$)
Phosphorés	Phosphates organiques, polyphosphate d'ammonium (APP) et phosphore rouge	• Libération d'acides ; • Libération des radicaux $PO^{\bullet}$, $PO_2^{\bullet}$, $HPO^{\bullet}$ qui piègent les radicaux actifs ($H^{\bullet}$ et $HO^{\bullet}$) ; • Formation d'une couche barrière
Azotés	Mélamine et ses sels	• Décomposition endothermique ; • Dilution des gaz combustibles
Nanoparticules	Argiles organomodifiées, nanotubes de carbone, oxydes métalliques et composés silico-organiques	• Formation d'une couche barrière ; • Réduction de la vitesse de propagation

Tableau 1. 7. Principaux RFs employés dans les résines époxy

Halogénés	Phosphorés
Tétrabromobisphénol A (TBBPA), décabromodiphényléthane (DBDPE) et tribromophénol (TBP)	Résorcinol bis-(diphényle phosphate) (RDP), polyphosphate d'ammonium (APP), aluminium diéthyl phosphinate, 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène-10-oxyde (DOPO) et oligo-(1,3-phénylène-méthylphosphonate) (Fyrol PMP)

Les nombreuses études montrent que les RFs à base des halogènes sont potentiellement cancérogènes et nécrotiques et présentent ainsi les effets nocifs sur l'environnement et la santé des êtres vivants. Les RFs à base de bore sont quant à eux considérés une alternative efficace et peu nocif aux RFs halogénés dans les matériaux polymères. La partie suivante présente ainsi la mode d'action et le potentiel des RFs à base de bore pour l'ignifugation des matériaux.

3.2. Alternative conventionnelle aux RFs halogénés

Les RFs à base de bore peuvent avoir une action en phase condensée et gazeuse. Il s'agit généralement de mélanges de borax $Na_2B_4O_7$ et d'acide orthoborique H_3BO_3 [88].

En général, sous l'action de la chaleur, les composés borés libèrent de l'eau selon des réactions endothermiques suivants :

$T_{re} = 140°C : H_3BO_3 \rightarrow H_2O + HBO_2$ (acide métaborique ; monoclinique ; $T_f = 201°C$) (1)

$T_{re} = 175°C : H_3BO_3 \rightarrow H_2O + HBO_2$ (acide métaborique ; cubique ; $T_f = 236°C$) (2)

$T_{re} > 175°C : 4HBO_2 \rightarrow H_2O + H_2B_4O_7$ (acide tétraborique non isolé) (3)

$T_{re} = 270°C : H_2B_4O_7 \rightarrow H_2O + 2B_2O_3$ (anhydride borique ; $T_f = 500°C$) (4)

avec T_{re} – température de relargage, T_f – température de fusion.

Sous l'action de la chaleur, ce mélange d'acides se dissout dans une partie de son eau d'hydratation, se gonfle pour donner une substance mousseuse. Cette couche, qui contient ou les acides, ou l'anhydride suivant la température, réagit avec les oxydes basiques métalliques pour donner des sels. Ces sels perdent ensuite leur eau liée auparavant dans la forme sel hydraté, pour produire un revêtement vitreux à la surface du matériau. Les borates ont des transitions cristallines ou vitreuses qui absorbent une partie de la chaleur de combustion. Les verres obtenus ont des formules chimiques pouvant aller de BO_3M_3 à $B_{12}O_{19}M$.

L'anhydride borique, tout comme l'acide borique, peut réagir avec certaines fonctions organiques du polymère (alcool, époxyde, etc.). Des esters borés se forment et participent à la formulation d'une croûte charbonneuse sur l'échantillon, protégeant celui-ci de la chaleur, des flammes et de l'oxygène et diminuant la proportion de produits inflammables dégagés.

Les RFs à base de bore sont souvent employés pour l'ignifugation du bois [90–92]. Ainsi, dans leurs travaux, Son et al. [92] utilisent les mélanges du silicate de sodium Na_2SiO_3 et des composés borés tels que l'acide borique H_3BO_3 et le borate d'ammonium $NH_4HB_4O_7$ pour le traitement ignifugeant du bois de pin rouge du Japon (*Pinus densiflora*), de pruche (*Tsuga heterophylla*) et de pin radiata (*Pinus radiata*). Le traitement par faisceau d'électrons

est de plus employé pour améliorer la pénétration des agents ignifugeants dans le bois. Le temps d'ignition ou *Time To Ignition* (TTI) en anglais des bois traités varie fortement en fonction de l'essence du bois et la combinaison chimique employée. Les échantillons traités avec le mélange contenant 50 % en masse de silicate de sodium et de 3 % en masse de borate d'ammonium présentent les valeurs de TTI les plus élevées, variant de 48 à 207 s. Ce mélange permet également de diminuer de manière significative le pic de débit calorifique ou *peak of Heat Release Rate* (pHRR) et la chaleur totale dégagée ou *Total Heat Release* (THR) en anglais des bois. Le bois de pruche subit la réduction la plus importante de ces paramètres.

Les RFs à base de bore peuvent également être employés pour l'ignifugation des matériaux plastiques [93–96]. Ainsi, une étude menée par Nyambo et al. [95] montre que l'acide borique H_3BO_3 peut améliorer des propriétés ignifugeantes de l'éthylène-acétate de vinyle (EVA). L'ajout de 10 % en masse de H_3BO_3 dans l'EVA conduit à une réduction du pHRR et du THR de 46 et 10 %, respectivement. Les résultats obtenus sont associés à la formation au cours de la combustion de couche protectrice à partir de l'anhydride borique B_2O_3 et au refroidissement de la flamme par les vapeurs d'eau dégagées. L'incorporation de H_3BO_3 dans l'EVA entraîne cependant la réduction significative de TTI par rapport à l'EVA non chargé. L'effet est associé à la dégradation de H_3BO_3 entre 100 et 350°C provoquant ainsi la déstabilisation du polymère.

Une étude menée par Unlu et al. [96] utilise les différents composés borés tels que la colémanite, l'ulexite, l'acide borique H_3BO_3 (BA), l'oxyde borique B_2O_3 (BO), le borate de mélamine et le non-borate de guanidinium pour l'ignifugation de la résine époxy. La résine époxy est formulée à partir du prépolymère époxy à base du bisphénol A (BPA) et de l'épichlorhydrine et du durcisseur à base de polyamine cycloaliphatique. L'incorporation des composés borés de 30 à 40 % en masse dans la résine époxy induit une augmentation importante du taux de résidu par rapport au matériau non chargé. Les résines contenant des additifs borés présentent des valeurs de taux de résidu variant de 19.6 à 38.7 % en masse, alors que la valeur de ce paramètre pour la résine époxy non chargée est de 7.9 % en masse. Les résultats ainsi obtenus résultent des interactions chimiques des composés borés et des produits de leur dégradation avec la matrice polymère, qui favorisent ainsi la formation du char. Les auteurs montrent également que tous les matériaux contenant des composés borés présentent de meilleures propriétés ignifuges que le matériau contenant de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ (ATH). La résine contenant 40 % en masse de BO présente les valeurs de pHRR et de THR les

plus basses par rapport aux autres matériaux (**Figure 1. 16**) – 82 kW m^{-2} et 20.6 MJ m^{-2}, respectivement.

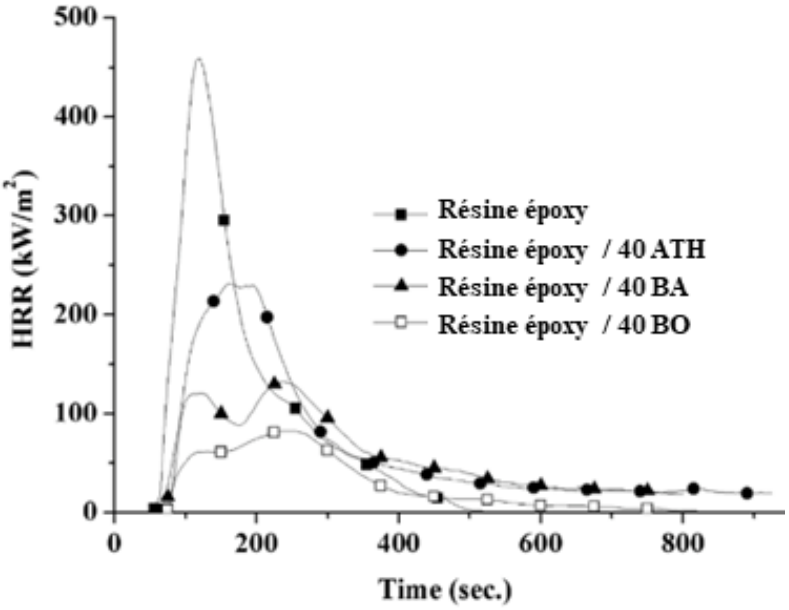


Figure 1. 16. Suivi du débit calorifique en fonction du temps au cône calorimètre pour la résine époxy non chargée et chargée de 40 % en masse d'hydroxyde d'ammonium (ATH), d'acide borique (BA) et d'oxyde borique (BO) à l'irradiance de 35 kWm^{-2} [96]

Il est toutefois important de noter que certains composés borés sont considérés toxiques. Par exemple, l'acide borique est classé reprotoxique 2 (CMR) par la Communauté européenne [97]. Son emploi est ainsi limité à 5.5 % en masse de produit final.

Compte tenu des enjeux environnementaux et sanitaires, la tendance actuelle vise donc à développer les RFs à partir des matières biosourcées. Dans ce contexte, les composés phénoliques sont considérés comme des sources potentielles de carbone pour la formulation des RFs. La partie suivante montre le potentiel des composés phénoliques, tels que les lignines et, plus particulièrement, les tannins, ainsi que leurs dérivés pour l'ignifugation des matériaux.

3.3. Alternatives biosourcées aux RFs conventionnels

Les composés phénoliques sont largement disponibles dans la biomasse végétale comme le montre les deux parties précédentes du chapitre. Ils produisent naturellement des résidus de charbon remarquables à hautes températures [85,98]. Vu que la formation de char est un des modes d'action des RFs, les composés phénoliques peuvent être considérés comme

des agents ignifugeants. Parmi ceux-ci, les lignines et les tannins présentent un intérêt particulier en raison de leur abondance.

3.3.1. Les lignines

On s'intéresse d'abord au mécanisme de décomposition des lignines avant de comprendre leur mode d'action comme RFs. Sous atmosphère inerte la dégradation thermique des lignines se fait en plusieurs étapes entre 200 et 500°C (**Figure 1. 17**) [85,99]. La première étape entre 230 et 260°C consiste en la formation d'eau H_2O et de dioxyde de carbone CO_2 par le clivage des fonctions latérales des unités de base. La deuxième et l'étape principale de dégradation située entre 275 et 450°C correspond à la rupture de la chaîne principale soit par la scission des liaisons β et C-C soit par le clivage des liaisons aryle-éther. De nombreux produits volatils sont formés durant cette étape. Leur nature et quantité dépendent principalement de la composition chimique des lignines. La troisième étape au-dessus de 500°C consiste en la formation d'un résidu (appelé char) de 30 à 60 % de la masse initiale via des réarrangements moléculaires et une condensation des structures aromatiques. Il est cependant observé que la formation du char est fortement influencée par de nombreux paramètres tels que l'origine botanique des lignines et leur procédé d'extraction. Les lignines de différentes espèces botaniques ne présentent pas le même profil de dégradation thermique [100]. Il est affecté par les quantités des monolignols présents dans des lignines [101]. Les résultats mettent en évidence l'importance des groupes méthoxyles et *ortho*-méthylènequinone lors de la formation du char au cours de la pyrolyse des lignines. Les lignines Kraft et les lignines Organosolv ne présentent pas en outre le même comportement thermique [79].

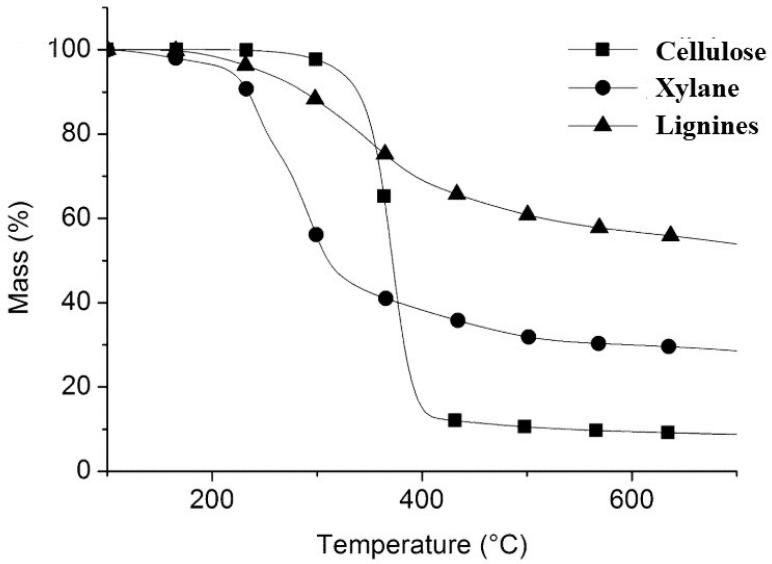


Figure 1. 17. Comparaison des courbes thermogravimétriques de cellulose, de xylane et de lignines [86]

Ces dernières années, les travaux de recherche se sont intéressés de plus en plus à l'utilisation des lignines comme RFs biosourcés en raison de leur aptitude à charbonner importante. Une étude menée par De Chirico et al. [77] montre que les lignines sont capables d'améliorer le comportement au feu du polypropylène (PP) (**Figure 1. 18**). L'incorporation de 15 % en masse des lignines dans le PP conduit à une réduction du pHRR de 71 % et à une augmentation du taux de char de 6 % en masse. Les résultats sont associés à l'action des lignines en phase condensée qui favorise la formation d'une couche isolante, ce qui permet ainsi de protéger le matériau du flux de chaleur et de limiter la diffusion des gaz combustibles vers la zone de combustion. Une diminution importante de la stabilité thermique et du temps d'ignition du matériau est cependant observée, ce qui rejoint les résultats d'autres travaux [76,79,102]. Les auteurs associent ces effets à la dégradation thermique anticipée des lignines par rapport au polymère. Dans d'autres travaux, les chercheurs supposent également que la diminution de stabilité thermique peut être liée à la réaction des lignines avec la matrice polymère dans laquelle elles sont introduites et à l'augmentation de l'absorption de chaleur [76,79].

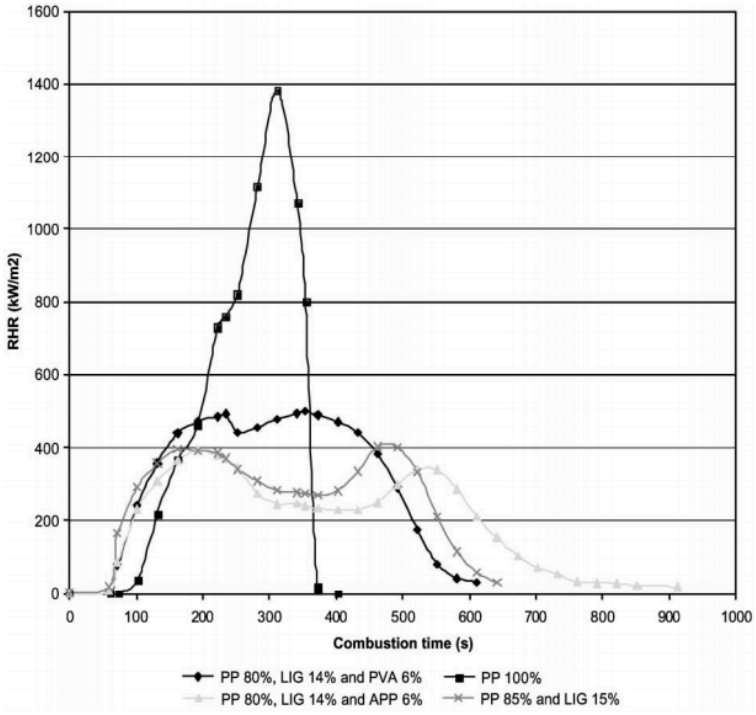


Figure 1. 18. Suivie du débit calorifique en fonction du temps au cône calorimètre pour le polypropylène (PP) non chargé et chargé avec des lignines (LG) à l'irradiance de 25 kW m^{-2} [77]

Pour minimiser leur impact sur la stabilité thermique et le temps d'ignition, les lignines peuvent être combinées avec des agents ignifugeants traditionnels, tels que les hydroxydes métalliques et les composés phosphorés [75,77,80]. Les combinaisons de ces RFs favorisent la formation d'une couche barrière, ce qui induit une réduction importante du débit calorifique lors de la combustion. Par contre, le temps d'ignition des matériaux contenant les lignines reste toujours inférieur de celui du matériau non chargé.

Un autre moyen d'améliorer les propriétés ignifugeantes des lignines est de les modifier chimiquement. Les modifications chimiques sont possibles grâce à la présence de nombreux groupes hydroxyles phénoliques (fortement réactifs) et aliphatiques dans la structure des lignines [103]. Elles visent généralement à augmenter la stabilité thermique et le taux de char des lignines.

Plusieurs études s'intéressent à la modification des lignines par des composés phosphorés [12]. Des groupes phosphates peuvent être introduits dans les lignines [76,104]. Une étude menée par Prieur et al. [76] s'intéresse aux propriétés de lignines phosphorylées dans l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS). Les lignines phosphorylées sont synthétisées par la réaction des lignines avec le pentoxyde de phosphore (P_2O_5) dans le tétrahydrofurane (THF) et montrent sous atmosphère inerte une stabilité thermique similaire et un taux de char augmenté

par rapport aux lignines non modifiées. L'incorporation de 30 % en masse des lignines phosphorylées induit une réduction du pHRR et du THR (de 58 et 20 %, respectivement), ainsi qu'une augmentation du taux de char de 12 % en masse par rapport au polymère non ignifugé. Les résultats sont associés à l'action des lignines phosphorylées en phase condensée qui promeuvent une couche barrière à la surface de matériau. Il est également supposé que ces additifs ignifugeants agissent en phase gazeuse en piégeant les radicaux actifs grâce aux radicaux phosphorés libérés au cours de la combustion. La fonctionnalisation des lignines avec le P_2O_5 ne permet pas néanmoins d'augmenter le temps d'ignition du matériau.

Les composés phosphorés sont souvent utilisés en combinaison avec les composés azotés afin d'améliorer les propriétés ignifugeantes des lignines [78,102,105,106]. C'est une stratégie prometteuse pour le développement des RFs biosourcés de hautes efficacités. Une étude récente de Costes et al. [79] montre l'efficacité de lignines greffées avec le phosphate d'ammonium dans l'acide polylactique (PLA). Les lignines sont fonctionnalisées avec le trichlorure de phosphore ($POCl_3$) puis avec l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) et contiennent ainsi 7 et 9 % en masse d'azote et de phosphore, respectivement. Il est observé que la modification chimique des lignines améliore leur dispersion dans la matrice polymère. L'incorporation de 20 % en masse des lignines Kraft modifiées permet au PLA d'obtenir un classement V0 à la norme UL94 (échantillons de 3 mm d'épaisseur) appliquée par les Laboratoires American Underwriters pour testes l'inflammabilité et la sécurité au feu des matières plastiques. Les auteurs rapportent aussi une réduction de 40 % du pHRR sans aucune réduction du temps d'ignition par rapport au PLA pur. Les analyses de la chromatographie par perméation de gel (GPC) réalisées sur les matériaux préparés montrent cependant une diminution des masses molaires en masse (M_w) avec l'ajout des lignines modifiées. Cela peut être associé au fait que les agents ignifugeants provoquent la dégradation thermique du PLA lors de sa mise en œuvre.

Les composés contenant de l'azote seul peuvent aussi être employés pour améliorer les effets ignifugeants des lignines. La combinaison des lignines azotés avec des agents ignifugeants phosphorés semble être avantageuse pour l'ignifugation de matériaux polymères. Dans leurs travaux, Zhang et al. [81] montrent qu'un système composé de lignines modifiées avec de l'urée et du polyphosphate d'ammonium (1:4) améliore de manière significative le comportement au feu du PLA. Le matériau contenant 23 % en masse du système ignifugeant est classé V0 au test UL94 (échantillons de 3 mm d'épaisseur). Il présente de plus un pHRR réduit de 75 % et un THR réduit de 66 % par rapport à la référence. Les auteurs attribuent les

propriétés ignifuges du matériau à l'effet intumescent du système ignifugeant utilisé, ce qui est classiquement attendu avec les combinaisons du phosphore et de l'azote. Le temps d'ignition et les propriétés mécaniques (la résistance à la traction et l'allongement à la rupture) du matériau sont cependant réduits par rapport au PLA non chargé. La dégradation du PLA due à la présence des lignines et la faible adhésion interfaciale entre la matrice et les additifs ignifugeants peuvent être à l'origine de cette réduction.

En conclusion, les travaux de recherche mentionnés ci-avant démontrent l'efficacité des lignines comme agents ignifugeants pour les matériaux polymères. Les lignines et leurs dérivés permettent de rendre les matériaux ignifuges en agissant généralement en phase condensée par formation d'une couche barrière à la surface des matériaux. Les matériaux contenant les lignines présentent cependant certains inconvénients tels qu'une stabilité thermique et un temps d'ignition (TTI) réduits. Les propriétés mécaniques des polymères sont aussi réduites avec l'incorporation des lignines.

3.3.2. Tannins

Jusqu'à aujourd'hui peu de travaux se sont intéressés au potentiel des tannins comme RF biosourcé. L'acide tannique et les différents extraits de plantes riches en tannins ont été utilisés pour l'ignifugation des matériaux. Les travaux concernant leur utilisation seront présentés ci-après.

Le **Tableau 1. 8** regroupe les résultats actuellement disponibles sur l'utilisation de l'acide tannique et des extraits de plantes riches en tannins comme RFs biosourcés.

3.3.2.1. Acide tannique

L'acide tannique appartient à la famille des tannins hydrolysables et plus précisément des gallotannins. L'acide tannique produit à l'échelle industrielle est généralement représenté par une seule molécule de structure bien définie (**Figure 1. 19**) alors qu'en réalité, il s'agit d'un mélange complexe de molécules dont le type de structure correspond à celle donnée dans la **Figure 1. 19**. Mais chacune de ces molécules porte un nombre donné d'unités galloyles. L'acide tannique est produit par méthanolyse de mélanges complexes d'esters polygalloylés dans une solution de tampon borate. Ces esters polygalloylés, appelés aussi gallotannins, proviennent de galles de sumac (*Rhus semialata*), de galles de chêne d'Alep (*Quercus infectoria*) et de feuilles de sumac (*Rhus coriaria* et *Rhus typhina*) [107]. L'hétérogénéité de

l'acide tannique commercial peut être confirmée par l'analyse chromatographique (**Figure 1. 20**) [108].

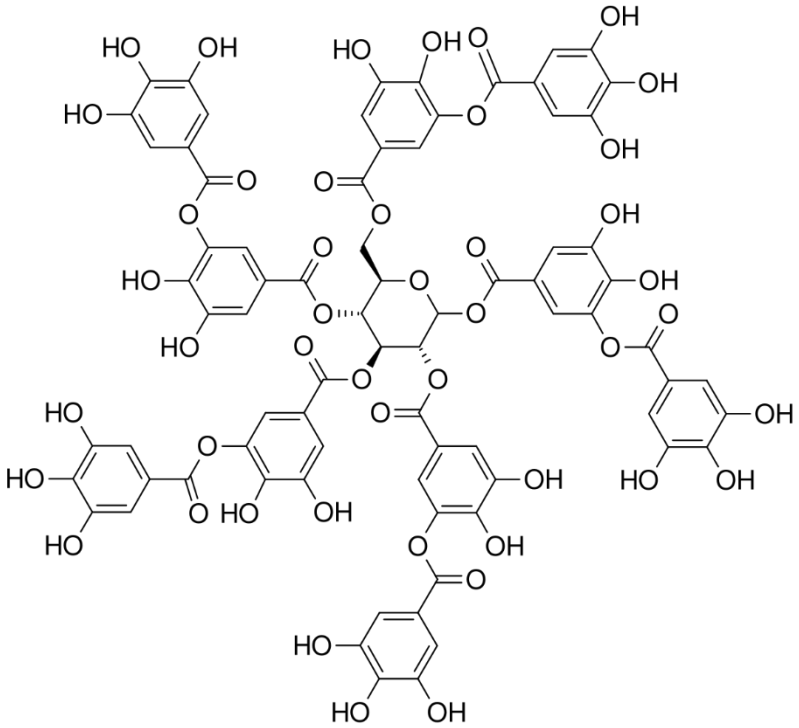


Figure 1. 19. Type de structure représentative pour l'acide tannique

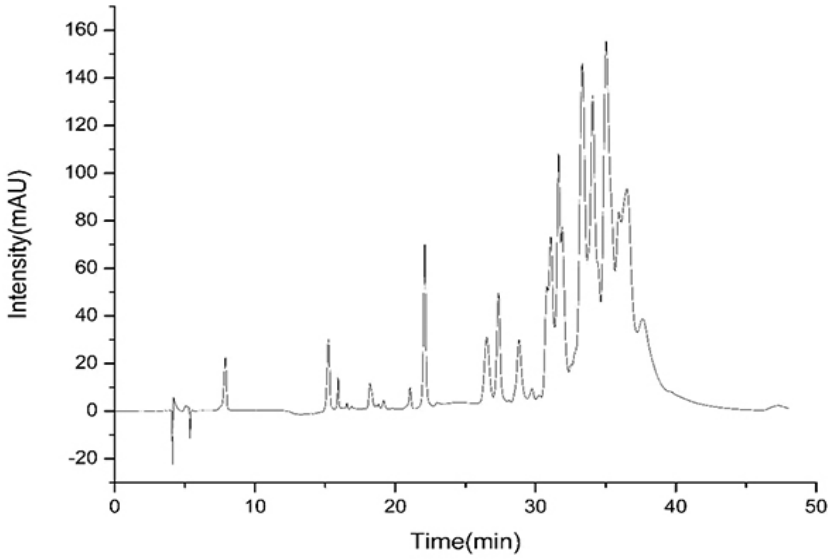


Figure 1. 20. Chromatogramme HPLC-DAD d'un acide tannique commercial (Sigma Aldrich) à 270 nm [108]

La dégradation thermique de l'acide tannique se fait en 4 étapes sous atmosphère inerte [98]. La première étape entre 30 et 150°C est associée à la déshydratation de l'acide tannique. Entre 150 et 230°C (la deuxième étape) la perte de masse correspond à l'évaporation de l'acide acétique qui provient du tampon acétate utilisé lors de la préparation de l'acide tannique [107]. La troisième étape, qui est majeure, commence vers 230°C et atteint son maximum à 333°C. Durant cette étape, la décarboxylation des unités galloyles externes se produit, ce qui conduit à la libération de pyrogallol et de CO_2 dans la phase gazeuse. Au-dessus de 400°C (la quatrième étape), le monoxyde de carbone CO et des traces de méthane CH_4 sont les principaux gaz de pyrolyse identifiés. Ils sont dus à la dégradation des composés phénoliques. Le taux de char est de 27 % en masse à 750°C. Le char est formé par la réticulation des unités galloyles internes et présente des caractéristiques intumescentes (un gonflement du char est observé). Cela indique que l'acide tannique peut éventuellement agir comme couche barrière thermique lors de la combustion.

Depuis peu, des travaux de recherche s'intéressent à l'utilisation de l'acide tannique comme RFs biosourcé. L'acide tannique (sans additifs et non modifié) permet d'améliorer le comportement au feu de matériaux [109–113]. Dans son étude, Kim et al. [109] utilisent l'acide tannique comme agent réticulant et ignifugeant dans la formulation d'une résine époxy à base de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA). La calorimétrie différentielle à balayage ou *Differentiel Scanning Calorimetry* (DSC) en anglais réalisées sur les matériaux formulés démontrent la réaction entre les fonctions époxydes du prépolymère et les multiples fonctions hydroxyles de l'acide tannique. Il est cependant constaté qu'à des concentrations importantes, toutes les fonctions hydroxyles de l'acide tannique ne participent pas forcément à la réaction de réticulation. De plus, une séparation de phase est observée dans ces conditions. Les résines époxy contenant l'acide tannique produisent plus de résidus à hautes températures et ont des valeurs d'indice limite d'oxygène ou *Limiting Oxygen Index* (LOI) en anglais plus élevées par rapport à la résine de référence. Le taux de char et les valeurs de LOI augmentent avec la concentration en acide tannique dans le matériau, tandis que le pHRR et le THR ne cessent de diminuer. Les auteurs associent ces résultats à l'effet d'extinction des radicaux actifs et à la formation d'une couche barrière qui limite le transfert de la chaleur et des produits combustibles entre le matériau et la flamme.

Une étude menée récemment par Laoutid et al. [110] montre que l'acide tannique n'apporte aucun effet sur les propriétés ignifuges de l'acide polylactique (PLA) qui est un polymère thermoplastique biosourcé et biodégradable (**Figure 1. 21**). Afin d'améliorer les

performances ignifugeantes de l'acide tannique, les auteurs proposent deux différentes approches.

La première stratégie vise à promouvoir le charbonnement de l'acide tannique au cours de la combustion en utilisant des particules nanométriques d'argile. L'association de l'acide tannique avec les nanoargiles du type Cloisite® 30B dans la matrice PLA favorise l'augmentation du taux de char et une diminution du pHRR d'environ 50 % par rapport au polymère non chargé.

La seconde stratégie envisage une combinaison de l'acide tannique modifié avec des groupements phosphorés avec des composés phosphorés. Le phosphore est alors ajouté dans la matrice du polymère sous forme de phytates (sel de l'acide phytique) et greffés chimiquement sur les fonctions hydroxyles de l'acide tannique (avec du chlorure de phosphore $POCl_3$). Les auteurs rapportent une faible efficacité de la combinaison de l'acide tannique avec les phytates. Une réduction significative du pHRR nécessite l'ajout de 30 % en masse de charges au minimum (52.6 % pour la formulation contenant 15 % en masse de l'acide tannique et 15 % en masse de phytates de sodium). En revanche, la modification chimique de l'acide tannique semble être intéressante car l'incorporation de 20 % en masse de l'acide tannique phosphorylé induit une réduction du pHRR de 58 % sans affecter le temps d'ignition par rapport au PLA vierge (**Figure 1. 21**). Les auteurs associent ces résultats à l'action de l'acide tannique phosphorylé en phase condensée qui est particulièrement favorisée par la présence de phosphore. L'utilisation de l'acide tannique phosphorylé provoque néanmoins une dégradation thermique importante du PLA. Cette dégradation est principalement due au procédé de phosphorylation de l'acide tannique qui induit l'hydrolyse des liaisons esters des unités galloyles. L'acide ainsi formé peut réagir avec les fonctions esters du PLA et déclencher la rupture des chaînes du polymère. La phosphorylation de l'acide tannique est donc une stratégie avantageuse pour le développement des RFs biosourcés efficaces mais elle nécessite des études supplémentaires.

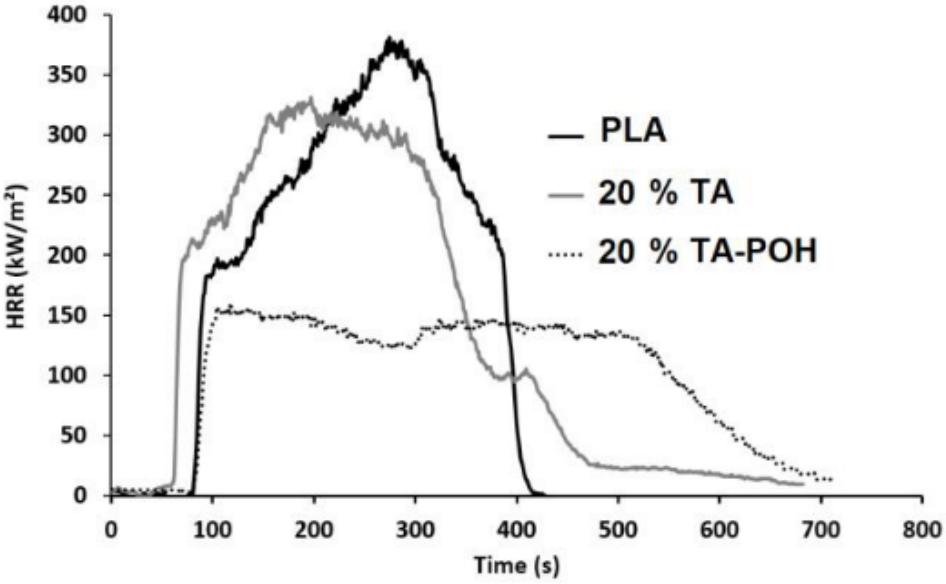


Figure 1. 21. Suivi du débit calorifique en fonction du temps au cône calorimètre pour l'acide polylactique (PLA) non chargé et chargé de 20 % en masse d'acide tannique non greffé (TA) et greffée avec du phosphore (TA-POH) à l'irradiance de 35 kW m^{-2}

Des modifications chimiques avec des composés non phosphorés peuvent également améliorer les effets ignifugeants de l'acide tannique. Une étude réalisée par Xia et al. [111] présente une synthèse simple du téréphtalate de l'acide tannique, aussi appelé TAT, par une réaction de polycondensation de l'acide tannique avec le chlorure de téréphtalate. Les auteurs rapportent un comportement auto-extinguible du polyamide 6,6 revêtu du TAT. L'action du TAT en phase condensée s'accompagne d'une augmentation du taux de char. L'analyse morphologique du matériau revêtu permet de plus de constater la formation d'une couche de char qui peut agir comme barrière en isolant ainsi le matériau en décomposition de la source de chaleur.

L'acide tannique peut aussi être combiné avec les composés inorganiques [112,113]. Une étude de Nam et al. [112] montre que l'utilisation d'hydroxyde de sodium NaOH en faible concentration améliore l'adsorption de l'acide tannique sur le coton. L'hydroxyde de sodium catalyse la décarboxylation de l'acide tannique et la déshydratation de la cellulose de coton à des températures plus basses, ce qui favorise le charbonnement. Les résultats montrent une action prononcée de l'acide tannique en phase condensée par augmentation du taux de char. Il augmente avec la concentration en hydroxyde de sodium. Les modifications des mécanismes de combustion et le charbonnement important conduisent à une réduction de la capacité calorifique ou *Heat Release Capacity* (HRC) en anglais de 82 % et à une augmentation des LOI

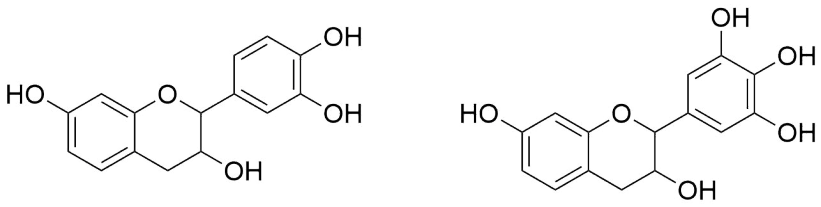
de 30.2 % (calculés à partir des données d'analyses de microcalorimétrie de combustion (MCC)) par rapport aux paramètres du coton de référence.

3.3.2.2. Extraits de tannins des plantes

Aujourd'hui, la dégradation thermique des extraits végétaux reste très peu étudiée dans la littérature. Il est impossible de mettre en évidence un seul profil de décomposition thermique pour tous les extraits car ils n'ont pas la même composition chimique. Elle est en effet différente pour chaque extrait en raison de nombreux facteurs (la nature de l'espèce, l'environnement, les méthodes d'extraction) comme il est montré dans la partie précédente de ce chapitre. Il est cependant constaté que les extraits des plantes riches en tannins se décomposent avec des taux de char élevés – de 30 à plus de 50 % en masse [114–117]. Cette propriété rend les tannins intéressants pour l'utilisation en tant qu'agents ignifugeants.

Les extraits des tannins sont souvent utilisés tels quels pour ignifuger les matériaux. Une étude menée par Tributsch et al. [117] montre l'effet des tannins issus des écorces de quebracho, de pin des Canaries (*Pinus canariensis*) et de séquoia géant (*Séquoiadendron*) sur les propriétés ignifuges de l'ABS. Les écorces de ces trois espèces botaniques sont exceptionnellement résistantes au feu et contiennent majoritairement des tannins condensés [118,119]. Les auteurs rapportent une amélioration des caractéristiques ignifuges de l'ABS par incorporation des tannins de quebracho. Les mélanges d'ABS avec 30 et 50 % en masse de tannins de quebracho présentent des taux de char d'environ 14 et 36 % en masse, respectivement, tandis le taux de char de l'ABS non chargé est de 2 % en masse. Les mélanges sont également caractérisés par des valeurs de LOI plus élevées comparées à celle l'ABS non chargé (les valeurs ne sont pas disponibles dans la publication) et par un comportement anti-goutte lors du test UL94. Les effets similaires sont observés pour les mélanges d'ABS avec les tannins d'écorces de pin de Canaries et de séquoia géant. Les auteurs associent les caractéristiques ignifuges des mélanges formés avec les propriétés des tannins. Les tannins réagissent principalement en phase condensée. Ils peuvent former un char thermiquement stable et ignifuge pour protéger le matériau contre la chaleur de la flamme et la diffusion des composés volatiles dans la flamme. Il est, de plus, supposé que les tannins peuvent réduire et désactiver les radicaux actifs formés au cours de la combustion grâce à leurs propriétés antioxydantes très importantes. Les rayonnements thermiques générés par le feu augmentent de plus le pouvoir réducteur des tannins. Les tannins peuvent donc retarder ou ralentir la propagation du feu lors de l'incendie.

Dans leur travail, Celzard et al. [120] ont utilisé un extrait commercial d'écorce de mimosa vert (*Acacia mearnsii,* de Wildt) dans une mousse à base de formaldéhyde. Selon les informations fournies par les auteurs, l'extrait utilisé contient au moins 74 % en masse de tannins condensés. Ils sont majoritairement constitués des oligomères A et B (**Figure 1. 22**) et de l'(épi)gallocatéchine (**Figure 1. 9**) [121].



A **B**

Figure 1. 22. Les principaux oligomères des tannins condensés d'écorce de mimosa [121]

Les mousses contenant des tannins de mimosa présentent des propriétés ignifuges supérieures à celles des mousses phénoliques classiques ayant une densité similaire. Les TTI des mousses contenant des polyphénols naturels sont toujours supérieurs à 100 s pour un flux thermique de 50 kW m^{-2}, alors que ceux des mousses phénoliques classiques ne dépassent pas 6 s dans les mêmes conditions. Les mousses contenant des tannins présentent un pHRR de 12 kW m^{-2}, tandis que les pHRR des mousses phénoliques traditionnelles varient de 106 à 314 kW m^{-2}. Il est aussi constaté que la présence des additifs tels que l'acide borique H_3BO_3 et l'acide phosphorique H_3BO_4 dans la formulation n'apporte pas d'amélioration significative aux propriétés ignifuges déjà élevées. Les auteurs expliquent les bonnes propriétés ignifuges des mousses contenant des tannins à la fois par leur aptitude à former un char stable ayant une faible conductivité thermique et par leur faible perte de masse aux températures élevées.

Récemment Yang et al. [122] ont employé un extrait de tubercules de *Dioscorea cirrhosa* pour améliorer des propriétés ignifuges de la soie. L'extrait de tubercules obtenu à l'eau à 60°C contient principalement des tannins condensés d'après les analyses réalisées. Les fibres de soie sont imprégnées dans une solution acidifiée de l'extrait de tubercules dans des conditions variées. Les auteurs constatent d'abord que l'adsorption des tannins condensés sur des fibres de soie dépend de nombreux paramètres technologiques (la température et la durée du traitement ainsi que la concentration de la solution en tannins condensés). Il existe néanmoins une grande affinité entre les tannins condensés et les fibres de soie qui s'explique (i) par des interactions ioniques entre les groupes hydroxyles ionisés des tannins condensés et

les groupes amines protonés des fibres de soie ; (ii) par des liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles des tannins condensés et les groupes amines, amides, carboxyles et hydroxyles des fibres de soie ; (iii) par des forces de Van der Waals entre les cycles benzéniques hydrophobes des tannins condensés et les résidus aromatiques amines non polaires des fibres de soie. Pour ce qui est des propriétés ignifuges, les textiles traités avec l'extrait de tubercule présentent des valeurs de LOI supérieures à 27.0 % (même après 20 cycles de lavage), alors que le LOI du tissu non traité est de 24.7 %. L'analyse thermogravimétrique (TGA) sous atmosphère inerte montre une augmentation du taux de char de 32.9 à 35.3 % en masse pour la soie non traitée et traitée, respectivement. L'analyse morphologique des résidus de tissus traités révèle en outre la formation d'un revêtement de charbon autour des fibres de soie. Les résultats obtenus suggèrent donc une action prononcée des tannins condensés en phase condensée conduisant à une amélioration des propriétés ignifuges de la soie. Il est cependant important de mentionner que le traitement de la soie avec des tannins condensés engendre une modification de sa couleur (de blanche à marron), ce qui peut être indésirable pour certaines applications.

Les combinaisons des extraits de plantes riches en tannins avec des agents ignifugeants classiques, tels que l'acide borique H_3BO_3 et l'acide phosphorique H_3BO_4, sont souvent utilisées pour le traitement du bois [123,124]. Les traitements de ce type confèrent au bois une résistance au feu importante. Ils permettent ainsi l'augmentation des valeurs de TTI du pin silvestre (*Pinus sylvestris*) de 12 à plus de 120 s.

Il apparait à travers ces travaux que les acides tanniques et les extraits de végétaux riches en tannins sont avantageux pour l'ignifugation de différents types des matériaux. Il est constaté que les tannins agissent principalement en phase condensée. Ils forment une couche isolante à la surface de matériau pour les protéger contre la flamme et pour limiter la libération des produits volatiles vers la flamme. Il est cependant supposé que les tannins peuvent également agir en phase gazeuse en neutralisant les radicaux actifs formés lors de la combustion grâce à leur pourvoir réducteur. Des analyses supplémentaires sont néanmoins nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Les travaux existants dans le domaine des RFs portent principalement sur l'utilisation des tannins condensés, alors que les tannins hydrolysables présentent aussi un potentiel important d'après les travaux sur l'acide tannique.

3.4. Conclusion

Cette partie de l'étude bibliographique a démontré que les composés phénoliques tels que les lignines et les tannins peuvent être utilisés en tant que RFs verts efficaces pour différents

types de matériaux polymères. Les composés phénoliques forment un char thermiquement stable à la surface des matériaux qui limite la diffusion de l'oxygène et de la chaleur et empêche la volatilisation des gaz combustibles. Des additifs et des modifications chimiques peuvent être utilisés pour améliorer les propriétés ignifugeantes des composés phénoliques. Il est cependant constaté que l'ajout des lignines dans les polymères conduit souvent à une diminution de la stabilité thermique, du temps d'ignition (TTI) et des propriétés mécaniques des matériaux. La production des lignines est en outre un procédé complexe qui nécessite l'utilisation de grandes quantités de produits chimiques (solvants et réactifs). Par contre, les tannins peuvent être extraits de la biomasse végétale à l'aide de techniques à faible impact environnemental comme le montre la partie précédente de ce chapitre. Par ailleurs, dans certains cas, ils permettent d'améliorer le comportement au feu des matériaux sans affecter le TTI et les propriétés mécaniques.

Tableau 1. 8. Résultats de l'utilisation de l'acide tannique et des extraits de tannins pour l'ignifugation des matériaux

Référence	Nature d'additif	Taux d'incorporation, % en masse	Matériau à ignifuger	LOI, %*	pHRR*§	THR*§	Taux de char % en masse¤
Kim et al. [109]	Acides tanniques	17 - 33	Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA)	18/ 23 - 27	455/350 - 630 W g^{-1}	26/17 - 21 kJ g^{-1}	19.1/21.3 - 21.9
Laoutid et al. [110]	Acides tanniques phosphorylés	20	Acide polylactique (PLA)	-	380/160 kW m^{-2}	85/71.5 MJ m^{-2}	0 / 6
Xia et al. [111]	Téréphtalates des acides tanniques	6	Nylon 6,6	-	577/561 W g^{-1}	29/29 kJ g^{-1}	-
Nam et al. [112]	Acides tanniques et hydroxyde de sodium	5 - 20	Cotton	19/18 - 31	351/74 - 342 W g^{-1}	383/4 - 12 kJ g^{-1}	6.3/7.3 - 31.9
Lang et al. [113]	Acides tanniques et charges inorganiques	2	Résine époxy	19/20 - 21	407/319 - 335 kW m^{-2}	47/51 - 62 MJ m^{-2}	18.5/21.1 – 22.5
Tributsch et al. [117]	Extrait du bois de quebracho (tannins condensés)	30 et 50	Acrylonitrile butadiène styrène (ABS)	Pas de valeurs	-	-	6.0/≈ 12.0 - 28.0
Celzard et al. [120]	Extraits des écorces de mimosa (tannins condensés)	30	Mousse à base de formaldéhyde	-	> 106/12 kW m^{-2}	-	-
Yang et al. [122]	Extraits des tubercules de *Dioscorea cirrhosa* (tannins condensés)	6 - 18	Soie chinoise	8/14 - 27	134/123 et 114 W g^{-1}	8.6/7.5 - 8.2 kJ g^{-1}	32.9/34.2 - 35.3
Tondi et al. [123]	Extrait du bois de mimosa (tannins condensés) et composés inorganiques	10 - 21	Bois de pin silvestre (*Pinus sylvestris*)	-	-	-	-
			Bois d'hêtre européen (*Fagus sylvatica*)	-	-	-	-
Tondi et al. [124]	Extrait du bois de mimosa (tannins condensés) et composés inorganiques	10 - 20	Bois de pin silvestre (*Pinus sylvestris*)	21/34 - 38	-	-	-

* Valeur du matériau de référence / Valeur des matériaux ignifugés.

§ Pour les mesures réalisées au PCFC les valeurs de pHRR et de THR sont respectivement exprimées en W g^{-1} et kJ g^{-1}, tandis que pour les mesures réalisées au cône calorimètre les valeurs de pHRR et de THR sont respectivement exprimés en kW m^{-2} et MJ m^{-2}.

¤ Le taux de char est mesuré par ATG

4. Résines époxy : des résines pétrosourcées aux résines biosourcées

Les matériaux thermodurcissables représentent aujourd'hui environ 20 % de la production totale de matériaux polymères dont 70 % correspondent aux résines époxy (les polyuréthanes non inclus) [125]. La production mondiale de résines époxy a atteint environ 3 millions de tonnes en 2010 dans le monde [125]. Comparés aux autres matériaux thermodurcissables, ces résines possèdent une excellente résistance chimique ainsi que de très bonnes propriétés d'adhérence mais aussi mécaniques et électriques. Les résines époxy sont largement utilisées entre autres pour les revêtements de surfaces, l'isolation électrique, les collages structuraux et l'emballage des aliments [126].

Aujourd'hui la majorité des résines époxy commerciales sont formulées à partir du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) [125] qui est synthétisé à partir du BPA. Des traces de BPA n'ayant pas réagi peuvent rester dans le DGEBA. Des études récentes montrent cependant des risques sanitaires liés au BPA comme divers types de cancer (cerveau, prostate et autres), une diminution de la fertilité, une puberté précoce, des perturbations du développement fœtal et des problèmes de reproduction pour les femmes [127]. En France, depuis 2015, l'emploi du BPA est interdit dans la fabrication de tous les contenants alimentaires. Il devient donc important et urgent de trouver des alternatives sans danger pour l'homme et l'environnement tout en conservant les propriétés conférées par la structure chimique du BPA.

Les matières organiques issues de la biomasse et notamment de la biomasse lignocellulosique semblent présenter un potentiel intéressant. En particulier, les composés phénoliques présents dans la biomasse lignocellulosique, comme les lignines et les tannins, ont suscité un intérêt particulier pour le développement d'alternatives biosourcées au BPA en raison (i) de leur abondance dans la biomasse lignocellulosique ; (ii) de leur structure aromatique se rapprochant de celle du BPA ; (iii) de leurs nombreux groupes fonctionnels disponibles pour une modification chimique ultérieure.

L'objectif de cette partie de l'étude bibliographique est donc de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation des composés phénoliques issus de la biomasse végétale et notamment de tannins ou de leurs dérivés pour la synthèse de prépolymères époxy biosourcés. Il est cependant important de donner une vue générale sur les résines époxy et leur formulation.

4.1. Aspects généraux des résines époxy

Les résines époxy sont des matériaux thermodurcissables constitués de deux composants : un prépolymère époxy et un durcisseur. La formulation de ces matériaux provient de la réaction des fonctions époxydes (dites aussi oxiranes) avec les fonctions chimiques réactives d'un durcisseur. Les réactions de polycondensation et de copolymérisation peuvent avoir lieu en fonction du type de durcisseur employé.

Les prépolymères époxy portent au moins deux groupes époxydes très réactifs. Le prépolymère époxy le plus connu est le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) qui est le produit de la réaction du bisphénol A (BPA) avec de l'épichlorhydrine (**Figure 1. 23**) [125]. Les résines époxy formulées à partir du DGEBA possèdent une grande variété de propriétés mécaniques et thermiques qui les font intervenir pour diverses applications industrielles telles que les peintures, les revêtements, les adhésifs, etc. Mais la toxicité du précurseur du prépolymère DGEBA – le BPA – oblige les industriels de ces secteurs de limiter son utilisation.

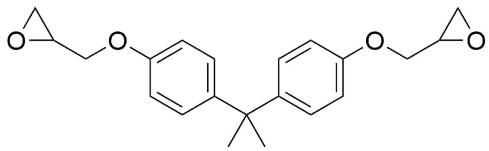


Figure 1. 23. Structure chimique du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA)

Les durcisseurs peuvent être divisés en deux groupes : les coréactifs et les catalytiques [128]. Les durcisseurs coréactifs (par exemple, les amines, les acides et les aldéhydes d'acide) réagissent avec les groupes époxy et sont ainsi inclus dans le réseau tridimensionnel, alors que les durcisseurs catalytiques (par exemples, les acides et les bases de Lewis) jouent le rôle d'amorceurs des dérivés époxy.

Les durcisseurs coréactifs sont majoritairement employés dans la formulation des résines époxy. Les amines primaires et secondaires sont les agents réticulants les plus couramment utilisés. Les mécanismes de réticulation des prépolymères époxy par des durcisseurs amines sont relativement bien connus. Les trois réactions suivantes sont principalement considérées (dans le cas de l'utilisation d'une amine primaire) [129] :

– 1ère réaction (**Figure 1. 24A**) : Une amine primaire réagit avec un groupe époxy pour donner une amine secondaire et un alcool secondaire.

– 2ème réaction (**Figure 1. 24B**) : L'amine secondaire ainsi obtenue réagit avec un autre groupe époxy pour former une amine tertiaire et deux alcools secondaires.

Les deux réactions sont accélérées en présence de donneurs de protons tels que les groupes hydroxyles provenant de la structure du prépolymère ou du durcisseur ou des impuretés présentes dans le mélange réactionnel (l'eau, par exemple). Les alcools secondaires formés au cours des réactions 1 et 2 portent également des fonctions hydroxyles. La réaction époxy-amine est donc ainsi autocatalysée.

– 3ème réaction (**Figure 1. 24C**) : Un groupe hydroxyle initialement présent dans la structure de prépolymère ou généré au cours des réactions 1 et 2 réagit avec un groupe époxy pour donner un éther et un alcool secondaire.

La réaction d'éthérification peut avoir lieu uniquement en cas d'excès de fonctions époxy dans le mélange réactionnel. Elle se produit généralement à haute température et est catalysée par des amines tertiaires résultant de la réaction des amines secondaires. La réaction d'éthérification est cependant peu probable en raison de l'encombrement stérique de ces amines.

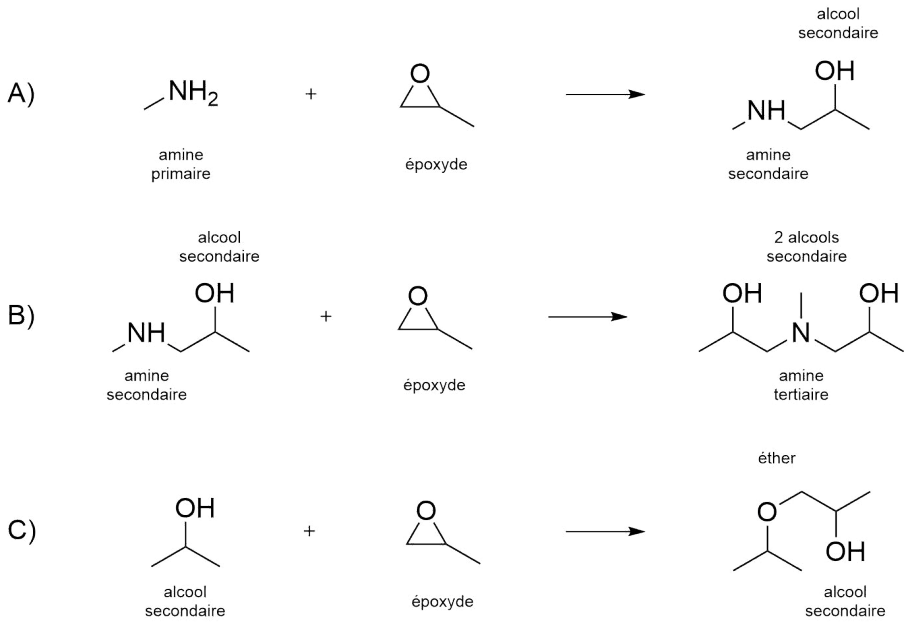
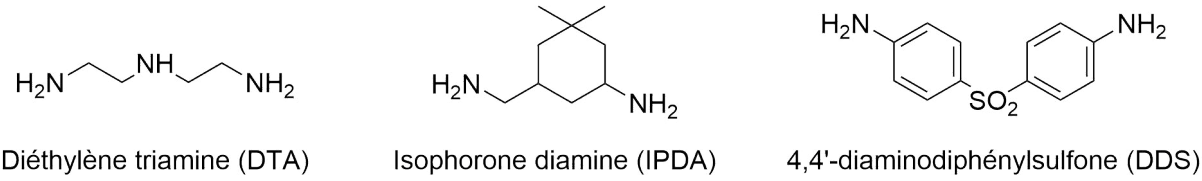


Figure 1. 24. Principales réactions chimiques ayant lieu lors de la réticulation du prépolymère époxy avec une amine

Les amines primaires réagissent généralement deux fois plus rapidement que les amines secondaires. La réactivité des amines augmente avec leur caractère nucléophile (la basicité) selon l'ordre suivant : aliphatique > cycloaliphatique > aromatique. Les exemples d'amines

utilisés pour la réticulation de prépolymères époxy sont le diéthyle triamine (DTA), l'isophorone diamine (IPDA) et le 4,4'-diamonodiphénylesulfone (DDS) (**Figure 1. 25**) [125,129]. Les durcisseurs amines trouvent des applications dans de nombreux domaines (les revêtements, les matériaux composites, etc.) grâce à leurs bonnes résistances thermique et chimique ainsi qu'à leurs propriétés mécaniques importantes. Certains d'entre eux sont cependant nocifs (le DDS, par exemple).



Diéthylène triamine (DTA) Isophorone diamine (IPDA) 4,4'-diaminodiphénylsulfone (DDS)

Figure 1. 25. Structures chimiques de différents durcisseurs amines

Les acides et les anhydrides d'acide constituent également une classe très importante de durcisseurs coréactifs [128]. Les mécanismes de durcissement des prépolymères époxydiques avec ces durcisseurs restent encore peu étudiés. Il est cependant possible de mettre en évidence les trois types de réactions qui peuvent se produire (dans le cas du durcisseur acide) [130]:

- 1ère réaction (**Figure 1. 26A**) : Un acide réagit avec un groupe époxy pour donner un ester et un alcool secondaire.
- 2ème réaction (**Figure 1. 26B**) : Un acide réagit avec le groupe hydroxyle de l'alcool secondaire formé lors de la réaction 1 pour donner deux esters.
- 3ème réaction (**Figure 1. 26C**) : Le groupe hydroxyle de l'alcool secondaire formé lors de la réaction 1 réagit avec un groupe époxy pour former un ester, un ester et un alcool secondaire.

Les exemples d'acides utilisés pour la formulation de résine époxy sont l'acide caprylique et l'acide caproïque [131]. Ce type de durcisseurs est souvent utilisé pour les revêtements en poudre en raison de leur prix relativement bas ainsi que de leur disponibilité étendue et leur résistance aux intempéries. La réaction de prépolymère époxy avec des acides nécessite cependant l'application de hautes températures (environ 200°C) ou la présence de catalyseur de type amine tertiaire.

Les anhydrides d'acide nécessitent quant à eux la présence de bases de Lewis afin de permettre l'ouverture du cycle (**Figure 1. 28**). Les réactions chimiques possibles avec le prépolymère époxy suite à l'ouverture du cycle de l'anhydride sont les mêmes que celles présentées pour les acides [130]. Les anhydrides d'acide les plus connus sont l'anhydride

phtalique, l'anhydride tétrahydrophtalique et l'anhydride hexahydrophtalique (**Figure 1. 28**) [132]. Les anhydrides d'acide sont utilisés dans la formulation des matériaux isolants électriques. Ils nécessitent des conditions plus sévères que les durcisseurs amines mais conviennent à la fabrication de produits de grande taille.

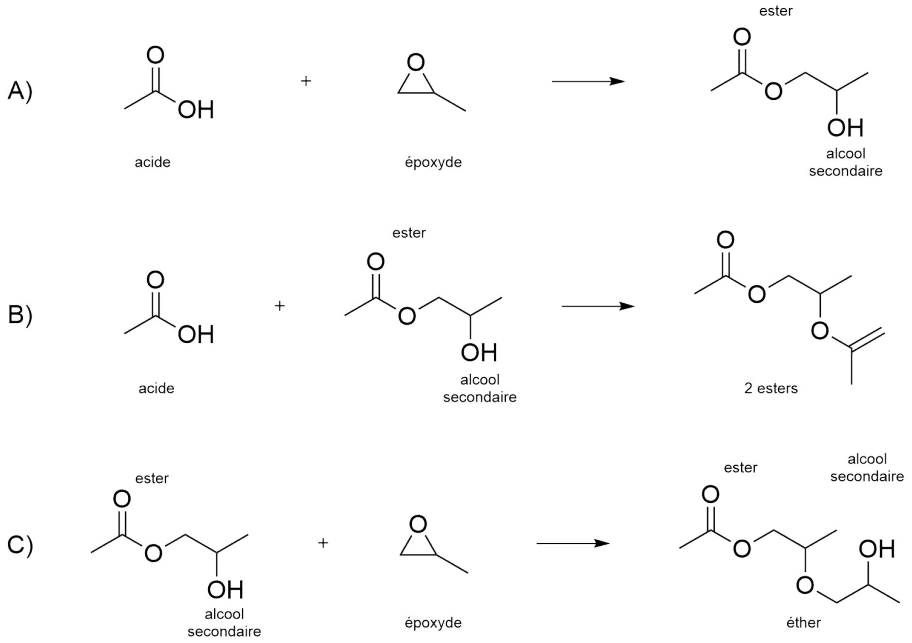


Figure 1. 26. Principales réactions chimiques ayant lieu lors de la réticulation du prépolymère époxydique avec un acide

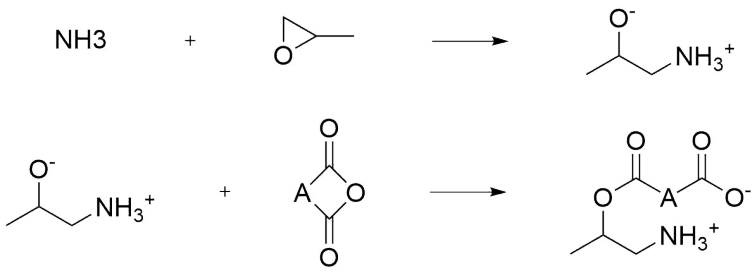


Figure 1. 28. Mécanisme d'ouverture d'un anhydride

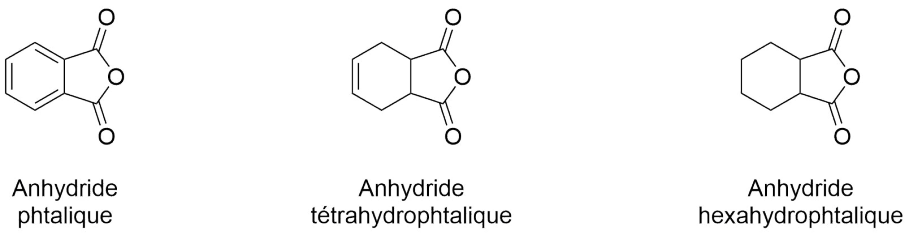


Figure 1. 28. Structure chimique de différents durcisseurs anhydrides d'acide

Les mercaptans sont aussi largement utilisés pour la formulation des résines époxy en tant que durcisseurs coréactifs. Ils assurent la réticulation de prépolymères époxy à températures ambiantes en présence de amines primaires ou secondaires [133]. L'exemple du durcisseur de type mercaptan est le pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate) (**Figure 1. 29**). La réaction de l'ouverture de cycle époxy impliquant des thiols est importante au niveau industriel et intervient dans la formulation des adhésifs, des revêtement et de composites de hautes performances [125]. Les thiols possèdent cependant une forte odeur et peuvent être toxiques.

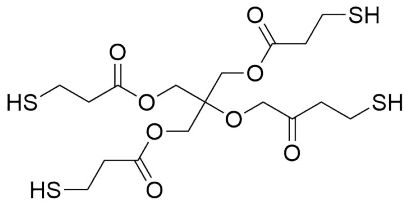


Figure 1. 29. Structure chimique du pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopionate)

Le **Tableau 1. 9** regroupe de principaux avantages et inconvénients des durcisseurs coréactifs présentés ci-dessus.

Tableau 1. 9. Principaux avantages et inconvénients des durcisseurs de type amine, acide, acide anhydride et mercaptan

Type de durcisseur	Avantages	Inconvénients
Amines	– Bonnes performances à températures élevées ; – Forte résistance aux produits chimiques ; – Longue durée de vie ; – Faible d'adsorption de l'humidité	– Longue durée de réticulation ; – Toxicité
Acides/Anhydrides d'acide	– Bonnes propriétés mécaniques et électriques ; – Longue durée de vie ; – Faible d'adsorption de l'humidité ; – Faible coloration	– Température de réticulation élevée ; – Longue durée de réticulation ; – Manipulation difficile ; – Besoin de catalyseur
Mercaptan	– Réticulation rapide à basses températures	– Odeur fort ; – Toxiques ; – Besoin de catalyseur

La réticulation de prépolymères époxy avec le durcisseur catalytique s'appelle l'homopolymérisation. Elle nécessite la formation d'espèces actives qui peuvent attaquer des groupes époxy de prépolymère et les rendre ainsi actifs pour de nouvelles réactions avec d'autres groupes fonctionnels [130]. La réaction permet de former une chaîne de groupes fonctionnels ayant réagi entre eux jusqu'à ce que la réaction de terminaison se produise [125].

Les prépolymères époxy subissent la polymérisation de ce type en présence des acides de Lewis tels que des complexes de trifluorure de bore (homopolymérisation cationique) (**Figure 1. 30A**) ou des bases de Lewis telles que des amines tertiaires et des imidazoles ou des sels d'ammonium (homopolymérisation anionique) (**Figure 1. 30B**) [125].

Le procédé d'homopolymérisation est cependant très peu utilisé à l'échelle industrielle car il nécessite des températures élevées pour mener la réaction de durcissement et conduit à des systèmes très rigides aves des propriétés mécaniques faibles en terme de résistance à l'impact et au pelage [130].

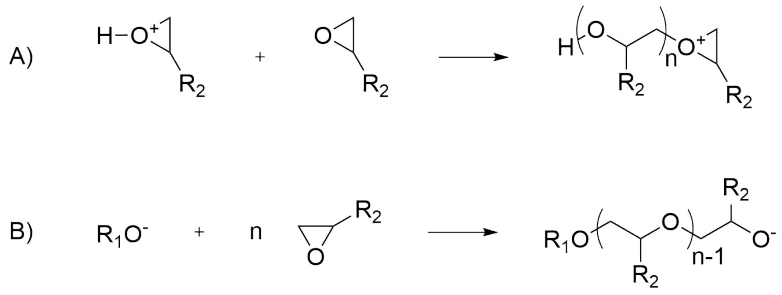


Figure 1. 30. Mécanismes d'homopolymérisation anionique (A) et cationique (B) de prépolymère époxy

Aujourd'hui les industriels et les laboratoires du secteur cherchent en particulier à remplacer le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) en raison de la toxicité avérée de son précurseur – le bisphénol A. Ils s'intéressent ainsi à l'utilisation des ressources renouvelables en raison de leur stock important dans la nature et de leur origine biosourcée et peu ou non toxique. Les nombreuses études montrent le potentiel des produits d'origine renouvelable pour la synthèse des prépolymères époxy biosourcés. La partie suivante décrira les principales voies de fonctionnalisation des composés biosourcés en prépolymères époxy.

4.2. Synthèse des prépolymères époxy biosourcés

À l'échelle du laboratoire, les prépolymères époxy biosourcés sont principalement préparés de deux façons : (i) par la glycidylation directe des groupements fonctionnels d'un composé d'intérêt avec de l'épichlorhydrine et (ii) par l'oxydation de doubles liaisons d'un composé d'intérêt par un agent oxydant.

4.2.1 Par glycidylation avec de l'épichlorhydrine

La première stratégie, la glycidylation directe de composés d'intérêt avec de l'épichlorhydrine, est la méthode la plus couramment employée pour la synthèse de prépolymères époxy biosourcés. Les composés, ayant dans leur structure des groupes hydroxyles aliphatiques ou phénoliques ou des groupes carboxyles, peuvent subir cette fonctionnalisation. Il existe plusieurs procédés de fonctionnalisation des molécules biosourcées avec l'épichlorhydrine dont deux seront précisés dans le chapitre IV du manuscrit.

La réaction est habituellement réalisée avec un excès plus ou moins important d'épichlorhydrine par rapport au composé phénolique. La réaction peut se faire soit directement dans une solution de soude, soit procéder en deux étapes dont la première se fait sans solvant, et la deuxième par dilution dans une solution de soude. Le mécanisme de la réaction entre un composé phénolique et l'épichlorhydrine est brièvement décrit sur la **Figure 1. 31**. L'hypothèse de deux mécanismes concurrentiels a été proposée [134,135]. Le mécanisme A repose sur la substitution nucléophile (S_N2) de l'ion chlorure de l'épichlorhydrine par le phénolate (ArO^-). Le mécanisme B consiste quant à lui à l'ouverture de l'oxirane de l'épichlorhydrine avec l'ion phénolate (ArO^-) suivie par la protonation ou la cyclisation intramoléculaire (S_Ni) de l'alcoolate correspondant formée *in situ*. La durée de la réaction varie en fonction des conditions thermiques appliquées et de la structure chimique du composé à modifier.

Dans la solution de soude, la glycidylation des composés phénoliques est initiée par la formation des ions phénolates (ArO^-) comme indiqué ci-dessus [125]. Leur formation peut cependant provoquer une mauvaise sélectivité de la réaction ainsi qu'une faible pureté et les produits sont obtenus avec un rendement médiocre. Le produit de la protonation de l'alcoolate correspondant est en effet formé en quantité non négligeable, et il a de plus le potentiel d'entraîner l'ouverture du cycle époxy sur des molécules voisines par l'action de groupes hydroxyles formés (phénomène d'oligomérisation).

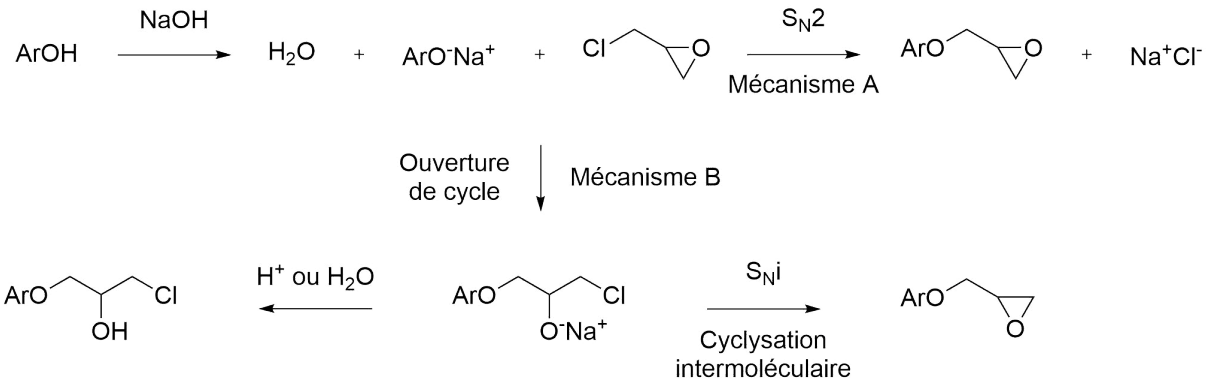


Figure 1. 31. Mécanisme de la O-glycidylation de composé phénolique [125]

La méthode de fonctionnalisation a été employé avec succès pour la formation des prépolymères époxy à partir des polyols (par exemple, l'isosorbide) et des composés phénoliques (par exemple, la catéchine, l'acide gallique, les lignines) [125]. Les résultats de la fonctionnalisation des composés phénoliques seront discutés en détails ci-après.

4.2.2 Par oxydation de doubles liaisons

Une autre stratégie de synthèse de prépolymères époxy repose sur l'oxydation de doubles liaisons de composés d'intérêt avec un agent oxydant. Les doubles liaisons peuvent être initialement présentes dans la structure du composé d'intérêt ou être incorporés chimiquement par O-alkylation de ses groupes fonctionnels.

Les composés, tels que l'eugénol et le cardanol, peuvent subir directement l'oxydation des doubles liaisons carbone-carbone présentes dans leurs structures [136,137], alors que les composés, tels que l'acide gallique et l'acide vanillique, nécessitent d'abord l'incorporation de groupements fonctionnels contenant des doubles liaisons[138]. Les doubles liaisons sont souvent introduites par allylation des groupes fonctionnels hydroxyles et carboxyles des composés phénoliques. Les halogénures d'allyle, tels que le chlorure et le bromure d'allyle, sont majoritairement employés dans ce procédé. Les exemples de la réaction d'allylation des composés phénoliques seront présentés ci-après. Les halogénures d'allyle sont cependant toxiques et nécessitent de plus l'utilisation en excès [139]. Il est néanmoins nécessaire dans le cadre de la chimie « verte » d'utiliser les solutions écologiques et non toxiques pour la fonctionnalisation des composés phénoliques. Les carbonates représentent en fait une alternative « verte » et efficace aux agents d'alkenylation classiques car ils sont non toxiques et possèdent une bonne solvabilité qui permet de réaliser la réaction sans solvant [140]. Les

mécanismes de la réaction du carbonate tel que le carbonate de vinyle éthylène avec les différents groupes fonctionnels des composés phénoliques sont présents sur la **Figure 1. 32** [141]. La réaction est réalisée en deux étapes en présence du catalyseur basique tel que le carbonate de potassium K_2CO_3. L'anion résultant de la déprotonation du groupe phénolique (A) ou carboxylique (C) attaquent le carbonate cyclique en conduisant ainsi à la formation d'éther et ester, respectivement. Les isomères peuvent être obtenus dans le cas de l'emploi du carbonate cyclique non symétrique. Le groupe hydroxyle aliphatique attaque, quant à lui, la fonction carbonyle (B) et conduit ainsi à la formation des carbonates (B). Le groupe hydroxyle aliphatique est de plus capable de réagir de la même manière que le groupe phénolique et de former ainsi l'éther.

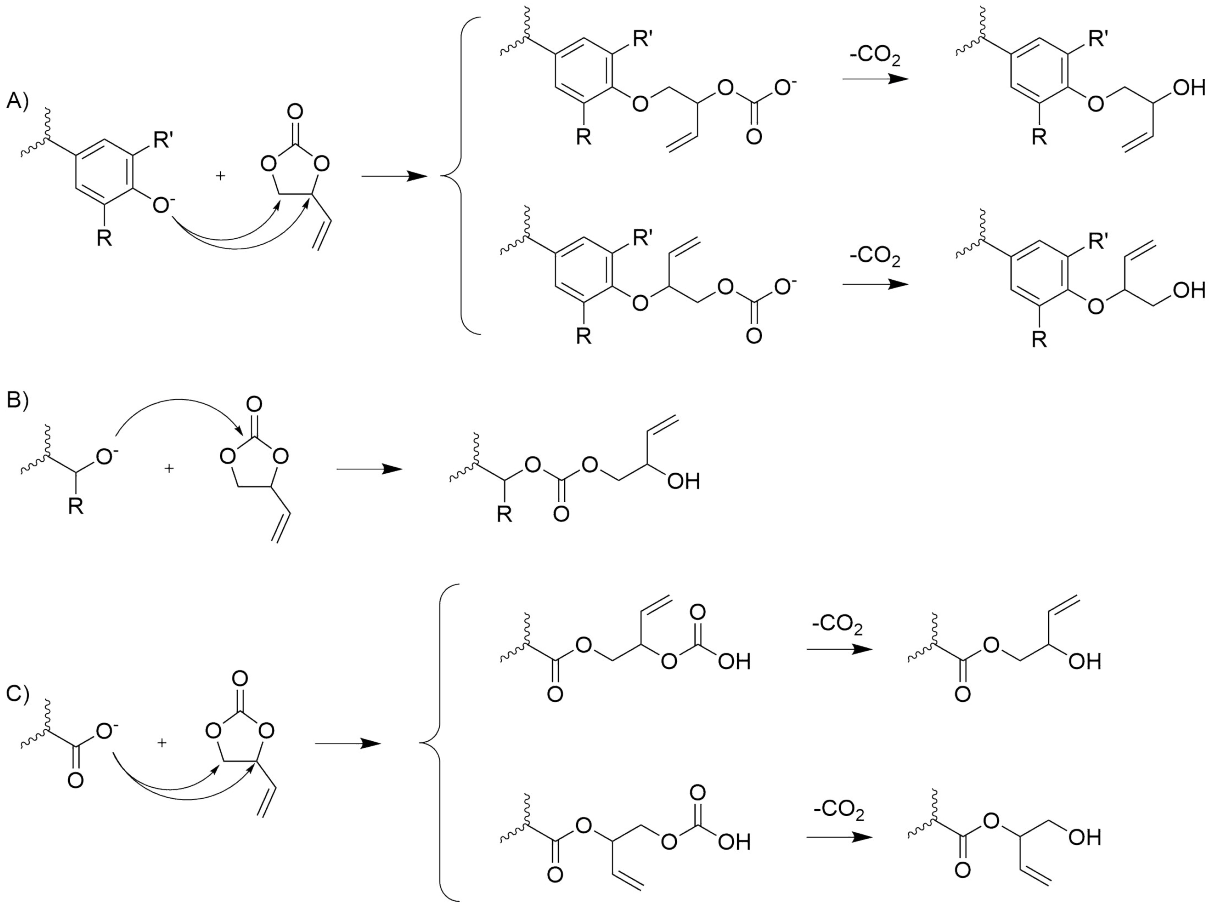


Figure 1. 32. Mécanismes de la réaction des composés phénoliques avec le carbonate de vinyle éthylène par les groupes hydroxyles phénoliques (A) aliphatiques (B) et les groupes carboxyliques (C) en présence du catalyseur basique [141]

L'agent oxydant souvent employé est un peracide. Les nombreux mécanismes d'oxydation de double liaison carbone-carbone sont proposés mais aucun n'explique l'influence du solvant, la formation des produits de réarrangement et la décomposition du peracide [142,143]. Le mécanisme proposé par Bartlett est cependant généralement accepté ; il est brièvement décrit sur la **Figure 1. 33** [143]. Le mécanisme implique une attaque électrophile de l'oxygène terminal du peracide sur la double liaison. L'oxygène terminal du peracide est ainsi transféré à la double liaison carbone-carbone pour donner un cycle oxirane. En même temps, le proton du peracide est quant à lui transféré depuis l'oxygène auquel il est lié vers l'oxygène de la double liaison carbone-oxygène pour donner le sous-produit acide carboxylique. On parle souvent du mécanisme « papillon » en raison de la structure de transition (ST) planaire.

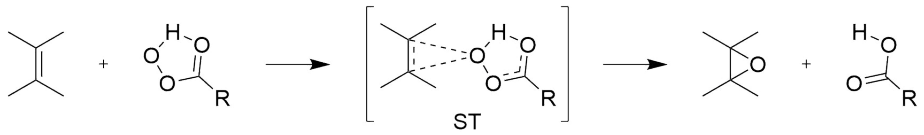


Figure 1. 33. Mécanisme de l'oxydation de double liaison avec le peracide

L'agent oxydant le plus connu est l'acide *méta*-chloroperbenzoïque (*m*CPBA) (**Figure 1. 34**) [143,144]. Il est employé en quantités stœchiométriques. L'utilisation de cet agent oxydant doit cependant être limitée en raison de sa nature dangereuse et des quantités importantes de déchets acides produits lors de la réaction. Une alternative « verte » couramment utilisée est le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Il est cependant peu efficace pour l'oxydation de doubles liaisons chimiquement incorporées par O-allylation [125]. Il est donc nécessaire d'utiliser l'agent oxydant plus fort tel que *m*CPBA. Les systèmes enzymatiques à base des lipases (par exemple, la lipase B de *Candida antarctica* (CAB-B)) en présence de faibles quantités d'acides gras insaturés présentent aujourd'hui une alternative efficace, écologique et économique aux agents oxydants classiques [138].

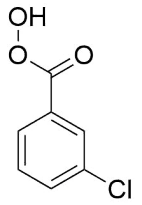


Figure 1. 34. Structure de l'acide méta-chloroperbenzoïque (*m*CPBA)

Cette voie de synthèse des prépolymères époxy a déjà été appliquée pour les molécules biosourcées telles que l'isosorbide et le sucrose ainsi que l'acide vanillique et l'acide gallique [145]. Les résultats de la fonctionnalisation du dernier seront discutés ci-après.

4.3. Résines époxy à partir de composés phénoliques biosourcés

Les composés phénoliques issus de ressources lignocellulosiques présentent un intérêt croissant pour la substitution du précurseur époxy pétrosourcé tels que le BPA en raison de leurs structures aromatiques et leurs nombreux groupes fonctionnels disponibles pour la modification chimique. Les lignines et les tannins ainsi que leurs dérivés présentent le potentiel particulier du fait de leur large disponibilité.

4.3.1 À base de lignines et leurs dérivés

Des travaux de recherche intensifs ont été entrepris ces dernières années sur la fonctionnalisation des produits théoriquement attendus de la dépolymérisation des lignines dans le domaine des matériaux biosourcés. Parmi ceux-ci, les composés phénoliques, tels que la vanilline, l'acide férulique et leurs dérivés, ont largement été étudiés pour la synthèse de prépolymères époxy. Toutefois, il est à noter que la disponibilité de ces composants est faible. La production annuelle de la vanilline **1** est de l'acide férulique **2** à partir des lignines ne représente en effet respectivement que 3 000 et 318 tonnes par an [146].

La synthèse des résines époxy à base des prépolymères issus de la conversion chimique de la vanilline **1** a été rapportée dans l'étude de Fache et al. (**Figure 1. 35)** [147]. L'alcool vanillique **2** et l'acide vanillique **3** sont couramment produits par la réduction et l'oxydation de la vanilline **1**, alors que la méthoxyhydroquinone **4** a été préparée par la réaction de Dakin (C). Les dérivés **2**, **3** et **4** de la vanilline **1** ainsi obtenus ont subi la réaction d'O-glycidylation avec de l'épichlorhydrine pour donner les produits diglycidylés correspondants **5, 6** et **7** (A, B et C). Les polymères époxy biosourcés ont ensuite été réticulés avec la teneur appropriée d'isophorone diamine (IPDA). La référence pétrosourcée a été formulée à partir du DGEBA (**Figure 1. 23**). Les matériaux formulés à partir des dérivés diglycidylés de la vanilline **1** présentent des valeurs de température de transition vitreuse (T_g) allant de 97 à 152°C (contre 166°C de la référence). La variation des T_g est associée à la différence des structures chimiques de prépolymères employés. La valeur T_g la plus basse correspond à la résine époxy formulée à partir du prépolymère **5**. Ce résultat est associé à la présence du groupe méthylène supplémentaire dans la structure du prépolymère **5** qui le rend plus flexible par rapport aux

autres dérivés diglycidylés de la vanilline **1**. L'augmentation de la mobilité des chaînes provoque ainsi la diminution de la densité de réticulation du matériau. La valeur T_g la plus importante est, quant à elle, obtenue pour la résine époxy formulée à partir du prépolymère **6**. Le prépolymère **6** possède une fonction ester liée au cycle aromatique et le bloquant ainsi dans un état conformationnel favorisé du point de vue énergétique. Ce résultat est également associé à la structure dans le plan du prépolymère **6** qui permet donc un empilement plus dense. Afin de se rapprocher des conditions industrielles et de contrôler les propriétés thermomécaniques des matériaux, des oligomères époxy de longueurs variées ont été synthétisés à partir de la méthoxyhydroquinone **4** et son dérivé diglycidylé **8** en présence du catalyseur (D**)** [145]. Les oligomères ainsi formés ont ensuite été réticulés avec de l'IPDA. Les valeurs de la T_g des matériaux thermodurcis varient de 81 à 95°C en fonction des longueurs de chaîne étudiées.

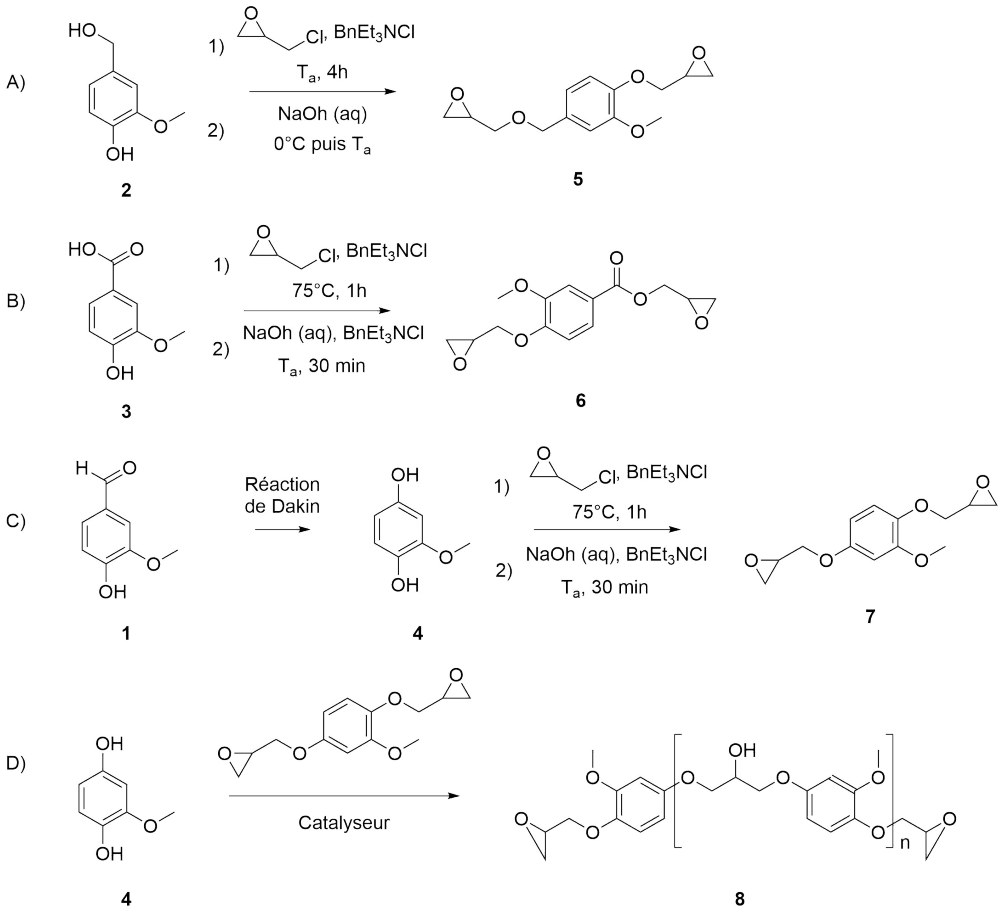


Figure 1. 35. Synthèse des prépolymères époxy à partir de la vanilline et ses dérivés [147]

Une étude de Pion et al. [148] présente la synthèse des précurseurs des prépolymères époxy à partir de l'acide férulique **9**. Il est montré que l'estérification directe des acides *p*-hydroxycinnamiques souffre de temps de réaction longs ainsi que de faibles rendements. Ces

paramètres peuvent être surmontés par l'hydrogénation catalytique préalable des doubles liaisons. Par conséquent, une estérification chimique de l'acide férulique **9** a d'abord été réalisée dans les conditions d'estérification de Ficher, puis suivie d'une hydrogénation catalysée par le palladium pour donner le dihydroférulate d'éthyle **10**. Des unités du produit ainsi formé ont ensuite été couplées entre elles avec divers polyols (tels que le butane-1,4-diol **11**, l'isosorbide **12** et le glycérol **13**) ou une diamine (le tétraméthylène diamine **14**) par la transestérification ou la transamidation enzymatiques catalysées (la lipase CAL-B immobilisée) dans un milieu sans solvant. Les réactions conduisent à la formation de dimères ou trimères correspondants **15** - **18**. Les caractéristiques structurelles des produits formés permettent de supposer leur potentiel éventuel dans la formulation des résines époxy.

Afin de l'évaluer, Ménard et al. [149] ont synthétisé les prépolymères époxy par la glycidylation des dimères et trimères avec un large excès d'épichlorhydrine (**Figure 1. 36**). Trois différents durcisseurs ont été utilisés pour la réticulation : l'IPDA (commercial, pétrosourcé), le diamine décane (commercial, biosourcé) et le difurfurylamine (synthétisé au laboratoire, biosourcé). Les valeurs de T_g et de taux de résidu des matériaux réalisés varient de 51 à 85°C et de 9.5 à 24.7 % en masse en fonction des caractéristiques structurelles des prépolymères et des durcisseurs employés. Ces valeurs de T_g sont bien inférieures de celles des résines époxy formulées avec du DGEBA (de 92 à 150°C). Ceci peut s'expliquer par la longueur des liaisons aliphatiques entre les deux unités des dihydroférulates, ce qui permet une mobilité importante des segments. Les valeurs du taux de résidu des résines formulées avec du DGEBA sont cependant égaux ou inférieures à celles des résines biosourcées (de 5.2 à 14.8 % en masse). La variation de ces valeurs peut principalement être associée aux propriétés structurelles des polyols et d'amines utilisés pour la synthèse des prépolymères.

Les lignines telles quelles ont également été utilisées pour la synthèse des prépolymères époxy biosourcés. Ainsi, une étude de Ito et al. [150] vise d'abord à augmenter la teneur des lignines Kraft en groupes phénoliques par l'introduction du bisphénol A (BPA) en présence du catalyseur (l'acide chlorhydrique ou l'éthérate de trifluorure de bore). Les lignines ainsi modifiées ont ensuite été glycidylées avec de l'épichlorhydrine, ce qui conduit à la formation des lignines glycidylées. Les produits formés peuvent être réticulés avec un agent de réticulation de type amine.

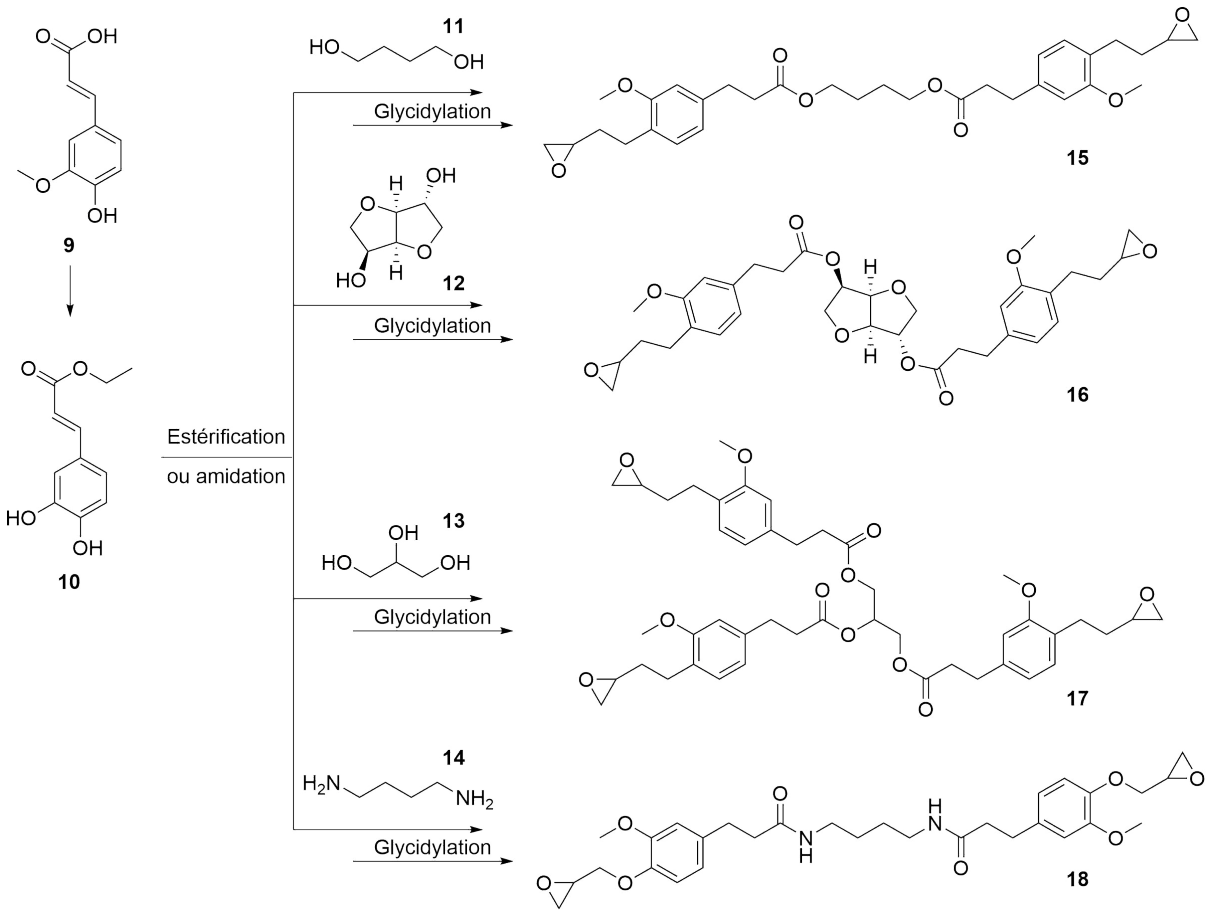


Figure 1. 36. Synthèse des prépolymères époxy à partir de l'acide férulique par le couplage de ses dérivés, puis suivi de la glycidylation [149]

4.2.1. À base de tannins et leurs dérivés

Les tannins et leurs dérivés font aussi l'objet de nombreux travaux de recherche. Les études préliminaires ont d'abord été réalisées sur les molécules modèles représentatives des tannins condensés et des tannins hydrolysables. Cela était nécessaire pour mieux comprendre le mécanisme de fonctionnalisation des tannins issus des ressources végétales. Les unités monomères phénoliques des tannins tels que la catéchine et l'acide gallique ont été largement utilisés pour cela.

Les prépolymères époxy à base de catéchine **19** ont été obtenus, soit par l'action de l'épichlorhydrine, soit par O-alkylation avec halogénure insaturé suivie d'une époxydation [151,152]. La caractérisation des composés formés avec l'épichlorhydrine a cependant montré la formation de dérivés de type époxy **20** et benzodioxanes **21** en quantité équimolaire (**Figure 1. 37**) [152]. Le mélange des prépolymères ainsi formés contiennent environ 2.9 groupes époxy

par molécule de catéchine. La réticulation des prépolymères époxy à base de catéchine par l'IPDA conduit à la formulation du matériau ayant une température de transition vitreuse (T_g) de 179°C et un taux de résidu à 575°C de 25 % en masse, alors que les même paramètres de la résine formulée à partir du DGEBA seul sont respectivement de 140°C et 9 % en masse [153].

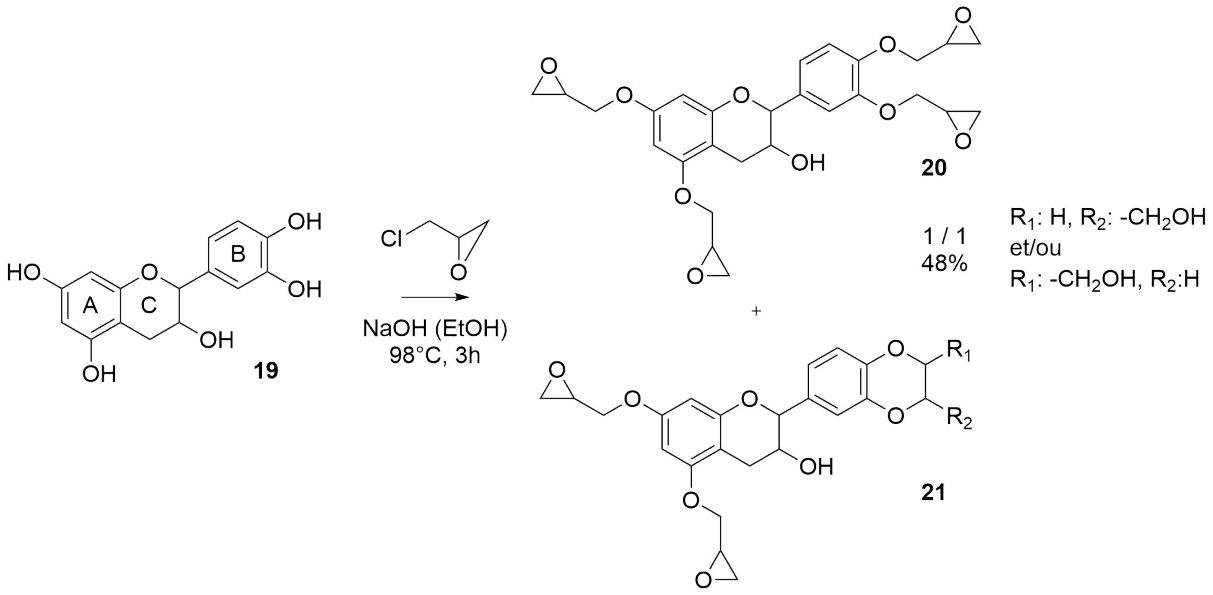


Figure 1. 37. Glycidylation de la catéchine [152]

La synthèse de prépolymères époxy à base d'acide gallique **22** a été réalisée pour la première fois par Tomita et al. [154] en 1985. L'acide gallique **22** est fonctionnalisé par l'action de l'épichlorhydrine sur le groupe carboxylique et au moins un groupe hydroxyle phénolique. La réaction se déroule en présence de catalyseur de transfert de phase de type sels d'ammonium quaternaire (l'hydroxyde de benzyltriméthylammonium ($BnEt_3NCl$), par exemple) entre 90 et 100°C pendant 2,5 h, puis entre 20 et 30°C pendant 1,5 h. Les conditions appliquées permettent de produire un mélange des produits glycidylés ayant un poids équivalent d'époxyde variant de 130 à 150. Les produits ainsi formés contiennent donc en moyenne 2 fonctions époxy par molécule d'acide gallique **22**, malgré le ratio de 4 équivalents d'épichlorhydrine par groupe fonctionnel. L'origine du faible poids d'équivalent époxy des produits glycidylés n'a cependant pas été discutée par les auteurs. Sur la base de la glycidylation de la catéchine avec de l'épichlorhydrine [152], elle pourrait ainsi être associée à la formation des dérivés benzodioxanes de l'acide gallique **22**.

Afin de comprendre le mécanisme de la glycidylation des composés phénoliques avec de l'épichlorhydrine, en 2013, Aouf et al. [135] ont appliqué les conditions utilisées par Tomita et al. [154] pour la fonctionnalisation de l'acide gallique **22**, de l'acide protocatéchique

23 et du pyrogallol **24** (**Figure 1. 38**). Les résultats montrent que la présence ou l'absence du groupe carboxylique sur les composés phénoliques influencent fortement la distribution des produits de la réaction. La glycidylation du pyrogallol **24** (ne contenant pas de groupe carboxylique) conduit en effet à la formation des dérivés glycidylés **25** et benzodioxanes **26** en quantité équimolaire, alors que les dérivés de l'acide gallique (**27)** et de l'acide protocatéchique (**28** et **29**) (contenant un groupe carboxylique) sont essentiellement de type glycidylé. L'étude du mécanisme de la glycidylation des composés phénoliques avec de l'épichlorhydrine a également permis de déterminer l'origine des dérivés benzodioxanes. Le cycle oxirane formé par le mécanisme A (**Figure 1. 31**) subit une attaque nucléophile par l'anion phénolate adjacent pour produire un sous-produit cyclique.

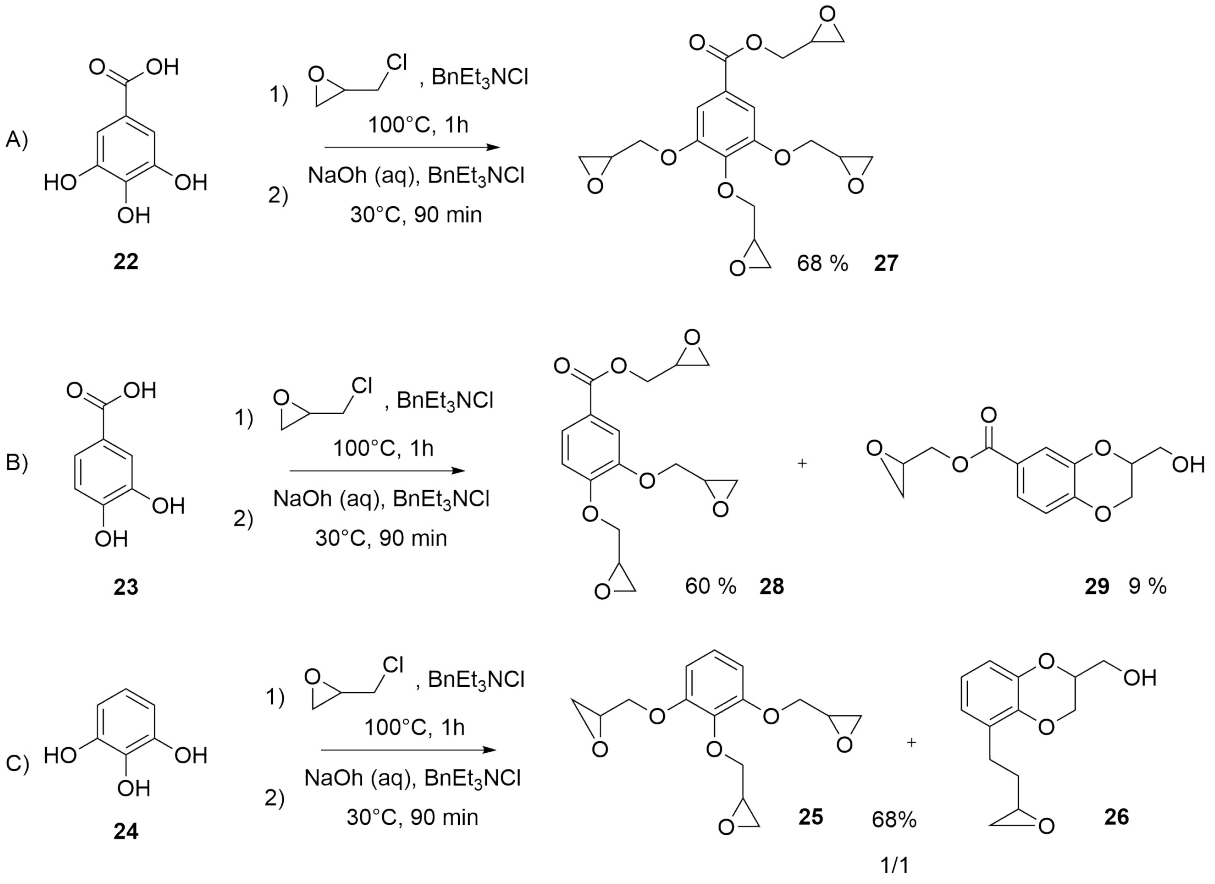


Figure 1. 38. Glycidylation de l'acide gallique (A), de l'acide protocatéchique (B) et du pyrogallol (C) avec de l'épichlorhydrine [135]

Afin d'éviter la fonctionnalisation incomplète et la formation des dérivés benzodioxanes, une étude d'Aouf et al. propose [138] de procéder à la synthèse de prépolymères à partir de l'acide gallique **22** par O-alkylation avec du bromure d'allyle suivie de l'oxydation des doubles liaisons ainsi incorporés (**Figure 1. 39**). Les agents oxydants tels que le peracide généré *in situ* par le système enzymatique composé de la lipase B de *Candida antarctica* (CAP-B) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'acide *méta*-chloroperbenzoïque (mCPBA) ont été employés. L'utilisation de 1'équivalent molaire de l'acide caprylique et de 1.8 à 2 équivalent molaire de H_2O_2 par une double liaison allylique dans le système enzymatique conduit au taux de conversion des dérivés époxy de 89 % en masse. Le composé majoritaire ainsi formé contient trois fonctions époxy et représente 60 % en masse des produits obtenus. Pour le même taux de conversion, il est nécessaire d'utiliser 3 équivalents molaires du *m*CPBA par une double liaison allylique, ce qui représente un excès important. Le prépolymère ainsi formé est réticulé avec de l'isophorone diamine (IPDA) et ensuite comparé à la résine formulée à partir du DGEBA commercial. Le matériau présente des valeurs de température de transition vitreuse (T_g) et de taux de résidu charbonné augmentées de 73°C et de 15 % en masse par rapport à la résine de référence.

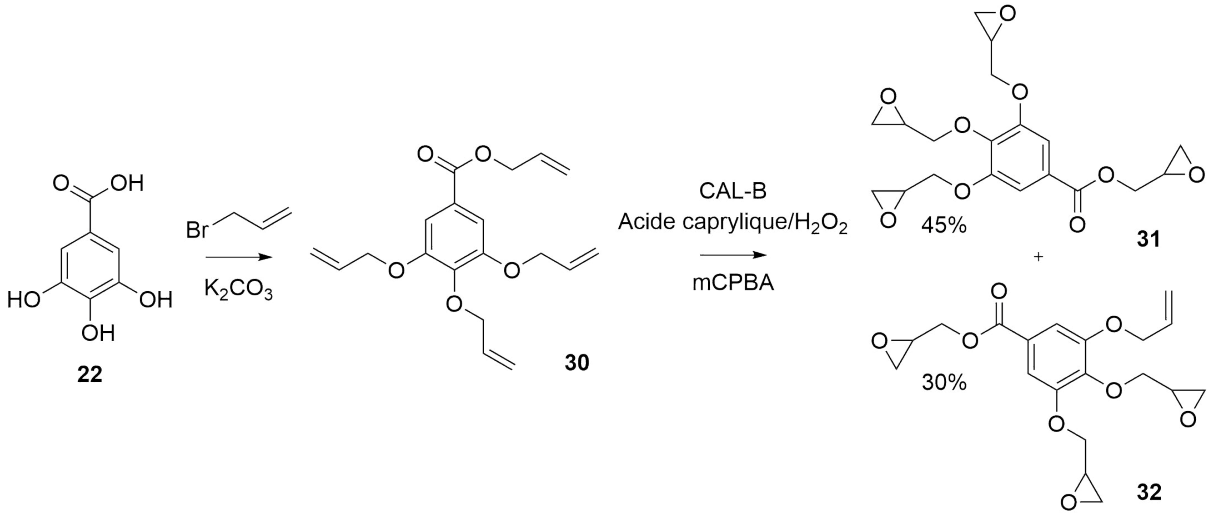


Figure 1. 39. Fonctionnalisation de l'acide gallique par l'alkylation suivie de l'époxydation [138]

Les études préliminaires sur les molécules modèles ont ensuite permis la synthèse de prépolymères époxy à partir des tannins issus de ressources naturelles. Une étude menée par Aouf et al. [155] montre la fonctionnalisation de l'extrait de gousse de tara (*Caesalpinia spinosa*) avec de l'épichlorhydrine (**Figure 1. 40**). L'extrait étudié contient des gallotannins

dont les unités galloyles sont reliées aux fonctions hydroxyles de l'acide quinique par des liaisons esters. Les oligomères comprennent jusqu'à 8 unités galloyles. Les produits ainsi formés sont le dérivé tétraglycidylé de l'acide gallique **33** (majoritaire) et deux dérivés glycidylés diphényles **34** et **35**. La caractérisation complète des produits formés montre que trois types de réaction peuvent avoir lieu : (i) l'hydrolyse des dérivés glycidylés des gallotannins pendant la deuxième étape, (ii) le couplage des unités ainsi libérées et (iii) la glycidylation des dérivés galloylés. La résine biosourcée formulée à partir du mélange de trois produits glycidylés **33**, **34 35** et de l'isophorone diamine (IPDA) présente une température de transition vitreuse (T_g) réduite de 20°C et un module de conservation (E') à 30°C augmenté de 1.29 à 5.28 GPa par rapport au système de référence pétrosourcé.

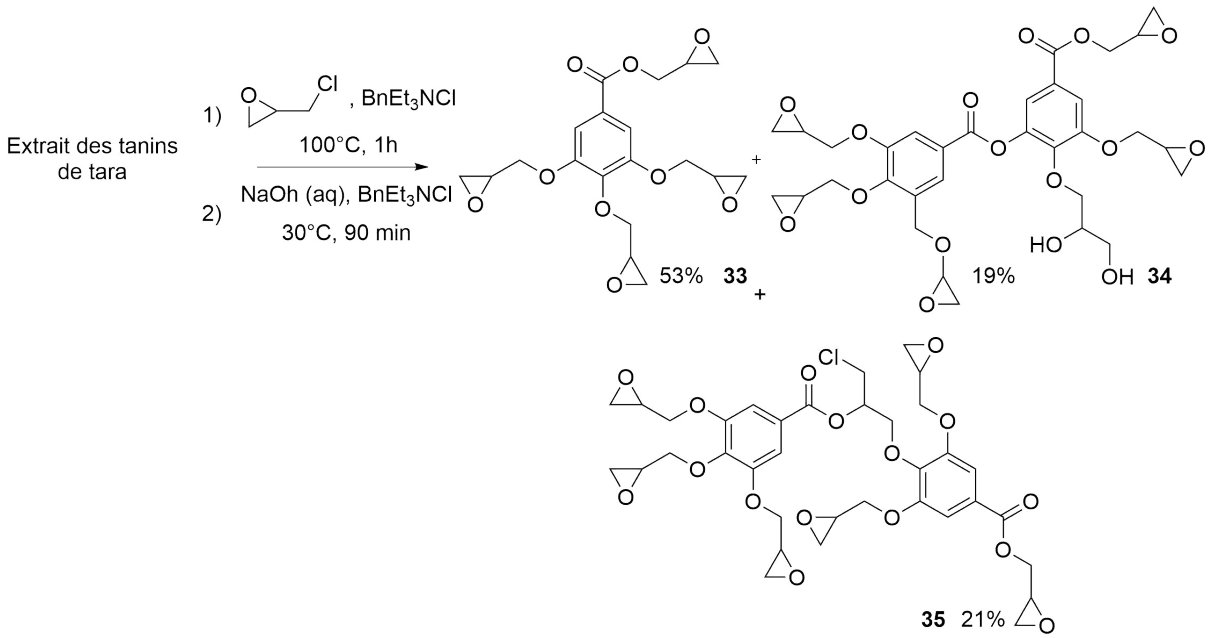


Figure 1. 40. Glycidylation des tannins de tara avec de l'épichlorhydrine [155]

La synthèse des prépolymères époxy à partir des tannins et leurs dérivés semble donc être intéressante. Les résines époxy biosourcées qui sont formulées à partir des tannins et leurs dérivées présentent en effet des propriétés thermiques et thermomécaniques compétitives à celles des références biosourcées comme le montre l'étude bibliographique.

4.4. Conclusion

Cette étude bibliographique sur les résines époxy a montré que les composés phénoliques tels que les lignines et les tannins ainsi que leurs dérivés présentent un potentiel considérable pour se substituer au précurseur pétrosourcé BPA. Les prépolymères époxy issus de ces

molécules phénoliques biosourcées sont majoritairement obtenus par la glycidylation des groupes hydroxyles disponibles avec un excès important d'épichlorhydrine ou par l'oxydation des doubles liaisons naturellement présentes ou chimiquement incorporées. Différents types de durcisseurs, tels que les acides, les anhydrides d'acide et les mercaptans, peuvent être employés pour la réticulation des prépolymères époxy ainsi formés mais les amines sont principalement utilisées comme agents réticulants en raison de l'efficacité et de la facilité de mise en œuvre. Les propriétés des matériaux formulés à partir des composés biosourcés sont dans certains cas comparables à ceux des références pétrosourcées. Les tannins et leurs dérivés semblent cependant présenter des avantages par rapport aux lignines et leurs dérivés en raison de leur facilité de production (plus grande disponibilité, plus faible quantité de déchets produits [156]) et des performances thermiques et thermomécaniques des matériaux finaux.

5. Conclusion sur l'étude bibliographique

Il ressort de cette étude bibliographique que le bois de châtaignier constitue une ressource riche en composés phénoliques et notamment en ellagitannins et leurs dérivés. La teneur en composés phénoliques dépend cependant des caractéristiques initiales de la matière première (l'espèce, la variété, l'âge, etc.). Le taux de récupération de la fraction phénolique par extraction dépend du procédé et des conditions d'extraction. La caractérisation de la composition des extraits dépend, aussi bien au niveau qualitatif que quantitatif, des méthodes d'analyses utilisées.

Cette étude bibliographique a de plus montré le potentiel important des tannins pour le développement de systèmes de retardateurs de flamme (RFs) biosourcés dans les polymères et des résines époxy biosourcées. Les systèmes de RFs à base de tannins ont en effet une action ignifugeante en phase condensée et forment ainsi un char thermiquement stable qui protège le matériau de la combustion. La résine époxy à base de tannins et leurs dérivés présentent, quant à elle, des propriétés thermiques et thermomécaniques concurrentielles avec celles des matériaux pétrosourcés classiques. Il est de plus important de noter que l'utilisation des tannins pour le développement des produits de haute valeur ajoutée s'inscrit dans les objectifs du concept de chimie « verte » qui préconise, entre autres, l'utilisation des ressources végétales à la place des ressources fossiles.

Dans la suite du manuscrit on s'intéressera ainsi à évaluer les constituants phénoliques principaux des extractibles du bois de châtaignier des Cévennes et le potentiel ignifugeant de ses extraits tanniques. Les systèmes RFs à base des extraits tanniques et leurs constituants

phénoliques seront de plus testés dans une résine époxy pour améliorer ses propriétés ignifugeantes. La résine époxy biosourcée à base du constituant majeur de l'extrait du bois de châtaignier sera également préparée et caractérisée.

6. Références

[1] Forêts - Espaces naturels, Off. Natl. Des Forêts. (2018). https://www.onf.fr (accessed November 8, 2019).

[2] H. de Cherisey, Etat de l'art sur la production de molecules chimiques issues du bois en France, 2015.

[3] D. Fengel, Gerd Wegener, Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin, 1989.

[4] P. Navi, F. Heger, Comportement thermo-hydromécanique du bois : applications technologiques et dans les structures, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005.

[5] V. Vinciguerra, S. Spina, M. Luna, G. Petrucci, M. Romagnoli, Structural analysis of lignin in chestnut wood by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 92 (2011) 273–279.

[6] V. Vidrich, I. Bettarini, A. de Meo, P. Fusi, Coppice chemical exploitation 6: Cellulose - Lignine - Hemicellulose, Ital. For. e Mont. 46 (1991) 231–238.

[7] C. Di Blasi, C. Branca, A. Santoro, E. Gonzalez Hernandez, Pyrolytic behavior and products of some wood varieties, Combust. Flame. 124 (2001) 165–177.

[8] C. Di Blasi, C. Branca, A. Santoro, R.A. Perez Bermudez, Weight loss dynamics of wood chips under fast radiative heating, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 57 (2001) 77–90.

[9] J.-L. Wertz, A. Richel, P. Gérin, Molécules issues de la valorisation de la lignine, ValBiom. Mars (2015) 1–37.

[10] T.E. Amidon, B. Bujanovic, S. Liu, J.R. Howard, Commercializing biorefinery technology: A case for the multi-product pathway to a viable biorefinery, Forests. 2 (2011) 929–947.

[11] E. Ahmad, K.K. Pant, Chapter 14 - Lignin conversion: A key to the concept of lignocellulosic biomass-based integrated biorefinery, Elsevier B.V., 2018.

[12] L. Costes, F. Laoutid, S. Brohez, P. Dubois, Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection, Mater. Sci. Eng. R Reports. 117 (2017) 1–25.

[13] J.L. Wertz, La lignine, ValBiom, 2010.

[14] B.F. De Siḿon, E. Esteruelas, À.M. Muñoz, E. Cadaĥia, M. Sanz, Volatile compounds in acacia, chestnut, cherry, ash, and oak woods, with a view to their use in cooperage, J. Agric. Food Chem. 57 (2009) 3217–3227.

[15] R. Garcia, B. Soares, C.B. Dias, A.M.C. Freitas, M.J. Cabrita, Phenolic and furanic compounds of Portuguese chestnut and French, American and Portuguese oak wood chips, Eur. Food Res. Technol. 235 (2012) 457–467.

[16] B. Monties, Composition chimique des bois de chêne: composés phénoliques, relations avec quelques propriétés physiques et chimiques susceptibles d'influencer la qualité des vins et des eaux-de-vie, Connaiss. Vigne Vin. 21 (1987) 169–190.

[17] S. Al Jitan, S.A. Alkhoori, L.F. Yousef, Phenolic Acids From Plants: Extraction and Application to Human Health, 1st ed., Elsevier B.V., 2018.

[18] J. Bruneton, Lignanes, néolignanes, et composés apparentés, in: Lavoisier (Ed.), Pharmacologie, 5th ed., 2006: pp. 1689–1699.

[19] E.C. Bate-Smith, T. Swain, Flavonoid compounds, in: H.S. Mason, A.M. Florkin (Eds.), Comp. Biochem., Academic press : NY, NY, 1962: pp. 1–2.

[20] C.P. Constabel, K. Yoshida, V. Walker, Chapter 5 - Diverse Ecological Roles of Plant Tannins: Plant Defense and Beyond, in: A. Romani, V. Lattanzio, S. Quideau (Eds.), Recent Adv. Polyphen. Res., John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 2014: pp. 115–142.

[21] K. Khanbabaee, T. van Ree, Tannins: Classification and Definition, Nat. Prod. Rep. 18 (2001) 641–649.

[22] J.M. Brillouet, C. Romieu, B. Schoefs, K. Solymosi, V. Cheynier, H. Fulcrand, J.L. Verdeil, G. Conéjéro, The tannosome is an organelle forming condensed tannins in the chlorophyllous organs of Tracheophyta, Ann. Bot. 112 (2013) 1003–1014.

[23] M. Jourdes, L. Pouységu, D. Deffieux, P.-L. Teissedre, S. Quideau, Hydrolyzable tannins: Gallotannins and Ellagitannins, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2013.

[24] N. Vivas, Y. Glories, G. Bourgeois, C. Vitry, The heartwood ellagitannins of different oaks (Quercus sp.) and chestnut species (Castanea sativa Mill.). Quantity analysis of red wines aging in barrels, J. Des Sci. Tech. La Tonnelerie. (1997) 25–75.

[25] A. Prida, J.C. Boulet, A. Ducousso, G. Nepveu, J.L. Puech, Effect of species and ecological conditions on ellagitannin content in oak wood from an even-aged and mixed stand of Quercus robur L. and Quercus petraea Liebl., Ann. For. Sci. 63 (2006) 415–424.

[26] Masson G., Moutounet M., Pueach J.L., Ellagitannin content of oak wood as a function of species and sampling position in tree, Am. J. Enol. Vitic. 46 (1995) 262–268.

[27] J.R. Mosedale, F. Feuillat, R. Baumes, J.-L. Dupouey, J.-L. Puech, Variability of wood extractives among Quercus robur and Quercus petraea trees from mixed stands and their relation to wood anatomy and leaf morphology, Can. J. For. Res. 28 (1998) 994–1006.

[28] J.R. Mosedale, B. Charrier, N. Crouch, G. Janin, P.S. Savill, Variation in the composition and content of ellagitannins in the heartwood of European oaks (Quercus robur and Q petraea). A comparison of two French forests and variation with heartwood age, Ann. Des Sci. For. 53 (1996) 1005–1018.

[29] C. Viriot, A. Scalbert, C.L.M. Herve du Penhoat, M. Moutounet, Ellagitannins in woods of sessile oak and sweet chestnut dimerization and hydrolysis during wood ageing, Phytochemistry. 36 (1994) 1253–1260.

[30] T.E.C. Kraus, R.A. Dahlgren, R.J. Zasoski, Tannins in nutrient dynamics of forest ecosystems - A review, Plant Soil. 256 (2003) 41–66.

[31] R. V. Barbehenn, C. Peter Constabel, Tannins in plant-herbivore interactions, Phytochemistry. 72 (2011) 1551–1565.

[32] J. Leybros, P. Frémeaux, Extraction solide-liquide. Aspects théoriques, Ref TIP452WEB - "Opérations Unitaires. Génie La Réaction Chim. (1990).

[33] D.L. Luthria, Influence of experimental conditions on the extraction of phenolic compounds from parsley (Petroselinum crispum) flakes using a pressurized liquid extractor, Food Chem. 107 (2008) 745–752.

[34] H.Y. Baldosano, M. Beatriz, M.G. Castillo, C.D.H. Elloran, F.T. Bacani, Effect of Particle Size , Solvent and Extraction Time on Tannin Extract from Spondias purpurea Bark Through Soxhlet Extraction, Proc. DLSU Res. Congr. 3 (2015) 4–9.

[35] I. Ignat, I. Volf, V.I. Popa, A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables, Food Chem. 126 (2011) 1821–1835.

[36] P.L. de Hoyos-Martínez, J. Merle, J. Labidi, F. Charrier – El Bouhtoury, Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production, J. Clean. Prod. 206 (2019) 1138–1155.

[37] M.C. Tan, C.P. Tan, C.W. Ho, Effects of extraction solvent system, time and temperature on total phenolic content of henna (Lawsonia inermis) stems, Int. Food Res. J. 20 (2013) 3117–3123.

[38] M. Naczk, F. Shahidi, Extraction and analysis of phenolics in food, J. Chromatogr. A. 1054 (2004) 95–111.

[39] L. Xavier, M.S. Freire, I. Vidal-Tato, J. González-Álvarez, Aqueous two-phase systems

for the extraction of phenolic compounds from eucalyptus (Eucalyptus globulus) wood industrial wastes, J. Chem. Technol. Biotechnol. 89 (2014) 1772–1778.

[40] L. Yang, J.G. Jiang, W.F. Li, J. Chen, D.Y. Wang, L. Zhu, Optimum extraction process of polyphenols from the bark of Phyllanthus emblica L. based on the response surface methodology, J. Sep. Sci. 32 (2009) 1437–1444.

[41] F. Gironi, V. Piemonte, Temperature and solvent effects on polyphenol extraction process from chestnut tree wood, Chem. Eng. Res. Des. 89 (2011) 857–862.

[42] N. Turkmen, F. Sari, Y.S. Velioglu, Effects of extraction solvents on concentration and antioxidant activity of black and black mate tea polyphenols determined by ferrous tartrate and Folin-Ciocalteu methods, Food Chem. 99 (2006) 835–841.

[43] A.E. Hagerman, Extraction of tannin from fresh and preserved leaves, J. Chem. Ecol. 14 (1988) 453–461.

[44] A. Fernández-Agulló, E. Pereira, M.S. Freire, P. Valentão, P.B. Andrade, J. González-álvarez, J.A. Pereira, Influence of solvent on the antioxidant and antimicrobial properties of walnut (Juglans regia L.) green husk extracts, Ind. Crops Prod. 42 (2013) 126–132.

[45] C.M. Ajila, S.K. Brar, M. Verma, R.D. Tyagi, S. Godbout, J.R. Valéro, Extraction and Analysis of Polyphenols: Recent trends, Crit. Rev. Biotechnol. 31 (2011) 227–249.

[46] J.L. Luque-García, M.D. Luque De Castro, Ultrasound: A powerful tool for leaching, TrAC - Trends Anal. Chem. 22 (2003) 41–47.

[47] J.-Y. Anizon, B. Lemaire, M. Surbled, Extraction assistée par micro-ondes, Tech. l'ingénieur. (2003).

[48] M. Markom, M. Hasan, W.R.W. Daud, H. Singh, J.M. Jahim, Extraction of hydrolysable tannins from Phyllanthus niruri Linn.: Effects of solvents and extraction methods, Sep. Purif. Technol. 52 (2007) 487–496.

[49] S. Akao, K. Maeda, Y. Hosoi, H. Nagare, M. Maeda, T. Fujiwara, Cascade utilization of water chestnut: recovery of phenolics, phosphorus, and sugars, Environ. Sci. Pollut. Res. 20 (2013) 5373–5378.

[50] S. Eichhorn, S. Erfut, T. Hofmann, S. Seegmuller, R. Nemeth, F. Hapla, Determination of the phenolic extractive content in sweet chestnut, 62 (2017) 181–196.

[51] N. Boizot, J.-P. Charpentier, Méthode rapide d'évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d'un arbre forestier, Le Cah. Tech. l'Inra. (2006) 79–82.

[52] J.D. Everette, Q.M. Bryant, A.M. Green, Y.A. Abbey, G.W. Wangila, R.B. Walker, Thorough study of reactivity of various compound classes toward the Folin-Ciocalteu

reagent, J. Agric. Food Chem. 58 (2010) 8139–8144.

[53] A.E. Hagerman, L.G. Butler, Choosing appropriate methods and standards for assaying tannin, J. Chem. Ecol. 15 (1989) 1795–1810.

[54] A.E. Hagerman, Y. Zhao, S. Johnson, Methods for Determination of Condensed and Hydrolyzable Tannins, ACS Symp. Ser. 662 (1997) 209–222.

[55] I. Mueller-Harvey, Analysis of hydrolysable tannins, Anim. Feed Sci. Technol. 91 (2001) 3–20.

[56] D.C. Costa, H.S. Costa, T.G. Albuquerque, F. Ramos, M.C. Castilho, A. Sanches-Silva, Advances in phenolic compounds analysis of aromatic plants and their potential applications, Trends Food Sci. Technol. 45 (2015) 336–354.

[57] M. Yang, J. Sun, Z. Lu, G. Chen, S. Guan, X. Liu, B. Jiang, M. Ye, D.A. Guo, Phytochemical analysis of traditional Chinese medicine using liquid chromatography coupled with mass spectrometry, J. Chromatogr. A. 1216 (2009) 2045–2062.

[58] A. Zhang, L. Wan, C. Wu, Y. Fang, G. Han, H. Li, Z. Zhang, H. Wang, Simultaneous determination of 14 phenolic compounds in grape canes by HPLC-DAD-UV using wavelength switching detection, Molecules. 18 (2013) 14241–14257.

[59] M. Sanz, E. Cadahia, E. Esteruelas, A.M. Munoz, B. Fernandez De Simon, T. Hernandez, I. Estrella, Phenolic compounds in chestnut (Castanea sativa Mill.) heartwood. Effect of toasting at cooperage, J. Agric. Food Chem. 58 (2010) 9631–9640.

[60] M.E. Alañón, L. Castro-Vázquez, M.C. Díaz-Maroto, I. Hermosín-Gutiérrez, M.H. Gordon, M.S. Pérez-Coello, Antioxidant capacity and phenolic composition of different woods used in cooperage, Food Chem. 129 (2011) 1584–1590.

[61] M.A. Bianco, A. Handaji, H. Savolainen, Quantitative analysis of ellagic acid in hardwood samples, Sci. Total Environ. 222 (1998) 123–126.

[62] M.L. Sanz, I. Martínez-Castro, M.V. Moreno-Arribas, Identification of the origin of commercial enological tannins by the analysis of monosaccharides and polyalcohols, Food Chem. 111 (2008) 778–783.

[63] M. Malacarne, T. Nardin, D. Bertoldi, G. Nicolini, R. Larcher, Verifying the botanical authenticity of commercial tannins through sugars and simple phenols profiles, Food Chem. 206 (2016) 274–283.

[64] DGSCGC, Les statistiques des services d'incendie et de secours, Ministère de l'Intérieur, 2018.

[65] N.N. Brushlinsky, M. Ahrens, S.V. Sokolov, P. Wagner, World Fire Statistics, Int.

Assoc. Fire Rescue Serv. 24 (2019) 64.

[66] M. Butti, Global flame retardant market projected to reach US$11.96 billion by 2025, Addit. Polym. 2017 (2017) 10–11.

[67] ANSES, Évaluation des risques liés à l'exploitation aux retardateurs de flamme dans les meubles rembourrés. Partir 2 - Evaluation des effets sur la santé et sur l'environnement, et estimation qualitative du rapport bénéfices / risques, Rapp. d'expertise Collect. 264 (2015).

[68] REACH, Commission regulation (EC) No 552/2009, 2009.

[69] RoHS, Directive 2002/95/EC of the european perliament and of the council, 2003.

[70] Y.M. Bar-On, R. Phillips, R. Milo, The biomass distribution on Earth, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 115 (2018) 6506–6511.

[71] L. Costes, F. Laoutid, F. Khelifa, G. Rose, S. Brohez, C. Delvosalle, P. Dubois, Cellulose/phosphorus combinations for sustainable fire retarded polylactide, Eur. Polym. J. 74 (2016) 218–228.

[72] D. Aoki, Y. Nishio, Phosphorylated cellulose propionate derivatives as thermoplastic flame resistant/retardant materials: influence of regioselective phosphorylation on their thermal degradation behaviour, Cellulose. 17 (2010) 963–976.

[73] D.M. Fox, S. Temburni, M. Novy, L. Flynn, M. Zammarano, Y.S. Kim, J.W. Gilman, R.D. Davis, Thermal and burning properties of poly(lactic acid) composites using cellulose-based intumescing flame retardants, ACS Symp. Ser. (2012) 223–234.

[74] J. Wang, Q. Ren, W. Zheng, W. Zhai, Improved flame-retardant properties of poly(lactic acid) foams using starch as a natural charring agent, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 1422–1430.

[75] C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel, Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin, Polym. Adv. Technol. 19 (2008) 628–635.

[76] B. Prieur, M. Meub, M. Wittemann, R. Klein, S. Bellayer, G. Fontaine, S. Bourbigot, Phosphorylation of lignin to flame retard acrylonitrile butadiene styrene (ABS), Polym. Degrad. Stab. 127 (2015) 32–43.

[77] A. De Chirico, M. Armanini, P. Chini, G. Cioccolo, F. Provasoli, G. Audisio, Flame retardants for polypropylene based on lignin, Polym. Degrad. Stab. 79 (2003) 139–145.

[78] A.A. Alalykin, R.L. Vesnin, D.A. Kozulin, Preparation of modified hydrolysis lignin and its use for filling epoxy polymers and enhancing their flame resistance, Russ. J. Appl. Chem. 84 (2011) 1616–1622.

[79] L. Costes, F. Laoutid, M. Aguedo, A. Richel, S. Brohez, C. Delvosalle, P. Dubois, Phosphorus and nitrogen derivatization as efficient route for improvement of lignin flame retardant action in PLA, Eur. Polym. J. 84 (2016) 652–667.

[80] A. Cayla, F. Rault, S. Giraud, F. Salaün, V. Fierro, A. Celzard, PLA with intumescent system containing lignin and ammonium polyphosphate for flame retardant textile, Polymers (Basel). 8 (2016) 331.

[81] Y.H. Rui Zhang, Xify Xiao, Qilong Tai, Hua Huang, Modification of lignin and its application as char agent in intumescent flame-retardant poly(lactic acid), 52 (2012) 2620–2626.

[82] R. Ménard, C. Negrell, M. Fache, L. Ferry, R. Sonnier, G. David, From a bio-based phosphorus-containing epoxy monomer to fully bio-based flame-retardant thermosets, RSC Adv. 5 (2015) 70856–70867.

[83] R. Ménard, C. Negrell-Guirao, L. Ferry, R. Sonnier, G. David, Synthesis of biobased phosphate flame retardants, Pure Appl. Chem. 86 (2014) 1637–1650.

[84] Y. Ecochard, M. Decostanzi, C. Negrell, R. Sonnier, Cardanol and eugenol based flame retardant epoxy monomers for thermostable networks, Molecules. 24 (2019) 1–21.

[85] G. Dorez, L. Ferry, R. Sonnier, A. Taguet, J.M. Lopez-Cuesta, Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 107 (2014) 323–331.

[86] R. Sonnier, A. Taguet, L. Ferry, J.-M. Lopez-cuesta, Toward bio-based flame retardant polymers, Springler, 2017.

[87] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, Mater. Sci. Eng. R Reports. 63 (2009) 100–125.

[88] J. Brossas, Retardateurs de flammes, Tech. l'ingénieur. (1999) 1–2.

[89] L. Ferry, J.-M. Lopez-Cuesta, Retardateurs de flammes RF des matériaux polymères, Tech. l'Ingénieur. (2016).

[90] E. Baysal, M. Altinok, M. Colak, S. Kiyoka Ozaki, H. Toker, Fire resistance of Douglas fir (Pseudotsuga menzieesi) treated with borates and natural extractives, Bioresour. Technol. 98 (2007) 1101–1105.

[91] A. Donmez Cavdar, F. Mengeloğlu, K. Karakus, Effect of boric acid and borax on mechanical, fire and thermal properties of wood flour filled high density polyethylene composites, Meas. J. Int. Meas. Confed. 60 (2015) 6–12.

[92] D.W. Son, M.R. Kang, J.I. Kim, S.B. Park, Fire performance of the wood treated with inorganic fire retardants, J. Korean Wood Sci. Technol. 40 (2012) 335–342.

[93] M.O. Abdalla, A. Ludwick, T. Mitchell, Boron-modified phenolic resins for high performance applications, Polymer (Guildf). 44 (2003) 7353–7359.

[94] C. Martín, J.C. Ronda, V. Cádiz, Boron-containing novolac resins as flame retardant materials, Polym. Degrad. Stab. 91 (2006) 747–754.

[95] C. Nyambo, E. Kandare, C.A. Wilkie, Thermal stability and flammability characteristics of ethylene vinyl acetate (EVA) composites blended with a phenyl phosphonate-intercalated layered double hydroxide (LDH), melamine polyphosphate and/or boric acid, Polym. Degrad. Stab. 94 (2009) 513–520.

[96] S.M. Unlu, S.D. Dogan, M. Dogan, Comparative study of boron compounds and aluminum trihydroxide as flame retardant additives in epoxy resin, Polym. Adv. Technol. 25 (2014) 769–776.

[97] Commission des Communautés Européennes, Règlement (CE) n°790/2009 de la Commission du 10 août 2009 modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique et scientifique, le règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emb, J. Off. l'Union Eur. 235 (2009) 439.

[98] Z. Xia, A. Singh, W. Kiratitanavit, R. Mosurkal, J. Kumar, R. Nagarajan, Unraveling the mechanism of thermal and thermo-oxidative degradation of tannic acid, Thermochim. Acta. 605 (2015) 77–85.

[99] M. Brebu, C. Vasile, Thermal degradation of lignin - A review, Cellul. Chem. Technol. 44 (2010) 353–363.

[100] J. Zhao, W. Xiuwen, J. Hu, Q. Liu, D. Shen, R. Xiao, Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS, Polym. Degrad. Stab. 108 (2014) 133–138.

[101] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, Role of methoxyl group in char formation from lignin-related compounds, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 84 (2009) 79–83.

[102] L. Ferry, G. Dorez, A. Taguet, B. Otazaghine, J.M. Lopez-Cuesta, Chemical modification of lignin by phosphorus molecules to improve the fire behavior of polybutylene succinate, Polym. Degrad. Stab. 113 (2015) 135–143.

[103] S. Laurichesse, L. Avérous, Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers, Prog. Polym. Sci. 39 (2014) 1266–1290.

[104] G.L. Brizius, Phosphonate-substituted lignin as a flame retardant, US 8747709 B2, 2014.

[105] Y. Yu, S. Fu, P. Song, X. Luo, Y. Jin, F. Lu, Q. Wu, J. Ye, Functionalized lignin by grafting phosphorus-nitrogen improves the thermal stability and flame retardancy of polypropylene, Polym. Degrad. Stab. 97 (2012) 541–546.

[106] T. Harada, Y. Yamanake, Y. Matsushita, K. Fukushima, Flame retrdant resin composition and molded product, US 8796363 B2, 2014.

[107] A.E. Hagerman, Hydrolyzable tannin structural chemistry, Tann. Handb. (2002).

[108] X. Huang, M. Deng, M. Liu, L. Cheng, R.A.M. Exterkate, J. Li, X. Zhou, J.M. Ten Cate, Comparison of composition and anticaries effect of Galla Chinensis extracts with different isolation methods, Open Dent. J. 11 (2017) 447–459.

[109] Y.O. Kim, J. Cho, H. Yeo, B.W. Lee, B.J. Moon, Y.M. Ha, Y.R. Jo, Y.C. Jung, Flame Retardant Epoxy Derived from Tannic Acid as Biobased Hardener, ACS Sustain. Chem. Eng. 7 (2019) 3858–3865.

[110] F. Laoutid, V. Karaseva, L. Costes, S. Brohez, R. Mincheva, Novel bio-based flame retardant systems derived from tannic acid, J. Renew. Mater. 6 (2018) 559–572.

[111] Z. Xia, W. Kiratitanavit, P. Facendola, S. Thota, S. Yu, J. Kumar, R. Mosurkal, R. Nagarajan, Fire resistant polyphenols based on chemical modification of bio-derived tannic acid, Polym. Degrad. Stab. 153 (2018) 227–243.

[112] S. Nam, B.D. Condon, Z. Xia, R. Nagarajan, D.J. Hinchliffe, C.A. Madison, Intumescent flame-retardant cotton produced by tannic acid and sodium hydroxide, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 126 (2017) 239–246.

[113] X. Lang, K. Shang, Y.-Z. Wang, D.A. Schiraldi, Low flammability foam-like materials based on epoxy, tannic acid, and sodium montmorillonite clay, Green Mater. 3 (2015) 43–51.

[114] M. Gaugler, W.J. Grigsby, Thermal degradation of condensed tannins from Radiata pine bark, J. Wood Chem. Technol. 29 (2009) 305–321.

[115] J. Lisperguer, Y. Saravia, E. Vergara, Structure and thermal behavior of tannins from Acacia dealbata bark and their reactivity toward formaldehyde, J. Chil. Chem. Soc. 61 (2016) 3188–3190.

[116] S. Ben Mahmoud, H. Saad, B. Charrier, A. Pizzi, K. Rode, N. Ayed, F. Charrier-El Bouhtoury, Characterization of sumac (Rhus tripartitum) root barks tannin for a potential use in wood adhesives formulation, Wood Sci. Technol. 49 (2015) 205–221.

[117] H. Tributsch, S. Fiechter, The material strategy of fire-resistant tree barks, WIT Trans. Built Environ. 97 (2008) 43–52.

[118] A. Pizzi, Condensed tannins for adhesives, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 21 (1982) 359–369.

[119] M.B. Ucar, G. Ucar, A. Pizzi, O. Gonultas, Characterization of Pinus brutia bark tannin by MALDI-TOF MS and 13C NMR, Ind. Crops Prod. 49 (2013) 697–704.

[120] A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Pizzi, J. Torero, Flammability assessment of tannin-based cellular materials, Polym. Degrad. Stab. 96 (2011) 477–482.

[121] H. Pasch, A. Pizzi, K. Rode, MALDI ± TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins, Polymer (Guildf). 42 (2001) 7531–7539.

[122] T.-T. Yang, J.-P. Guan, R.-C. Tang, G. Chen, Condensed tannin from Dioscorea cirrhosa tuber as an eco-friendly and durable flame retardant for silk textile, Ind. Crops Prod. 115 (2018) 16–25.

[123] G. Tondi, S. Wieland, T. Wimmer, M.F. Thevenon, A. Pizzi, A. Petutschnigg, Tannin-boron preservatives for wood buildings: mechanical and fire properties, Eur. J. Wood Wood Prod. 70 (2012) 689–696.

[124] G. Tondi, L. Haurie, S. Wieland, A. Petutshnigg, A. Lacasta, J.Monton, Comparison of disocium octaborate tetrahydrate-based and tannin-boron-based formulations as fire retardant for wood structures, Fire Mater. 38 (2014) 381–390.

[125] S. Caillol, G. David, B. Boutevin, J. Pascault, U. De Lyon, Biobased Thermosetting Epoxy : Present and Future, Chem. Rev. 114 (2014) 1082–1115.

[126] P. Bardonnet, Résines époxydes EP - Mise en oeuvre et applications, Tech. l'Ingénieur. (1992) 22.

[127] H. Okada, T. Tokunaga, X. Liu, S. Takayanagi, A. Matsushima, Y. Shimohigashi, Direct evidence revealing structural elements essential for the high binding ability of bisphenol a to human estrogen-related receptor-γ, Environ. Health Perspect. 116 (2008) 32–38.

[128] P.-E. Bourban, L. Carlsson, J.P. Mercier, J.-A.E. Manson, Matériaux composites à matrice organique : Constituants, procédés, propriétés, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.

[129] C. Barrère, F. Dal Maso, Résines époxy réticulées par des polyamines : Structure et propriétés, Rev. l'Institute Fr. Du Pet. 52 (1997) 317–335.

[130] S. Caillol, Les résines époxy biosourcées, 33 (2012).

[131] P.-J. Madec, E. Maréchal, Study of step-growth polymerizations using epoxy-carboxy reaction, 1. Study of the epoxy-carboxy reaction on models in solvents of low or medium dielectric constants, Die Makromol. Chemie. 184 (1983) 323–334.

[132] W.R. Ashcroft, Curing agents for epoxy resins, Three Bond Tech. News. 32 (1990) 1–10.

[133] R. Thomas, C. Sinturel, S. Thomas, E.M.S. El Akiaby, Introduction, in: Micro and Nanostructured Epoxy/Rubber Blends, 2014: p. 464.

[134] Y.M. Beasley, V. Petrow, O. Stephenson, Analgesics. Part I. Some Aryloxypropanolamines, J. Pharm. Pharmacol. 10 (1957) 47–59.

[135] C. Aouf, C. Le Guernevé, S. Caillol, H. Fulcrand, Study of the O-glycidylation of natural phenolic compounds. the relationship between the phenolic structure and the reaction mechanism, Tetrahedron. 69 (2013) 1345–1353.

[136] I. Faye, M. Decostanzi, Y. Ecochard, S. Caillol, Eugenol bio-based epoxy thermosets: From cloves to applied materials, Green Chem. 19 (2017) 5236–5242.

[137] Y.H. Kim, E.S. An, S.Y. Park, B.K. Song, Enzymatic epoxidation and polymerization of cardanol obtained from a renewable resource and curing of epoxide-containing polycardanol, J. Mol. Catal. B Enzym. 45 (2007) 39–44.

[138] C. Aouf, J. Lecomte, P. Villeneuve, E. Dubreucq, H. Fulcrand, Chemo-enzymatic functionalization of gallic and vanillic acids: synthesis of bio-based epoxy resins prepolymers, Green Chem. 14 (2012) 2328.

[139] C. Aouf, H. Nouailhas, M. Fache, S. Caillol, B. Boutevin, H. Fulcrand, Multi-functionalization of gallic acid. Synthesis of a novel bio-based epoxy resin, Eur. Polym. J. 49 (2013) 1185–1195.

[140] A. Duval, L. Avérous, Cyclic Carbonates as Safe and Versatile Etherifying Reagents for the Functionalization of Lignins and Tannins, ACS Sustain. Chem. Eng. 5 (2017) 7334–7343.

[141] A. Duval, L. Avérous, Solvent- and Halogen-Free Modification of Biobased Polyphenols to Introduce Vinyl Groups: Versatile Aromatic Building Blocks for Polymer Synthesis, ChemSusChem. 10 (2017) 1813–1822.

[142] H. Kwart, D.M. Hoffman, Observations regarding the Mechanism of Olefin Epoxidation with per Acids, J. Org. Chem. 31 (1966) 419–425.

[143] C. Kim, T.G. Traylor, C.L. Perrin, MCPBA epoxidation of alkenes: Reinvestigation of correlation between rate and ionization potential, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 9513–9516.

[144] H. Hussain, A. Al-Harrasi, I.R. Green, I. Ahmed, G. Abbas, N.U. Rehman, Meta-Chloroperbenzoic acid (mCPBA): A versatile reagent in organic synthesis, RSC Adv. 4

(2014) 12882–12917.

[145] M. Fache, A. Viola, R. Auvergne, B. Boutevin, S. Caillol, Biobased epoxy thermosets from vanillin-derived oligomers, Eur. Polym. J. 68 (2015) 526–535.

[146] M. Fache, B. Boutevin, S. Caillol, Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical, ACS Sustain. Chem. Eng. 4 (2016) 35–46.

[147] M. Fache, R. Auvergne, B. Boutevin, S. Caillol, New vanillin-derived diepoxy monomers for the synthesis of biobased thermosets, Eur. Polym. J. 67 (2015) 527–538.

[148] F. Pion, A.F. Reano, P.H. Ducrot, F. Allais, Chemo-enzymatic preparation of new bio-based bis- and trisphenols: New versatile building blocks for polymer chemistry, RSC Adv. 3 (2013) 8988–8997.

[149] R. Ménard, S. Caillol, F. Allais, Ferulic acid-based renewable esters and amides-containing epoxy thermosets from wheat bran and beetroot pulp: Chemo-enzymatic synthesis and thermo-mechanical properties characterization, Ind. Crops Prod. 95 (2017) 83–95.

[150] H. Ito, N. Shiraishi, Epoxy-resin adhesives from thiolignin, Japan Wood Res Soc. 33 (1987) 93.

[151] B. Boutevin, S. Caillol, C. Burguere, S. Rapior, H. Fulcrand, H. Nouailhas, Nouveau procédé d'élaboration de résines thermodurcissables époxy, WO 2010/136725, 2010.

[152] H. Nouailhas, C. Aouf, C. Le Guerneve, S. Caillol, B. Boutevin, H. Fulcrand, Synthesis and Properties of Biobased Epoxy Resins. Part 1. Glydidylation of Flavonoids by Epichlorohydrin, Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem. 49 (2011) 2261–2270.

[153] S. Benyahya, C. Aouf, S. Caillol, B. Boutevin, J.P. Pascault, H. Fulcrand, Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins, Ind. Crops Prod. 53 (2014) 296–307.

[154] H. Tomita, K. Yonezawa, Epoxy resin and process for preparing the same, US4540802, 1985.

[155] C. Aouf, S. Benyahya, A. Esnouf, S. Caillol, B. Boutevin, H. Fulcrand, Tara tannins as phenolic precursors of thermosetting epoxy resins, Eur. Polym. J. 55 (2014) 186–198.

[156] H. Fulcrand, L. Rouméas, G. Billerach, C. Aouf, E. Dubreucq, Chapter 11 - Advances in Bio-based Thermosetting Polymers, in: H. Halbrwirth, K. Stich, V. Cheynier, S. Quideau (Eds.), Recent Adv. Polyphen. Res., John Wiley & Sons Ltd., 2019: pp. 285–334.

[157] J. Berger, Le matériau bois, Génie Mécanique. (n.d.). http://philippe.berger2.free.fr/Bois/Orga/materiau_bois/Le bois.htm (accessed September 1, 2019).

Chapitre II

Extraction de composés phénoliques à partir du bois de châtaignier des Cévennes

Table des matières du chapitre II

1. Introduction 119

2. Influence of extraction conditions on chemical composition and thermal properties of chestnut wood extracts as tannin feedstock 120

2.1. Introduction 120

2.2. Experimental section 122

2.2.1. Materials 122

2.2.2. Extraction conditions 123

2.2.3. Methods for extract characterization 124

2.3. Results and Discussion 126

2.3.1. Chestnut wood extraction 126

2.3.2. Chemical analysis of the chestnut wood extracts 127

2.3.3. Thermal properties of the chestnut wood extracts and residues 129

2.4. Conclusions 135

3. Étude de faisabilité pour un transfert de l'échelle laboratoire (milligramme) à l'échelle du gramme 136

3.1. Matériaux 137

3.2. Conditions d'extraction 137

3.3. Analyse des extraits 138

3.4. Conclusion 142

4. Conclusion générale du chapitre II 142

5. Références 143

Liste des figures du chapitre II

Figure 2. 1. (A) Histograms of the extraction yields (wt %) of extractives from ground chestnut sawdust, colored parts of which correspond to extraction yields of phenolic compounds ; (B) Distribution of the six phenolic compounds (ellagic acid, gallic acid, castalin, vescalin, castalagin and vescalagin) in the industrial (left) and the lab-scale extracts..... 127
Figure 2. 2. Folin Ciocalteu measurements of industrial extract (I-E) and the lab-scale chestnut wood extracts..... 128
Figure 2. 3. Thermograms of the chestnut wood extracts (A) obtained from different solvent systems and the corresponding residues (B) at 10°C min^{-1} under nitrogen flow as a function of solvent nature. The industrial extract (I-E) and the untreated chestnut wood (U-R) are displayed for comparison..... 130
Figure 2. 4. (A) Char yield at 700°C of the chestnut wood extracts and residues versus total carbohydrate content (TCC) in the associated chestnut wood extracts; (B) Char yield at 700°C of the chestnut wood extracts and residues versus ellagic acid content in the associated chestnut wood extracts. The standard deviations of triplicate assays are available in Annex A..... 133
Figure 2. 5. Photos de l'extraction solide-liquide (dans l'éthanol) à partir du bois de châtaignier des Cévennes..... 138
Figure 2. 6. Chromatogrammes à 280 nm du surnageant de l'extraction solide-liquide (dans l'éthanol) après le premier (A) et le deuxième (B) passage..... 139

Liste des tableaux du chapitre II

Table 2. 1. Composition of solvents used for extractions 124
Table 2. 2. Data of the PCFC measurements (pHRR: peak of heat release rate; T_{peak}: temperature of pHRR; THR: total heat release; EHC: effective heat of combustion) of the chestnut wood extracts and residues as a function of solvent nature and compared to the industrial extract (I-E) and the untreated chestnut wood residue (U-R) 134

Tableau 2. 1. Récapitulatif des résultats d'extraction des sciures de bois de châtaignier cévenole dans l'éthanol à l'échelle du milligramme et du gramme 141

1. Introduction

L'étude bibliographique a montré que les composés phénoliques constituaient une fraction importante des extractibles du bois en général. Les techniques d'extraction traditionnelles basées sur l'extraction solide-liquide par solvant ont montré que leur efficacité dépend de différents paramètres technologiques. Parmi ceux-ci, la nature du système du (ou des) solvant(s) employé(s) lors du procédé influence le plus la composition chimique des extraits. Les composés phénoliques sont en effet majoritairement extraits avec des solvants de polarité intermédiaire tels que les alcools (l'éthanol ou le méthanol) [1]. Les mélanges aqueux permettent par contre de mieux extraire des substances cibles que les solvants purs [2–4]. Les solvants tels que l'eau et l'éthanol et leurs mélanges sont souvent employés pour l'extraction des composés phénoliques en raison de leur faible toxicité et de leur moindre coût.

Ce chapitre a donc pour but de trouver le système de solvants approprié pour l'extraction de composés phénoliques ciblés issus du bois de châtaignier des Cévennes. L'efficacité de différents systèmes de solvants pour l'extraction des composés phénoliques est ainsi évaluée.

Notre choix de matière première se porte sur la sciure de bois de châtaignier. Elle est produite par les scieries de la région cévenole et ainsi largement disponible pour la valorisation.

La première partie de ce chapitre permet de mettre en évidence l'influence de la nature du solvant sur le rendement d'extraction et la composition chimique des extraits obtenus à partir de la sciure de bois de châtaignier des Cévennes. Des solvants purs (méthanol, éthanol et eau) ainsi que des mélanges de solvants (méthanol/éthanol, éthanol/eau et acétone/eau) seront testés. Les essais d'extraction seront réalisés à l'échelle du milligramme à partir du même lot de sciure. Les autres paramètres technologiques (température, durée, rapport solide-liquide et vitesse d'agitation) seront fixés constants pour minimiser leurs impacts sur les résultats d'extraction par rapport à celui de la nature du système de solvant employé. La composition chimique des extraits obtenus sera évaluée par la méthode à l'anthrone pour évaluer la teneur en carbohydrates et par chromatographie en phase liquide pour l'analyse des composés phénoliques. L'influence de la composition chimique des extraits sur leurs propriétés d'inflammabilité sera de plus évaluée par différentes techniques de caractérisation telles que l'analyse thermogravimétrique ou *Thermogravimetric Analysis* (TGA) et la microcalorimétrie de combustion ou *Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry* (PCFC). Cette première partie est présentée sous forme d'un article publié dans *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* en 2019 (DOI :10.1021/acssuschemng.9b03000).

La seconde partie de ce chapitre décrit une première étude de faisabilité pour le transfert de notre étude à l'échelle laboratoire, donc du milligramme, à l'échelle de quelques grammes en se basant sur les résultats de la première partie du chapitre en termes de conditions d'extraction. Cette étude de faisabilité a principalement pour but de produire en grande quantité l'extrait le plus riche en composés phénoliques. Les essais ont été réalisés au Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologies (CRITT) Génie des Procédés Technologies Environnementales à Toulouse. L'influence de paramètres technologiques, tels que la granulométrie et la qualité du solvant employé, sera étudiée plus particulièrement.

2. Influence of extraction conditions on chemical composition and thermal properties of chestnut wood extracts as tannin feedstock

Valeriia Karaseva, Anne Bergeret, Clément Lacoste, Laurent Ferry and Hélène Fulcrand

ACS Sustainable Chem. Eng., 2019, 7, 20, 17047-17054

2.1. Introduction

During the last ten years, the development of flame retardants (FRs) from renewable resources has been of growing interest [5–8]. The research community intends to find alternative to conventional fossil-sourced additives to limit the impact on the environment and human health. The research efforts were especially focused on the development of eco-friendly FRs from wood biomass due to the abundance of this resource and the facility to get products from the wood sectors [9–16]. The major wood constituents as well as other classes of biobased macromolecules such as proteins and oils were already used for the elaboration of eco-friendly FR agents [5,6]. Among wood components, cellulose and lignin were notably reported to promote the thermal resistance of polymeric materials [17–26]. The FR properties of biosourced compounds are usually associated with their elemental composition and structure that provide them ability to promote thermally stable charred residues when exposed to fire. During the combustion, charring FR systems act by creating an insulating layer at the surface of the burning material that leads to the improvement of its fire behavior by reducing both thermal and oxygen diffusion as well as the volatilization of combustible products. For FR application, these biobased components can be directly used. However, bioresources are often modified by introducing functional groups containing heteroatoms (most commonly phosphorus and/or nitrogen atoms) to emphasize the above-mentioned modes of action.

Zhang et al. [20] showed up the efficiency of lignin and its nitrogen derivatives as FR agents for poly(lactic acid) (PLA) matrix. Untreated lignin induced a reduction of total heat release (THR) by 42 % (from 71 to 41 MJ m^{-2}) compared to the neat PLA, while urea-modified lignin combined with ammonium polyphosphate (APP) led to the decrease of THR value by 66 % (to 24 MJ m^{-2}). The potential of tannic acid (i.e., gallotannins, which are another class of phenolic macromolecules) as biosourced FR additive has been also investigated for textile, thermoplastic and thermosetting materials [27–29]. Kim et al. [29] used tannic acid as a hardener in the epoxy thermosetting formulation to improve its flammability properties. The natural phenolic compound allowed increasing a limiting oxygen index (LOI) value by 46 %, compared to the control sample. Few studies have been undertaken to date to study the thermal stability of wood extractives and their potential as FRs. In fact, most of the work carried out so far in relation to extractives aims to assess their impact on the thermal stability of wood or biomass based on thermogravimetry or pyrolysis, before and after extraction, sometimes using different solvents [30–33]. Indeed, the composition of the extractive fraction depends on both the solvent used for extraction and on the raw material. Consequently, these studies usually also include comparison between wood type (softwood *vs* hardwood) or wood species. The extractives constitute a heterogeneous class of numerous components that can be extracted from wood by neutral, polar or non-polar solvents [34]. On one side, extracts recovered with hot water (HW) usually contains inorganic matter along with polyols, simple sugars, low molecular weight polysaccharides, arabinogalactans, starch, tannins, and gums. HW extraction was proved to cause a significant decrease in the char yield of wood species and influence the thermal stability of wood [33,35]. Indeed, these components (HW extractives) are reported to promote the decomposition of natural polymers, resulting in higher char yield and lower thermal stability in the original wood compared to the HW extracted wood. On the other side, lipophilic extractives usually recovered with organic solvents composed of sterols, terpenoids, fatty acids, resin acids and waxes are reported to play a role in influencing the ignitability of biomass because of their volatility [36]. Thus, the large availability of wood extractives makes them an interesting resource for developing applications. It is therefore crucial to carry out research to characterize the thermal properties of this material and their behavior in relation to fire in order to conceive applications as FR agents.

Sweet chestnut (*Castanea sativa Mill.*) belongs to the Fagaceae family, and it is one of the most spread chestnut species. The extractives can be recovered by green physical processes, including supercritical fluid extraction and microwave assisted extraction [37]. However,

the classical solvent extraction allows a more comprehensive investigation since the number of solvents or combinations of solvents afford a greater range of polarity and selectivity compared to physical processes, which generally operate in water or conversely in apolar conditions (supercritical fluid extraction). The extractive recovery from chestnut wood by solvent extractions usually accounts for up to 16 wt % of dry raw material [38]. The chemical composition of the extracts is complex and mainly depends on the extraction conditions, including particle size, solid to liquid ratio, solvent, temperature and duration [37,39,40]. The main constituents of chestnut extracts are both saccharides and polyphenols [41–43]. The polyphenols are hydrolysable tannins and most notably ellagitannins such as castalagin, vescalagin, castalin and vescalin [44–46]. Ellagic acid may also be present in high amount [44,45]. All these molecules seem promising with regard to flame applications due to their complex aromatic structure that may promote charring, a strategy commonly used in fire retardancy of polymers.

This study aimed at identifying the relationships between the chemical composition of chestnut wood extracts and their thermal properties. Chestnut sawdust was extracted using various solvent systems in order to produce the extracts with different chemical compositions. The carbohydrate content of the prepared extracts was estimated by the anthrone method, while the identification and quantification of phenolic compounds were performed by chromatography coupled to mass spectrometry. The thermal and flammability properties of the chestnut wood extracts were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) and pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC), respectively. The results were interpreted with respect to the chemical compositions of the prepared extracts and compared to those of the industrial extract. The thermal properties of the chestnut wood residues recovered after extraction were also studied to check the consistency of the results.

2.2. Experimental section

2.2.1. Materials

2.2.1.1. Plant material

Fresh sawdust of chestnut was obtained on March 3, 2017 from Scierie de Jalcreste (Saint André de Lancize, France). Sawdust was oven-dried at 40°C for 48 hours and ground by a cutting mill (RETSCH SM 300) with a grid of 0.25 mm. The mean particle size measured by laser granulometry corresponded to 324 μm. The milled samples were then stored in the dark under vacuum at the ambient temperature to prevent oxidation of the phenolic compounds.

2.2.1.2. Industrial chestnut extract

A sample of an industrial chestnut wood (*Castanea sativa Mill*.) extract was kindly supplied as a reference.

2.2.1.3. Chemicals

Gallic acid (97.5 %) was purchased from Sigma Aldrich. Ellagic acid (97.0 %) was supplied by Alfa Aesar. Vescalin (≥ 96.0 %), castalin (≥ 99.0 %), vescalagin (≥ 98.0 %) and castalagin (≥ 96.7 %) were kindly provided by Pr. Stéphane Quideau (Institute of Molecular Sciences UMR 5255, University of Bordeaux, France). All the molecules mentioned above were used as standards for the calibration. L-(+)-arabinose (≥ 99 %), D-(+)-glucose (≥ 99.5 %), D-(+)-mannose (≥ 99 %), L-rhamnose (≥ 99 %) and D-(+)-xylose (≥ 99 %) were purchased from Sigma Aldrich. Sulphuric acid (95-97%) was provided from Merck. Anthrone (9-[10-H]-Anthracenone) was purchased from Fluka. Folin-Ciocalteu reagent (2 N) was purchased from Merck. HPLC grade solvents (acetonitrile, ethanol and acetone) and formic acid (≥ 95.0 %) were provided by Sigma Aldrich. HPLC grade methanol was purchased from VWR. Water was prepared from distilled water using a Milli-Q system (Merck-Millipore).

2.2.2. Extraction conditions

Chestnut wood extractions were performed using a Carrousel 6 Plus Reaction Station (Radleys). About 500 mg precisely weighted of chestnut sawdust was suspended in 10 mL of solvent. The sample was stirred at 60°C for 90 min. A brown dark supernatant was collected by filtration under vacuum. The filtrate was evaporated to dryness using a rotary evaporator. The phenolic composition of extracts was analyzed by samples injection in the UPLC-DAD-ESI/MS system in conditions described below. The extraction yield was calculated for each sample. The wood residue obtained after extraction was also collected and then oven dried at 40°C for 24 hours. All extractions were done in triplicate.

In order to evaluate the influence of solvent on the selectivity of the extracted components, pure solvents as well as mixtures of solvents were employed. **Table 2. 1** gathers the extraction conditions used and the corresponding sample labels for both the extracts and the wood residues recovered after extractions.

Table 2. 1. Composition of solvents used for extractions

Solvents	Volume proportions (v/v)	Extracts	Residues
Methanol	100	M-E	M-R
Ethanol	100	E-E	E-R
Water	100	W-E	W-R
Methanol/Ethanol	50/50	ME-E	ME-R
Ethanol/Water	80/20	EW-E	EW-R
Acetone/Water	70/30	AW-E	AW-R

2.2.3. Methods for extract characterization

2.2.3.1. Total carbohydrate content

Different methods can be employed to investigate the carbohydrate content of plant extract [47,48]. In this study, the total carbohydrate content (TCC) of chestnut wood extracts was estimated according to the anthrone method [49]. It is a reasonable rapid and reproducible assay for the estimation of the soluble carbohydrate content of biomass [50,51]. Briefly, the sample solution was prepared by dissolving about 4 mg precisely weighted of chestnut extract in 20 mL of water. The anthrone solution was prepared by dissolving 0.5 g of anthrone reagent in 10 mL of ethanol and 240 mL of 75 wt % aqueous solution of sulphuric acid. 1 mL of the prepared sample solution was introduced into a test tube with 2 mL of 75 wt % aqueous solution of sulphuric acid and 4 mL of anthrone solution. The tube was then vortexed. After a boil in the heating block at 100°C for 15 min, the sample was placed in the ice bath for 5 min. The hydrolysis and conversion of monosaccharides into furfural derivatives were considered complete under these conditions. Absorbance of the sample at 578 nm was measured by an UV-vis spectrophotometer (SAFAS UV mc2). A standard graph of glucose was plotted (Concentration [mg/mL] *vs* optical density) from a stock solution of 0.5 g L^{-1} to determine the TCC. The TCC was expressed as glucose equivalents (in milligram Glc eq per gram of dry matter). All extracts were analyzed in triplicate.

2.2.3.2. Folin-Ciocalteu assay

Total reducing capacity of chestnut wood extracts (industrial and lab-scale ones) was determined according to the Folin-Ciocalteu method [52]. About 4 mg of chestnut wood extract were dissolved in 10 mL of water. Then, 20 μL of solution were introduced into a test cuvette

containing 1.58 mL of water, 100 μL of Folin-Ciocalteu reagent (2 N) and 300 μL of sodium carbonate solution (3.8 N), then mixed. After a 2 hours incubation at room temperature, absorbance at 765 nm was measured on a UV-vis spectrophotometer (SAFAS UV mc2). A standard graph of gallic acid was plotted (Concentration [mg/mL] vs optical density) from a stock solution of 0.5 g L^{-1} to determine the concentration of total phenols. Total phenolic content (TPC) was expressed as gallic acid equivalents (in milligram GAE per g of dry matter). All extracts were analysed in triplicate.

2.2.3.3. UPLC-DAD-ESI/MS

The phenolic composition of the chestnut wood extracts was examined by UPLC-DAD-MS/ESI system. The apparatus was composed of an Acquity Ultra Performance Liquid Chromatography UPLC (Waters, Milford, MA) coupled with a Diode-Array Detector DAD and an ion trap mass spectrometer MS (Bruker Daltonics, US). The analytical column used was Acquity HSS T3 (100 mm x 2.1 mm, 1.8 μL particle size, Waters, Ireland). The binary mobile phase consisted of solvents A (H_2O/HCOOH, 99.9:0.1, v/v) and B (pure CH_3CN). The following gradient elution was applied: from 0 to 2.5 min, 99-80% A; from 2.5 to 7 min, 80-1% A; from 7 to 8 min, 1% A; from 8 to 9 min, 1-99% A. The flow rate was fixed at 0.55 mL min^{-1}. The column was held at 38°C, and the sample tray was set at 10°C. The injection volume was 2 μL. The DAD was set at 280 nm. The MS analyses were performed using an electrospray ionization source operating in the positive mode in the range of 115-1500 m/z. A drying gas flow of 12 L min^{-1}, a drying gas temperature of 200°C, a nebulizer pressure of 3.03 bar, and capillarity voltages of 4500 V were used.

The samples of chestnut extracts were prepared by dissolving about 5 mg precisely weighted of sample in 10 mL of methanol (M-E, E-E and ME-E) or water (I-E, W-E, EW-E and AW-E). 100 μL of sample solution were mixed with 900 μL of methanol or water and injected directly in UPLC system.

Stock solutions of gallic acid, ellagic acid, castalin, vescalin, castalagin and vescalagin were prepared by dissolving the corresponding analytical standards in methanol (for ellagic acid) or water (for the other molecules) to a specific concentration. Each solution was prepared at 5 concentrations (initial concentration and diluted 4:5, 3:5, 2:5, 1:5; v/v) in order to provide a range signals suitable for determining the relative response factor (RRF_x). The calibration measurements were done in triplicate for each molecule.

2.2.3.4. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analyses were performed using a TGA Q50W/MFC apparatus (TA Instrument). The initial weight of each tested sample was approximately 10 mg. The samples were heated from 25°C to 700°C at 10°C min^{-1} under nitrogen flow (40 mL min^{-1}). Degradation temperatures (T_{max}) and char yields at 700°C ($Char_{700}$) were determined for each sample. All samples were tested in triplicate.

2.2.3.5. Flammability analysis

Flammability properties were assessed by pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC) using an instrument of Fire Testing Technology (FTT UK). Around 15 mg of extract sample and about 2 mg of residue sample were placed in the pyrolyzer, undergoing an increase of temperature from 100 to 750°C at 1°C s^{-1} under nitrogen atmosphere. Decomposition gases were then sent to a combustor, where they are heated at 900°C under airflow (N_2/O_2 = 80/20). In these conditions, combustion was considered as complete. Heat Release Rate (HRR) value was determined by oxygen depletion according to Huggett's relation (1 kg of consumed oxygen corresponds to 13.1 MJ of heat released) [53]. The peak of heat release rate (pHRR), the temperature of pHRR (T_{peak}) and the total heat release (THR) were measured for each sample. The effective heat of combustion (EHC) represents the released heat by mass loss. The EHC values were calculated as a ratio between THR and the mass loss measured from TGA experiments. All the samples were analyzed in duplicate.

2.3. Results and Discussion

2.3.1. Chestnut wood extraction

Chestnut wood extracts of various chemical composition were obtained using protic solvent systems of different polarities. The extractions were performed at constant temperature (60°C) and duration (90 min), whereas the solvent system was different for each sample.

The extractive yield obtained from chestnut wood was found to be strongly influenced by the solvent nature (Figure 2. 1**A**). The highest and the lowest extractive yields were obtained for AW-E and E-E, respectively. They were equal to 20.22 ± 0.42 and 7.83 ± 0.54 wt %, respectively. The extractive yields obtained with the other solvents corresponded to intermediate values that do not significantly differ from each other, except for ME-E and EW-E.

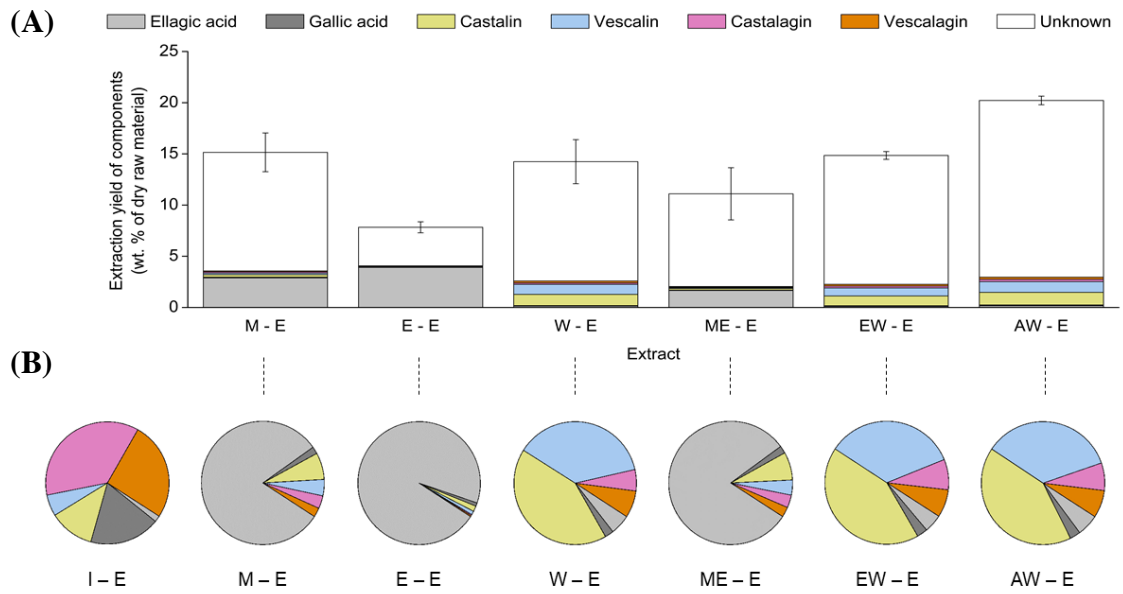


Figure 2. 1. (A) Histograms of the extraction yields (wt %) of extractives from ground chestnut sawdust, colored parts of which correspond to extraction yields of phenolic compounds ; **(B)** Distribution of the six phenolic compounds (ellagic acid, gallic acid, castalin, vescalin, castalagin and vescalagin) in the industrial (left) and the lab-scale extracts.

2.3.2. Chemical analysis of the chestnut wood extracts

2.3.2.1. Total carbohydrate content of the chestnut wood extracts

The industrial extract showed the largest TCC value compared to the lab-scale extracts. The TCC value of I-E was equal to 286 ± 15 mg Glc eq g^{-1} of dry matter, while it ranged from 45 ± 14 to 141 ± 16 mg Glc eq g^{-1} of dry matter for E-E and W-E of lab-scale extracts, respectively. The difference in TCC between lab-scale and industrial extracts was mainly assigned to different extraction processes and/or wood origin. Differences between lab-scale extracts themselves comes solely from the solvent nature. Indeed, saccharides usually show poor solubility in absolute methanol and ethanol, better solubility in water-alcohol mixtures, which increases with water content, and finally a large solubility in pure water [54]. Therefore, the saccharide solubility and thereby the TCC values of the lab-scale extracts increased with the polarity of the solvent system (pure or in mixture).

2.3.2.2. Folin Ciocalteu assay

The Folin Ciocalteu method relies on redox properties of molecules, including phenolic compounds, sugars, aromatic amines, sulphites and ascorbic acid [2,3].

An important variation in the values between lab-scale and industrial (used as a reference) extracts was observed (**Figure 2. 2**). The values of the lab-scale extracts ranged from 585 ± 37 to 688 ± 30 mg GAE g^{-1} of dry matter, although the standard deviations evaluated from triplicates showed no significant difference between them. However, the TPC value of I-E was 322 ± 11 mg GAE g^{-1} of dry matter. The variation between TPC values of lab-scale and industrial extracts likely reflects the difference in their chemical composition, resulting from different extraction processes and/or wood origin.

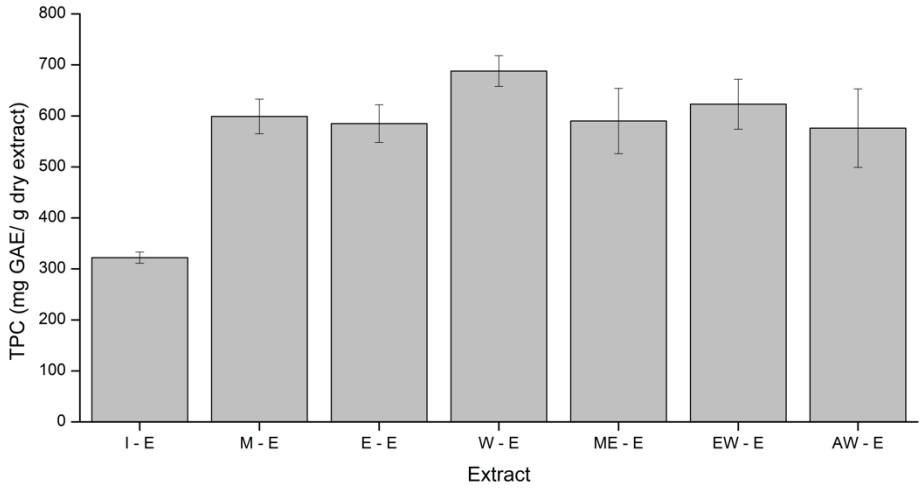


Figure 2. 2. Folin Ciocalteu measurements of industrial extract (I-E) and the lab-scale chestnut wood extracts

2.3.2.3. Phenolic composition and quantification

The extraction yields of the six phenolic molecules (Figure 2. 1**A**) ranged from 2.05 ± 0.35 to 4.07 ± 0.34 wt % of dry raw material for ME-E and E-E, respectively. The phenolic fraction of the lab-scale extracts represents between 12.52 ± 0.27 and 48.05 ± 1.66 wt % of dry matter, depending on the solvent used for the extraction. Moreover, the distribution between the six phenolic compounds also varies according to the presence or not of water in the solvent used for extraction (Figure 2. 1**B**). Indeed, the extracts obtained from alcohols mainly contain ellagic acid, whereas the extracts obtained with aqueous solvents

mainly contain ellagitannins, especially, castalin and vescalin. Owing to the hydrophobic nature of the aromatic dilactone structure, ellagic acid is preferably extracted by ethanol, whereas the hydrolyzed ellagitannins, vescalin and castalin, which exhibit a sugar moiety with free hydroxyl groups liberated by hydrolysis are more soluble in aqueous solutions.

The outstanding finding is that the main phenolics present in the lab-scale extracts correspond to the two products of ellagitannin hydrolysis. The first one is ellagic acid resulting from spontaneous lactonization of the hexahydroxydiphenic acid (HHDP) released from hydrolysis. The second one is vescalin or castalin (depending on the parent isomer vescalagin or castalagin, respectively) corresponding to the residual C-glucosidic moiety resisting to hydrolysis. The moderate temperature (i.e. 60°C) applied in lab extractions suggests that hydrolysis occurred prior to extraction rather than in the course of lab experiments. Actually, it is well known that hydrolysis of ellagitannins occurs through aging [55–57].

The chemical composition of the industrial chestnut wood extract (I-E) shown in Figure 2. 1**B**, strongly differs from the composition of lab-scale extracts. Indeed, I-E is mainly composed of gallic acid and the intact (non-hydrolyzed) forms of ellagitannins – castalagin and vescalagin. This is likely explained by the different origin and age of chestnut trees. Indeed, Garcia and al. [43] reported on the influence of geographic location on the chemical composition of plants. The sawdust used as raw material in this study comes from a chestnut grove in the south of France that was little exploited since the closure of tannin factories in the 1960s. The industrial extract is produced by pressurized hot water extraction from chestnut trees slaughtered between 20 and 40 years old throughout central Europe.

2.3.3. Thermal properties of the chestnut wood extracts and residues

2.3.3.1. Thermogravimetric analysis

Thermal properties of biomass can be strongly influenced by its chemical composition [58]. Industrial and lab-scale chestnut wood extracts were first analyzed then treated. Chestnut wood residues were compared to untreated sawdust (U-R).

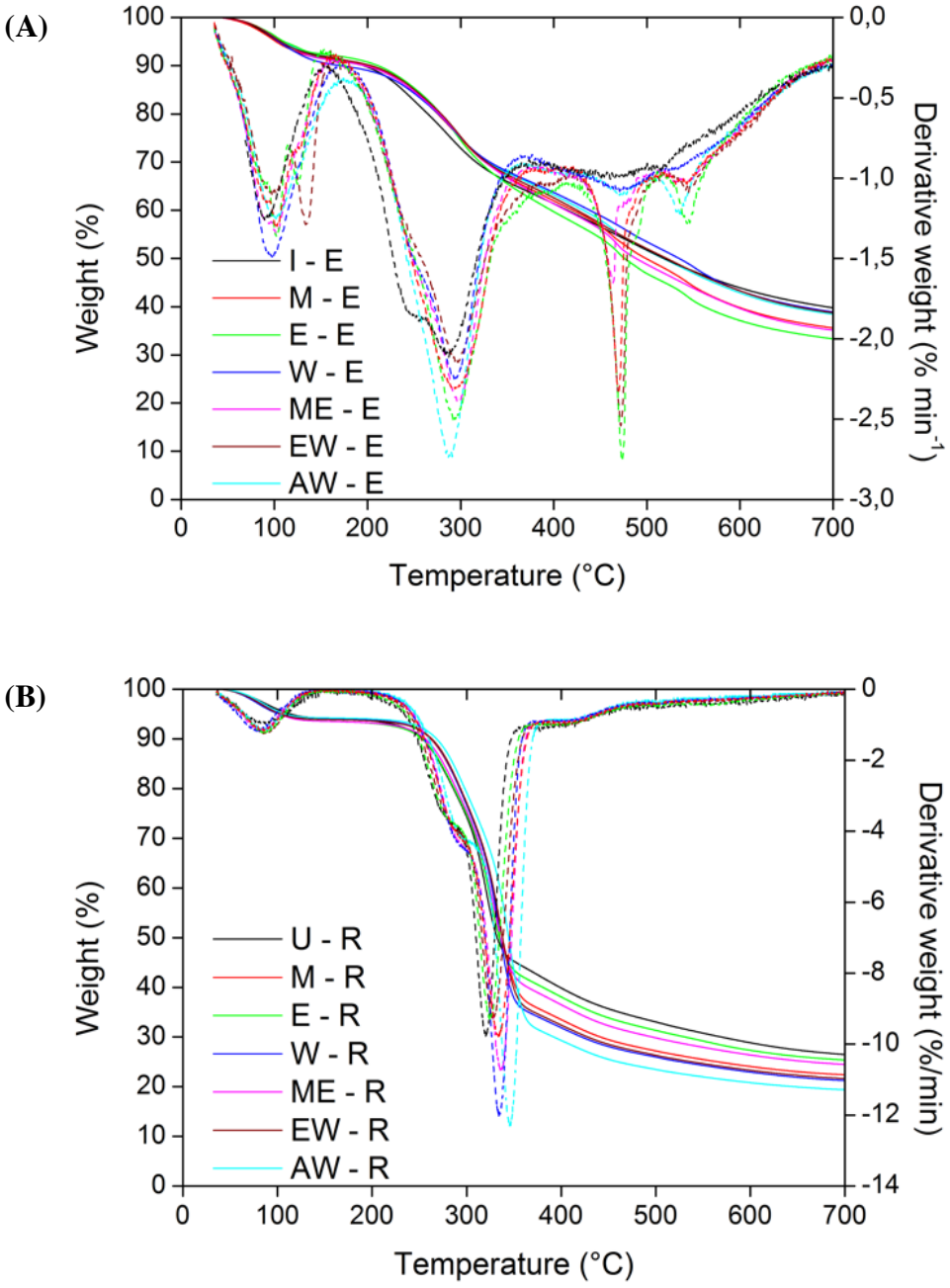


Figure 2. 3. Thermograms of the chestnut wood extracts (A) obtained from different solvent systems and the corresponding residues (B) at 10°C min^{-1} under nitrogen flow as a function of solvent nature. The industrial extract (I-E) and the untreated chestnut wood (U-R) are displayed for comparison.

mainly showed a similar four-step process of thermal decomposition (**Figure 2. 3A**). The initial step of degradation occurred between 30 and 130°C. It was mainly associated with the elimination of moisture as well as the evaporation of solvent. The second and major step of degradation occurred in a temperature range of 150-360°C with T_{max} values varying between 280 and 306°C. This step can be assigned to the decomposition of saccharides. Indeed, the

mono- and di-saccharides were previously identified in chestnut wood extracts [59,60]. They are mainly composed of arabinose, fructose, glucose and xylose. Arabinose, fructose and glucose are the dominant neutral sugars of the chestnut wood extracts. Arabinose, fructose and glucose are the dominant neutral sugars of the chestnut wood extracts. According to the TGA measurements (available in Annex A), these molecules decompose in the temperature range of 200-350°C. It corresponds to the second decomposition step of the chestnut wood extracts. The third and fourth steps of degradation occurred from 430 to 500°C and from 500 to 700°C, respectively. They can be correlated to the thermal decomposition of ellagic acid and ellagitannins (including castalin, vescalin, castalagin and vescalagin). According to the literature [61] and the thermogravimetric assay at laboratory (available in Annex A), ellagic acid displays high thermal stability. The onset of its thermal decomposition occurred at 380°C, followed by two steps at 463 and 596°C. These values almost correspond to the third and fourth decomposition steps of the chestnut wood extracts of the present study. The slight mismatches can be essentially due to the interactions of ellagic acid with other components of the chestnut wood extract. In addition, there is a correlation between the mass loss rate and the amounts of ellagic acid in the chestnut wood extracts. Indeed, E-E contained the highest amount of ellagic acid and showed the highest mass loss rates for the third and fourth degradation steps – 2.34 and 1.08 wt % min^{-1}, respectively, whereas I-E extract was characterized by the lowest content of ellagic acid and presented the lowest mass loss rates for the same steps – 1.02 and 0.78 wt % min^{-1}, respectively. The thermal properties of ellagitannins cannot be studied because of their high cost. However, it was suggested that they exhibit the same degradation profile as ellagic acid in view of their similar chemical structure. Therefore, the two last decomposition steps of the chestnut extract can be assigned to ellagic acid and ellagitannins. It is important to note that very scarce information is available on the thermal decomposition and pyrolysis of plant extracts [31,62].

The industrial and lab-scale extracts displayed significant char yield at 700°C. The $char_{700}$ of I-E was equal to 39.6 ± 0.1 wt %, whereas the char contents of the lab-scale extracts ranged between 33 and 39 wt %. Due to their important char yield, the chestnut wood extracts have the potential to be employed as biosourced FR component. Despite the fact that the $char_{700}$ values of the extracts were close to each other, an interesting tendency was observed. The char content was increasing with the amounts of saccharides and ellagitannins (castalin, vescalin, castalagin and vescalagin) and was decreasing while the ellagic acid content was increasing (**Figure 2. 4**). The higher the saccharide and ellagitannin contents were present in

the chestnut extract, the more important char yield was observed. On the contrary, the higher the ellagic acid content was observed in the extract, the smaller char yield was noticed. Therefore, it suggests that saccharides and ellagitannins promote the charring ability of wood biomass, while the ellagic acid content weakens it.

Untreated sawdust and treated chestnut wood residues. The mechanism of the decomposition of chestnut wood has already been investigated by the researchers [38,58]. The non-extracted sawdust and chestnut wood residues after extraction exhibited a unique three-step degradation profile (**Figure 2. 3B**). The first step of degradation occurred between 30 and 130°C. It is mainly assigned to solvent and moisture evaporation. The second and major step of degradation was observed from 200 to 370°C with a first shoulder noticed between 270 and 280°C and a second shoulder ranged between 320 and 344°C. This step can be associated with the decomposition of hemicellulose and cellulose. According to the literature, the thermal decomposition of hemicellulose occurs in one main step between 220 and 320°C with the maximum mass loss rate at around 270°C [63]. Cellulose decomposes in a higher temperature range (310-410°C) with the maximum mass loss rate at around 370°C [64]. Therefore, the first shoulder (270-280°C) can be easily assigned to hemicellulose, while the second shoulder (320-344°C) is related to cellulose. The third and final step of degradation occurred between 370 and 450°C and can be assigned to the thermal decomposition of lignin. It decomposes over a broad temperature range (200-500°C) in two main steps at a very low mass loss rate: the first one from 230 to 260°C and the second one from 275 to 450°C [58,63,64]. The second decomposition step of lignin matches with the third decomposition step of the chestnut wood.

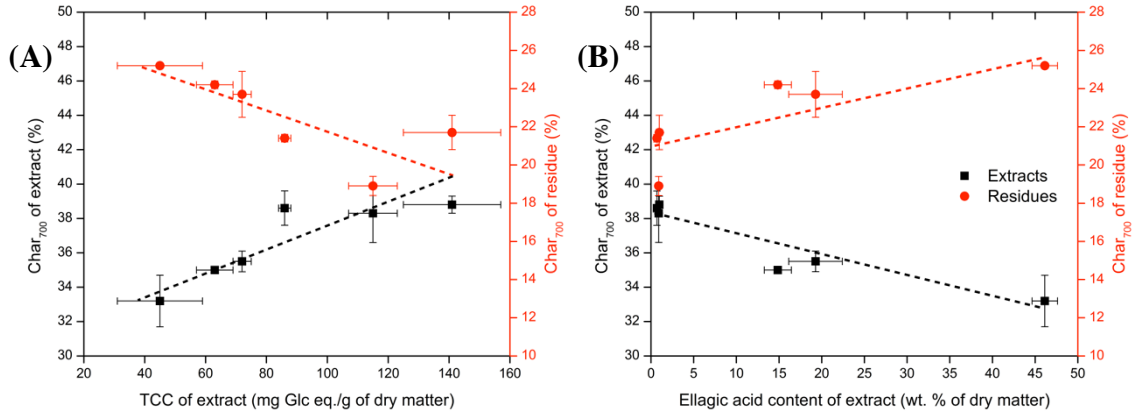


Figure 2. 4. (**A**) Char yield at 700°C of the chestnut wood extracts and residues versus total carbohydrate content (TCC) in the associated chestnut wood extracts; (**B**) Char yield at 700°C of the chestnut wood extracts and residues versus ellagic acid content in the associated chestnut wood extracts. The standard deviations of triplicate assays are available in Annex A.

It was observed that the thermal stability and the char content of the chestnut wood were influenced by the extraction treatment (**Figure 2. 4**). As for the thermal stability, the solvent treatment of the chestnut wood by different solvent systems induced an increase of the T_{max}. The chestnut wood residues showed T_{max} values ranging between 324 and 345°C according to the solvent nature, while the untreated chestnut wood (U-R) exhibited T_{max} equal to 320°C. The entire thermogravimetric curves of the chestnut wood were displaced toward higher temperatures after the extraction (**Figure 2. 3B**). Moreover, it was noticed that the T_{max} values of the studied wood residues were increasing while their saccharide and ellagitannin contents were decreasing. Indeed, it was initially considered that the untreated chestnut wood contained a constant amount of saccharides and ellagitannins. The extraction process led to remove them in various proportions depending on the solvent system used. The higher the saccharide and ellagitannin content in the extract, the less they were in the corresponding wood residue. It was then observed that the thermal stability of the wood residues increased with the amount of the saccharides and ellagitannin content in the associated extracts. Therefore, the lower the saccharide and ellagitannin content is present in the wood residue, the higher the thermal stability was observed. In addition, ellagic acid promotes the thermal stability of the chestnut wood residue. The residue exhibiting the higher ellagic acid content showed the most important thermal stability. It may be then assumed that the saccharides, ellagitannins and ellagic acid considerably impact the thermal stability of wood biomass. Concerning the char content of the chestnut wood, it was significantly reduced by the extraction treatment. The $char_{700}$ value of

the untreated chestnut wood (U-R) was equal to 26.3 wt % and corresponded to the value reported in the literature [38]. The $char_{700}$ values of the chestnut wood residues ranged between 18 and 25 wt % according to the saccharide, ellagitannin and ellagic acid contents in the associated wood extracts (**Figure 2. 4**). The observed tendencies for the T_{max} and the $char_{700}$ values were also reported in previous works. It was mainly associated with a decrease of the fixed C-content in the resulting char [35,38,65]. However, it has not been associated with the saccharide, ellagitannin and ellagic acid contents of wood biomass in particular.

2.3.3.2. Pyrolysis / combustion flow calorimetry of the chestnut wood extracts and residues

Thermogravimetric assay can be completed by the study of the flammability properties of the chestnut wood products using pyrolysis / combustion flow calorimetry PCFC as this technique is well adapted for the study of polymers combustion [66] and since the heat of combustion of biomass components is much higher than the pyrolysis heat [67]. In all cases, similar profiles of degradation were obtained from TGA and PCFC experiments.

Table 2. 2. Data of the PCFC measurements (pHRR: peak of heat release rate; T_{peak}: temperature of pHRR; THR: total heat release; EHC: effective heat of combustion) of the chestnut wood extracts and residues as a function of solvent nature and compared to the industrial extract (I-E) and the untreated chestnut wood residue (U-R)

Extract name	Peak HRR (W/g)	T_{peak} (°C)	THR (kJ/g)	EHC (kJ/g)	Residue name	Peak HRR (W/g)	T_{peak} (°C)	THR (kJ/g)	EHC (kJ/g)
I-E	8.0	260	0.9	1.5	U-R	130.2	316	9.2	12.4
M-E	25.5	275	4.2	6.4	M-R	129.6	333	10.8	14.1
E-E	37.8	256	6.9	10.4	E-R	130.6	323	9.7	13.0
W-E	6.4	290	1.1	1.8	W-R	151.3	335	12.3	15.7
ME-E	24.8	278	4.7	7.3	ME-R	140.4	337	10.9	14.4
EW-E	16.0	292	2.7	4.6	EW-R	126.1	328	10.1	12.8
AW-E	22.8	248	2.4	4.5	AW-R	150.9	349	12.1	14.9

Industrial and lab – scale chestnut wood extracts. As is shown in **Table 2. 2**, the I-E showed pHRR and THR values equal to 8.0 W g^{-1} and 0.9 kJ g^{-1}, respectively. Some differences in the PCFC measurements of the lab-scale extracts were marked. Their T_{peak} values ranged from 248 to 292°C for AW-E and EW-E, respectively. The most significant variation in the pHRR was noticed between W-E and E-E – 6.4 and 37.8 W g^{-1}, respectively. The THR values of the lab-scale extracts were small and varied from 1.1 to 6.9 kJ g^{-1} for W-E and E-E, respectively. It can be associated with the important char yield of the extracts, which reduces the amount of fuel and thus the THR values. It was also observed that the THR values were decreasing with decreasing ellagic acid content and increasing saccharide and ellagitannin contents. This is consistent with the fact that saccharide and ellagitannin promote charring. The same tendency was observed for the EHC parameter. EHC reflects the energy released by the combustion with respect to the amount of pyrolysis gas. Since char residues are carbon-rich, the higher the char yield is, the lower ratio C/O is in the pyrolysis gases. Therefore, species that promote charring are also prone to reduce EHC. It is especially interesting for the FR application where low combustion energy is targeted.

Untreated and treated chestnut wood residues. The untreated chestnut wood showed the T_{peak} and the pHRR values equal to 316°C and 103.2 W g^{-1}, respectively. The entire HRR curves of the chestnut wood residues were displaced toward higher temperatures after the treatment. The peak of HRR appeared in the temperature range from 323 to 349°C and its intensity varied from 126 to 151 W g^{-1}. The THR values of the chestnut wood residues were between 9.7 and 12.3 kJ g^{-1}. The relationship between the THR and EHC measurements of the chestnut wood residues and the saccharide, ellagitannin and ellagic acid content was the same as for the chestnut wood extracts.

2.4. Conclusions

Chestnut wood extracts were prepared using different solvent systems. The saccharide content as well as the phenolic content (ellagic acid, gallic acid, castalin, vescalin, castalagin and vescalagin) of chestnut wood extracts were estimated. It was observed that the chemical composition of extract was strongly influenced by the nature of the solvent system. The water-containing solvent systems were more suitable for the recovery of saccharides and ellagitannins, while the alcohol-containing solvents were much suitable for the extraction of ellagic acid. Thus, it is important to select an appropriate solvent system to obtain the extract with convenient chemical composition.

The chestnut wood extracts showed a high char content at 700°C and low THR values. It was observed that the char content of both extracts and residues was increased with the saccharide and ellagitannin contents and decreased while the ellagic acid content was increased. However, the THR and EHC values of the extracts and residues showed the opposite tendency. The extract prepared with water showed the highest char content and the lowest THR values. The industrial extract exhibited similar thermal behavior as the extract obtained with water. Therefore, the chestnut wood water-based extract seems to have a potential as biosourced FRs because of its remarkable thermal properties and the ease of implementing at an industrial scale the corresponding extraction process. On the other hand, ellagic acid best extracted by alcohols, can be a good building block for developing materials requiring good thermal resistance, including epoxy-resins.

Perspectives in the biobased FR field. To go further in the development of FRs from renewable resources, a fractionation to separate saccharides and phenolics in the lab-extracts is planned. Then, the saccharide fraction will be more precisely analyzed to have a good overview of the saccharide composition. The thermal properties of both the phenolics and saccharide fractions will be investigated and compared to the results reported herein to evaluate their respective contribution and/or synergy.

3. Étude de faisabilité pour un transfert de l'échelle laboratoire (milligramme) à l'échelle du gramme

Dans la partie précédente, différents extraits de sciure de bois de châtaignier à l'échelle du milligramme ont été obtenus en utilisant différents systèmes de solvants. Les résultats ont montré que des systèmes de solvants à base d'eau conduisaient à une extraction majoritaire des saccharides et des ellagitannins, alors que les systèmes de solvants à base d'éthanol étaient plus propices à l'extraction de l'acide ellagique. Les extraits obtenus pourraient être employés comme systèmes retardateurs de flamme (RFs) biosourcés avec des valeurs de chaleur totale dégagée (THR) entre 1.1 à 6.9 kJ g^{-1} (**Table 2. 2**) mesurées par microcalorimétrie de combustion (PCFC).

Par ailleurs, pour évaluer le potentiel d'ignifugation des extraits dans un matériau à la grande échelle (les essais au cône calorimètre, par exemple), une quantité importante d'extrait (au minima de 15 g d'extrait pour un taux d'incorporation de 10 % en masse dans de matériau) doit être produite. Pour des raisons d'ordre pratique, seuls deux extraits avec des propriétés ignifugeantes opposées ont été proposés pour l'étude : celui industriel (I-E) et celui obtenu dans

l'éthanol (E-E) (**Table 2. 2**). La quantité de l'extrait I-E ne pose pas de problèmes car il est disponible commercialement, alors que l'extrait E-E ne l'est pas et il doit donc être produit. La partie suivante concerne ainsi la préparation de l'extrait E-E à l'échelle du gramme. En raison de l'absence du matériel nécessaire au laboratoire, les essais ont été réalisés au Centre Régional d'Innovation et de Transfert de technologies (CRITT) Génie des Procédés Technologies Environnementales à Toulouse.

3.1. Matériaux

Le même lot de sciure de bois de châtaignier (lot du 3 mars 2017, appelé « le lot 1 » dans cette partie du chapitre) que pour la première partie de ce chapitre n'a pu être utilisé en raison d'une quantité insuffisante. Un nouveau lot fourni le 28 juin 2018 (appelé « le lot 2 ») provenant de la même scierie (Scierie de Jalcreste de Saint André de Lancize (France)) a donc été utilisé, conscient de la potentielle variabilité. Cette sciure a été séchée en étuve ventilée pendant 2 jours à la température de 40°C. Dans cette partie de l'étude la sciure n'a pas été finement broyée afin de se rapprocher le plus possible des conditions d'extraction industrielles. La taille moyenne des particules de la sciure a ainsi été de 948 μm (mesurée par la granulométrie laser en voie sèche).

3.2. Conditions d'extraction

Les conditions d'extraction employées à l'échelle du milligramme dans la première partie du chapitre ont été transposées à l'échelle du gramme au CRITT. L'extraction a ainsi été réalisée à partir d'environ 250 g de sciure de bois de châtaignier dans 4 L d'éthanol technique (> 96%) à la température de 60°C pendant 90 min à l'aide d'un système Buchi (5L). Le choix de l'éthanol technique est justifié ici encore par la volonté de se rapprocher le plus possible des conditions d'extraction qui sont mise en œuvre à l'échelle pilote ou industrielle. Le surnageant a été récupéré par filtration et puis stocké. Le résidu ainsi obtenu a subi un deuxième cycle d'extraction dans les conditions précédemment appliquées. Le résidu a ensuite été séché et pesé. Les extraits des deux cycles d'extraction sous forme liquide ont été conservés pendant un mois à l'air et à température ambiante au CRITT avant analyse à Montpellier.

Les différentes étapes de l'extraction sont présentées sur la **Figure 2. 5**.



Réacteur 1er passage



Poudre mouillée 1er passage



Surnageant récupéré après l'extraction

Figure 2. 5. Photos de l'extraction solide-liquide (dans l'éthanol) à partir du bois de châtaignier des Cévennes

3.3. Analyse des extraits

Il est observé que l'extrait obtenu après le premier cycle d'extraction est brun foncé, tandis que celui issu du second cycle est plus clair. Le taux de récupération total du procédé, qui est le rapport (exprimé en pourcentage) entre la quantité de matière récupérée et la quantité de matière employée au départ, est égal à 88.8 % en masse pour l'éthanol et la sciure.

Une filtration des extraits a été réalisée avant leur analyse à l'aide du système UHPLC-DAD-ESI/MS. Les échantillons pour l'analyse sont préparés par dilution de 0.5 mL de l'extrait filtré dans le même volume de méthanol. Les conditions d'analyse sont identiques à celles employées dans la première partie du chapitre (cf. **2.2.2. Extraction conditions**).

Les chromatogrammes à 280 nm des extraits obtenus après les deux cycles d'extraction à 280 nm sont présentés sur la **Figure 2. 6**. L'acide ellagique (élué à 3.4 min) est le composé majoritaire. Le taux d'extraction de l'acide ellagique pour le premier et le second cycle est ainsi respectivement de 0.5 et 0.4 % en masse de la MS du bois de châtaignier. Ces résultats sont inférieurs à ceux obtenus à l'échelle de milligrammes dans la première partie de ce chapitre – 3.9 % en masse de la MS du bois de châtaignier pour un seul cycle (**Figure 2. 1**).

Pour évaluer le rendement global d'extraction, 232 mL d'extrait non filtré issu du premier cycle d'extraction sont concentrés à sec à l'évaporateur sous vide, et la masse d'extrait sec récupéré est pesée. Le rendement d'extraction obtenu au premier cycle d'extraction à l'échelle du gramme est estimé à 3.9 % de la MS du bois de châtaignier. Ce résultat est inférieur à celui obtenu à l'échelle du milligramme dans la première partie de ce chapitre – 7.8 % de la

MS du bois de châtaignier (Figure 2. 1**)**. La teneur en acide ellagique de l'extrait préparé au CRITT est de 13.0 % contre 46.1 % de la MS de l'extrait obtenu au laboratoire (**Figure 2.** 1).

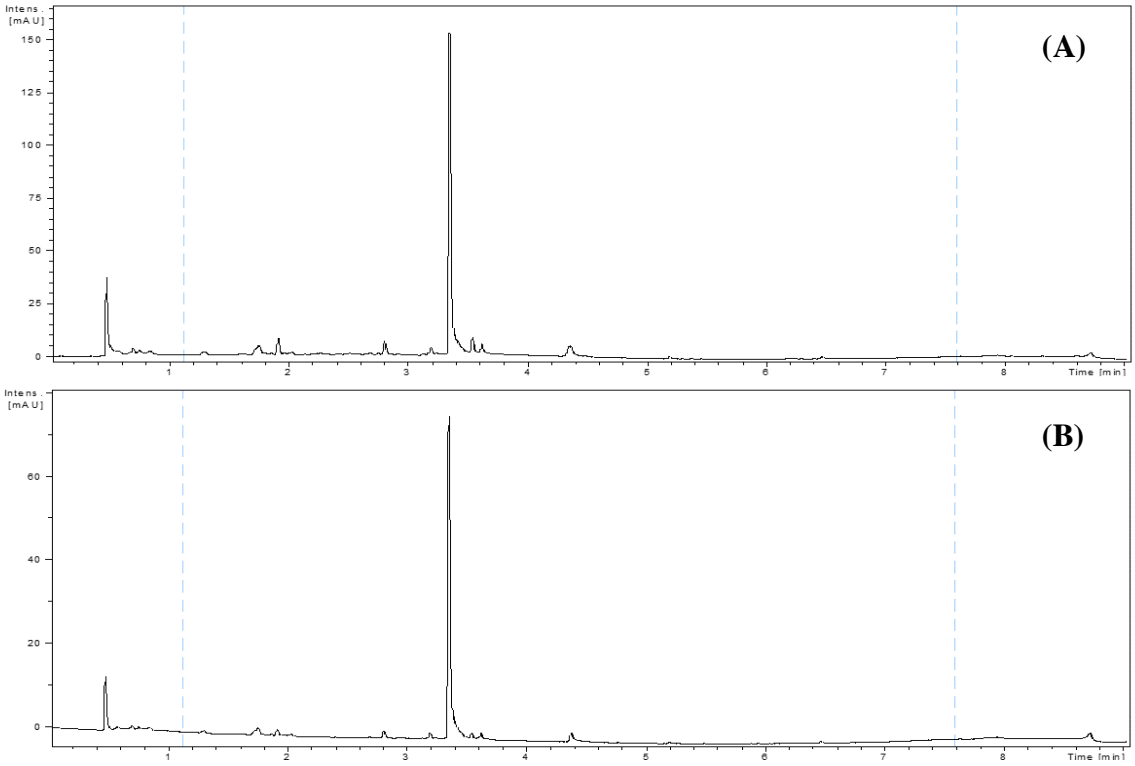


Figure 2. 6. Chromatogrammes à 280 nm du surnageant de l'extraction solide-liquide (dans l'éthanol) après le premier (A) et le deuxième (B) passage

Les différences constatées en termes de rendements d'extraction et de composition chimique des extraits entre les essais à l'échelle du milligramme et du gramme sont importantes. De nombreux paramètres peuvent être à l'origine de ces différences : (i) l'hétérogénéité et la granulométrie de la sciure supérieure à celle utilisée au laboratoire qui avait été broyée plus finement avant l'extraction ; (ii) la qualité du solvant employé ; (iii) la différence de composition chimique des sciures qui ne proviennent pas du même lot ; (iv) la dégradation/précipitation des composés phénoliques à l'issue de l'extraction ; (v) le changement d'échelle du procédé (des milligrammes aux grammes). L'influence de ces différents paramètres va être étudiée ci-après.

L'influence de la granulométrie de matière à extraire a déjà fait l'objet de travaux dans la littérature. En effet, il apparait que la réduction de la taille des particules conduit généralement à l'augmentation du taux d'extraction [68]. Des essais avaient été également conduits sur le lot 1 pour comparer les résultats d'extraction effectués à partir de sciure non

broyée et de sciure broyée. Ainsi, il a été trouvé que le taux d'extraction de l'acide ellagique à partir de la sciure non broyée (taille moyenne des particules de 542 μm) est de 2.9 % en masse de MS du bois de châtaignier, tandis que la valeur de ce paramètre pour la sciure broyée finement (324 μm) est de 3.9 % pour des conditions d'extraction identiques (**Figure 2. 1**). La réduction de la taille moyenne des particules de sciure de 37 % provoque ainsi l'augmentation du rendement d'extraction de l'acide ellagique d'environ 25 %. Ce résultat est en accord avec la littérature. Cependant dans le cadre des essais réalisés au CRITT, la granulométrie du lot 2 de sciure non broyée est très supérieure à celle du lot 1, avec une taille moyenne des particules de 948 μm. Il est donc possible que ce facteur taille de particules impacte plus fortement les résultats d'extraction.

Suite aux résultats obtenus au CRITT, des essais d'extraction ont été réalisés au laboratoire avec le même lot de sciure que celui fourni au CRITT (lot 2) avec deux qualités d'éthanol, (éthanol absolu (HPLC grade), > 99.8 % utilisé pour l'étude réalisée au laboratoire et éthanol technique, > 96 % utilisé pour l'étude réalisée au CRITT) pour étudier l'influence de la qualité du solvant. Il est remarqué que l'emploi de l'éthanol d'une pureté inférieure réduit considérablement le rendement d'extraction. En effet, le rendement global d'extraction avec l'éthanol absolu est de 5.2 % en masse de la MS du bois de châtaignier, alors que celui avec l'éthanol technique est de 3.7 %. Le taux d'extraction de l'acide ellagique est également affecté par la qualité du solvant employé. Le taux d'extraction de l'acide ellagique diminue ainsi de 1.6 à 0.6 % en masse de la MS du bois de châtaignier avec l'emploi de l'éthanol technique à la place de l'éthanol absolu. Ces résultats indiquent que la qualité de l'éthanol affecte l'extraction à la fois d'un point de vue quantitatif et qualitatif. En effet, la pureté de l'acide ellagique dans l'extrait obtenu dans l'éthanol absolu est de 30.8 %, tandis que celle dans l'extrait obtenu avec l'éthanol technique est de 16.2 %. Les traces d'eau présentes dans l'éthanol technique semblent diminuer l'extraction de l'acide ellagique au profit de composés plus hydrosolubles tels que les sucres simples. Cette réduction du taux d'extraction de l'acide ellagique en raison de la présence d'eau a été également montrée dans la première partie de ce chapitre dans l'étude des mélanges (Figure 2. 1).

L'hypothèse d'une composition différente du lot 2 (utilisé au CRITT) par rapport au lot 1 (utilisé au laboratoire dans la première partie de ce chapitre) ne peut être complétement écartée à ce stade. Les essais nécessaires n'ont malheureusement pas été réalisés à ce jour et font partie des perspectives.

Enfin, une dégradation des composés phénoliques après l'extraction peut également être à l'origine de la différence des résultats. En effet, les extraits issus des essais au CRITT ont été stockés à l'air à la température ambiante pendant un mois avant l'analyse pour des raisons logistiques (transport de volumes importants d'éthanol de Toulouse à Montpellier). Le stockage prolongé des extraits dans ces conditions peut en effet conduire à une oxydation des composés phénoliques présents [69]. De plus, une formation de précipités dans les extraits a été observée et peut être à l'origine d'une sous-estimation du taux d'extraction de l'acide ellagique. Les précipités peuvent en effet contenir de l'acide ellagique. Mais leur analyse n'a pu être réalisée facilement en raison de leur état solide. La dispersion des précipités dans l'éthanol absolu ne permet pas en effet leur solubilisation et donc leur analyse.

Le changement de l'échelle d'extraction peut également provoquer une variation des résultats d'extraction. Les essais d'extraction réalisés à l'échelle du milligramme (au laboratoire) et du gramme (au CRITT) sur le lot 2 de sciure avec l'éthanol technique suggèrent qu'il n'y a pas d'effet de changement d'échelle dans les conditions réalisées, ou tout au moins qu'il est minime.

Les résultats des essais d'extraction des sciures de bois de châtaignier des Cévennes dans l'éthanol à l'échelle du milligramme (au laboratoire) et du gramme (au CRITT) sont regroupés dans le **Tableau 2. 1**.

Tableau 2. 1. Récapitulatif des résultats d'extraction des sciures de bois de châtaignier cévenole dans l'éthanol à l'échelle du milligramme et du gramme

Sciure de bois de châtaignier à extraire	**Lot 1**		**Lot 2**		
Taille moyenne des particules, μm	324	542	948		
Échelle d'essai	Milligramme		Milligramme		Gramme
Qualité de l'éthanol employé	Absolu		Absolu	Tech.	Tech.
Rendement d'extraction, % en masse de la MS du bois de châtaignier	7.8	-	5.2	3.7	3.9
Taux d'extraction de l'acide ellagique, % en masse de la MS du bois de châtaignier	3.9	2.9	1.6	0.6	0.5
Pureté de l'acide ellagique dans l'extrait, % en masse de la MS de l'extrait	46.1	-	30.8	16.2	13

Les résultats de l'ensemble des expériences réalisées sur les deux lots de sciures au laboratoire ou au CRITT pour le lot 2 indiquent clairement l'impact de la granulométrie de la sciure et de la qualité de l'éthanol sur les rendements d'extraction et particulièrement sur celui de l'acide ellagique et sur sa pureté dans l'extrait. La similitude des résultats obtenus sur le lot 2 entre les essais du CRITT et ceux du laboratoire écartent un effet possible du changement d'échelle ou de la dégradation de la qualité de l'extrait au cours du stockage.

3.4. Conclusion

Cette étude paramétrique montre que la granulométrie et la qualité du solvant d'extraction affectent de manière très significative le rendement d'extraction et la composition chimique des extraits. Des essais complémentaires sont cependant nécessaires pour évaluer l'impact des autres paramètres, en particulier la variabilité de la matière première.

4. Conclusion générale du chapitre II

Les travaux réalisées dans la première partie de ce chapitre ont mis en évidence l'influence de la polarité du solvant et du système de solvants sur la composition chimique de l'extrait de bois de châtaignier. Les systèmes aqueux favorisent la récupération des saccharides et des ellagitannins. Les alcools sont, quant à eux, plus avantageux pour l'extraction de l'acide ellagique. L'éthanol est ainsi considéré comme le solvant le plus approprié pour l'extraction de l'acide ellagique. Les composés phénoliques représentent plus de 48 % de l'extrait sec, qui est obtenu à l'éthanol, dont plus de 46 % correspondent à l'acide ellagique. Les valeurs ne sont pas cependant représentatives de tout le bois de châtaignier des Cévennes car elles sont issues de l'analyse d'un seul lot et d'une seule granulométrie maîtrisée et relativement fine (324 μm).

La deuxième partie de ce chapitre a montré l'impact du changement de certains paramètres, qualité du solvant et granulométrie de la sciure, lors du passage de l'échelle du milligramme au gramme, sur la qualité de l'extrait produit.

Dans le chapitre III, on évaluera le potentiel de deux constituants phénoliques présents dans les extraits de bois de châtaignier, l'acide gallique et l'acide ellagique, et de leurs dérivés borés pour l'ignifugation des résines époxy par voie additive. La formation des dérivés borés aura pour but d'augmenter le potentiel ignifugeant des composés biosourcés. Les résultats obtenus seront comparés à l'efficacité de deux types d'extrait après leur incorporation dans une résine époxy.

5. Références

1. Ignat, I.; Volf, I.; Popa, V.I. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chem.* **2011**, *126*, 1821–1835.
2. Turkmen, N.; Sari, F.; Velioglu, Y.S. Effects of extraction solvents on concentration and antioxidant activity of black and black mate tea polyphenols determined by ferrous tartrate and Folin-Ciocalteu methods. *Food Chem.* **2006**, *99*, 835–841.
3. Hagerman, A.E. Extraction of tannin from fresh and preserved leaves. *J. Chem. Ecol.* **1988**, *14*, 453–461.
4. Fernández-Agulló, A.; Pereira, E.; Freire, M.S.; Valentão, P.; Andrade, P.B.; González-álvarez, J.; Pereira, J.A. Influence of solvent on the antioxidant and antimicrobial properties of walnut (Juglans regia L.) green husk extracts. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *42*, 126–132.
5. Sonnier, R.; Taguet, A.; Ferry, L.; Lopez-cuesta, J.-M. *Toward bio-based flame retardant polymers*; Springler, 2017;
6. Costes, L.; Laoutid, F.; Brohez, S.; Dubois, P. Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2017**, *117*, 1–25.
7. Hobbs, C.E. Recent advances in bio-based flame retardant additives for synthetic polymeric materials. *Polymers (Basel).* **2019**, *11*.
8. Laoutid, F.; Vahabi, H.; Shabanian, M.; Aryanasab, F.; Zarrintaj, P.; Saeb, M.R. A new direction in design of bio-based flame retardants for poly(lactic acid). *Fire Mater.* **2018**, *42*, 914–924.
9. Ménard, R.; Negrell-Guirao, C.; Ferry, L.; Sonnier, R.; David, G. Synthesis of biobased phosphate flame retardants. *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 1637–1650.
10. Wang, X.; Zhou, S.; Guo, W.W.; Wang, P.L.; Xing, W.; Song, L.; Hu, Y. Renewable Cardanol-Based Phosphate as a Flame Retardant Toughening Agent for Epoxy Resins. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 3409–3416.
11. Passauer, L. Thermal characterization of ammonium starch phosphate carbamates for potential applications as bio-based flame-retardants. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *211*, 69–74.
12. Howell, B.A.; Sun, W. Biobased flame retardants from tartaric acid and derivatives. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *157*, 199–211.
13. Wang, J.; Ren, Q.; Zheng, W.; Zhai, W. Improved flame-retardant properties of poly(lactic acid) foams using starch as a natural charring agent. *Ind. Eng. Chem. Res.*

2014, *53*, 1422–1430.

14. Ecochard, Y.; Decostanzi, M.; Negrell, C.; Sonnier, R. Cardanol and eugenol based flame retardant epoxy monomers for thermostable networks. *Molecules* **2019**, *24*, 1–21.
15. Mauldin, T.C.; Zammarano, M.; Gilman, J.W.; Shields, J.R.; Boday, D.J. Synthesis and characterization of isosorbide-based polyphosphonates as biobased flame-retardants. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5139–5146.
16. Ménard, R.; Negrell, C.; Fache, M.; Ferry, L.; Sonnier, R.; David, G. From a bio-based phosphorus-containing epoxy monomer to fully bio-based flame-retardant thermosets. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 70856–70867.
17. Aoki, D.; Nishio, Y. Phosphorylated cellulose propionate derivatives as thermoplastic flame resistant/retardant materials: influence of regioselective phosphorylation on their thermal degradation behaviour. *Cellulose* **2010**, *17*, 963–976.
18. Fox, D.M.; Temburni, S.; Novy, M.; Flynn, L.; Zammarano, M.; Kim, Y.S.; Gilman, J.W.; Davis, R.D. Thermal and burning properties of poly(lactic acid) composites using cellulose-based intumescing flame retardants. *ACS Symp. Ser.* **2012**, 223–234.
19. Costes, L.; Laoutid, F.; Khelifa, F.; Rose, G.; Brohez, S.; Delvosalle, C.; Dubois, P. Cellulose/phosphorus combinations for sustainable fire retarded polylactide. *Eur. Polym. J.* **2016**, *74*, 218–228.
20. Rui Zhang, Xify Xiao, Qilong Tai, Hua Huang, Y.H. Modification of lignin and its application as char agent in intumescent flame-retardant poly(lactic acid). **2012**, *52*, 2620–2626.
21. Liu, L.; Qian, M.; Song, P.; Huang, G.; Yu, Y.; Fu, S. Fabrication of Green Lignin-based Flame Retardants for Enhancing the Thermal and Fire Retardancy Properties of Polypropylene/Wood Composites. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2422–2431.
22. De Chirico, A.; Armanini, M.; Chini, P.; Cioccolo, G.; Provasoli, F.; Audisio, G. Flame retardants for polypropylene based on lignin. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *79*, 139–145.
23. Costes, L.; Laoutid, F.; Aguedo, M.; Richel, A.; Brohez, S.; Delvosalle, C.; Dubois, P. Phosphorus and nitrogen derivatization as efficient route for improvement of lignin flame retardant action in PLA. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 652–667.
24. Ferry, L.; Dorez, G.; Taguet, A.; Otazaghine, B.; Lopez-Cuesta, J.M. Chemical modification of lignin by phosphorus molecules to improve the fire behavior of polybutylene succinate. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *113*, 135–143.
25. Prieur, B.; Meub, M.; Wittemann, M.; Klein, R.; Bellayer, S.; Fontaine, G.; Bourbigot,

S. Phosphorylation of lignin to flame retard acrylonitrile butadiene styrene (ABS). *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *127*, 32–43.

26. Alalykin, A.A.; Vesnin, R.L.; Kozulin, D.A. Preparation of modified hydrolysis lignin and its use for filling epoxy polymers and enhancing their flame resistance. *Russ. J. Appl. Chem.* **2011**, *84*, 1616–1622.
27. Nam, S.; Condon, B.D.; Xia, Z.; Nagarajan, R.; Hinchliffe, D.J.; Madison, C.A. Intumescent flame-retardant cotton produced by tannic acid and sodium hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *126*, 239–246.
28. Laoutid, F.; Karaseva, V.; Costes, L.; Brohez, S.; Mincheva, R. Novel bio-based flame retardant systems derived from tannic acid. *J. Renew. Mater.* **2018**, *6*, 559–572.
29. Kim, Y.O.; Cho, J.; Yeo, H.; Lee, B.W.; Moon, B.J.; Ha, Y.M.; Jo, Y.R.; Jung, Y.C. Flame Retardant Epoxy Derived from Tannic Acid as Biobased Hardener. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 3858–3865.
30. Poletto, M. Effect of extractive content on the thermal stability of two wood species from Brazil. *Maderas Cienc. y Tecnol.* **2016**, *18*, 435–442.
31. Xiu-juan, G.; Shu-rong, W.; Kai-ge, W.; Qian, L.; Zhong-yang, L. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. *J. Fuel Chem. Technol.* **2010**, *38*, 42–46.
32. Meszaros, E.; Jakab, E.; Varhegyi, G. TG/MS, PyGC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of Robinia pseudoacacia. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *79*, 61–70.
33. Di Blasi, C.; Branca, C.; Santoro, A.; Gonzalez Hernandez, E. Pyrolytic behavior and products of some wood varieties. *Combust. Flame* **2001**, *124*, 165–177.
34. Fengel, D.; Gerd Wegener *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*; Fengel, D., Gerd Wegener, Eds.; Walter de Gruyter: Berlin, 1989; ISBN 3110120593.
35. Shebani, A.N.; van Reenen, A.J.; Meincken, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. *Thermochim. Acta* **2008**, *471*, 43–50.
36. Poletto, M.; Zattera, A.J.; Santana, R.M.C. Structural differences between wood species: Evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, 337–344.
37. de Hoyos-Martínez, P.L.; Merle, J.; Labidi, J.; Charrier – El Bouhtoury, F. Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production. *J. Clean. Prod.* **2019**, *206*, 1138–1155.

38. Gabor Varhegyi; Grønli, M.G.; Blasi, C. Di Effects of sample origin, extraction, and hot-water washing on the devolatilization kinetics of chestnut wood. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **2004**, *43*, 2356–2367.
39. Song, T.; Pranovich, A.; Holmbom, B. Hot-water extraction of ground spruce wood of different particle size. *BioResources* **2012**, *7*, 4214–4225.
40. Gironi, F.; Piemonte, V. Temperature and solvent effects on polyphenol extraction process from chestnut tree wood. *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, *89*, 857–862.
41. Hou, F.; Wu, Y.; Kan, L.; Li, Q.; Xie, S.; Ouyang, J. Effects of ultrasound on the physicochemical properties and antioxidant activities of chestnut polysaccharide. *Int. J. Food Eng.* **2016**, *12*, 439–449.
42. Akao, S.; Maeda, K.; Hosoi, Y.; Nagare, H.; Maeda, M.; Fujiwara, T. Cascade utilization of water chestnut: recovery of phenolics, phosphorus, and sugars. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2013**, *20*, 5373–5378.
43. Garcia, R.; Soares, B.; Dias, C.B.; Freitas, A.M.C.; Cabrita, M.J. Phenolic and furanic compounds of Portuguese chestnut and French, American and Portuguese oak wood chips. *Eur. Food Res. Technol.* **2012**, *235*, 457–467.
44. Margherita Campo, Patrizia Pinelli, A.R. Hydrolyzable Tannins from Sweet Chestnut Fractions Obtained by a Sustainable and Eco- friendly Industrial Process. *Nat. Prod. Commun.* **2015**, *11*, 273–430.
45. Sanz, M.; Cadahia, E.; Esteruelas, E.; Munoz, A.M.; Fernandez De Simon, B.; Hernandez, T.; Estrella, I. Phenolic compounds in chestnut (Castanea sativa Mill.) heartwood. Effect of toasting at cooperage. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 9631–9640.
46. Viriot, C.; Scalbert, A.; Herve du Penhoat, C.L.M.; Moutounet, M. Ellagitannins in woods of sessile oak and sweet chestnut dimerization and hydrolysis during wood aging. *Phytochemistry* **1994**, *36*, 1253–1260.
47. Willför, S.; Sundberg, A.; Pranovich, A.; Holmbom, B. Polysaccharides in some industrially important hardwood species. *Wood Sci. Technol.* **2005**, *39*, 601–617.
48. Sinner, M.; Simatupang, M.H.; Dietrichs, H.H. Automated quantitative analysis of wood carbohydrates by borate complex ion exchange chromatography. *Wood Sci. Technol.* **1975**, *9*, 307–322.
49. Gerhardt, P.; Murray, R.G.E.; Wood, W.A.; Kreig, N.R. Methods for general and molecular bacteriology. *ASM* **1994**, 518.
50. Blenkinsopp, A.E.W.Y.; Willis, A.J. The Estimation of Carbohydrates in Plant Extracts

by Anthrone. *Int. J. Pharm. Pract.* **1954**, *57*, 508–514.

51. Southgate, D.A.T. Determination of Carbohydrates in Foods. *J. Sci. Food Agric.* **1969**, *20*, 233–252.
52. Singleton, V.L.; Orthofer, R.; Lamuela-Raventós, R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods Enzymol.* **1998**, *299*, 152–178.
53. Huggett, C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements. *Fire Mater.* **1980**, *4*, 61–65.
54. Danil'chuk, Y. V.; Sidorenko, Y.I. Solubility of carbohydrates in aqueous-organic media. *Phys. Chem.* **2013**, *453*, 279–281.
55. Haddock, E.A.; Gupta, R.K.; M.K. Al-Shafi, S.; Layden, K.; Haslam, E.; Magnolato, D. The metabolism of gallic acid and hexahydroxydiphenic acid in plants: Biogenetic and molecular taxonomic considerations. *Phytochemistry* **1982**, *21*, 1049–1062.
56. Viriot, C.; Scalbert, A.; Herve du Penhoat, C.L.M.; Moutounet, M. Ellagitannins in woods of sessile oak and sweet chestnut dimerization and hydrolysis during wood ageing. *Phytochemistry* **1994**, *36*, 1253–1260.
57. Mosedale, J.R.; Charrier, B.; Crouch, N.; Janin, G.; Savill, P.S. Variation in the composition and content of ellagitannins in the heartwood of European oaks (Quercus robur and Q petraea). A comparison of two French forests and variation with heartwood age. *Ann. des Sci. For.* **1996**, *53*, 1005–1018.
58. Sebio-Puñal, T.; Naya, S.; López-Beceiro, J.; Tarrío-Saavedra, J.; Artiaga, R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. In Proceedings of the Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; 2012.
59. Malacarne, M.; Nardin, T.; Bertoldi, D.; Nicolini, G.; Larcher, R. Verifying the botanical authenticity of commercial tannins through sugars and simple phenols profiles. *Food Chem.* **2016**, *206*, 274–283.
60. Sanz, M.L.; Martínez-Castro, I.; Moreno-Arribas, M.V. Identification of the origin of commercial enological tannins by the analysis of monosaccharides and polyalcohols. *Food Chem.* **2008**, *111*, 778–783.
61. Hussein, M.Z.; Hasan, S.; Ali, A.; Hakim, M.N. Development of antiproliferative nanohybrid compound with controlled release property using ellagic acid as the active agent. *Int. J. Nan* **2011**, *6*, 1373–1383.
62. Raveendran, K.; Ganesh, A.; Khilar, K.C. Pyrolysis characteristics of biomass and

biomass components. *Fuel* **1996**, *75*, 987–998.

63. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.H.; Zheng, C. Characteristics of hemicellulose , cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86*, 1781–1788.
64. Dorez, G.; Ferry, L.; Sonnier, R.; Taguet, A.; Lopez-Cuesta, J.M. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *107*, 323–331.
65. Várhegyi, G.; Antal, M.J.; Szekely, T.; Szabó, P. Reaction kinetics of the thermal decomposition of cellulose and hemicellulose in biomass materials. *Energy & Fuels* **1994**, *3*, 1–9.
66. Sonnier, R.; Otazaghine, B.; Ferry, L.; Lopez-Cuesta, J.M. Study of the combustion efficiency of polymers using a pyrolysis-combustion flow calorimeter. *Combust. Flame* **2013**, *160*, 2182–2193.
67. Di Blasi, C.; Branca, C.; Galgano, A. On the Experimental Evidence of Exothermicity in Wood and Biomass Pyrolysis. *Energy Technol.* **2017**, *5*, 19–29.
68. Luthria, D.L. Influence of experimental conditions on the extraction of phenolic compounds from parsley (Petroselinum crispum) flakes using a pressurized liquid extractor. *Food Chem.* **2008**, *107*, 745–752.
69. Naczk, M.; Shahidi, F. Extraction and analysis of phenolics in food. *J. Chromatogr. A* **2004**, *1054*, 95–111.

Chapitre III

Amélioration des propriétés ignifuges d'une résine époxy à l'aide d'extraits tanniques de bois de châtaignier ou de leurs constituants phénoliques

Table des matières du chapitre III

1. Introduction 153

2. New biobased flame retardant agent based on gallic and ellagic acids for epoxy resins 154

2.1. Introduction 154

2.2. Materials and methods 157

2.2.1. Materials 157

2.2.2. Boratation 158

2.2.3. Epoxy resin preparation 158

2.2.4. Chemical characterization 159

2.2.5. Thermal characterization 160

2.2.6. Characterization of the fire properties 161

2.2.7. Morphological characterization 162

2.3. Results and Discussion 162

2.3.1. Characterization of the FRs 162

2.3.2. Influence of FR systems on epoxy properties 168

2.4. Conclusion 181

3. Application des extraits du châtaignier en tant que RFs pour des résines époxy 182

3.1. Dispersion des extraits dans résine époxy 183

3.2. Propriétés thermiques des résines époxy contenant les extraits 184

3.3. Propriétés d'inflammabilité des résines époxy ignifugées avec les extraits 186

3.4. Conclusion 191

4. Conclusion générale du chapitre III 192

5. Références 192

Liste des figures du chapitre III

Figure 3. 1. Typical molecules of hydrolysable tannins: (A) pentagalloyl glucose 155
Figure 3. 2. Typical constitutive units of condensed tannins: (A) (+)-catechin 155
Figure 3. 3. Structure of (A) gallic and (B) ellagic acids 156
Figure 3. 4. Structure of (A) DGEBA and (B) IPDA 157
Figure 3. 5. ^{11}B NMR spectrum of BA, GAD and EAD 162
Figure 3. 6. Putative structures of GAD deduced from MS and ^{11}B NMR analyses 164
Figure 3. 7. Putative structures of EAD deduced from MS and ^{11}B NMR analyses 164
Figure 3. 8. Thermograms of the FR agents at 10°C min^{-1} under nitrogen flow 165
Figure 3. 9. PCFC curves of (A) the phenolic compounds and (B) their boron derivatives . 167
Figure 3. 10. The SEM images of the formulated epoxy resins 170
Figure 3. 11. Plots of heat flow of the uncured thermosets according to the temperature 171
Figure 3. 12. Thermograms of epoxy resin and flame retarded systems at 10°C min^{-1} under nitrogen flow 173
Figure 3. 13. PCFC curves of the DGEBA/IPDA based flame retarded systems at 1°C s^{-1} . 175
Figure 3. 14. HRR curves of the formulated epoxy resin studied in cone calorimeter 177
Figure 3. 15. R1 versus R2 plots for the DGEBA/IPDA thermosets 179
Figure 3. 16. Cone calorimeter residue of the prepared thermosets 180
Figure 3. 17. Observations MEB des coupes des matériaux ignifugés avec les extraits de bois de châtaignier 184
Figure 3. 18. Courbes thermogravimétriques des résines époxy ignifugés avec les extraits de bois de châtaignier à la vitesse de chauffage de 10°C min^{-1} sous le flux d'azote 185
Figure 3. 19. Suivi du débit calorifique en fonction de la température au microcalorimétrie de combustion (PCFC) des matériaux ignifugés avec les extraits de bois de châtaignier à la vitesse de chauffage de 1°C s^{-1} 187
Figure 3. 20. Suivi du débit calorifique en fonction du temps au cône calorimètre des matériaux ignifugés avec les extraits de bois de châtaignier (irradiance de 35 kW m^{-2}) 188
Figure 3. 21. Suivi de la masse de l'échantillon en fonction du temps au cône calorimètre des résines ignifugées avec les extraits de bois de châtaignier (irradiance de 35 kW m^{-2}) 190
Figure 3. 22. Photographies des matériaux ignifugés avec les extraits de bois de châtaignier avant et après l'analyse au cône calorimètre 191

Liste des tableaux du chapitre III

Table 3. 1. Boratation data of the phenolic compounds 158
Table 3. 2. Composition of the formulated epoxy thermosets..... 159
Table 3. 3. MS, ^{11}B NMR and ICP-AES results of the FR agents 163
Table 3. 4. Thermal data of the FR agents obtained from TGA analysis..... 165
Table 3. 5. Data from PCFC tests of the FR systems 167
Table 3. 6. Data from DSC analyses of the thermosets..... 171
Table 3. 7. Data from TGA analyses of the FR/epoxy systems 173
Table 3. 8. Data from the PCFC tests of the formulated epoxy thermosets 175
Table 3. 9. Data from the cone calorimeter (heat flux 35 kW m^{-2}) test..... 177
Table 3. 10. ICP-AES results of the char formed during the combustion of DGEBA/IPDA/GAD and DGEBA/IPDA/EAD..... 181

Tableau 3. 1. Données expérimentales de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des résines époxy ignifugées par les extraits de bois de châtaignier à une vitesse de chauffage de 10°C min^{-1} sous flux d'azote..... 186
Tableau 3. 2. Données expérimentales des essais au microcalorimétrie de combustion (PCFC) relatives aux résines époxy ignifugés par les extraits de bois de châtaignier 188
Tableau 3. 3. Données expérimentales des essais au cône calorimètre sur les résines époxy ignifugés par les extraits de bois de châtaignier (irradiance de 35 kW m^{-2}) 189

1. Introduction

Les travaux réalisés dans la première partie du chapitre II ont montré que les extraits tanniques de bois de châtaignier offraient des perspectives en tant que produits ignifugeants. En effet, leur caractérisation à l'échelle du milligramme a révélé leur très faible énergie de combustion et leur aptitude à former un résidu stable à haute température. Les extraits de bois de châtaignier sont par ailleurs caractérisés par une teneur élevée en composés phénoliques. La structure aromatique de ces composés est supposée jouer un rôle essentiel dans leur aptitude à charbonner. De plus, ces composés présentent de nombreux groupes fonctionnels disponibles propices à leur fonctionnalisation. Ainsi l'étude de la capacité ignifugeante de ces constituants phénoliques pourrait permettre d'évaluer leur contribution dans les propriétés ignifugeantes des extraits de bois de châtaignier.

Pour vérifier le potentiel retardateur de flamme (RF) des extraits, il est nécessaire de les incorporer dans un matériau polymère et d'en étudier ensuite le comportement au feu. Le matériau choisi pour l'étude est une résine thermodurcissable époxy obtenue par la réticulation du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) avec l'isophorone diamine (IPDA). Ce polymère semble être un bon candidat pour l'étude de l'ignifugation par les extraits en raison de son large emploi à l'échelle industrielle et ses propriétés ignifuges modestes.

Le chapitre III a donc pour objectif d'évaluer le potentiel ignifugeant des extraits de bois de châtaignier et de leurs constituants phénoliques dans la résine époxy.

La première partie de ce chapitre présente l'ignifugation du matériau thermodurcissable époxy par les constituants phénoliques du bois de châtaignier et leurs dérivés borés. Deux constituants phénoliques essentiels des tannins hydrolysables, l'acide gallique et l'acide ellagique, ont été sélectionnés pour l'étude. Le choix de ces molécules s'explique par leur disponibilité commerciale à un coût raisonnable et la volonté de caractériser le plus finement possible les relations entre les structures et les propriétés ignifugeantes de molécules qui ont à la fois une structure de base commune, l'acide gallique, et des différences en termes de liaisons intramoléculaires fortes supplémentaires pour son dimère, l'acide ellagique. D'autres constituants phénoliques sont également abondants dans les extraits de bois de châtaignier, et certains d'entre eux sont aussi disponibles commercialement. Mais leur coût élevé limite leur emploi dans l'étude (le prix de la castalagine chez Sigma Aldrich est de 77 €/mg). Les constituants phénoliques seront de plus fonctionnalisés à l'aide d'un produit boré pour augmenter leur stabilité thermique et favoriser la formation d'un résidu important. La caractérisation des dérivés borés par des techniques telles que la résonance magnétique

nucléaire (NMR) en phase solide et la spectrométrie de masse (MS) permettra de mettre en évidence la fonctionnalisation. Les constituants phénoliques et leurs dérivés borés seront incorporés dans la résine époxy par voie additive. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permettra d'observer l'effet de ces additifs sur la cinétique de réticulation et la transition vitreuse de la résine. Le comportement au feu des matériaux formés sera également évalué. Cette partie du chapitre est sous la forme d'un article qui a été soumis dans *Molecules* et est actuellement en révision.

La seconde partie de ce chapitre présente la caractérisation des résines époxy contenant les extraits de bois de châtaignier. Cette partie a pour but d'évaluer l'impact des extraits sur les propriétés ignifuges des matériaux thermodurcissables époxy. Les propriétés de comportement au feu des matériaux formés seront évaluées à l'échelle du milligramme et du gramme. La dispersion des extraits dans le volume de la matrice polymère sera également analysée par microscopie électronique à balayage (MEB).

2. New biobased flame retardant agent based on gallic and ellagic acids for epoxy resins

Valeriia Karaseva, Anne Bergeret, Clément Lacoste, Hélène Fulcrand and Laurent Ferry

Molecules, 2019, 24, 23, 4305

2.1. Introduction

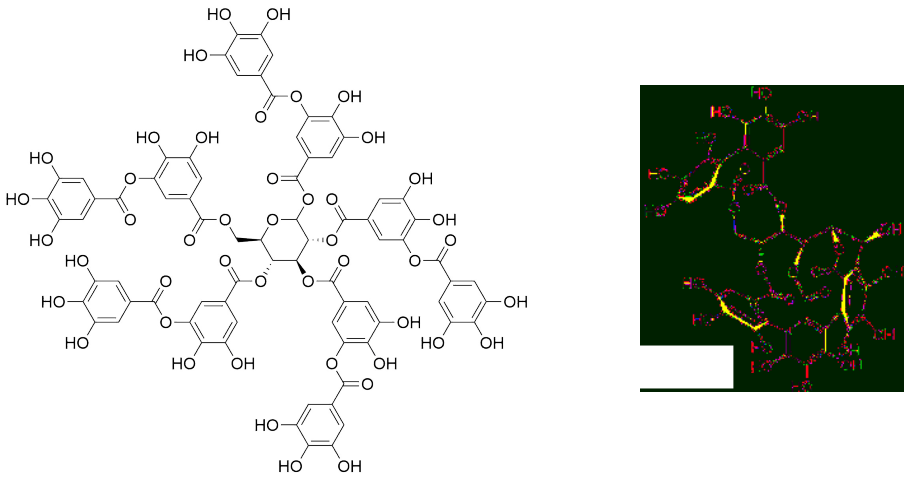
Due to their intrinsic characteristics, such as mechanical and electrical insulating properties, chemical resistance under both acidic and basic conditions and adhesives properties, epoxy resins are widely used for structural applications (in association with glass or carbon fibers), as well as in coating, electronic and adhesive industries [1]. However, low thermal and fire resistances of epoxy resins drawback limiting their use in some applications. To improve these properties, the addition of flame retardants (FRs) is investigated since many years.

Among others, halogenated FRs have been extensively used [2,3]. But their harmful effect on both environmental and human beings is a brake in pursuit of their use [4]. Thus, the development of halogen-free FRs, ideally extracted from renewable resources, is a subject of extensive investigation for epoxy resins [5–7].

Tannins are a group of phenolic biopolymers and macromolecules widely distributed in plant cells [8,9]. There are two main classes of tannins: hydrolysable tannins, based on gallic or hexahydroxyphenic acids moieties connected to a central polyol or osidic core (**Figure 3. 1**),

while condensed tannins are polymers of flavonoid-based subunits (**Figure 3. 2**). Considering their chemical structures and thermal properties provided by the aromatic rings, tannins present an interest for the development of FR additives.

In the last ten years, researchers were especially focused on the development of condensed tannins-based FRs [10–12]. Tondi et al. [10,11] studied the efficiency of mimosa tannins-boron preservatives for wood buildings. They found out that the use of tannins and tannins-boron additives provided significant increase of the time to ignition (TTI) (from 12 s to > 120 s) with a decrease of mass loss rate of scots pinewood. Yang et al. [12] reported on the application of condensed tannins as FRs additives for silk textile. The use of tannins allowed flame retardancy of silk fabric to be improved. The textile treated with tannins exhibited a limiting oxygen index (LOI) above 27 %, whereas the LOI of the untreated fabric was 24.7 %.



(A) **(B)**

Figure 3. 1. Typical molecules of hydrolysable tannins: (A) pentagalloyl glucose and (B) vescalagin



(A) **(B)**

Figure 3. 2. Typical constitutive units of condensed tannins: (A) (+)-catechin and (B) (+)-gallocatechin

The effectiveness of hydrolysable tannins as FRs was not considerably investigated until recently [13,14]. In 2014, Nam et al. [13] reported that the treatment with tannic acid alone changed the thermal model of the pyrolysis and combustion of cotton and enhanced the char yield. The addition of sodium hydroxide (SH) during the treatment contributed to the adsorption of tannic acid onto cotton. It also catalysed the decarboxylation of tannic acid and the dehydration of cotton cellulose at lower temperatures. These chemical modifications induced a reduction of heat release capacity (HRC) by 82 % (from 278 to 51 J $(g\,K)^{-1}$) and an increase of the LOI values from 19 to 30.2 % compared with that of the control cotton. However, more attention should be given to FRs based on hydrolysable tannins. Their aromatic rings and hydroxyl functions available for a chemical modification as well as their abundance in plant biomass such as chestnut, tara and oak trees [8], make them potential building blocks for biobased FR agents.



Figure 3. 3. Structure of (A) gallic and (B) ellagic acids

Hydrolysable tannins are usually subdivided in two groups: gallotannins and ellagitannins [8]. Gallotannins are polymers based on various numbers of galloyl units linked to a central polyol. Their acidic, alkali or enzymatic hydrolysis leads to the release of gallic acid (GA) (**Figure 3. 3A**). As for ellagitannins, they contain various numbers of hexahydroxydiphenoyl (HHDP) units, which after hydrolysis spontaneously dehydrate to ellagic acid (EA) (**Figure 3. 3B**) [15]. Due to their biological activities in plants, research are developed to investigate their health properties and use as drugs, dietary supplements, or health care products. Nevertheless, both GA and EA can be employed for high added-value applications in specialty and polymeric material sectors thanks to their particular chemical structures [16].

Boron-based FRs are considered as an efficient harmless alternative to halogen-containing FRs in polymeric materials [17,18]. They act as a multifunctional FRs providing many useful properties: the promotion of the char formation, the stabilization of the char by developing glass barrier and the suppression of smoke and carbon monoxide formation [19,20]. Usually, boric compounds are coated onto cellulosic products but they can also be

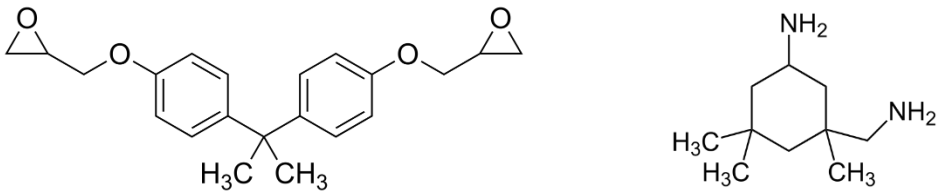
employed in epoxy resins for improving their thermal properties. Visakh and al. [21] reported on the use of boric acid (BA) in epoxy-diamine resin cured with hexamethylenediamine. In this case, the temperature of 50 % weight loss of the epoxy resin containing 10 wt. % of BA was 15.8 % higher than that for the neat epoxy polymer (425 against 367°C, respectively). It was also reported that BA and its derivatives are used to improve fire retardancy of phenolic compounds [19]. Therefore, considering the advantages, the grafting of boron on phenolic components should lead to an efficient biobased halogen-free FR for epoxy thermoset.

The present work reports the development of halogen-free FRs based on GA and EA phenolic acids as well as their borate forms, and the study related to their impact on the thermal properties and fire behaviour of a model epoxy thermoset. The resin was prepared by crosslinking of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and isophorone diamine (IPDA).

2.2. Materials and methods

2.2.1. Materials

Ellagic acid labelled EA (Nile-green coloured powder, purity 97 %) was purchased from Alfa Aesar. Gallic acid labelled GA (white couloured powder, purity 97.5 %) was supplied by Sigma – Aldrich. Boric acid labelled BA (≥ 99 %) was provided from GPR Rectapur. Sodium hydroxide abbreviated by SH (≥ 99 %) was supplied by Roth. The conventional petroleum-sourced epoxy monomer used was diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) (**Figure 3. 4A**) was supplied by Alfa Aesar with an Epoxy Equivalent Weight (EEW) of 177 g eq^{-1}. The cycloaliphatic cross-linking agent isophorone diamine (IPDA) (**Figure 3. 4B**) was supplied by Sigma Aldrich with an Amine Equivalent Weight (AEW) of 42 g eq^{-1}.



(A) **(B)**

Figure 3. 4. Structure of (A) DGEBA and (B) IPDA

2.2.2. Boratation

A two-step procedure was applied.

The first step consisted in the preparation of BA and SH solution. 50 mL of 0.2 M aqueous solution of BA and 21.4 mL of 0.2 M aqueous solution of SH were mixed in a 100 mL beaker. The mixture was stirred vigorously for 5 min at room temperature and then stored at 4°C until use. The pH of the solution was 9.

The second step corresponded to the functionalization. A 25 mL single-necked round-bottomed flask equipped with a magnetic stirring bar was charged with phenolic compound and aqueous solution of BA and SH. The pH of the solution was adjusted to 9 with 0.2 M aqueous solution of SH and then heated for 3 h at 50°C under vigorous stirring. After that, the solution was freeze-dried over 48 h.

The formation of boron complexes of the phenolic compounds was supposed under the conditions described above. According to Khan and Sen [22], the hydroxyl groups of phenolic compounds in the ortho-position help a complex formation with BA. However, the presence of a carboxyl group (electron-withdrawing group) is expected to weaken the boron complex formation [22]. Freeze-drying was applied on the reaction solution in order to prevent thermal decomposition of the synthesized boron-based phenolic derivatives.

Table 3. 1 summarizes information about the boration of the phenolic compounds.

Table 3. 1. Boratation data of the phenolic compounds

Sample name	Phenolic compound	Ph (mmol)	BA (mmol)	SH (mmol)
GAD	GA	1.7	1.7	1.0
EAD	EA	0.5	1.0	1.0

2.2.3. Epoxy resin preparation

Different chemicals are under liquid forms (DGEBA and IPDA), while other are under solid forms (FR systems). In order to obtain a homogeneous dispersion, GA and EA as well as GAD and EAD were firstly introduced in DGEBA under manual stirring. The prepared mixture was then heated for 15 min at 80°C. The curing agent – IPDA – was then added in a 1:1 molar ratio of epoxy group to active H of amine. The system was stirred manually for 5 min. The mixture was cross-linked in a silicon mold to the following temperature program: 4 h at 80°C and 1 h at 150°C under inert atmosphere.

Table 3. 2 summarizes different epoxy resins formulated in this study.

Table 3. 2. Composition of the formulated epoxy thermosets

Resin name	DGEBA (wt. %)	IPDA (wt. %)	FR (wt. %)
DGEBA/IPDA	80	20	0
DGEBA/IPDA/GA	72	18	10
DGEBA/IPDA/EA			
DGEBA/IPDA/GAD			
DGEBA/IPDA/EAD			

2.2.4. Chemical characterization

2.2.4.1. Mass Spectrometry analysis

Mass Spectrometry (MS) analyses were performed on a Bruker Daltonics Ion trap mass spectrometer with an electrospray ionization (ESI) interface operating in negative ion mode. The samples of additives were dissolved in methanol and then filtered through a polymer membrane with a pore diameter of 0.45 µm. The injection of samples was made by syringe. The following conditions of ESI interface were used: drying gas flow, 8.0 L min^{-1}; nebulize pressure, 3 bars; gas drying temperature, 200°C; capillary voltage, 5000 V; fragmentor voltage, 1 V.

2.2.4.2. ^{11}B solid-state Nuclear Magnetic Resonance analysis

^{11}B solid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) analyses were performed on a Bruker Avance III 600 MHz. A Magic-Angle Spinning (MAS) rate of 20 kHz was used for all experiments. The samples were packed into a 4 mm outer diameter ZrO_2 rotor using a double resonance probe.

2.2.4.3. Elementary analysis

Boron and sodium concentrations were determined by Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES, SGS Miltilab, France). Calibration curves were established by employing the certified samples of known boron and sodium concentrations. Peak intensity was converted into boron weight percentage using the calibration curves. All samples were analyzed three times. The calculations were based on a dry weight of samples.

2.2.5. Thermal characterization

2.2.5.1. Thermogravimetric analysis coupled with infrared spectroscopy

Thermogravimetric analysis (TGA) measurements were obtained on a thermal analysis system Setsys Evolution (Setaram). The initial weight of each tested sample was about 10 mg. The samples were heated from 30 to 900°C at a heating rate of 10°C min^{-1} under nitrogen atmosphere. The degradation temperatures (T_{max}) and the char yields at 600°C ($Char_{600}$) and 900°C ($Char_{900}$) were determined for each sample. The theoretical the char content at 900°C ($Char_{900}^{th}$) for the thermosets was calculated according to the additive law of mixtures:

$$Char_{900}^{th} = fChar_{ad}^{exp} + (1-f)Char_{ep}^{exp}, \quad (1)$$

where $Char_{900}^{th}$ is the theoretical char yield of the additive-containing epoxy resin at 900°C, wt. %; f – the mass fraction of the additive (equal 0.1 for all formulated thermosets); $Char_{ad}^{exp}$ – the experimental char yield of the additive at 900°C, wt. %; $Char_{ep}^{exp}$ – the experimental char yield of the uncharged epoxy resin at 900°C, wt. %.

A Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) Antaris IGC (Thermo Fisher Scientific) was connected to the previous thermal system. The temperatures of the transfer line and the gas cell were fixed at 210°C. The FTIR spectrometer was settled to collect 8 interferograms at a resolution of 8 cm^{-1} in the spectral range of 4000-400 cm^{-1}. The evaluation of the gases concentration during the test was measured using OMNIC© software from ThermoFisher Scientific.

2.2.5.2. Differential Scanning Calorimetry analysis

Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements of samples were carried out under nitrogen atmosphere using a TA Instrument DSC Q200. The thermal properties were analysed at 10°C min^{-1} between 30°C and 250°C to observe the exothermic temperature peak (T_p), the total heat of reaction (Δ H) and the enthalpy of reaction of the uncured samples and the glass transition temperature (T_g) of the cross-linked thermosets determined as the inflexion value in the heat capacity jump. The uncured samples were tested in duplicate, while the cures ones – in triplicate.

2.2.6. Characterization of the fire properties

2.2.6.1. Pyrolysis combustion flow calorimetry

Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry (PCFC) analyses of materials were performed using FAA Micro Calorimeter from Fire Testing Technology (FTT UK). About 2 mg of sample were placed in the pyrolyzer, undergoing an increase of temperature from 100 to 750°C at 1°C s^{-1} under nitrogen flow. Then, decomposition gases were sent to a combustor where they are heated at 900°C under air flow (N_2/O_2 = 80/20). In these conditions, combustion was considered to be complete. Heat Release Rate (HRR) value was calculated by oxygen depletion according to Huggett's relation [23]. The total heat released (THR) was determined by integration of PCFC curves. The experimental effective heat of combustion (EHC_{exp}) represents the released heat by mass loss and is calculated as ration between THR and mass loss measured using TGA. The theoretical effective heat of combustion (EHC_{theo}) of the pure phenolic compounds was also calculated [24]. For the case of complete combustion, a chemical compound containing carbon, hydrogen and oxygen undergoes oxidation that leads to carbon dioxide and water release according to the following equation:

$$C_cH_hO_m + \left(c + \frac{h-2m}{4}\right) O_2 \rightarrow cCO_2 + \frac{h}{2}H_2O \quad (2)$$

Conforming to Huggett's relation, the heat released by the combustion is 13.1 kJ per gram of consumed oxygen [23]. Therefore, EHC_{theo} of organic compounds can be calculated. All samples were analyzed in duplicate.

2.2.6.2. Cone calorimeter

Fire behaviour of the epoxy resins was also studied using a cone calorimeter (Fire Testing Technology) according to the standard ISO 5660 (sample dimensions 100 x 100 x 4 mm^3). The samples were exposed to an irradiance of 35 kW m^{-2} in the presence of a spark igniter to force the ignition. The peak of Heat Release Rate (pHRR), the Time To Ignition (TTI), the Total Heat Release (THR) and the residue content were measured. All blends were done in triply and results were averaged.

2.2.7. Morphological characterization

A Scanning Electron Microscopy (FEI Quanta 200 ESEM) was used to observe the dispersion of the FRs in the epoxy resin. Blend samples were prepared using cryo-fractured cross-section and analysed under high vacuum at a 12.5 V with a working distance of 10 mm.

2.3. Results and Discussion

2.3.1. Characterization of the FRs

2.3.1.1. Chemical characterization of the FRs

Mass Spectrometry (MS), ^{11}B solid-sate Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES) analyses of the FR agents were performed. The results are reported in **Figure 3. 5** and **Table 3.** ***3***

.

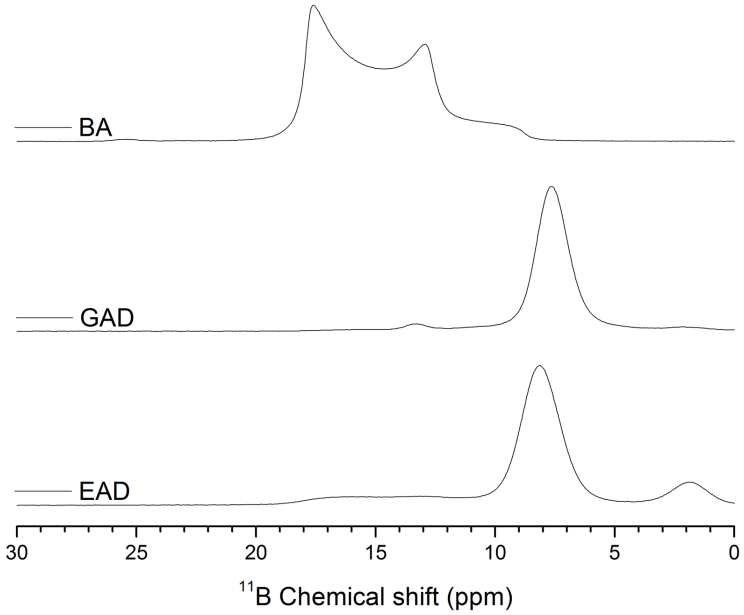


Figure 3. 5. ^{11}B NMR spectrum of BA, GAD and EAD

Table 3. 3. MS, ^{11}B NMR and ICP-AES results of the FR agents

Sample	Molecular weight (g mol^{-1})	Main MS signal (m/z)	^{11}B shifts (ppm)	B_{Th}[1] (wt. %)	B_{ICP}[2] (wt. %)	Na_{Th}[3] (wt. %)	Na_{ICP}[4] (wt. %)
GA	170	125, 169	-	-	-	-	-
EA	302	301	-	-	-	-	-
GAD	-	241, 263	7.7, 13.9	4.23	3.69 ± 0.03	5.37	4.91 ± 0.02
EAD	-	373, 413, 643	1.9, 8.1, 13.1	4.35	3.51 ± 0.02	9.09	7.74 ± 0.03

[1] B_{Th} – the theoretical boron content; [2] B_{ICP} – the boron content measured by ICP-AES analysis; [3] Na_{Th} – the theoretical sodium content; [4] Na_{ICP} – the sodium content measured by ICP-AES analysis.

Gallic acid derivatives (GAD). Gallic acid derivatives (GAD) were prepared by reaction of GA and BA at pH=9 in presence of SH. GAD were recovered by freeze-drying of the reaction solution. A sample of freeze-dried GAD powder was dissolved in methanol prior to ESI-MS analysis. The MS analysis showed the presence of various signals, of which two major ones were detected at m/z 241 and 263 in the negative ion mode (**Table 3. *3***). The lowest m/z value was assigned to a gallic acid molecule linked through an oxygen atom of the phenolic hydroxyls to $B(OCH_3)_2$ while m/z 263 was attributed to the sodium adduct of the former molecule. The methylation of borate groups likely occurred in methanol prior to MS analysis but GAD are not originally methylated and the borate groups should be $B(OH)_2$ in GAD. The ^{11}B NMR spectrum of GAD confirmed the reaction between GA and BA (**Figure 3. 5**). In fact, the spectrum displays a significant decrease of the signal at 13.9 ppm, which corresponds to three-coordinate boron sites of unreacted BA [25]. The signal of boron at 7.7 ppm is associated with a coordinate number of three, and it corresponds to the -B-O-aromatic cycle bonds. The putative structures of GAD are shown in **Figure 3. 6**. The theoretical boron and sodium contents of GAD were calculated to be 4.23 and 5.37 wt. %, respectively (see Annex B). The boron and sodium contents of GAD measured by ICP-AES were quite close to the theoretical values and were equal to 3.69 ± 0.03 and 4.91 ± 0.02 wt. %, respectively.

Ellagic acid derivatives (EAD). EA was also borated by reaction with BA at pH=9 in the presence of SH. As for GAD, the signals detected in ESI-MS analysis suggest the formation

of methylated borate forms detected at m/z 373, 413 and 643 (**Table 3. *3***). These m/z values were assigned to ellagic acid linked to $B(OCH_3)_2$ by one of the phenolic oxygen atom, the same molecule containing a second borate group $BOCH_3$ twice linked to two phenolic adjacent oxygen atoms and a dimer of ellagic acid linked by a borate group $BOCH_3$ involving one phenolic oxygen atom of each ellagic acid unit, respectively. The ^{11}B NMR analysis of EAD showed three different signals (**Figure 3. 5**). The first one in the 18-13 ppm spectral region corresponds to unreacted BA. Since the structures of GA and EA are chemically close, the second signal at 8.1 ppm is associated with the -B-O-aromatic cycle bonds. The third signal at 1.9 ppm indicates the presence of four-coordinate boron, which corresponds to the product of the reaction between BA and SH – sodium tetrahydroxyborate $Na[B(OH)_4]$, – as it is shown in literature and confirmed by the laboratory tests [25]. From these results, **Figure 3. 7** represents the potential main chemical structures of EAD. The boron and sodium contents measured by ICP – AES analysis were quite close to the theoretical ones and equal to 3.51 3.51 ± 0.02 and 7.74 ± 0.03 wt. %.



Figure 3. 6. Putative structures of GAD deduced from MS and ^{11}B NMR analyses

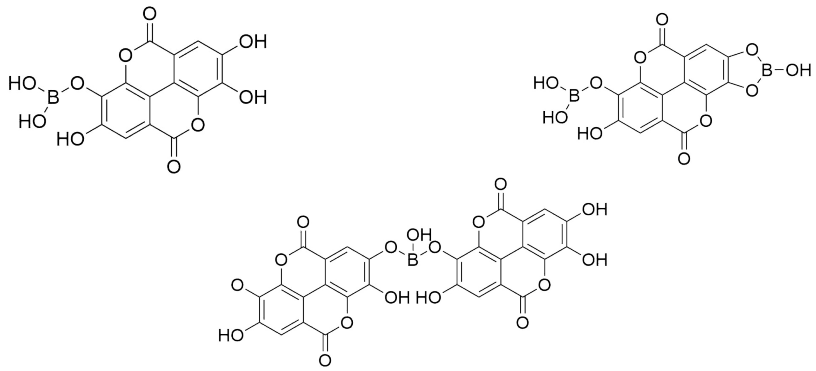


Figure 3. 7. Putative structures of EAD deduced from MS and ^{11}B NMR analyses

2.3.1.2. Thermal characterization of GA and EA and their boron modified entities

The thermal decomposition and thermal stability of the FR agents were assessed by TGA-FTIR coupling. **Figure 3. 8** illustrates the thermogravimetric curves of the pure phenolic compounds and their synthesized derivatives under nitrogen flow. The decomposition temperatures (T_{max}) as well as the char yield values at 600 ($Char_{600}$) and 900°C ($Char_{900}$) are listed in **Table 3. 4**.

It was observed that both unmodified phenolic compounds (GA and EA) showed a multistep degradation process.

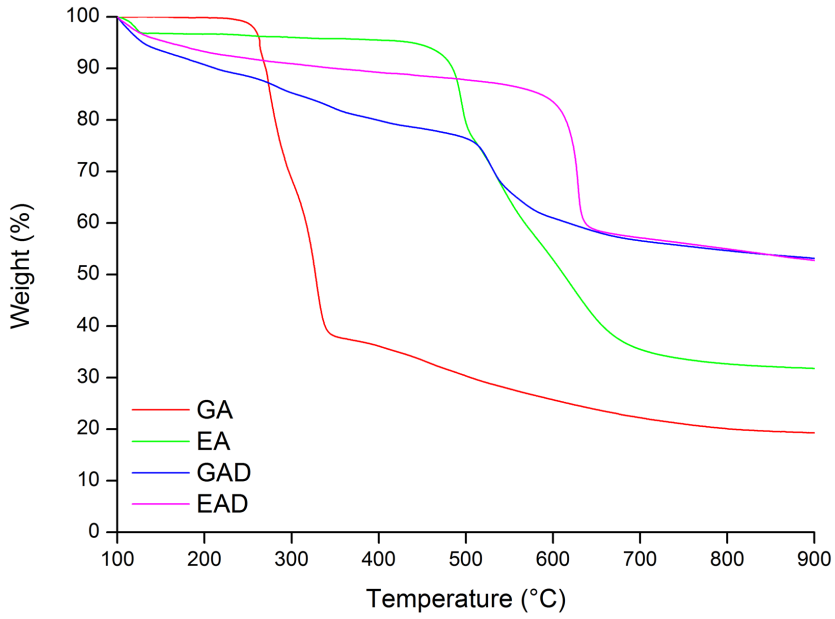


Figure 3. 8. Thermograms of the FR agents at 10°C min^{-1} under nitrogen flow

Table 3. 4. Thermal data of the FR agents obtained from TGA analysis

Sample name	T_{max} (°C)	$Char_{600}$ (wt. %)	$Char_{900}$ (wt. %)
GA	269	25.7	19.3
EA	496	52.9	31.7
GAD	528	60.7	53.1
EAD	628	83.5	52.7

Gallic acid (GA). The thermal decomposition of GA was composed of two main steps. It was stable up to around 230°C when occurred the first step of the thermal decomposition with

the mass loss at 269°C. The second and major degradation step occurred at 327°C. Carbon dioxide CO_2 was the main component of the off-gases for these two steps. It corresponds to the characteristic bands at 2359 and 2323 cm^{-1} (stretching vibrations) and 668 cm^{-1} (in-plane vibration). The formation of CO_2 is principally associated with the decarboxylation of GA [26,27]. As described by Rama Mohan Rao et al. [25] water is also released during these two steps of decomposition. Above 350°C, no another signals was detected. The char yield at 600 and 900°C were equal to 25.7 and 19.3 wt. %, respectively.

Ellagic acid (EA). EA exhibited a more remarkable thermal stability than GA. It could be due to its specific chemical structure characterized by relatively stable central biphenyl bond and lactone groups (**Figure 3. 3B**) [28,29]. The TGA-FTIR analysis allowed suggesting a four-step thermal decomposition process of EA. The first one at about 100°C was mainly associated with the evaporation of water attached to EA. The second and major step started at around 400°C and showed the maximum signal at 496°C. The third and fourth steps were associated with the mass loss at 528 and 630°C, respectively. These steps were mainly characterized by CO_2 release, but carbon monoxide CO with the characteristic bands at 2180 and 2107 cm^{-1} was also detected. These compounds are mainly ascribed to the pyrolysis of the lactone groups of EA [30,31]. No signal was observed above 650°C. The char yield values at 600 and 900°C were more important than those of GA – 52.9 and 31.7 wt. %, respectively. The different charring abilities of GA and EA could be related to their chemical structures. In general, aromatic compounds show a formation of important carbon residue during TGA test. EA contains two aromatic rings in its structure, while GA have just one. Thus, it could be supposed that EA better promotes the char formation than GA. In addition, EA shows more important carbon content than GA – 56 against 49 wt. %, respectively.

Derivatives of EA and GA. The boration of the phenolic compounds allowed improving their thermal stability. For both GAD and EAD a progressive weight loss was observed from 100°C up to their main decomposition step. This phenomenon was associated with the dehydroxylation of boron derivatives [32]. The major decomposition step occurs at 528°C for GAD and at 628°C for EAD, respectively. It was mainly ascribed to the pyrolysis of carboxylic and lactone groups. The main products related with this process, CO_2 and CO, were detected in the off-gasses of the heating sample. No boron- and sodium-containing volatile compounds were detected. Therefore, it may be supposed that boron and sodium atoms mainly remain in the solid phase. In the case of GAD, it is noteworthy that the formation of a sodium carboxylate (see **Figure 3. 6**) stabilizes the carboxylic group that decomposes 200°C higher compare with

GA. The carboxylate form should be predominant in GAD since only a small weight loss was observed at 300°C (decarboxylation temperature of GA). The boron modification enhances the residue yield of the phenolic compounds. The $char_{600}$ and the $char_{900}$ values were equal to 60.7 and 53.1 wt. % for GAD and to 83.5 and 52.7 wt. % for EAD, respectively.

To assess the flame retardant potential of the additives, pure phenolic compounds and their boron derivatives were characterized by pyrolysis/combustion flow calorimetry (PCFC). The heat release rate (HRR) curves of the FR systems are shown in **Figure 3. 9**. **Table 3. 5** summarizes the values of pHRR, temperature of pHRR (T_{peak}), total heat release (THR) and theoretical and experimental effective heat of combustion (EHC_{theo} and EHC_{exp}, respectively). All the results obtained by the PCFC analyses were in accordance with the TGA measurements (**Table 3. 4**).

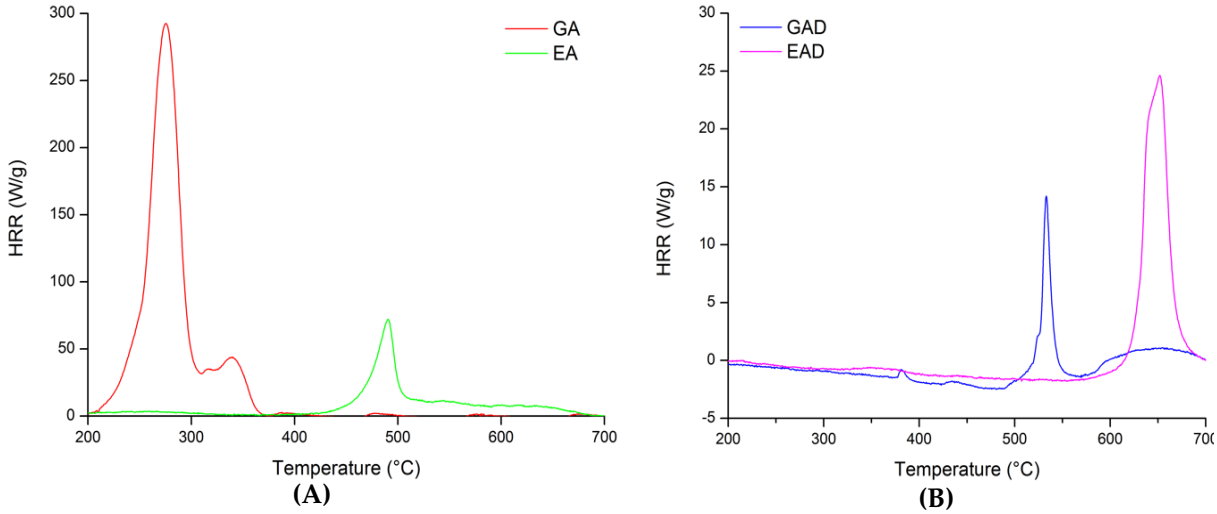


Figure 3. 9. PCFC curves of (A) the phenolic compounds and (B) their boron derivatives at 1°C s^{-1}

Table 3. 5. Data from PCFC tests of the FR systems

FR systems	pHRR (W g^{-1})	T_{peak} (°C)	THR (kJ g^{-1})	EHC_{theo} (kJ g^{-1})	EHC_{exp} (kJ g^{-1})
GA	293	276	12.4	14.8	15.9
EA	73	492	2.9	16.0	4.5
GAD	10	532	0.3	-	0.6
EAD	25	648	0.5	-	1.0

It was confirmed that GA decomposes in two main steps, whereas EA essentially does it in three steps (the one at about 100°C is not observed on the PCFC curve since it is related to the release of water). It was observed that GA is the most exothermic compound with the pHRR equal to 293 W g^{-1} and the THR equal to 12.4 kJ g^{-1}, respectively, while EA shows considerably low pHRR and THR values for an organic molecule (73 W g^{-1} and 2.9 kJ g^{-1}, respectively). As is shown in **Table 3. 5**, GA exhibits similar EHC_{theo} and EHC_{exp} values – 14.8 and 15.9 kJ g^{-1}, respectively. Moreover, the ratio THR/ EHC_{theo} is approximately 80%, indicating that the THR decrease is almost proportional to the char yield (circa 20 %). As for EA, its EHC_{exp} value is much lower than its EHC_{theo} – 4.5 and 16.0 kJ g^{-1}, respectively. The ratio THR/ EHC_{theo} is 18 % meaning that the THR decrease is much higher that the char yield. However, thermochemistry calculations do not take into account the energy stored in the char. To correct this, the EHC_{theo} should be recalculated by considering the char composed only of carbon (EHC_{theo}^{char}). The EHC_{theo}^{char} value of EA was calculated according to the method proposed by Dorez et al. [24]. The EHC_{theo}^{char} value of EA was much closer to the EHC_{theo} one and equal to 15.7 kJ g^{-1}. Therefore, the low EHC_{exp} and THR values of EA is mainly due to the charring ability of the compound that enables to store energy in the char [24].

The PCFC measurements also confirmed the improvement of GA and EA thermal characteristics by their functionalization. In fact, GAD and EAD exhibited the pHRR equal to 10 and 25 W g^{-1}, respectively, while the THR values were equal to 0.3 kJ g^{-1} for GAD and 0.5 kJ g^{-1} for EAD, respectively. In addition, GAD and EAD showed a decrease of the EHC_{exp} values comparing to the EHC_{exp} of GA and EA – 0.6 and 1.0 kJ g^{-1}, respectively. The EHC_{theo} values of GAD and EAD cannot be calculated because of their non-uniform chemical structure. That is why the EHC_{theo} and EHC_{exp} values of GAD and EAD cannot be compared.

2.3.2. Influence of FR systems on epoxy properties

The adhesion between the epoxy matrix and the FR additives as well as the influence of additive on epoxy crosslinking are key factor that may affect the thermal and mechanical properties of FR/epoxy systems. Therefore, dispersion within epoxy thermoset was studied through SEM observations, and DSC experiments were carried on.

2.3.2.1. Dispersion of FR agents within epoxy resin

The SEM observations of the formulated epoxy thermosets are illustrated in **Figure 3. 10**.

Non-uniform dispersion of the pure phenolic components into the epoxy matrix was clearly observed. The agglomeration process of acicular particles of GA and spherical particles of EA into DGEBA/IPDA/GA and DGEBA/IPDA/EA thermosets, respectively, was noticed. This can be explained by (1) mixing parameters such as speed and time of dispersion, (2) some adhesion forces (interlocking, electrostatic and/or van der Waals forces) holding the particles together [33] and (3) the low wettability of the phenolic particles by the liquid epoxy resin, which induces the lack of interactions (observed in the SEM images at 10 µm) [34]. Moreover, a sedimentation phenomenon was evidenced when observing the sample cross sections especially for DGEBA/IPDA/EA system. The EA content was higher at the bottom area of sample than at the top one (observed in the SEM image at 1 mm). Sedimentation may occurs during the early stage of curing when a decrease in epoxy resin viscosity is occurring. At this moment, highly agglomerated particles of EA settle into the epoxy resin.

A chemical treatment is usually able to prevent such an agglomeration by changing interfacial bondings with epoxy matrix [34]. Nevertheless, it was not the case for GAD and EAD particles into DGEBA/IPDA/GAD and DGEBA/IPDA/EAD resins, respectively. It is likely that aggregates were formed during the freeze-drying step after chemical treatment. Further works are required to reduce the particle size before incorporation into epoxy. Nevertheless, it can be noticed that GAD and EAD particles exhibited better affinity with the epoxy matrix than GA and EA (observed in the SEM images at 10 µm).

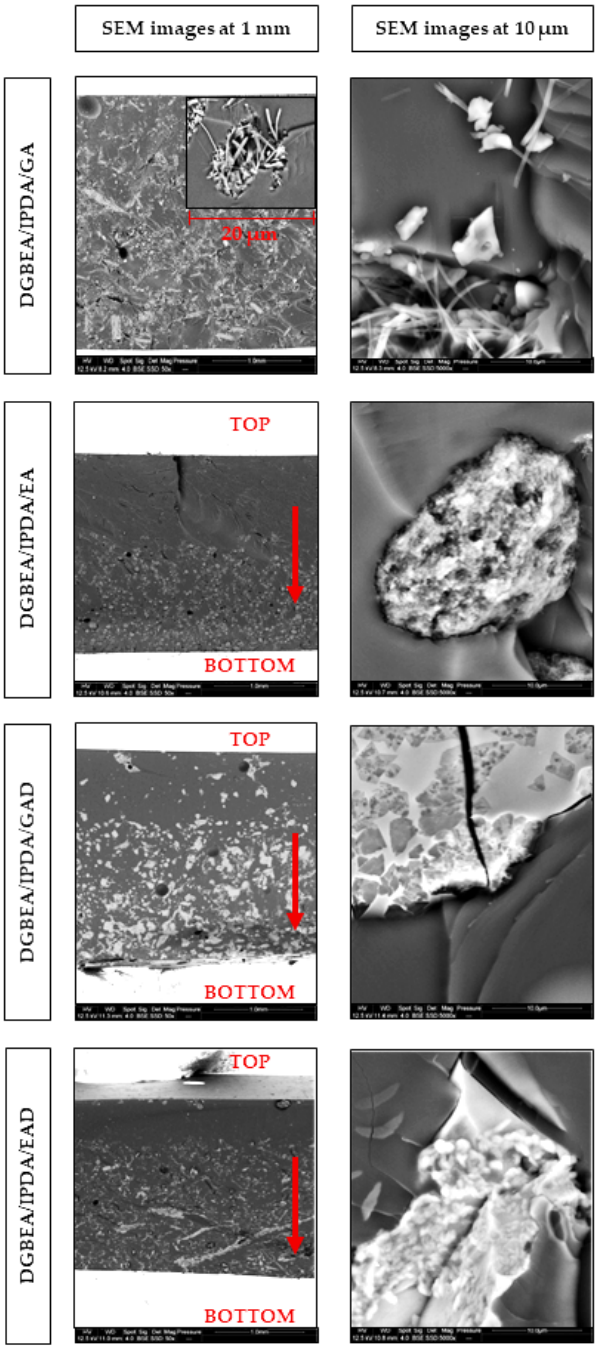


Figure 3. 10. The SEM images of the formulated epoxy resins

2.3.2.2. Thermal properties of the FR epoxy resins

DSC analyses were performed on the non-cured and cured epoxy resins to observe the influence of FR systems on epoxy crosslinking. The results are reported in **Figure 3. 11** and **Table 3. 6**.

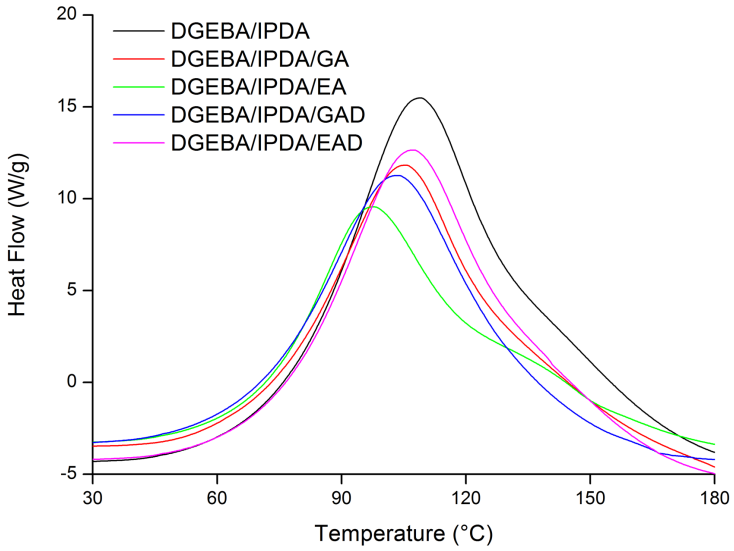


Figure 3. 11. Plots of heat flow of the uncured thermosets according to the temperature at 10°C min^{-1}

Table 3. 6. Data from DSC analyses of the thermosets

Thermoset	T_p (°C)	ΔH (J g^{-1})	% reduction	ΔH (kJ ee^{-1})	T_g (°C)
DGEBA/IPDA	109	431	-	96	144
DGEBA/IPDA/GA	107	382	11	94	127
DGEBA/IPDA/EA	99	356	17	88	137
DGEBA/IPDA/GAD	105	390	9	95	108
DGEBA/IPDA/EAD	108	391	9	96	110

The neat epoxy resin showed an ideal exothermic peak (T_p) at 109°C. Its total heat of reaction (ΔH) was equal to 431 J g^{-1} corresponding to 96 kJ ee^{-1}. The DGEBA/IPDA thermoset exhibited a glass transition temperature (T_g) equal to 144°C. These results are consistent with to those reported in the literature [35].

The incorporation of the phenolic-based additives such as GA, GAD and EAD into DGEBA/IPDA resin does not lead to significant changes in thermal characteristics of the material (**Table 3. 6**). No signal corresponding to the reaction between the additives and the

epoxy resins was observed. The T_p values of these resins were slightly reduced compared to the neat resin and ranged between 105 and 108°C. The lowest and the highest values correspond to DGEBA/IPDA/GAD and DGEBA/IPDA/EAD thermosets, respectively. The ΔH values calculated by gram of material were logically reduced by about 10 % with the incorporation of 10 wt. % of the additives compared to the neat thermoset. The enthalpies of reaction calculated by epoxy equivalent (ee) were quite close to that of the neat resin except for DGEBA/IPDA/EA. It allows concluding that GA, GAD and EAD do not influence the cure kinetic of the epoxy resin. On the contrary, the use of EA as additive affects thermal properties of the epoxy thermoset. An exothermic peak at 99°C with a shoulder between 120 and 150°C was observed for the DGEBA/IPDA/EA thermoset (**Figure 3. 11**). The enthalpy of reaction was decreased by 7 %, compared to DGEBA/IPDA thermoset. Therefore, it could be assumed that EA affects the cure kinetic of the epoxy thermoset by reacting as an hardener [36]. It was noticed that the T_g values of the additive-containing resins were reduced compared to the neat epoxy resin (**Table 3. 6**). The T_g values of DGEBA/IPDA/GA, DGEBA/IPDA/EA and DGEBA/IPDA/EAD resins were equal to 127, 137 and 110°C, respectively, whereas DGEBA/IPDA/GAD showed a T_g equal to 108°C. The reduction of the T_g values could be due (i) to the plasticizing effect of the additives [37,38] ; (ii) to the changes in the cure kinetic of the epoxy thermosets (most notably in the case of DGEBA/IPDA/EA resin) ; (iii) to the modification of the epoxy network structure.

TGA-FTIR analysis was carried out to assess the impact of the pure phenolic compounds (EA and GA) and their derivatives (EAD and GAD) on the thermal stability and charring ability of DGEBA/IPDA resin. TGA curves under nitrogen are illustrated in **Figure 3. 12**. The thermal characteristics are listed in **Table 3. 7**.

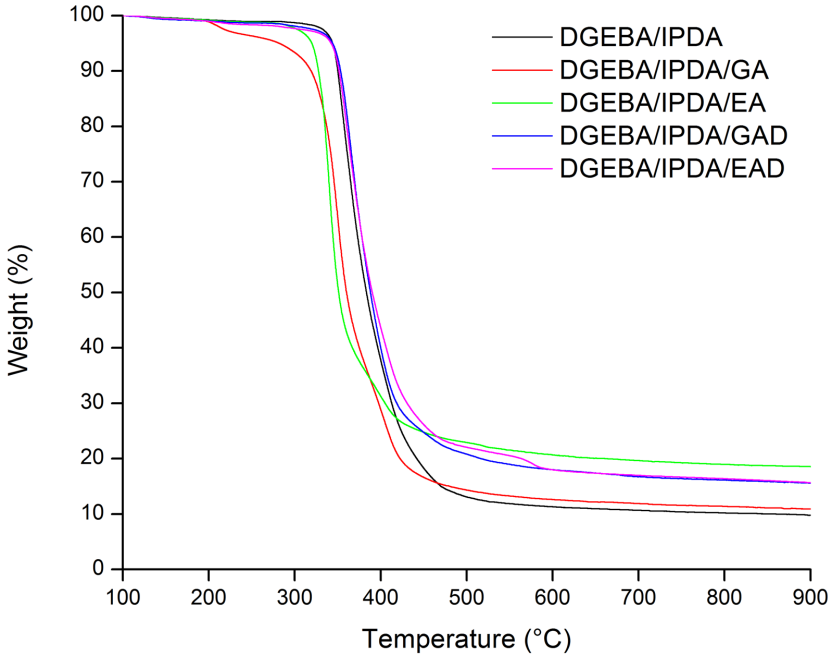


Figure 3. 12. Thermograms of epoxy resin and flame retarded systems at 10°C min^{-1} under nitrogen flow

Table 3. 7. Data from TGA analyses of the FR/epoxy systems

Thermoset	Theoretical	Experimental		
	$Char_{900}^{th}$	T_{max} (°C)	$Char_{600}$ (wt. %)	$Char_{900}$ (wt. %)
DGEBA/IPDA	-	370	11.3	9.8
DGEBA/IPDA/GA	10.7	349	12.6	10.9
DGEBA/IPDA/EA	12.0	338	20.7	18.6
DGEBA/IPDA/GAD	14.1	367	18.0	15.6
DGEBA/IPDA/EAD	14.1	371	18.0	15.8

The GA- and EA-containing epoxy thermosets showed a premature onset of decomposition compared to the unfilled epoxy resin. The T_{max} was reduced from 370°C for DGEBA/IPDA, to 349 and 338°C for DGEBA/IPDA/GA and DGEBA/IPDA/EA, respectively. Two phenomena could be responsible for this reduced thermal stability. The first one is the early stage of decomposition of the pure phenolic compounds. The effect is particularly noticeable for the GA-containing thermoset. The onset of weight loss at about 200°C corresponds to the beginning of thermal decomposition of the pure phenolic additive (**Figure 3. 8**). A second phenomenon influencing the thermal stability of the thermosets may

be the pro-degradant effect of hydroxyl groups bonds by the phenolic compounds. Such effect has already been observed when incorporating lignin into polylactic acid (PLA) leading to the premature degradation of the polymer matrix [39]. The char yields of DGEBA/IPDA were improved by using the pure phenolic components as additives. The $char_{600}$ values increased from 11.3 wt. % for DGEBA/IPDA to 12.6 and 20.7 wt. % for DGEBA/IPDA/GA and DGEBA/IPDA/EA, respectively. It was observed that the theoretical (calculated using the additive law) and experimental char yields at 900°C of DGEBA/IPDA/GA thermoset were almost the same – 10.7 and 10.9 wt. %, respectively. Whereas the theoretical $char_{900}$ value of DGEBA/IPDA/EA was lower than the experimental one – 12.0 against 18.6 wt. %, respectively, it could be explained by some reactions between the particles of EA and the epoxy matrix (observed by the DSC analysis). The formed products seem to promote the charring ability of the thermoset.

Concerning the GAD- and EAD-containing epoxy thermosets, they exhibited similar thermal stability than the neat epoxy resin. The T_{max} values of DGEBA/IPDA/GAD and DGEBA/IPDA/EAD were equal to 367 and 371°C, respectively. It is assumed that the pro-degradant effect of hydroxyl groups from GA and EA was screened after functionalization. An increase of the char yield up to 18.0 wt. % was observed for both thermosets. The theoretical char yields at 900°C of the epoxy resins were close to the experimental ones: 14.1 against 15.6 wt. % for DGEBA/IPDA/GAD and 14.1 against 15.8 wt. % for DGEBA/IPDA/EAD, respectively. These results allowed considering that the boron derivatives of GA and EA does not promote additional charring of the DGEBA/IPDA matrix.

The off-gases of the DGEBA/IPDA thermosets analyzed by FTIR correspond to those reported in the literature [40]. The FTIR spectrums of the off-gases showed bands of C=O (1751 cm^{-1}), C_{Ar}-O groups of phenol (1260 and 1176 cm^{-1}), C_{Ar}=C_{Ar} (1603 and 1507 cm^{-1}), C_{Ar}-H (3057, 746 and 686 cm^{-1}) and OH-phenolic groups of bisphenol A (3649 cm^{-1}). The decomposition products as CO_2 (2379 and 2311 cm^{-1}), CO (2180 and 2107 cm^{-1}), ammonia NH_3 (965 and 931 cm^{-1}), methane CH_4 (3018 cm^{-1}) and free H_2O (3756 and 1595 cm^{-1}) were also detected.

2.3.2.3. Thermal properties of the FR epoxy resins

Thermogravimetric analysis can be completed by the study of the fire behavior of the formulated FR epoxy thermosets using PCFC and cone calorimeter measurements. **Figure 3. 13** illustrates the HRR curves of the epoxy thermosets obtained by PCFC measurements.

The PCFC characteristics are listed in **Table 3. 8**. The PCFC results are in accordance with the TGA measurements for all the studied samples (**Figure 3. 12**). Hence, GA and EA containing epoxies exhibit pHRR temperatures lower than those of the reference and the boron derivatives containing epoxies. This confirms the destabilizing effect of the pure phenolic compound onto the polymer matrix.

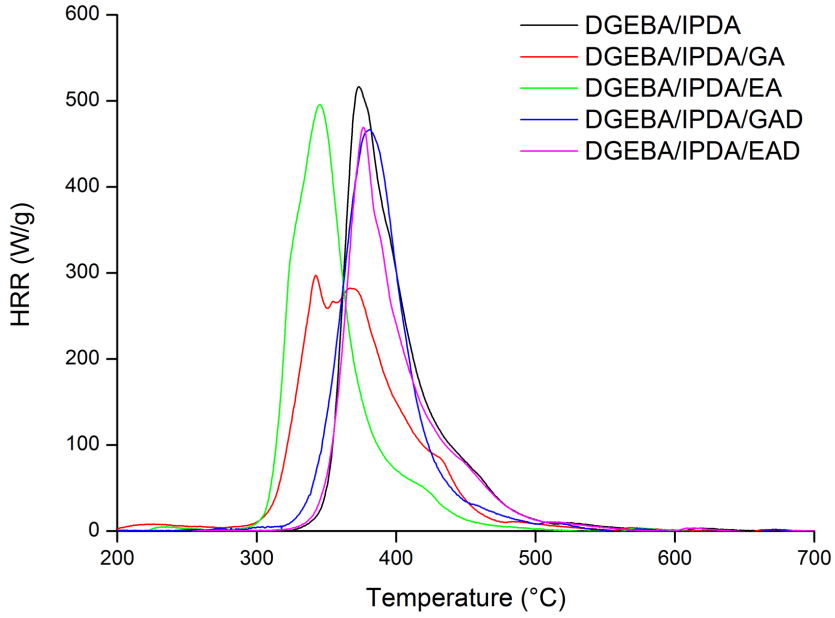


Figure 3. 13. PCFC curves of the DGEBA/IPDA based flame retarded systems at 1°C s^{-1}

Table 3. 8. Data from the PCFC tests of the formulated epoxy thermosets

Thermoset	pHRR (W g^{-1})	% reduction	T_{peak} (°C)	THR (kJ g^{-1})	EHC_{exp} (kJ g^{-1})
DGEBA/IPDA	525	-	370	28.4	31.8
DGEBA/IPDA/GA	292	45	355	25.8	29.3
DGEBA/IPDA/EA	471	10	343	25.9	32.3
DGEBA/IPDA/GAD	451	14	377	25.3	30.4
DGEBA/IPDA/EAD	463	12	373	27.4	29.7

The neat epoxy resin shows high pHRR and THR values during PCFC test – 525 W g^{-1} and 28.4 kJ g^{-1}, respectively. Similar results were reported in the literature [41]. A decrease in these values was observed after adding the pure phenolic compounds into the epoxy system. The pHRR values of the GA- and EA-containing epoxy thermosets decreased respectively to 292 and 471 W g^{-1}. Regarding EA containing epoxy, this corresponds to a 10 % reduction

in good agreement with an additive mixing law. On the opposite, the DGEBA/IPDA/GA resin exhibits a 45% pHRR reduction, i.e. much higher than expected from the mixing law. It allows suggesting that this pure phenolic compound may influence the combustion pathway of the epoxy thermoset. The THR values of the GA- and EA-containing resins were reduced by about 10 % compared to the uncharged epoxy thermoset and were equal to 25.8 and 25.9 kJ g^{-1}, respectively. No significant variation was observed for the EHC_{exp} values of the formulated thermosets. They were equal to 29.3 and 32.3 kJ g^{-1} for the GA- and EA-containing thermosets, respectively, compared to 31.8 kJ g^{-1} of the neat epoxy resin.

GAD and EAD led to the improvement of the fire behavior of the epoxy resin. The pHRR, THR and EHC_{exp} values of DGEBA/IPDA/GAD and DGEBA/IPDA/EAD were decreased in proportions compliant with the mixing rule. Hence, no specific interactions with the polymer matrix were highlighted by this method.

It is well known that PCFC test is not sensitive to physical effects while both chemical and physical actions are effective in cone calorimetry. Therefore, the fire behavior of the epoxy resins was also investigated using a cone calorimeter. It provides key information about flame retardant properties of materials such as time to ignition (TTI), HRR, pHRR, THR and char content. The results of cone calorimeter test are summarized in **Figure 3. 14** and **Table 3. 9**. A sedimentation issue was observed by SEM measurements for all the samples (**Figure 3. 10**). In order to assess the fire behavior under the least favorable conditions, samples were exposed to the incident heat flux by the side with lower additive content except DGEBA/IPDA/EA for which both sides were exposed.

According to the literature [40] and cone calorimeter tests, DGEBA/IPDA exhibits a high pHRR and a low carbon residue content – 1116 kW m^{-2} and 3.9 wt. %, respectively. The addition of the phenolic compounds and their derivatives in DGEBA/IPDA leads to the evolution of its burning behavior. The use of the pure phenolic additives induced a decrease of TTI values from 90 s for DGEBA/IPDA to 66 and 80 s for the GA- and EA-containing epoxy resins, respectively. These variations in TTI values are in good agreement with the lower thermal stability of these compositions as shown by TGA and PCFC. It should be noted that a decrease of TTI was also observed in the presence of the boron derivatives GAD or EAD despite their good thermal stability as observed in TGA.

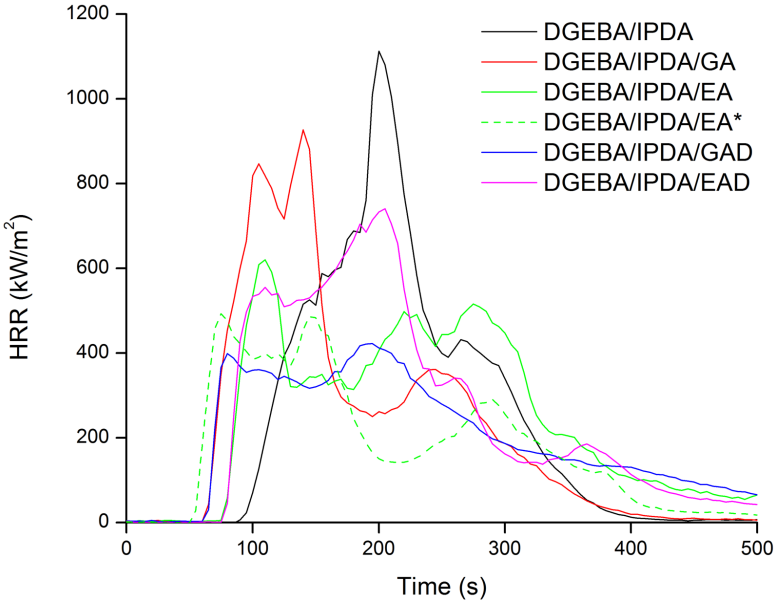


Figure 3. 14. HRR curves of the formulated epoxy resin studied in cone calorimeter at 35 kW m^{-2}

Table 3. 9. Data from the cone calorimeter (heat flux 35 kW m^{-2}) test

Thermoset	TTI (s)	pHRR (kW m^{-2})	% reduction	THR (kJ g^{-1})	Char (wt. %)
DGEBA/IPDA	90	1116	-	27.0	3.9
DGEBA/IPDA/GA	66	984	12	23.8	8.8
DGEBA/IPDA/EA	80	620	44	23.4	11.2
DGEBA/IPDA/EA*[1]	55	492	56	23.7	12.5
DGEBA/IPDA/GAD	69	394	65	23.8	13.7
DGEBA/IPDA/EAD	75	769	31	25.5	10.0

[1] The sample DGEBA/IPDA/EA* was exposed to ignition by the side with higher EA content

In a general way, the incorporation of 10 wt. % of the phenolic compounds or their derivative in DGEBA/IPDA allows reducing both the pHRR and THR. In the case of DGEBA/IPDA/GA, the pHRR value is reduced only by 12 % while for DGEBA/IPDA/EA, the decrease is much more significant (by 44 %). The most remarkable effect was obtained with GAD that induces a 65% reduction of pHRR while the results with EAD was a little bit disappointing with only 31% reduction of pHRR. In order to evaluate the influence of the additive dispersion in the epoxy matrix, the sample DGEBA/IPDA/EA was exposed to the

incident heat flux by the side with the higher EA content referred to as DGEBA/IPDA/EA*. It was observed that TTI was decreased to 55 s. This result was associated with the early decomposition of this composition as observed by TGA. Nevertheless, the pHRR value was significantly reduced to 492 kW m^{-2} what corresponds to a decrease by 21 % compared to DGEBA/IPDA/EA sample. It leads to conclude that the non-uniform dispersion of additives in the epoxy matrix may affect the fire behavior of material. A uniform dispersion of the additives in the epoxy matrix should be achieved to ensure a better efficiency as FRs. Apart from the decrease of pHRR, it is noteworthy that the use of phenolic compounds (GA, EA, EA* and GAD) induces a change in the HRR curve shape. Hence, for these compositions, the pHRR happens rapidly after ignition and then HRR tends to decrease. This behavior is typical of thick charring materials according to the classification of Schartel and Hull [42]. It means that quickly after ignition a protective layer is formed at the sample surface that acts as heat shield for the underlying polymer thus reducing its pyrolysis rate and consequently the heat release rate as well. With a view to evaluate this barrier effect in the epoxy resin, PCFC and cone calorimeter measurements can be used according to the method reported by Sonnier et al. [43]. This method consists in plotting two parameters R1 (Y-axis) *versus* R2 (X-axis), where R1 is the ratio between HRC in PCFC of the additive-containing resin and HRC in PCFC of the neat resin and R2 is the ratio between pHRR in cone calorimeter of the additive-containing resin and the pHRR in cone calorimeter of the uncharged resin. At 1 K s^{-1}, the HRC is equal to the pHRR. The method relies on the assumption that the barrier effect is only operative in cone calorimeter but not in PCFC where samples are supposed to be at a uniform temperature. Consequently, the occurrence of a barrier effect can be evidenced by a deviation from the R1=R2 line. As observed in **Figure 3. 15**, the values corresponding to epoxy containing EA, GAD and EAD are located above the line R1=R2 (which corresponds to similar decrease of pHRR in cone calorimeter and of HRC in PCFC). It indicates that the decrease of pHRR in cone calorimeter is higher than the decrease of HRC in PCFC highlighting a significant barrier effect. The strongest barrier effect was observed for DGEBA/IPDA/GAD. These results are consistent with the residual mass after the flame out which is the highest for the GAD containing epoxy (13.7 wt. %).

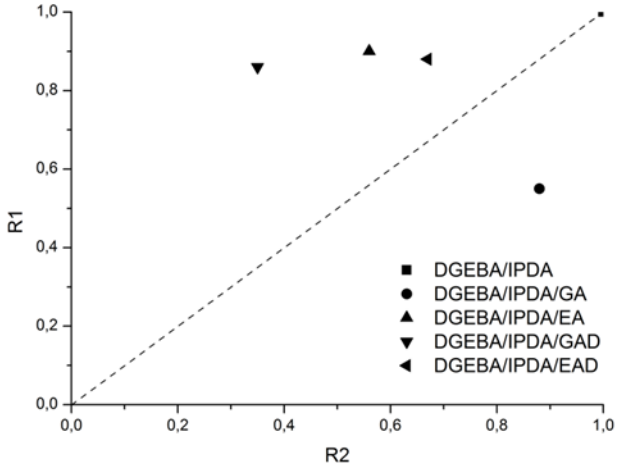


Figure 3. 15. R1 *versus* R2 plots for the DGEBA/IPDA thermosets

The barrier effect can also be grasped by observing the cone calorimeter test residues. **Figure 3. 16** shows that epoxies containing GA and EA exhibit some charring, however in both cases the cohesion of the residue seems very poor what may explain that the heat release rate is not really under control. On the opposite, GAD containing epoxy exhibits a cohesive residue. Moreover this residue is significantly expanded (**Figure 3. 16**) what emphasizes its efficiency as heat shield. The grey color at the bottom of the residue may indicate that boron plays a role in its cohesion as a glassy binder. This assumption is corroborated by the fact that boron remains the residue as shown in **Table 3. 9**. A similar behavior was expected in the case of EAD. **Figure 3. 16** shows that the boron derivative seems to impart some cohesion to the residue. However, the charring effect appears as negligible, the residue being almost entirely grey. Moreover, no expansion of the layer was observed during the combustion. In addition, results of ICP analysis (**Table 3. 10**), performed on the char formed during the combustion confirm that GAD and EAD act in the condensed phase. In fact, the boron and sodium contents of the epoxies char residues measured by ICP-AES analysis were quite close to the theoretical ones, which were calculated considering the amount of the inorganic components in the GAD and EAD containing materials constant before and after fire testing. This result clearly indicates that GAD and EAD act mainly in condensed phase.



Figure 3. 16. Cone calorimeter residue of the prepared thermosets

Table 3. 10. ICP-AES results of the char formed during the combustion of DGEBA/IPDA/GAD and DGEBA/IPDA/EAD

Sample residue	B_{Th}[1] (wt. %)	B_{ICP}[2] (wt. %)	Na_{Th}[3] (wt. %)	Na_{ICP}[4] (wt. %)
DGEBA/IPDA/GAD	3.84	3.05 ± 0.02	4.26	4.21 ± 0.05
DGEBA/IPDA/EAD	5.39	4.14 ± 0.20	6.84	9.42 ± 0.03

2.4. Conclusion

This paper reported the alternative using of bio-sourced phenolic compounds as gallic and ellagic acids and their boron- and sodium-functionalized forms as FR agents in the epoxy resin. It was observed that EA may influence the cure kinetic of the epoxy thermoset, whereas the other additives act as invert additives. The incorporation of the FR agents caused the reduction of the glass transition temperature from 144°C for the neat epoxy resin up to 54°C for the GAD-containing thermoset. This effect was mainly correlated to the low compatibility of the additives with the epoxy matrix as well as to their non-uniform dispersion and agglomeration within the epoxy resin. These phenomena were also confirmed by the SEM analysis. The TGA and PCFC measurements showed the decrease in the thermal stability of the epoxy resins containing the pure phenolic components, and it was mainly attributed to the early decomposition of the phenolic compounds. Nevertheless, this decrease in thermal stability was accompanied by an increase in char yield and reduction of flammability. The THR was reduced by 10% and the pHRR by 45 % with 10 wt. % of gallic acid compared to that of the thermoset without FR. The char content of the epoxy resin was doubled with the incorporation of 10 wt. % of ellagic acid. It could be explained by the interaction of EA with the epoxy matrix as observed in the DSC analysis. The derivatives of gallic and ellagic acids also showed the improvement of thermal characteristics. The pHRR and the THR values were reduced by about 10 % by using 10 wt. % of the phenolic derivatives. The combination of both PCFC and cone calorimeter analyses has highlighted that the significant improvement of flame retardant properties was related to a physical barrier effect. These results prove the potential of the bio-sourced phenolic compounds as gallic and ellagic acid as well as their derivatives as FRs for epoxy resin.

Perspectives in the biobased FR field. In view of the results obtained, the efficiency of the plant extracts (for example, chestnut wood extract) as FR agents for thermoset matrix should be investigated. The efficiency of its functionalized forms is also proposed to be studied in

following works. It is also suggested to investigate the influence of EA on the cure kinetic of the epoxy thermoset by the other methods. The uniform dispersion of the additives in the epoxy matrix should be achieved in order to better evaluate the influence of the phenolic additives on the fire behaviour of the epoxy thermosets.

3. Application des extraits du châtaignier en tant que RFs pour des résines époxy

La partie précédente de ce chapitre a montré la capacité de deux constituants présents dans les extraits tanniques de bois de châtaignier, l'acide gallique et l'acide ellagique, et leurs dérivés borés à augmenter le taux de char lors de la dégradation thermique et à réduire ainsi l'inflammabilité d'une résine thermodurcissable de type époxy. Les retardateurs de flamme (RFs) biosourcés agissent principalement dans la phase condensée en formant une couche barrière à la surface de l'échantillon qui protège le matériau sous-jacent de la dégradation thermique et diminue ainsi la vitesse de dégagement des gaz combustibles.

Dans un souci de réduire les étapes de purification conduisant à la production de retardateurs de flamme biosourcés, la seconde partie du chapitre III examine l'intérêt d'utiliser directement des extraits de bois de châtaignier pour améliorer le comportement au feu de la même résine époxy que celle utilisée dans la partie précédente du chapitre. Le taux d'incorporation des extraits correspond à celui employé dans la première partie de ce chapitre (**Table 3. 2**), soit 10 % en masse. Tous les extraits de l'étude précédente n'ont cependant pas pu être testés pour des raisons de quantité de matière disponible. Il est donc proposé de comparer le potentiel de deux extraits ayant des compositions chimiques différentes et ainsi des propriétés thermiques et ignifuges opposées – l'extrait industriel (I-E) et l'extrait obtenu dans l'éthanol (E-E). En effet, l'acide gallique représente une proportion non négligeable dans l'extrait I-E par rapport aux formes hydrolysées des tannins, tels que la vescaline et la castaline, tandis que l'extrait E-E est majoritairement composé de l'acide ellagique (**Figure 2.1.**). La teneur des composés phénoliques totaux dans les extraits est de plus différente, avec des taux de 12.25 ± 0.27 et 48.05 ± 1.66 % en masse de la MS de l'extrait I-E et E-E, respectivement. Parmi tous les extraits, l'extrait I-E montre en outre le taux de char le plus élevé (39.6 ± 0.1 % en masse) et la chaleur totale dégagée (THR : *Total Heat Released*) la moins importante (0.9 kJ g^{-1}), tandis que l'extrait E-E présente le taux de char le plus bas (33.2 ± 1.5 % en masse) et le THR le plus élevé (6.9 kJ g^{-1}). L'extrait I-E est commercialement disponible, la quantité de matière n'a donc pas été un problème. La production de l'extrait E-E a, quant à elle, été réalisée à l'échelle du gramme par le CRITT Génie des Procédés Technologies

Environnementales de Toulouse (voir la seconde partie du chapitre II). L'extrait E-E ainsi produit n'a cependant pas été utilisé en raison d'une composition chimique sensiblement différente de celle de l'extrait E-E obtenu au laboratoire (voir la première partie du chapitre II). La production de la quantité minimale d'extrait E-E nécessaire à la réalisation des tests (au minimum 15 g) n'a pu être réalisée à l'échelle du laboratoire en raison de son faible rendement d'extraction (7.83 ± 0.54 % en masse de la MS du bois de châtaignier). Il a donc été décidé de produire et d'employer l'extrait obtenu dans le méthanol (M-E) en raison de son rendement d'extraction plus élevé (15.15 ± 1.89 % en masse de la MS du bois de châtaignier) et des propriétés thermiques et d'inflammabilité proches de celles de l'extrait E-E. L'extrait M-E présente en effet un taux de char de 35.5 ± 0.6 % en masse et un THR de 4.2 kJ g^{-1}. La quantité nécessaire d'extrait M-E est obtenue par extractions répétitives de 75 g de sciure de bois de châtaignier (livrée le 3 mars 2017, aussi appelé le lot 1, séchée et broyée) dans le méthanol (grade HPLC) dans les conditions décrites dans la première partie du chapitre II. La caractérisation de la composition chimique de l'extrait M-E a déjà été réalisée dans la première partie du chapitre II. L'acide ellagique est en effet le constituant phénolique le plus abondant dans l'extrait M-E, aussi bien que dans l'extrait E-E. La teneur des ellagitannins est néanmoins plus importante dans l'extrait M-E que dans l'extrait E-E – 2.7 ± 0.62 et 1.70 ± 0.16 % en masse de la MS, respectivement. Le taux des composés phénoliques totaux de l'extrait M-E est cependant deux fois moins important que celui de l'extrait E-E, et il est de 23.82 ± 3.80 % en masse de la MS.

L'extrait I-E (disponible sous forme de poudre) ainsi que l'extrait E-E broyé dans un mortier sont ainsi incorporés dans la résine époxy. Les matériaux ainsi formés sont caractérisés par une couleur marron foncé en raison de la présence des extraits eux-mêmes de couleur brune (**Figure 3. 22**). Les conditions de formulation des matériaux et de caractérisation sont identiques à celles appliquées dans la première partie de ce chapitre.

Avant analyse des propriétés thermiques et d'inflammabilité, l'état de dispersion des extraits dans la résine époxy a été étudié.

3.1. Dispersion des extraits dans résine époxy

La dispersion des extraits I-E et M-E dans la résine époxy DGEBA/IPDA a été évaluée par microscopie électronique à balayage (MEB). La **Figure 3. 17** présente les observations MEB des résines ignifugées avec les extraits de bois de châtaignier.

Une dispersion hétérogène des extraits de bois de châtaignier dans la matrice époxy est clairement observée. Un processus d'agglomération et de sédimentation des particules d'extraits se produit dans la résine époxy DGEBA/IPDA. La présence de particules d'extraits est en effet plus importante dans la partie inférieure des échantillons que dans leur partie supérieure. Ces phénomènes ont aussi été observés pour les résines époxy contenant les constituants phénoliques purs du bois de châtaignier et leur dérivés borés (**Figure 3. 10**). Les particules d'extraits montrent cependant une bonne affinité avec la matrice polymère (cf. images MEB à 10 µm), contrairement à celles des constituants phénoliques et de leurs dérivés borés.

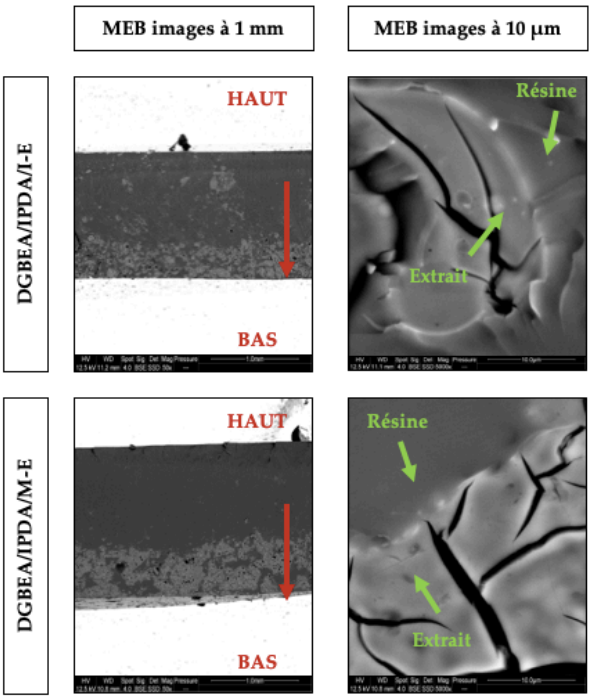


Figure 3. 17. Observations MEB des coupes des matériaux ignifugés avec les extraits de bois de châtaignier

3.2. Propriétés thermiques des résines époxy contenant les extraits

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour évaluer l'impact des extraits de bois de châtaignier sur la stabilité thermique et le charbonnement de la résine DGEBA/IPDA. La **Figure 3. 18** présente les courbes thermogravimétriques des matériaux sous atmosphère d'azote. Les principales caractéristiques thermiques mesurées et calculées sont listées dans le **Tableau 3. 1**.

L'incorporation des extraits de bois de châtaignier dans la résine époxy induit sa dégradation prématurée. Les températures de dégradation (T_{max}) des matériaux DGEBA/IPDA/I-E et DGEBA/IPDA/M-E sont respectivement de 357 et 340°C contre 370°C pour la résine de référence DGEBA/IPDA. La stabilité thermique réduite des matériaux ignifugés peut être associée à la dégradation anticipée des extraits. Le début de la décomposition des matériaux ignifugés (vers 200°C) correspond en effet au début de la décomposition thermique des extraits (**Figure 2. 2A**). Les constituants des extraits peuvent également réagir avec le prépolymère époxy en modifiant ainsi les propriétés de la résine. La diminution de la stabilité thermique de la résine a aussi été observée dans le cas de l'incorporation des constituants phénoliques et de leurs dérivés borés (**Figure 3. 12**). Elle a également été associée aux mêmes phénomènes présentés ci-dessus.

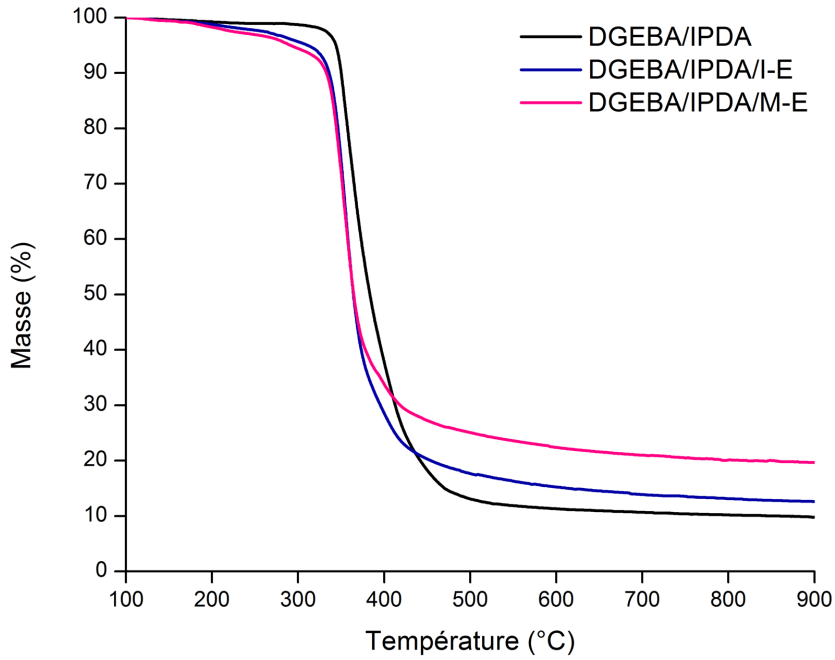


Figure 3. 18. Courbes thermogravimétriques des résines époxy ignifugés avec les extraits de bois de châtaignier à la vitesse de chauffage de 10°C min^{-1} sous le flux d'azote

L'incorporation des extraits de bois de châtaignier dans la résine époxy favorise néanmoins son charbonnement. Le taux de char à 900°C ($Char_{900}$) de la résine DGEBA/IPDA est de 9.8 % en masse, tandis que celui des systèmes DGEBA/IPDA/I-E et DGEBA/IPDA/M-E est respectivement de 12.6 et 19.7 % en masse. Il est de plus observé qu'à 600°C le taux de char théorique (calculé par la loi des mélanges) ($Char_{600}^{th}$) et le taux expérimental ($Char_{600}$) du système DGEBA/IPDA/I-E sont proches – 14.5 et 15.2 % en masse, respectivement.

En revanche, la valeur de $Char_{600}^{th}$ du système DGEBA/IPDA/M-E est inférieure à celle de $Char_{600}$ – 14.1 et 22.3 % en masse, respectivement. La différence peut s'expliquer par les interactions/réactions entre les constituants de l'extrait M-E et la matrice époxy. L'acide ellagique qui est le constituant phénolique majoritaire de l'extrait M-E peut en effet impacter la cinétique de réticulation de la résine époxy d'après les résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre (**Table 3. 7**). Des analyses par calorimétrie différentielle à balayage du matériau non réticulé sont cependant nécessaires afin de mettre en évidence les réactions entre les constituants de l'extrait et la matrice polymère.

Tableau 3. 1. Données expérimentales de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des résines époxy ignifugées par les extraits de bois de châtaignier à une vitesse de chauffage de 10°C min^{-1} sous flux d'azote

Matériaux	Théorétique		Expérimentale	
	$Char_{600}^{th}$	T_{max} (°C)	$Char_{600}$ (% en masse)	$Char_{900}$ (% en masse)
DGEBA/IPDA	-	370	11.3	9.8
DGEBA/IPDA/I-E	14.5	357	15.2	12.6
DGEBA/IPDA/M-E	14.1	340	22.3	19.7

3.3. Propriétés d'inflammabilité des résines époxy ignifugées avec les extraits

Les propriétés d'inflammabilité des matériaux peuvent être étudiées à l'échelle du milligramme par microcalorimétrie de combustion (PCFC) et à l'échelle du gramme par cône calorimétrie. Les matériaux ignifugés avec les extraits sont d'abord examinés au PCFC. La **Figure 3. 19** montre le suivi du débit calorifique des matériaux étudiés en fonction de la température. Le **Tableau 3.** ***2*** présente l'ensemble des paramètres mesurés ou calculés à partir des données brutes. Les mesures de PCFC des matériaux ignifugés correspondent à celles de ATG (**Figure 3. 12**).

D'après le **Tableau 3.** ***2***, on note que les extraits de bois de châtaignier permettent de réduire l'inflammabilité de la résine époxy. Les valeurs de pHRR des matériaux ignifugés avec les extraits I-E et M-E sont respectivement de 437 et 355 W g^{-1}. La réduction du pHRR est ainsi respectivement de 17 et 32 % par rapport au matériau non ignifugé. La diminution du pHRR des matériaux ignifugés est largement supérieure au taux d'incorporation des extraits dans la

résine époxy DGEBA/IPDA (10 % en masse). Il ne s'agit donc pas d'un simple effet de dilution. Les extraits de bois de châtaignier peuvent donc influencer le mécanisme de combustion de la résine époxy. Les valeurs du THR de la résine époxy sont également réduites par l'incorporation des extraits. Les valeurs du THR des matériaux ignifugés avec les extraits I-E et M-E sont respectivement de 23.0 et 21.3 kJ g^{-1}. La réduction du THR est donc respectivement de 20 et 25 % par rapport au matériau non ignifugé. La diminution de ce paramètre est associée à l'augmentation du taux de char formé lors de la combustion. L'incorporation des extraits de bois de châtaignier favorise en effet le charbonnement de la résine époxy (**Figure 3. 18**). Le charbonnement conduit quant à lui à la réduction du dégagement des gaz combustibles et donc à la diminution de la chaleur dégagée lors de la combustion du matériau. Les valeurs de l'EHC des résines DGEBA/IPDA/I-E et DGEBA/IPDA/M-E sont également réduites par rapport au DGEBA/IPDA. Elles sont respectivement de 26.7 et 26.8 kJ g^{-1}, ce qui correspond à une diminution de 16 %. Les mesures de PCFC permettent de supposer que les extraits de bois de châtaignier sont même plus performants pour l'ignifugation de la résine époxy DGEBA/IPDA que leurs constituants phénoliques purs.

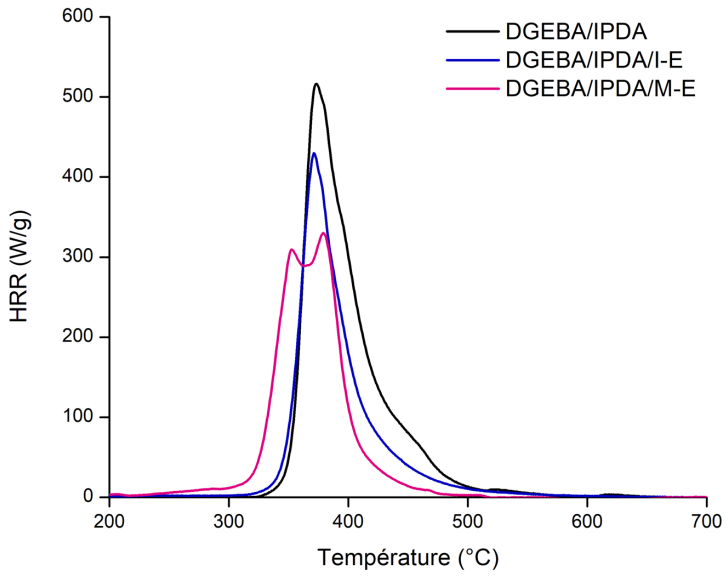


Figure 3. 19. Suivi du débit calorifique en fonction de la température au microcalorimétrie de combustion (PCFC) des matériaux ignifugés avec les extraits de bois de châtaignier à la vitesse de chauffage de 1°C s^{-1}

Tableau 3. 2. Données expérimentales des essais au microcalorimétrie de combustion (PCFC) relatives aux résines époxy ignifugés par les extraits de bois de châtaignier

Matériaux	pHRR ($W\ g^{-1}$)	% réduction	T_{peak} (°C)	THR ($kJ\ g^{-1}$)	% réduction	EHC_{exp} ($kJ\ g^{-1}$)
DGEBA/IPDA	525	-	370	28.4	-	31.8
DGEBA/IPDA/I-E	437	17	365	23.0	20	26.7
DGEBA/IPDA/M-E	355	32	353	21.3	25	26.8

Les propriétés d'inflammabilité des résines ignifuges ont également été étudiées à l'aide du cône calorimètre. Le cône calorimètre rend possible l'observation de l'action physique du résidu formé en tant que barrière aux différents flux (thermique et gazeux) qui peut ainsi ralentir/stopper la dégradation du polymère. La **Figure 3. 20** présente le suivi du débit calorifique en fonction du temps pour les matériaux ignifugés avec les extraits de bois de châtaignier. Les paramètres mesurés ou calculés figurent dans le **Tableau 3. *3***. Le taux de char (Char) a été mesuré au moment de l'extinction de la flamme.

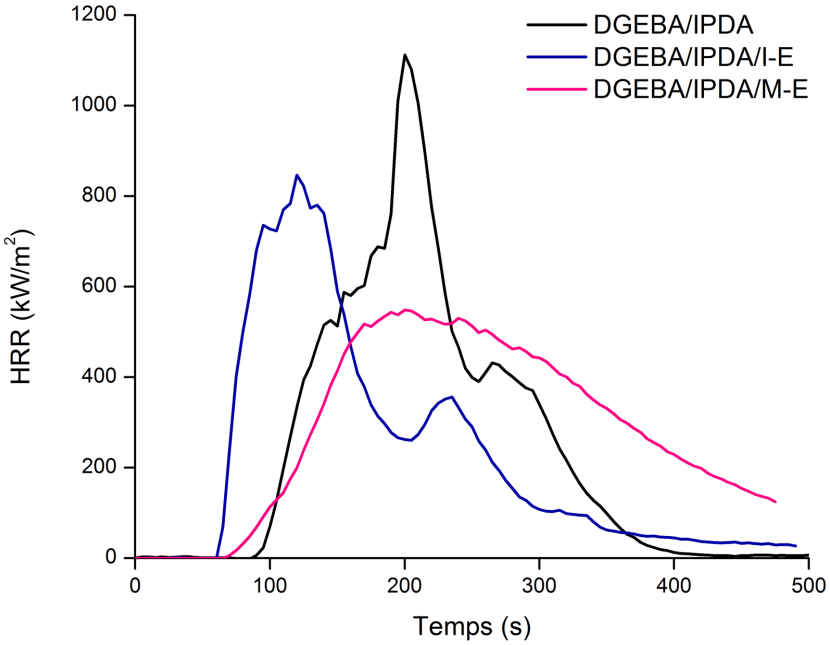


Figure 3. 20. Suivi du débit calorifique en fonction du temps au cône calorimètre des matériaux ignifugés avec les extraits de bois de châtaignier (irradiance de 35 $kW\ m^{-2}$)

Tableau 3. 3. Données expérimentales des essais au cône calorimètre sur les résines époxy ignifugés par les extraits de bois de châtaignier (irradiance de 35 kW m^{-2})

Matériaux	TTI (s)	pHRR (kW m^{-2})	% reduction	THR (kJ g^{-1})	Char (% en masse)
DGEBA/IPDA	90	1116	-	27.0	3.9
DGEBA/IPDA/I-E	61	933	16	26.6	6.3
DGEBA/IPDA/M-E	64	527	53	29.8	6.9

D'après le **Tableau 3. 3**, les deux extraits de bois de châtaignier semblent avoir des impacts équivalents sur la stabilité thermique de la résine époxy. En effet, les matériaux ignifugés avec les extraits I-E et M-E présentent des temps d'ignition proches qui sont respectivement de 61 et 64 secondes. Les résultats rejoignent ceux obtenus par ATG et PCFC (**Figure 3. 18** et **Figure 3. 19**).

Les extraits de bois de châtaignier provoquent une réduction significative du pHRR de la résine DGEBA/IPDA. Les matériaux ignifugés – DGEBA/IPDA/I-E et DGEBA/IPDA/M-E – conduisent à des pHRR de 933 et 527 kW m^{-2}, soit des diminutions de 16 et 53 %, respectivement. La diminution du pHRR du système DGEBA/IPDA/I-E est égale à celle observée par microcalorimétrie de combustion (**Tableau 3. *2***). La réduction du pHRR du système DGEBA/IPDA/M-E mesurée par cône calorimètre est, quant à elle, très supérieure à celle observée au PCFC (environ -21%). Cette différence de valeurs entre pHRRs mesurés au cône et au PCFC peut être interprétée comme l'effet propre à la couche protectrice formée à la surface (effet barrière) et actif uniquement au cône calorimètre, comme cela a déjà été montré dans la littérature [43]. Les résultats des essais au cône calorimètre montrent que les extraits de bois de châtaignier sont plus performants en termes de réduction du débit calorifique maximal de la résine époxy que les constituants phénoliques purs (acide gallique et acide ellagique). Le RF biosourcé le plus intéressant de ce point de vue est l'extrait M-E. Il faut cependant noter que les valeurs de THR des résines ignifugées avec les extraits de bois de châtaignier restent proches de celles du matériau non ignifugé, contrairement à ce qui avait été observé au PCFC.

Le suivi de la masse de l'échantillon est également effectué lors des essais au cône calorimètre et présenté sur la **Figure 3. 21**. Les résultats obtenus peuvent être comparés à ceux de l'ATG (**Figure 3. 18**).

Il est observé que la référence DGEBA/IPDA ne produit que 3.9 % en masse de résidu lors des essais au cône calorimètre. Le résultat est inférieur à celui obtenu par ATG (**Tableau**

3. 3). L'écart de résidu entre les deux essais s'explique par la différence d'atmosphère entre ces deux analyses. Les mesures thermogravimétriques sont en effet réalisées sous atmosphère inerte, tandis que les essais au cône calorimètre sont effectués sous air ventilé. La présence d'oxygène dans l'atmosphère peut conduire à la thermo-oxydation du char en fin d'essai réduisant ainsi sa masse finale. Des observations analogues peuvent également être faites pour les matériaux contenant les extraits I-E et M-E. L'incorporation des extraits I-E et M-E conduit à des taux de char de 6.3 et 6.9 % en masse, respectivement. Ces taux sont bien inférieurs à ceux mesurés en ATG (respectivement 12.6 et 19.7 % en masse). Ces écarts de résidu sont à mettre en relation avec les différences de THR évoquées précédemment. Il se peut donc que la couche de char formée agisse au cours de l'essai en réduisant le pic de débit calorifique mais soit partiellement détruite en fin d'essai par thermo-oxydation conduisant à des THR proches de celui de la résine non-chargée. La **Figure 3. 22** mets en évidence le charbonnement des résines époxy contenant les extraits. La formation de la couche barrière est cependant moins évidente pour ces matériaux que pour les résines contenant les composés phénoliques purs (**Figure 3. 16**).

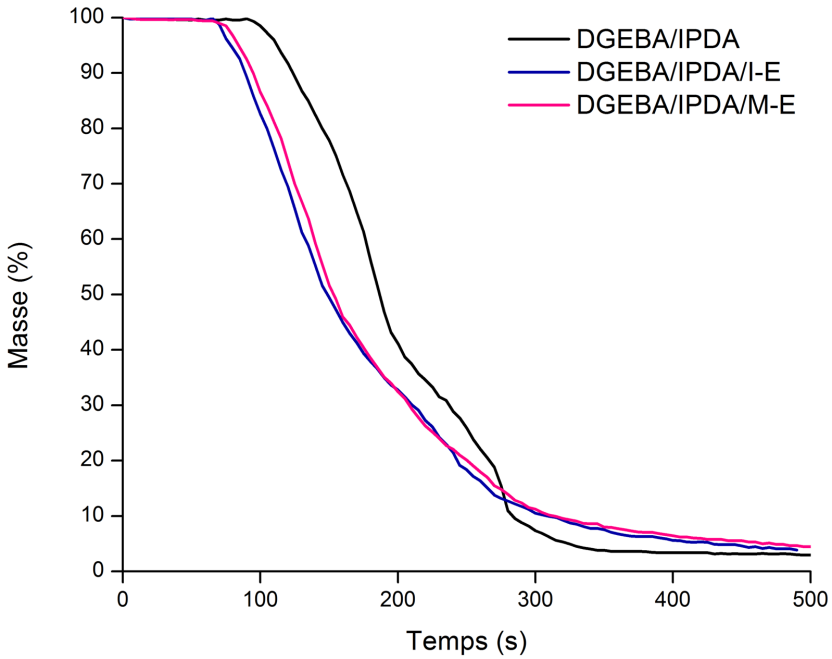


Figure 3. 21. Suivi de la masse de l'échantillon en fonction du temps au cône calorimètre des résines ignifugées avec les extraits de bois de châtaignier (irradiance de 35 kW m^{-2})

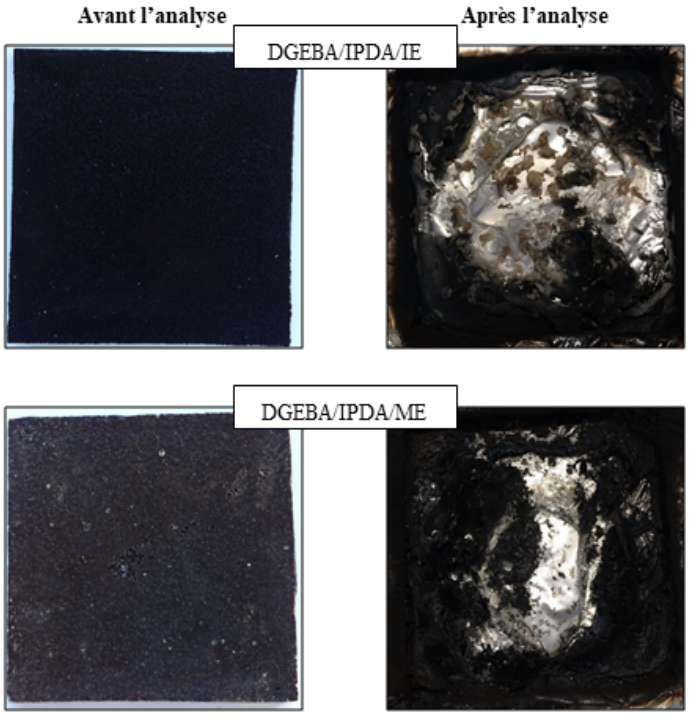


Figure 3. 22. Photographies des matériaux ignifugés avec les extraits de bois de châtaignier avant et après l'analyse au cône calorimètre

3.4. Conclusion

Les travaux réalisés dans la seconde partie de ce chapitre montrent que les extraits de bois de châtaignier peuvent modifier sensiblement le comportement au feu de la résine époxy. Les extraits agissent en phase condensée en favorisant le charbonnement du matériau lors de la dégradation thermique. Les meilleures performances ignifugeantes sont obtenues avec la résine époxy contenant l'extrait M-E. Le résidu formé lors de la dégradation du système DGEBA/IPDA/M-E joue le rôle de barrière au flux thermique, ce qui ralentit la vitesse de production de combustibles. Cette conclusion apparait contradictoire avec celle de la première partie du chapitre II où l'extrait I-E présentait un potentiel ignifugeant supérieur à celui de l'extrait M-E. Mais les travaux du chapitre précédent ne prenaient pas en compte les interactions/réactions possibles entre des constituants des extraits et la résine. Ceci montre qu'il est difficile de prévoir le comportement d'un RF indépendamment du polymère dans lequel il va être utilisé. Les analyses de la calorimétrie différentielle à balayage du mélange non réticulé sont par ailleurs nécessaires pour confirmer l'impact des extraits sur la cinétique de la réticulation du matériau thermodurcissable.

4. Conclusion générale du chapitre III

Le chapitre III a permis de prouver le potentiel ignifugeant des extraits de bois de châtaignier et de leurs constituants phénoliques purs et borés dans une résine thermodurcissable de type époxy. Les matériaux contenant les RFs biosourcés montrent en effet une inflammabilité réduite et un taux de résidu augmenté de manière significative. Les extraits I-E et M-E semblent avoir des propriétés ignifugeantes similaires ou supérieures à celles de leurs constituants phénoliques non modifiés. Les valeurs du pHRR de la résine époxy sont en effet respectivement réduites de 16 et 53 % avec l'utilisation des extraits. L'emploi des RFs biosourcés par voie additive peut cependant provoquer une modification de la cinétique de réticulation et une réduction de la stabilité thermique de la résine époxy.

Les travaux du chapitre final s'intéressent ensuite à la synthèse de prépolymère époxy à partir de l'acide ellagique, constituant le plus abondant parmi les structures les plus simples des extraits de bois de châtaignier, et son application dans la formulation de résines époxy biosourcées ayant des propriétés ignifuges.

5. Références

[1] F.-L. Jin, X. Li, S.-J. Park, Synthesis and application of epoxy resins: A review, J. Ind. Eng. Chem. 29 (2015) 1–11.

[2] C.-S. Wang, J.R. Berman, L.L. Walker, A. Menzona, Meta-bromobiphenol epoxy resins: applications in electronic packaging and printed circuit board, J. Appl. Polym. Sci. 43 (1991) 1315–1321.

[3] J. Lo, E. Pearce, Flame-retardant epoxy resins based on phthalide derivative, 22 (1984) 1707–1715.

[4] S.D. Shaw, A. Blum, R. Weber, K. Kannan, D. Rich, D. Lucas, C.P. Koshland, D. Dobraca, S. Hanson, L.S. Birnbaum, Halogenated flame retardants: Do the fire safety benefits justify the risks?, Rev. Environ. Health. 25 (2010) 261–305.

[5] Y. Ecochard, M. Decostanzi, C. Negrell, R. Sonnier, Cardanol and eugenol based flame retardant epoxy monomers for thermostable networks, Molecules. 24 (2019) 1–21.

[6] R. Ménard, C. Negrell, M. Fache, L. Ferry, R. Sonnier, G. David, From a bio-based phosphorus-containing epoxy monomer to fully bio-based flame-retardant thermosets, RSC Adv. 5 (2015) 70856–70867.

[7] R. Sonnier, A. Taguet, L. Ferry, J.-M. Lopez-cuesta, Toward bio-based flame retardant polymers, Springler, 2017.

[8] A. Pizzi, Chapter 8 - Tannins: Major Sourced, Properties and Applications, in: M.N. Belgacem, A. Gandini (Eds.), Monomers, Polym. Compos. from Renew. Resour., Elsevier, Oxford, 2008: pp. 179–199.

[9] K. Khanbabaee, T. van Ree, Tannins: Classification and Definition, Nat. Prod. Rep. 18 (2001) 641–649.

[10] G. Tondi, S. Wieland, T. Wimmer, M.F. Thevenon, A. Pizzi, A. Petutschnigg, Tannin-boron preservatives for wood buildings: mechanical and fire properties, Eur. J. Wood Wood Prod. 70 (2012) 689–696.

[11] G. Tondi, L. Haurie, S. Wieland, A. Petutshnigg, A. Lacasta, J.Monton, Comparison of disocium octaborate tetrahydrate-based and tannin-boron-based formulations as fire retardant for wood structures, Fire Mater. 38 (2014) 381–390.

[12] T.-T. Yang, J.-P. Guan, R.-C. Tang, G. Chen, Condensed tannin from Dioscorea cirrhosa tuber as an eco-friendly and durable flame retardant for silk textile, Ind. Crops Prod. 115 (2018) 16–25.

[13] S. Nam, B.D. Condon, Z. Xia, R. Nagarajan, D.J. Hinchliffe, C.A. Madison, Intumescent flame-retardant cotton produced by tannic acid and sodium hydroxide, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 126 (2017) 239–246.

[14] F. Laoutid, V. Karaseva, L. Costes, S. Brohez, R. Mincheva, Novel bio-based flame retardant systems derived from tannic acid, J. Renew. Mater. 6 (2018) 559–572.

[15] A. Aguilera-Carbo, C. Augur, L.A. Prado-Barragan, E. Favela-Torres, C.N. Aguilar, Microbial production of ellagic acid and biodegradation of ellagitannins, Appl. Microbiol. Biotechnol. 78 (2008) 189–199.

[16] B.A. Howell, K.L. Oberdorfer, E.A. Ostrander, Phosphorus flame retardants for polymeric materials from gallic acid and other naturally occurring multihydroxybenzoic acids, Int. J. Polym. Sci. 2018 (2018) 12.

[17] K.K. Shen, R. O'Connor, Flame retardants: borates, in: G. Pritchard (Ed.), Plast. Addit. An A-Z Ref., Chapman & Hall, London, 1998.

[18] S.D. Jadhav, A review of non-halogenated flame retardant, Pharma Innov. J. 7 (2018) 380–386.

[19] K.K. Shen, Chapter 6 - Boron-based flame retardants in non-halogen-based polymers, in: C.D. Papaspyrides, P. Kiliaris (Eds.), Polym. Green Flame Retard., Elsevier, Amsterdam, 2014: pp. 201–241.

[20] K.K. Shen, Chapter 11 - Review of recent advances on the use of boron-based Flame

Retardants, in: C.D. Papaspyrides, P. Kiliaris (Eds.), Polym. Green Flame Retard., Elsevier, Amsterdam, 2014: pp. 367–388.

[21] P.M. Visakh, O.B. Nazarenko, Y.A. Amelkovich, T. V Melnikova, Thermal properties of epoxy composites filled with boric acid, Mater. Sci. Eng. R Reports. 81 (2015) 1–6.

[22] I.A. Khan, D. Sen, Studies on the complex formation of boron with aromatic hydroxy compounds, Indian Acad. Sci. 49a (1958) 226–233.

[23] C. Huggett, Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements, Fire Mater. 4 (1980) 61–65.

[24] G. Dorez, L. Ferry, R. Sonnier, A. Taguet, J.M. Lopez-Cuesta, Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 107 (2014) 323–331.

[25] K. Yamada, Chapter 8 - A solid-state NMR study of boric acid doped in poly (vinyl alcohol), in: A.S. Series (Ed.), NMR Spectrosc. Polym. Innov. Strateg. Complex Macromol., American Chemical Society, Washington, 2011: pp. 133–146.

[26] S. Moldoveanu, Chapter 7 - Analytical pyrolysis of natural organic polymers, in: Tech. Instrum. Anal. Chem., Elsevier, Amsterdam, 1998: pp. 217–315.

[27] C.R.M. Rao, V.B. Reddy, P.N. Mehrotra, Derivatographic studies of gallic acid, Thermochim. Acta. 46 (1981) 65–69.

[28] D.J. Coleman, G. Pilcher, Heats of combustion of biphenyl, bibenzyl, naphthalene, anthracene and phenanthrene, Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 821–827.

[29] W.J. Bailey, C.N. Bird, Pyrolysis of Esters. 27. Pyrolysis of Lactones, J. Org. Chem. 42 (1977) 3895–3899.

[30] R.F.C. Brown, Pyrolytic methods in organic chemistry : application of flow and flash vacuum pyrolytic techniques, Academic Press, New York, 1980.

[31] G.C. Galletti, P. Bocchini, Behaviour of catechin and ellagic acid subjected to therrnally-assisted hydrolysis - methylation/gas chrornatography/mass spectrometry, Rapid Commun. Mass Spectrom. 9 (1995) 250–254.

[32] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, eds., Chapter 6 - Boron, in: Chem. Elem., Elsevier, Oxford, 1984: pp. 139–215.

[33] G. Pritchard, Plastics Additives: an A-Z reference, Springer Netherlands, 1997.

[34] G. Whitaker, Overview of the technical compounder, in: R.T. LTD (Ed.), Enhancing Polym. Using Addit. Modif., Smithers, 1996: p. 49.

[35] J. Galy, A. Sabra, J. -P Pascault, Characterization of epoxy thermosetting systems by

differential scanning calorimetry, Polym. Eng. Sci. 26 (1986) 1514–1523.

[36] M.P. Pham, Theoretical studies of mechanisms of epoxy curing systems, The University of Utah, 2011.

[37] Y. Sun, Z. Zhang, K.S. Moon, C.P. Wong, Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 42 (2004) 3849–3858. https://doi.org/10.1002/polb.20251.

[38] J. Park, S.C. Jana, Effect of plasticization of epoxy networks by organic modifier on exfoliation of nanoclay, Macromolecules. 36 (2003) 8391–8397. https://doi.org/10.1021/ma0303465.

[39] L. Costes, F. Laoutid, S. Brohez, C. Delvosalle, P. Dubois, Phytic acid–lignin combination: A simple and efficient route for enhancing thermal and flame retardant properties of polylactide, Eur. Polym. J. 94 (2017) 270–285.

[40] P. Müller, M. Morys, A. Sut, B. Illerhaus, J. Christian, B. Schartel, Melamine poly (zinc phosphate) as fl ame retardant in epoxy resin: Decomposition pathways, molecular mechanisms and morphology of fire residues, Polym. Degrad. Stab. 130 (2016) 307–319.

[41] B. Schartel, M. Patrick, Melamine poly (metal phosphates) as flame retardant in epoxy resin: Performance, modes of action and synergy, J. Appl. Polym. Sci. 133 (2016) 1–14.

[42] B. Schartel, T.R. Hull, Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data, Fire Mater. 31 (2007) 327–354.

[43] R. Sonnier, L. Ferry, C. Longuet, F. Laoutid, B. Friederich, Combining cone calorimeter and PCFC to determine the mode of action of flame-retardant additives, Polym. Adv. Technol. 22 (2011) 1091–1099.

Chapitre IV

Synthèse d'un prépolymère époxy à faible inflammabilité à partir de l'acide ellagique

Table des matières du chapitre IV

1. Introduction 200
2. Essais préliminaires de fonctionnalisation de l'acide ellagique 201
2.1. Glycidylation directe avec de l'épichlorhydrine 201
2.2. O-Allylation suivie de l'oxydation des doubles liaisons 203
2.2.1. Fonctionnalisation avec du carbonate de vinyle éthylène 204
2.2.2. Fonctionnalisation avec du bromure d'allyle 204
3. Synthesis of bio-based reactive monomers from ellagic acid with low flammability properties for epoxy resin 205
3.1. Introduction 205
3.2. Experimental section 207
3.2.1. General 207
3.2.2. Synthesis of epoxy prepolymers from ellagic acid 208
3.2.3. Synthesis of bis-furfurylamine (BFA) 209
3.2.4. Determination of the epoxy equivalent weight (EEW) 210
3.2.5. Formulation of the epoxy resins 210
3.2.6. Thermogravimetric analysis (TGA) 211
3.2.7. Pyrolysis combustion flow calorimetry 211
3.3. Results and discussion 212
3.3.1. Synthesis of epoxy prepolymer from ellagic acid 212
3.3.2. Synthesis of bis-furfurylamine (BFA) 215
3.3.3. Formulation of the epoxy polymers 216
3.3.4. Characterization of the epoxy properties 217
3.4. Conclusion 222
4. Conclusion générale du chapitre IV 222
5. References 223

Liste des figures du chapitre IV

Figure 4. 1. Structure chimique des molécules phénoliques biosourcées utilisées pour la fonctionnalisation en prépolymère époxy 200
Figure 4. 2. Chromatogramme à 280 nm du milieu réactionnel issu de la première étape de glycidylation de l'acide ellagique avec l'épichlorhydrine dans les conditions appliquées par Aouf et al. [3] après 10 min de réaction 202
Figure 4. 3. Chromatogramme à 280 nm du milieu réactionnel issu de la seconde étape de la glycidylation de l'acide ellagique avec l'épichlorhydrine dans les conditions appliquées par Aouf et al. [3] après 1h30 de réaction 202
Figure 4. 4. Chromatogramme à 280 nm du produit de la réaction de l'acide ellagique avec l'épichlorhydrine dans les conditions du procédé Taffy [8] 203
Figure 4. 5. Structure chimique du carbonate de vinyle éthylène 204
Figure 4. 6. Chromatogramme à 280 nm du milieu réactionnel de la réaction de l'acide ellagique avec du carbonate de vinyle éthylène dans les conditions décrites par Duval et al. [12] après 24 h 204
Figure 4. 7. Chemical structure of ellagic acid 206
Figure 4. 8. Chemical structure of ellagic acid (**1**) and its synthesized allylated (**2**, **3**) and glycidylated (**4-8**) derivatives 213
Figure 4. 9. ^{1}H spectrum of AEA in DMSO-d_6 213
Figure 4. 10. ^{1}H NMR spectrum of GEA in DMSO-d_6 215
Figure 4. 11. Chemical structure of bis-furfurylamine (BFA) 216
Figure 4. 12. Thermogravimetric (A) and derivative weigh loss (B) curves of the crosslinked epoxy resins at the heating rate of 1°C min^{-1} 218
Figure 4. 13. PCFC curves of the prepared epoxy thermosets 220

Liste des tableaux du chapitre IV

Table 4. 1. Composition of the formulated epoxy thermosets..... 211
Table 4. 2. Data of the TGA measurements of the crosslinked epoxy resins..... 218
Table 4. 3. Data of the PCFC measurements of the crosslinked thermosets..... 220
Table 4. 4. Theoretical EHC values of the thermoset components from elemental composition according to the Lyon's method [57]..... 222

1. Introduction

Comme mentionné dans le chapitre I, l'acide ellagique apparait comme un constituant « secondaire » du bois de châtaignier, qui se forme *in vivo* par hydrolyse des ellagitannins et s'accumule avec le temps. Ainsi, les extraits de bois de châtaignier peuvent constituer une ressource naturelle d'acide ellagique dont la quantité dans les extraits peut être amplifiée par un procédé d'hydrolyse. La structure chimique de cette molécule présente des avantages pour sa fonctionnalisation en prépolymère époxy par rapport aux structures de l'acide gallique et de la catéchine sur lesquelles des travaux similaires ont été réalisés précédemment à l'INRA [1–4]. Les trois structures (**Figure 4. 1**) possèdent en effet un noyau aromatique substitué par des groupements hydroxyles phénoliques adjacents (en *ortho*). Alors que ce type de substitution induit la formation d'un produit secondaire de type benzodioxane en quantité importante (50 %) au cours de la glycidylation de la catéchine (voir la partie 4.3.2 du chapitre I), sa formation semble fortement limitée par la présence de la fonction carboxyle supplémentaire lorsque la réaction est réalisée sur l'acide gallique ou l'acide protocatéchique [3]. Par conséquent, l'acide ellagique devrait se comporter comme l'acide gallique dans la mesure où sa structure renferme deux fonctions carbophénoxyles et conduire à des dérivés tétraglycidylés.

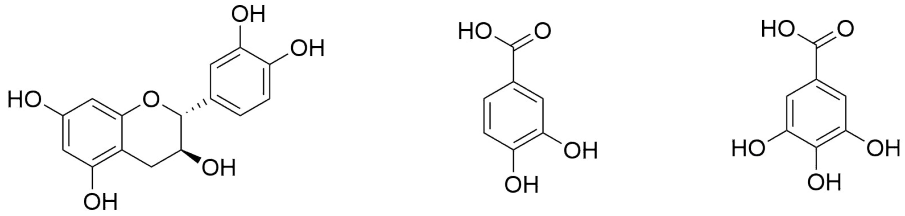


Figure 4. 1. Structure chimique des molécules phénoliques biosourcées utilisées pour la fonctionnalisation en prépolymère époxy

En outre, les études comparatives des propriétés thermiques de l'acide gallique et de l'acide ellagique réalisées en ATG et avec le cône calorimètre décrites dans la partie 2.3.1.2 du chapitre III indiquent clairement une plus grande stabilité thermique et une meilleure capacité ignifuge de l'acide ellagique par rapport à l'acide gallique. Les considérations structurales et les propriétés thermiques laissent penser que l'acide ellagique constitue un bon candidat comme prépolymère époxy dans la synthèse de résine biosourcée à inflammabilité limitée.

2. Essais préliminaires de fonctionnalisation de l'acide ellagique

Comme cela a été présenté dans l'état de l'art décrit au chapitre I, il existe deux voies principales pour incorporer des groupements de type méthyloxiranes sur des fonctions hydroxyles. Les deux voies ont été tentées avec plus ou moins de succès et sont décrites ci-après.

2.1. Glycidylation directe avec de l'épichlorhydrine

La première voie est celle décrite dans le brevet déposé par Tomita [5] et appliquée avec succès aux différents composés phénoliques naturels (catéchine, tara tannins, tannins de thé) [4,6,7]. L'objectif était d'obtenir le dérivé tétraglycidylé de l'acide ellagique et de le caractériser pour s'en servir comme référence dans le développement de voies alternatives moins toxiques. L'épichlorhydrine est en effet un réactif toxique dont l'usage peut être restreint au niveau industriel, notamment lorsqu'il est utilisé comme solvant. Dans le procédé de Tomita, l'épichlorhydrine est mise en large excès (4 eq. mol. par OH phénolique) et sert de solvant. La glycidylation procède en deux étapes en présence d'un catalyseur de transfert de phase (CTP). La première étape consiste en la réaction entre l'épichlorhydrine et les groupements OH phénoliques du composé à 100°C en présence de CTP pour donner un mélange de produits comportant des groupements oxiranes et des groupements chlorhydrines. La réaction décrite dans la première étape ne se produit pas en l'absence de CTP. La deuxième étape s'effectue en milieu basique aqueux à 30°C en présence de CTP et sert à refermer toutes les fonctions oxiranes à partir des éthers de chlorhydrine obtenus après réaction de l'épichlorhydrine.

Des premiers essais réalisés dans les mêmes conditions que celles utilisées avec l'acide gallique ont révélé [3], dans la première étape, la faible solubilité de l'acide ellagique qui reste en suspension même à 100°C. De nouveaux essais ont été réalisés en ajoutant, après introduction de l'acide ellagique, de l'épichlorhydrine et après montée en température à 100°C du mélange réactionnel sous agitation, une faible quantité du sel chaotrophique, le trifluoroacétate de tétraméthylguanidinium, qui a bien amélioré la solubilité de l'acide ellagique. La réaction a été poursuivie en suivant rigoureusement les conditions décrites dans la publication de Aouf et al. [3]. Une analyse du milieu réactionnel après 10 min de réaction, indique la formation de produits plus ou moins substitués et une quantité importante d'acide ellagique n'ayant pas réagi (**Figure 4. 2**).

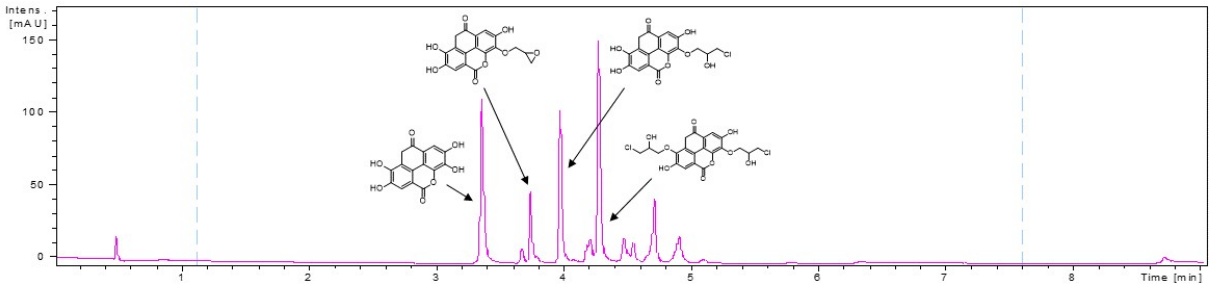


Figure 4. 2. Chromatogramme à 280 nm du milieu réactionnel issu de la première étape de glycidylation de l'acide ellagique avec l'épichlorhydrine dans les conditions appliquées par Aouf et al. [3] après 10 min de réaction

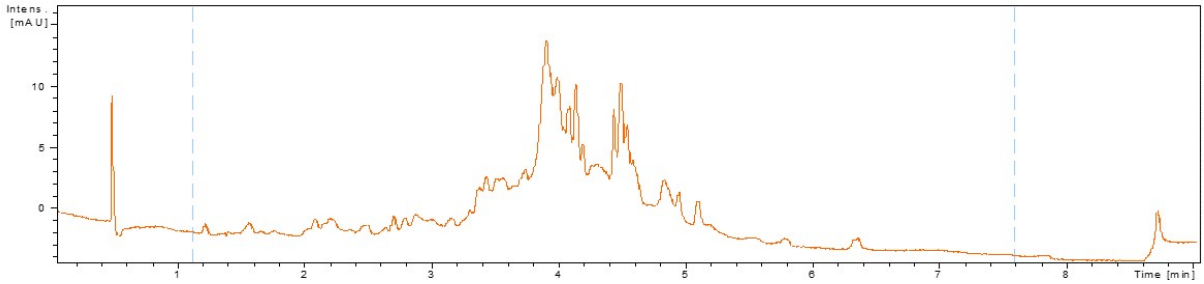


Figure 4. 3. Chromatogramme à 280 nm du milieu réactionnel issu de la seconde étape de la glycidylation de l'acide ellagique avec l'épichlorhydrine dans les conditions appliquées par Aouf et al. [3] après 1h30 de réaction

La réaction a été poursuivie pendant 1h15. Le mélange réactionnel a été amené à 30°C pour procéder à la deuxième étape. Une quantité de CTP (6 % du nombre de moles de OH phénoliques) a été ajoutée avec une solution de soude à 20 % en masse et le mélange maintenu sous agitation à 30°C pendant 1h30. On observe l'apparition d'une coloration brune très foncée. L'analyse du milieu réactionnel à l'issue de cette deuxième étape n'a pas permis d'identifier les produits attendus (**Figure 4. 3**).

Par rapport au problème de solubilité de l'acide ellagique, une deuxième voie de glycidylation en milieu basique aqueux a été tentée. Les conditions de réaction ont été adaptées du procédé développé par Taffy [8] qui se fait industriellement en milieu très concentré. Ce procédé se fait en une étape. L'acide ellagique a été introduit dans une solution aqueuse de soude (à une concentration de 2.2 M) préalablement dégazée à l'argon. La solution a été portée à 50°C pendant 10 min sous forte agitation. L'épichlorhydrine (5 eq. mol. par OH d'acide ellagique) a ensuite été ajoutée sous flux d'argon. La solution a été amenée à 95°C en 20 min, maintenue sous forte agitation à cette température pendant 40 min supplémentaires puis le

chauffage et l'agitation ont été arrêtés. A ce stade, la résine formée aurait dû décanter spontanément, ce qui n'a pas été observé. Une tentative de centrifugation n'a pas amélioré la séparation de phase. La décantation a été très longue et obtenue finalement au bout de 3 jours. L'analyse du milieu réactionnel en couplage UHPLC-DAD-MS a montré la formation du produit attendu parmi d'autres produits non identifiés (**Figure 4. 4**). Toutefois, la quantité de dérivé tétraglycidylé de l'acide ellagique reste très faible.

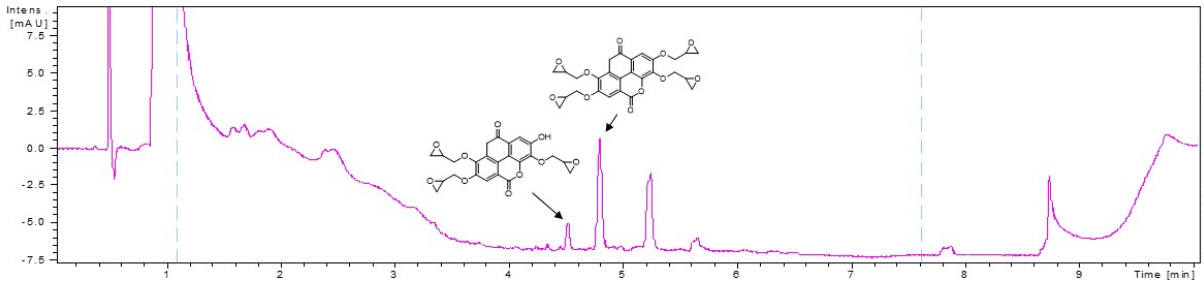


Figure 4. 4. Chromatogramme à 280 nm du produit de la réaction de l'acide ellagique avec l'épichlorhydrine dans les conditions du procédé Taffy [8]

En conclusion, les expériences de glycidylation par l'épichlorhydrine n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants concernant la synthèse du prépolymère tétraglycidylé de l'acide ellagique. Il semble que le milieu aqueux fortement alcalin soit défavorable à la formation des produits attendus de la réaction. Cette voie a été abandonnée en faveur d'une voie alternative qui procède en deux étapes consécutives, O-allylation des OH phénoliques par des groupements allyliques activés, puis époxydation des doubles liaisons allyliques.

2.2. O-Allylation suivie de l'oxydation des doubles liaisons

La voie classique de O-allylation des phénols consiste en la réaction des ions phénolates, obtenus par la présence d'une base, sur un halogénure d'allyle, généralement le bromure d'allyle. Du fait de la toxicité des dérivés halogénés, des alternatives se sont développées pour réaliser des réactions d'alkylation avec des réactifs non halogénés. Parmi elles, l'utilisation du diallyl carbonate a fait ses preuves sur les phénols [9–11]. Cependant, la réactivité des substituts non halogénés est généralement plus faible et doit être compensée par des conditions de réaction généralement plus dures comme, par exemple, des pressions plus élevées, des températures plus hautes ou des bases plus fortes.

2.2.1. Fonctionnalisation avec du carbonate de vinyle éthylène

Le diallyl carbonate n'étant pas commercialement disponible au moment où la réaction était envisagée, un premier essai a été réalisé avec un carbonate cyclique, le carbonate de vinyle éthylène (**Figure 4. 5**) selon le protocole publié par Duval et al. [12].

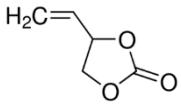


Figure 4. 5. Structure chimique du carbonate de vinyle éthylène

Une solution de carbonate de vinyle éthylène (10 eq. mol. par rapport aux OH phénoliques) dans laquelle est introduit l'acide ellagique sous atmosphère inerte en présence de carbonate de potassium (0.1 eq. mol. par rapport aux OH phénoliques) a été portée à 150 °C pendant 24 h. On constate une forte coloration de la solution au cours du temps. L'analyse en UHPLC-DAD-MS du milieu réactionnel révèle la présence de nombreux produits dont 2 dérivés partiellement substitués (1 ou 2 groupements). Le chromatogramme est présenté sur la **Figure 4. 6**.

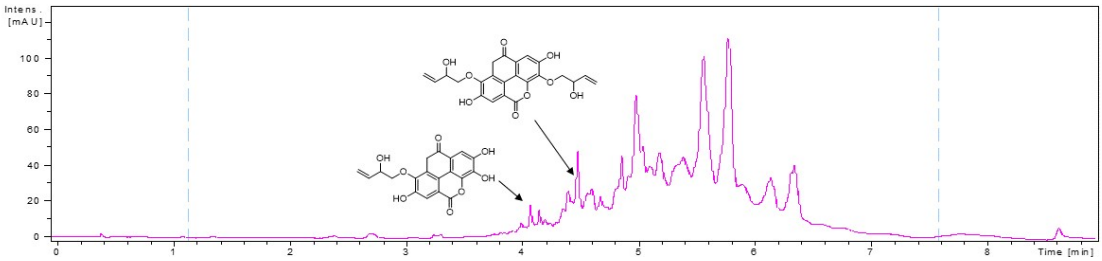


Figure 4. 6. Chromatogramme à 280 nm du milieu réactionnel de la réaction de l'acide ellagique avec du carbonate de vinyle éthylène dans les conditions décrites par Duval et al. [12] après 24 h

2.2.2. Fonctionnalisation avec du bromure d'allyle

Face à ces échecs successifs, il a été décidé d'appliquer le protocole classique avec le bromure d'allyle qui avait bien fonctionné sur l'acide gallique [2]. Cette voie a finalement conduit à un mélange de monomères polyglycidylés, dont le majoritaire est le produit tétrasubstitué. Le mélange des monomères polyfonctionnels a pu être formulé avec deux types de durcisseurs amines pour donner deux résines époxy dont les propriétés thermiques et

d'inflammabilité ont respectivement été caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG) et microcalorimétrie de combustion (PCFC). Les propriétés de ces résines ont de plus été comparées à celles des résines synthétisées avec les mêmes durcisseurs et le prépolymère époxy commercial, le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA). Les résultats sont présentés ci-après sous forme d'une publication qui devrait être soumise d'ici la soutenance dans ACS Sustainable Chemistry and Engineering.

3. Synthesis of bio-based reactive monomers from ellagic acid with low flammability properties for epoxy resin

Valeriia Karaseva, Anne Bergeret, Clément Lacoste, Laurent Roumeas, Laurent Ferry and Hélène Fulcrand

The article has to be submitted to ACS Sustainable Chemistry & Engineering.

3.1. Introduction

Today more than 90% of epoxy crosslinked polymers are derived from fossil sources [13]. The epoxy thermosets are mainly produced from bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA), prepared by reaction of bisphenol A (BPA) with epichlorohydrin. The increasing price of fossil fuels and the adverse impact of the chemicals on human health and environment have raised interest of the chemical industry for renewable building blocks. Hence, the potential of polyphenols from lignocellulosic biomass for replacing BPA has motivated researches [13]. Thanks to their numerous functional groups, natural phenolic compounds provide an opportunity to develop new monomers with two or more oxirane groups to produce thermosets with high renewable content and improved thermomechanical properties. In previous studies, biophenols such as cardanol [14], cinnamic acid [15], ferulic acid [16], lignin [17,18] and vanillin [19–21] have been successfully used as sustainable alternatives to conventional BPA prepolymer.

Tannins are a group of biosourced polyphenolic macromolecules widely distributed in vascular plants [22]. The two main classes of tannins, hydrolysable and condensed tannins, and their derivatives were shown to be used for the preparation of biobased epoxy prepolymers [2–4,6,7,23–26]. However, condensed tannins were found to require a preliminary step of depolymerization to yield stable monomers for epoxy thermosetting applications [7,26]. The depolymerized tannin-based thermosets displayed similar thermal stability and improved

mechanical properties compared to DGEBA-based ones [7]. On the other hand, hydrolysable tannins were shown to undergo alkaline hydrolysis in the course of glycidylation process to yield dimeric phenolic building blocks with targeted functionalities [6].

Ellagic acid (**Figure 4. 7**) is a dilactone of hexahydroxydiphenic acid (HHDP) [27]. Beside its occurrence in fruits (pomegranates and raspberries) and trees (oak and chestnut) [28–31], ellagic acid can be produced by hydrolysis of ellagitannin extracts [32,33]. The planar and symmetric structure of ellagic acid along with extensive intermolecular hydrogen bonding is responsible for high crystallinity and poor solubility in many solvents that limit its use in fine chemistry [34–36]. However, these structural features provide remarkable thermal properties to ellagic acid, including a very high thermal stability (up to 494°C) and charring ability (up to 35 wt. %) [37,38]. Furthermore, the presence of hydroxyl functions is also of interest for chemical modifications.

Different strategies based on the structural features of the starting phenolic compounds were developed to produce poly-epoxide building blocks [25]. The most convenient remains the glycidylation process used at industrial scale, which consists of reacting the phenolic hydroxyls with epichlorohydrin, put in large excess and thus used as solvent, in presence of a phase-transfer catalyst. To avoid the use of a chemical as toxic as epichlorohydrin, the alternative route proceeds by the conversion of phenolic hydroxyls into functionalities that can be turn to methyl-oxirane groups. This can be achieved by phenolic hydroxyl allylation and epoxidation of the double bonds from the allyl groups incorporated [2]. In this study, the latter process was applied on ellagic acid.

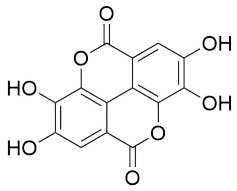


Figure 4. 7. Chemical structure of ellagic acid

The purpose of the work reported herein was to show the feasibility of the synthesis of biobased polyfunctional epoxy thermosets from ellagic acid, to characterize their thermal and flammability properties and to compare them with those of standard DGEBA-based ones.

3.2. Experimental section

3.2.1. General

3.2.1.1. Materials

Ellagic acid (97 %), 1,1,3,3-tetramethylguanidine (TMG, 99 %) and furfurylamine (99 %) were purchased from Alfa Aesar. Trifluoroacetic acid (TFA, ≥ 99.0 %), allyl bromide (99.0 %), isophorone diamine (IPDA, ≥ 99.0 %), meta-chloroperbenzoic acid (mCPBA, ≤ 77.0 %), sodium sulfite (Na_2SO_3, ≥ 98.0 %), sodium hydrogen carbonate ($NaHCO_3$, ≥ 99.5 %), magnesium sulfate ($MgSO_4$, ≥ 99.5 %), formic acid (> 95.0 %), pyridine (≥ 99.9 %) and dimethyl sulfoxide (DMSO, ≥ 99.7 %) were provided by Sigma Aldrich. Anhydrous potassium carbonate (K_2CO_3, ≥ 99.9 %) and sodium hydroxide (NaOH, ≥ 99 %) were purchased from Roth. Hydrochloric acid fuming (HCl, 37%) was provided from Merck. The conventional petroleum-based epoxy monomer diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) was purchased from Alfa Aesar. Ethyl acetate was provided from Carlo Erba. HPLC grade acetonitrile, chloroform and acetone were purchased from Sigma Aldrich. HPLC grade methanol was provided from VWR. Water was prepared from distilled water using a Milli-Q system (Merck-Millipore).

3.2.1.2. UPLC-DAD-ESI/MS analyses

An Acquity Ultra Performance Liquid Chromatography UPLC (Waters, Milford, MA) system coupled with a Diode-Array Detector DAD and an ion trap mass spectrometer MS (Bruker Daltonics, US) was used for the characterization of the reaction products and isolated products. The analytical column was an Acquity HSS T3 (100 nm x 2.1 nm, 1.8 μL particle size, Waters, Ireland). The binary mobile phase consisted of solvents A (H_2O/HCOOH, 99.9/0.1, v/v) and B (pure CH_3CN). The following gradient elution was applied: from 0 to 2.5 min, 99-80 % A; from 2.5 to 7 min, 80-1 % A; from 7 to 8 min, 1 % A; from 8 to 9 min, 1-99 % A. The flow rate was fixed at 0.55 mL min^{-1}. The column was held at 35°C, and the sample tray was set at 10°C. The injection volume was 2 μL. The DAD was set at 280 nm. The MS analyses were carried out online after the DAD detection using electrospray ionization ESI in the positive ion mode in the range of 115-1500 m/z. A drying gas flow of 12 mL min^{-1}, a drying gas temperature of 200°C, a nebulizer pressure of 3.03 bar, and capillarity voltage of 4500V were used.

3.2.1.3. Liquid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) experiments

NMR spectra were obtained with an Advance III HD NMR spectrometer (Brucker, Germany). All the samples were dissolved in DMSO-d_6. The assignments of both proton and carbon resonances were performed using several NMR experiments: 1D homonuclear ^{1}H and ^{13}C and 2D heteronuclear ^{1}H-^{13}C (HSQC and HMBC). ^{1}H spectra were obtained at 500 MHz, and ^{13}C at 126 MHz, both at 25°C.

3.2.2. Synthesis of epoxy prepolymers from ellagic acid

3.2.2.1. Allylation of ellagic acid

Ellagic acid (0.62 g, 2.0 mmol, 1.0 equiv) was introduced with 80 mL of methanol in a 200 mL two-necked round-bottomed flask equipped with a rubber septum and magnetic stirring bar. The suspension was heated at 35°C and the 1,1,3,3-tetramethylguanidine (TMG)-trifluoroacetic acid (TFA) mixture in 3:1 proportion (v/v) was added dropwise until complete dissolution of ellagic acid. Allyl bromide (3.90 g, 32.0 mmol, 16.0 equiv) was then introduced slowly. The solution was stirred 24 hours at 35°C before anhydrous K_2CO_3 (1.10 g, 8.0 mmol, 4.0 equiv) was added. The solution was then stirred 24 hours at 35°C. The reaction kinetics was monitored by the UPLC system by withdrawing, at regular interval times, 100 μL of reaction medium that were filtered through a 0.25 μm filter (Agilent) and diluted with 900 μL of methanol prior to be placed in the autosampler of UPLC-DAD-MS system. When the reaction was completed, 100 mL of water was added into the flask. The solid product was collected by vacuum filtration, washed with 100 mL of water, dried to dryness under vacuum. The raw product, referred to as AEA**,** is a cream-colored powder. The yield of ellagic acid allylation reaction was 72 %.

About 3 mg of AEA exactly weighed were dissolved in 10 mL of DMSO. 500 μL of the parent solution were withdrawn and mixed with 500 μL of methanol. The sample was analyzed by the UPLC-MS system to determine the final composition.

The NMR signals of AEA were as follow: ^{1}H-NMR δ (ppm): 4.81-4.96 (allylic CH_2O, 18.60, 14H); 5.22-5.52 (allylic CH_2, 18.61, 14H); 6.04-6.16 (allylic CH, 11.00, 7H); 7.55-7.68 (aromatic H, 4.71, 4H); ^{13}C-NMR δ (ppm): 69.7 and 74.1 (allylic CH_2O); 108.9 and 111.6 (aromatic CH); 117.9 and 118.8 (allylic CH_2); 132.9 and 133.6 (allylic CH); 138.8 and 139.8 (aromatic *p*-C); 153.23 and 158.8 (aromatic *m*-C); 158.4 (carboxyl C).

3.2.2.2. Epoxidation of allylated derivatives of ellagic acid

AEA (0.46 g, 1.0 mmol) was introduced with 40 mL of chloroform in a 250 mL two-necked round-bottomed flask equipped with a rubber septum and magnetic stirring bar. The *meta*-chloroperoxybenzoic acid (*m*CPBA) (2.70 g, 16.0 mmol) was dissolved in 40 ml of chloroform and then added dropwise. The solution was stirred at 35°C overnight. After this time, the solution was mixed with 100 mL of 10 % (wt./v) aqueous solution of Na_2SO_3 followed by 100 mL of saturated aqueous solution of $NaHCO_3$ and 100 mL of water. The aqueous phase was extracted with 3 x 50 mL of chloroform. The resulting organic phase was then dried with $MgSO_4$, and concentrated to dryness under vacuum. The solid, referred to as GEA, is cream-colored powder. The yield of AEA epoxidation reaction was 83 %.

About 3 mg of GEA exactly weighed were dissolved in 10 mL of DMSO. 500 μL of the parent solution were withdrawn and mixed with 500 μL of acetonitrile. The sample was analyzed by the UPLC-MS system to determine the final composition.

The NMR signals of GEA were as follows: ^{1}H-NMR δ (ppm): 2.70-2.91 (epoxy CH_2, 10.6, 28H); 3.38-3.47 (epoxy CH, 6.69, 14H); 4.07-4.67 (epoxy CH_2O, 10.97, 28H); 4.84-4.85 (allylic CH_2O, 1.87, 8H); 5.33-5.51 (allylic CH_2, 1.54, 8H); 6.07-6.16 (allylic CH, 0.82, 4H); 7.54-7.88 (aromatic H, 3.31, 10H); ^{13}C-NMR δ (ppm): 43.5 and 43.6 (epoxy CH_2); 49.6 and 51.2 (epoxy CH); 69.8 and 70.7 (epoxy CH_2O); 74.0 and 74.9 (allylic CH_2O); 108.9 and 111.6 (aromatic CH); 117.9 and 118.8 (allylic CH_2); 132.9 and 133.6 (allylic CH); 138.8 and 139.8 (aromatic *p*-C); 153.23 and 158.8 (aromatic *m*-C); 158.4 (carboxyl C).

3.2.3. Synthesis of bis-furfurylamine (BFA)

The synthesis of biobased bis-furfurylamine (BFA) was done according to Menard et al. [16]. Furfurylamine (4.99 g, 51.5 mmol, 2.1 equiv) was introduced in a two-necked round-bottom flask equipped with a reflux condenser and cooled down to 0°C with an ice bath. An 18 wt. % aqueous solution of HCl (52.0 g, 245.0 mmol, 5.0 equiv) was then added dropwise to furfurylamine. Once this addition was completed, the temperature was risen to 25°C and the mixture was stirred for 15 min. Acetone (1.41 g, 24.5 mmol, 1.0 equiv) was then added to the mixture. The temperature was risen to 40°C. In such a case, an additional aliquot of acetone (1.00 g, 0.4 equiv) was added to the mixture. The reaction was considered complete after 7 days, and 2 additional aliquots of acetone were necessary to attain the complete conversion of furfurylamine. The mixture was then cooled down to 25°C and 150 mL of deionized water were added. The pH was adjusted to 10 with a 15 wt. % aqueous solution of

NaOH. The mixture was extracted thrice with ethyl acetate. The organic fractions were collected, washed with brine and dried with anhydrous $MgSO_4$. Ethyl acetate was removed under vacuum. The formed product was a brown oil, and the reaction yield was equal to 58 %.

The NMR characteristics of BFA were as follow: ^{1}H-NMR δ (ppm): 1.53 (s, 6H, H_7); 3.58 (broad, 4H, H_5); 5.98 (d, 2H, H_2); 6.06 (d, 2H, H_3); ^{13}C-NMR δ (ppm): 26.3 (C_7); 36.7 (C_5); 38.9 (C_6); 104.6 (C_2); 105.2 (C_3); 156.0 (C_4); 157.9 (C_1).

3.2.4. Determination of the epoxy equivalent weight (EEW)

About 100 mg of prepolymer exactly weighed were introduced in a 10 mL Pyrex-glass tube equipped with a magnetic stirring. 0.2 M solution of pyridine hydrochloride was prepared with 250 mL of pyridine and 4.16 mL of HCl. 10 mL of pyridine hydrochloride solution was introduced in the tube. The mixture was heated in the sealed tube at 115°C for 20 min. After cooling into an ice bath, the titration of the excess of acid was carried out by an aqueous NaOH solution of approximately 0.3 M (exactly weighed) in the presence of phenolphthalein. A blank assay was performed under the same conditions in the absence of prepolymer. The EEW_{Exp} was calculated according to the following equation:

$$EEW_{Exp} = \frac{m_{pr} \cdot 10^3}{(V_b - V_{pr}) \cdot C_{NaOH}}, \quad (1)$$

with m_{pr} – prepolymer weight, g; V_b – volume of standard aqueous NaOH solution for blank, mL; V_{pr} – volume of standard aqueous NaOH solution for prepolymer, mL; C_{NaOH} – concentration of standard aqueous NaOH solution, M. All measurements were done in triplicate.

3.2.5. Formulation of the epoxy resins

Approximately 0.5 g of prepolymer exactly weighed was firstly solubilized in 5 mL of DMSO under vigorous stirring at 120°C for 30 minutes. The heated prepolymer-DMSO solution was then mixed with a hardener to form a homogeneous system. A hardener was used in 1:1 M proportion of epoxy group to active H of amine. The mixture obtained was crosslinked in a round silicon mold for 4 hours at 130°C and additionally for 1 hour at 150°C to get the thermoset. The evaporation of DMSO was observed for all the thermosets by controlling the weight of the samples.

Table 4. 1 summarizes different epoxy resins that were formulated in this study.

Table 4. 1. Composition of the formulated epoxy thermosets

Resin name	Prepolymer	Hardener
DGEBA/IPDA	81	19
GEA/IPDA	79	21
DGEBA/BFA	75	25
GEA/BFA	73	27

3.2.6. Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analyses were performed using a TGA Q50W/MFC apparatus (TA Instrument). The initial weight of each sample tested was approximately 10 mg. The samples were heated from 25°C to 700°C at 10°C min^{-1} under nitrogen flow (40 mL min^{-1}). The temperature for 5 and 30 % weight losses (T_{d5} and T_{d30}, respectively) and the char yield at 700°C ($Char_{700}$) were determined for each sample. The statistic heat-resistant index temperature (T_s) was determined according to Chiu et al. [41]. It is calculated from the T_{d5} and T_{d30} values according to the following equation:

$$T_s = 0.49[T_{d5} + 0.6 \times (T_{d30} - T_{d5})]. \quad (2)$$

All samples were tested in triplicate.

3.2.7. Pyrolysis combustion flow calorimetry

Pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC) analyses of the crosslinked thermosets were performed using FAA Micro Calorimeter of Combustion from Fire Testing Technology (FTT UK). About 2 mg of sample were placed in the pyrolyzer, undergoing an increase of temperature from 100 to 750°C at 1°C s^{-1} under nitrogen flow (N_2/O_2=80/20). Combustion was considered to be complete in these conditions. Heat Release Rate (HRR) value was calculated by oxygen depletion according to Huggett's relation [42]. The Total Heat Release (THR) was determined by integration of PCFC curves. The Effective Heat of Combustion (EHC) represents the released heat by mass loss unit. The experimental EHC of the thermosets is calculated as the ratio between THR (kJ g^{-1}) and mass loss (%) measured by TGA at 750°C. All the experiments were done in triplicate.

3.3. Results and discussion

3.3.1. Synthesis of epoxy prepolymer from ellagic acid

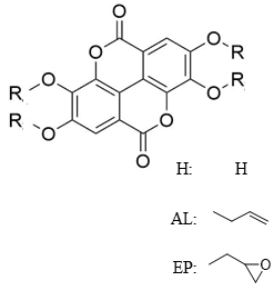
First attempts to quantitatively produce tetra-glycidylated derivative of ellagic acid by reaction with epichlorhydrin according to Tomita's patent [5] or Taffy process [8] failed. It is assumed that the alkaline aqueous medium led to the degradation of the product. Therefore, the two-step process, including etherification of phenolic hydroxyl groups with those containing a double bond followed by epoxidation of the double bonds, was investigated with a cyclic carbonate reagent [12,43]. However, the harsh conditions of the process (150°C in alkaline solution) led to the degradation of ellagic acid rather than the expected product, as well. Therefore, the conventional O-allylation with allyl bromide in the presence of potassium carbonate which proceeds in milder conditions was finally applied to ellagic acid as previously reported for gallic acid [2].

3.3.1.1. Allylation of ellagic acid

The conventional alkaline assisted method has been adapted to produce the allylated derivative of ellagic acid [1,2]. Methanol was selected as solvent for the reaction because of the good solubility of ellagic acid reported earlier [44], unlike many other organic solvents. A chaotropic agent obtained by mixture of TMG and TFA in a 3:1 volume ratio [45,46] was added to the reaction medium to disrupt hydrogen bonding between ellagic acid molecules remained in suspension. The 4:1 molar ratio between allyl bromide and phenolic hydroxyl groups was kept in this experiment.

The progress of the reaction was monitored by injecting samples of the reaction medium in the UPLC system over time. The results are available in Annex C. The UV chromatogram at 280 nm showed several peaks, of which the m/z values detected in the mass spectrometer allowed to assign them to the mono-, di- and tri-allylated derivatives of ellagic acid over the first 24 hours of reaction. Besides, it was observed that the tetra-allylated derivative undergoes precipitation as it is formed and gives a cream-colored solid in the reaction medium that cannot thus be followed by chromatographic analysis. The minimum amount of unreacted ellagic acid and the maximum conversion of mono-, di- and tri-allylated derivatives into tetra-allylated derivative was achieved after additional 24 hours upon potassium carbonate incorporation. Thus, the reaction was stopped at 48 hours, which seems the time required to reach the best yields.

The final composition of the crude product AEA recovered after the work-up was determined by UPLC-DAD-MS analysis. The results are available in Annex C. Assuming that the relative response factor was the same for ellagic acid **1** and the allylated derivatives, the peak areas were directly proportional to their relative molar concentrations in the sample. In this way, it was found that AEA consists of 10% tri-allyl ellagic acid **2** and 90% tetra-allyl ellagic acid **3** derivatives (**Figure 4. 8**).



[M+H]$^+$	R	Ellagic acid and its derivatives	
303	4 H	Ellagic acid	**1**
423	1 H; 3 AL	Tri-allylated	**2**
463	4 AL	Tetra-allylated	**3**
455	1 H; 1 AL; 2 EP	Di-glycidylated	**4**
495	2 AL; 2 EP		**5**
471	1 H; 3 EP	Tri-glycidylated	**6**
511	1 AL; 3 EP		7
527	4 EP	Tetra-glycidylated	**8**

Figure 4. 8. Chemical structure of ellagic acid (**1**) and its synthesized allylated (**2**, **3**) and glycidylated (**4-8**) derivatives

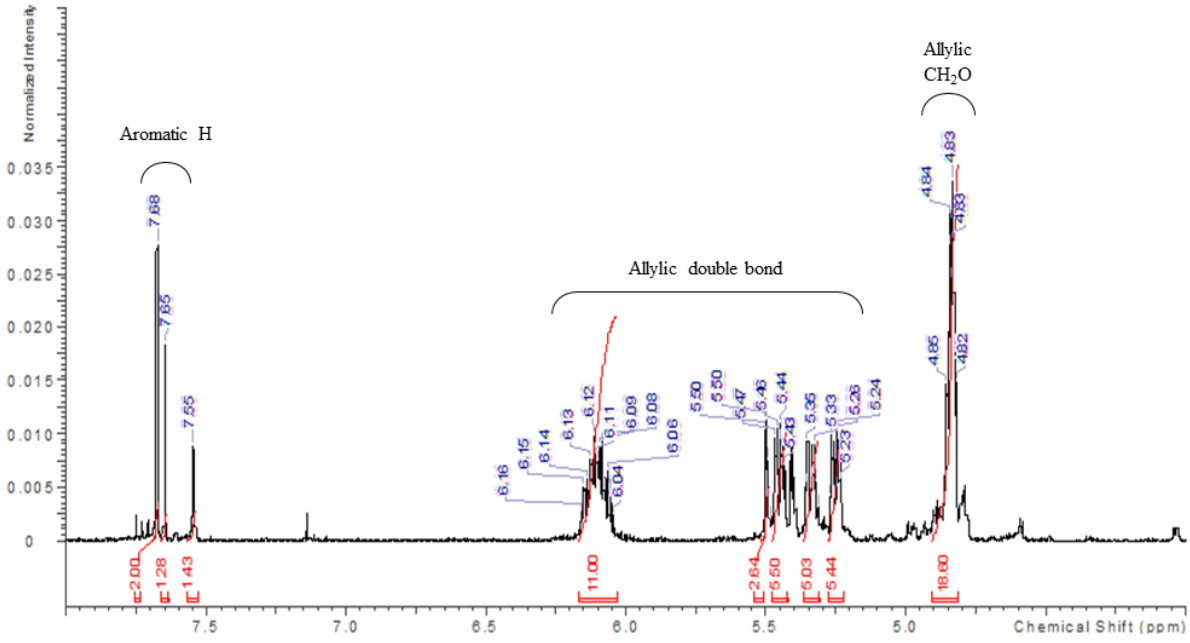


Figure 4. 9. ^{1}H spectrum of AEA in DMSO-d_6

The structural characterization of AEA was confirmed by mono- and bi-dimensional NMR experiments. The ^{1}H NMR spectrum of AEA are presented in **Figure 4. 9**. Hence, the signals in the range of 5.22-6.16 ppm of the ^{1}H NMR spectrum were assigned to the allylic double bond protons (CH_2=CH) and those located at 4.81-4.96 ppm were attributed to the allylic methylene protons (CH_2O). The average number of allylic functions per ellagic acid molecule, calculated by the ratio of ^{1}H signal areas between the allyl CH_2O protons and the aromatic protons was 3.9, which is perfectly consistent with the molar rates of tri-allyl **2** and tetra-allyl **3** derivatives estimated by UPLC.

Like ellagic acid, AEA is poorly soluble in many organic solvents (acetone, alcohols and ethyl acetate), preventing its purification by flash chromatography to get the tri-allyl derivative **2** and the tetra-allyl derivative **3** of ellagic acid, separately. The crude AEA was thus used for the epoxidation reaction.

3.3.1.2. Epoxidation of allyl derivatives of ellagic acid

The epoxidation of the double bonds of the allyl groups on ellagic acid (AEA) was then performed as previously reported [47,48]. *Meta*-chloroperbenzoic acid (*m*CPBA) was selected as oxidizing reagent because of its proven efficiency to convert the chemically grafted allyl group double bonds into methyl oxirane groups [49]. The conditions and time of the reaction were the same as described by Aouf et al. [2]. The reaction medium and the product recovered after work-up, GEA**,** were analyzed by UPLC-MS. The results are available in Annex C. The assignment of the glycidylated products based on the m/z values is displayed in the table shown in **Figure 4. 8**. The presence of di-glycidylated **4** and **5**, tri-glycidylated **6** and **7** ellagic acid derivatives along with the tetra-glycidylated **8** form indicated that the reaction did not reach completion. GEA composition was assessed by applying the ellagic acid response factor to all the glycidylated products. Thus, tetra-glycidylated derivative **8** was the major form accounting for 46.5 % followed by tri-glycidylated **6** and **7** with 43.7 % (4.4 and 39.3 %, respectively) and di-glycidylated **4** and **5** with 9.8 % (1.3 and 8.5 %, respectively). The average number of oxirane and allyl functions per ellagic acid molecule deduced from the molar composition in **4, 5, 6, 7, 8** derivatives was estimated at 3.4 and 0.6 respectively.

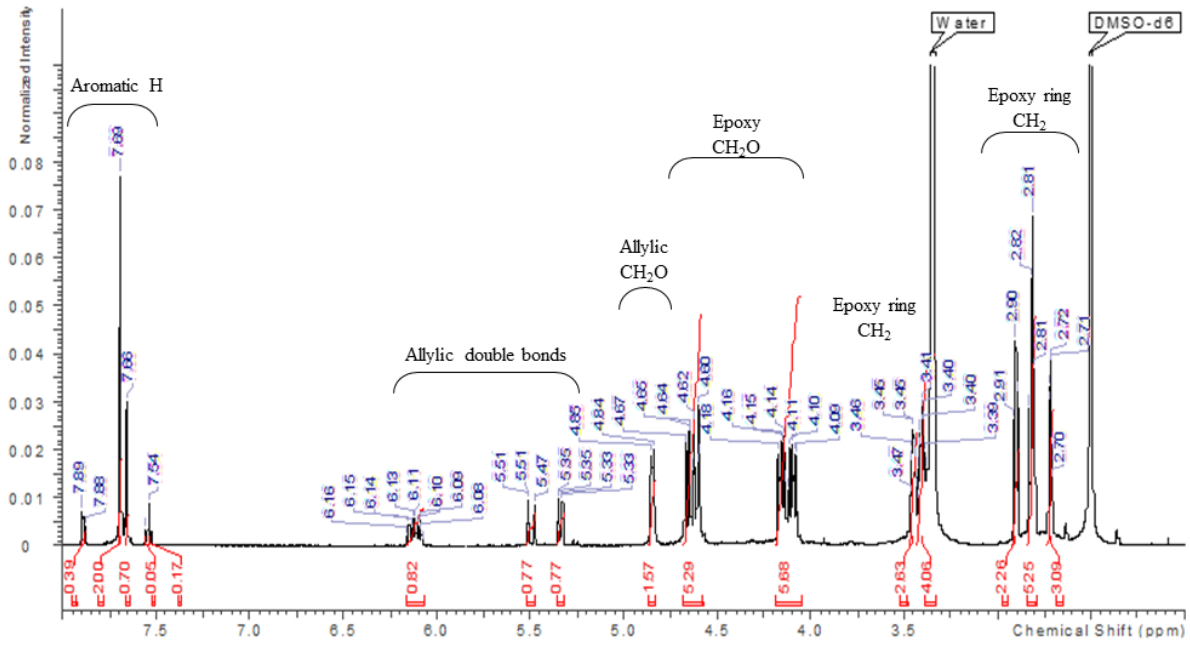


Figure 4. 10. ^{1}H NMR spectrum of GEA in DMSO-d_6

The structural characterization and composition of GEA were supported by NMR analyses. Its ^{1}H NMR spectrum is presented on **Figure 4. 10**. Besides the residual allyl protons (double bonds in the range 5.22-6.16 ppm and the CH_2O protons in the range 4.84-4.85 ppm), the oxirane ring proton signals appeared in the 2.70-3.47 ppm range and the CH_2-O protons of glycidyl groups gave resonances in the 4.07-4.67 ppm range. In the same way as for allyl derivatives, the number of residual allyl groups and the number of oxirane functions per ellagic acid molecule were estimated by calculating the ratio of the signals areas between the aromatic protons and CH_2O protons of allyl functions or glycidyl functions. The average values of oxirane groups and residual allyl groups per ellagic acid molecule were estimated at 3.3 and 0.5, respectively. These values are very close to those determined from UPLC.

GEA also exhibited a low solubility in organic solvents. Flash chromatography purification could not be performed. Therefore, crude GEA was used for the formulation of epoxy thermosets.

3.3.2. Synthesis of bis-furfurylamine (BFA)

A biosourced curing agent bis-furfurylamine (BFA) (**Figure 4. 11**) was synthetized from furfurylamine by a single-step process [50,51]. This compound displays an important potential as a biosourced curing agent. It is obtained from furfural, which is potentially available in large quantities from agricultural waste materials. BFA has been successfully employed as

curing agent for the formulation of epoxy thermosets [50] and characterized through ^{1}H and ^{13}C NMR analyses (available in Annex C). Results confirmed the chemical structure of synthesized BFA.

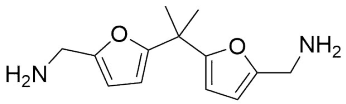


Figure 4. 11. Chemical structure of bis-furfurylamine (BFA)

3.3.3. Formulation of the epoxy polymers

The processing of an epoxy thermoset is generally performed using liquid-state components. In this case, the solid-state of the epoxy prepolymer synthesized in the present work should be converted to a liquid-state system. This could be ensured by melting the biosourced prepolymer. However, according to the Differential Scanning Calorimetry (DSC) tests, the melting point of GEA was found to be above 150°C. But this temperature is not convenient for an epoxy preparation. The dispersion of the solid-state prepolymer into the reactive epoxy diluent (1,4-butanediol diglycidyl ether) failed because of the low solubility, even at 150°C. Therefore, the solubilization of the biobased prepolymer was performed using polar aprotic DMSO.

The experimental epoxy equivalent weights (EEW_{Exp}) of commercial DGEBA and synthesized GEA were determined by a chemical assay based on the reaction of the oxirane groups with a standard pyridine hydrochloride in excess pyridine at reflux and subsequent blank titration with standard aqueous sodium hydroxide solution using a phenolphthalein as indicator [52]. The theoretical epoxy equivalent weights (EEW_{Th}) of DGEBA and GEA were calculated as the ratio between their molecular weight and number of epoxy groups. The EEW_{Th} of GEA was determined by taking into account the relative proportions of each derivative.

The cured network samples of GEA were prepared either with petroleum-derived isophorone diamine (IPDA) or with biobased bis-furfurylamine (BFA). The 10 % (wt./v) mixture of GEA in DMSO (with a boiling point at 189°C according to the technical data) was heated at 120°C to achieve the complete dissolution of GEA in the solvent. The prepolymer and crosslinking agents were used in a 1:1 M ratio of epoxy groups (based on the EEW_{Exp}) to active H of amine in the curing agent (based on AEW) in order to obtain the optimal crosslinking rate of cured epoxy materials. The EEW_{Exp} value of GEA was equal to the EEW_{Th}

one that was equal to 158 ± 4 g equiv^{-1}. The AEW of amine hardener was calculated as a ratio between the molecular weight of amine and a number of its active hydrogen atoms. The AEW values of IPDA and BFA are respectively equal to 43 and 59 g equiv^{-1}. The samples were cured at 130°C for 4 h followed by 1 h at 150°C. The evaporation of DMSO during the curing process was confirmed by the mass control of samples.

The cured thermosets from DGEBA prepolymer (EEW_{Exp} = 178 ± 1 g equiv^{-1}) were prepared in the same experimental conditions and used as references. The EEW_{Exp} value of DGEBA was found slightly higher than the EEW_{Th} one (170 g equiv^{-1}). That can be explained by the presence of by-products of oligomers in the sample.

3.3.4. Characterization of the epoxy properties

3.3.4.1. Thermal properties of the epoxy networks

The thermal stability and charring ability of the crosslinked epoxy resins were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The thermogravimetric and derivative weight loss curves are displayed on **Figure 4. 12**. The TGA measurements are listed **Table 4. *2***.

It was first observed that DGEBA-IPDA thermoset displayed a reduced thermal stability compared to that reported in the literature. Indeed, in the present work, T_{d5} and T_{d30} values of DGEBA-IPDA resin were 290 ± 4 and 350 ± 1°C, respectively, whereas these thermal characteristics in other publications were about 350 and 365°C, respectively [2,55]. This reduced thermal stability of DGEBA-IPDA could be correlated to the change of the thermoset cure kinetic and, consequently, to the modification of the epoxy network structure due to the use of DMSO. The DSC or Dynamic Mechanical Analysis (DMA) required to investigate it.

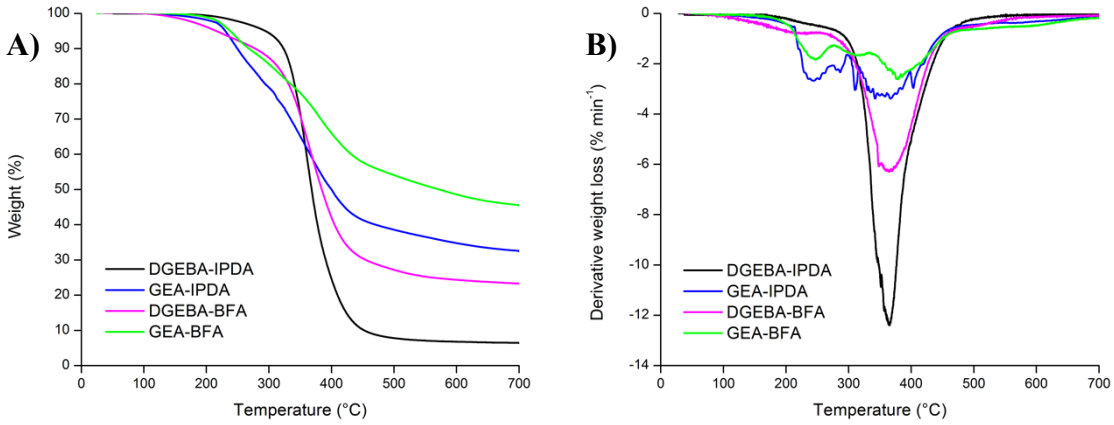


Figure 4. 12. Thermogravimetric (A) and derivative weigh loss (B) curves of the crosslinked epoxy resins at the heating rate of 1°C min^{-1}

Table 4. 2. Data of the TGA measurements of the crosslinked epoxy resins

Sample	T_{d5} (°C)	T_{d30} (°C)	T_s (°C)	$Char_{700}$ (wt. %)
DGEBA-IPDA	290 ± 4	350 ± 1	160 ± 1	6.7 ± 1.1
GEA-IPDA	231 ± 1	335 ± 0	144 ± 0	32.4 ± 0.1
DGEBA-BFA	219 ± 4	350 ± 1	146 ± 0	23.0 ± 0.7
GEA-BFA	238 ± 1	383 ± 1	159 ± 1	45.8 ± 0.3

It can be seen that DGEBA-BFA thermoset exhibited also a reduced thermal stability. T_{d5} value was significantly lower than the DGEBA-IPDA one and equal to 219 ± 4°C. The reduced thermal stability of the DGEBA-BFA thermoset could be associated to its reduced crosslinking density compared to the IPDA reference. Both the DGEBA-based thermosets showed though the same T_{d30} values.

The DGEBA-based thermosets showed a thermal behavior different from those of the GEA-based ones. Indeed, the GEA-based resins displayed an early loss of thermal stability compared to DGEBA-IPDA thermoset (**Figure 4. 12**). The biobased resins started to decompose at around 160°C, while the DGEBA-IPDA thermoset did it at around 200°C. The early weight loss of GEA-based thermosets could be associated with the thermolysis of allyl groups present in some derivatives (the allyl groups-containing derivatives **4**, **5** and **7**). Both the thermosets formulated from DGEBA showed a continuous single step of weight loss, whereas the GEA-IPDA and GEA-BFA thermosets exhibited a two- and three-step decomposition processes, respectively. The first step of decomposition of GEA-BFA occurs between 200 and 280°C, and is similar to that of GEA-IPDA, that may be due to chain scissions

of bond linkages in polymers backbone. The second step of GEA-BFA from 280 to 320°C is mainly correlated to the scission of the crosslinking agent segment. The final step between 320 and 440°C for both GEA-based samples is mainly associated to the degradation of the phenolic part of GEA.

The statistic heat-resistant index (T_s) is an important characteristic used to specify the thermal stability of the cured thermosets. It may be noted that DGEBA-IPDA thermoset showed higher T_s value than DGEBA-BFA and GEA-IPDA ones – 160 ± 1°C against 144 and 146°C, respectively. It suggests thus that DGEBA-IPDA resin exhibited higher thermal stability compared to the two other resins. It was surprisingly observed that GEA-BFA thermoset revealed the same T_s value that DGEBA-IPDA one but this result could not be associated with their similar thermal stabilities. The T_s values of thermosets were calculated from their T_{d5} and T_{d30} values according to the equation 2. It was noted that GEA-BFA thermoset exhibited lower T_{d5} value (**Table 4. 2**) and consequently lower thermal stability than DGEBA-IPDA. The T_{d30} value of GEA-BFA was though higher than the DGEBA-IPDA one because of its important charring ability. High T_{d30} value of the fully biobased thermoset recompensed thus its low T_{d5} one that allows then to its high T_s value.

The char content is a parameter of importance for the thermal behaviour of epoxy thermosets, especially in fire retardancy applications. It was observed that the char yield of the thermosets was related to the curing agent used. The char yield of the BFA-containing thermosets was higher than that of the IPDA-containing ones. This effect is associated with the aromatic structure of the biobased BFA and was already observed in the literature [16]. Concerning the effects of the ellagic acid-based epoxy precursors used, it appears that the GEA-based thermosets exhibited much higher char contents at 700°C compared to the DGEBA-based ones. GEA-IPDA presented a char yield equal to 32.4 ± 0.1 wt. %, i.e. around five times higher than the reference DGEBA-IPDA (6.7 ± 1.1 wt. %). The combination of GEA and BFA allowed increasing the char yield up to 45.8 ± 0.3 wt. %, which is two times higher than the reference DGEBA-BFA (23.0 ± 0.7 wt. %). The important char content of GEA-based thermosets is mainly correlated to the important charring ability of neat ellagic acid with a char content at 700°C measured at 35 wt. %, which is quite significant for an organic molecule [37].

3.3.4.2. Flammability properties of the epoxy thermosets

The thermogravimetric assay can be completed by the study of the flammability properties of the crosslinked thermosets by pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC). The

PCFC curves present in **Figure 4. 13**, while the PCFC measurements are listed in **Table 4. 3**. In all cases, similar profiles of degradation were obtained from TGA (**Figure 4. 12**) and PCFC measurements.

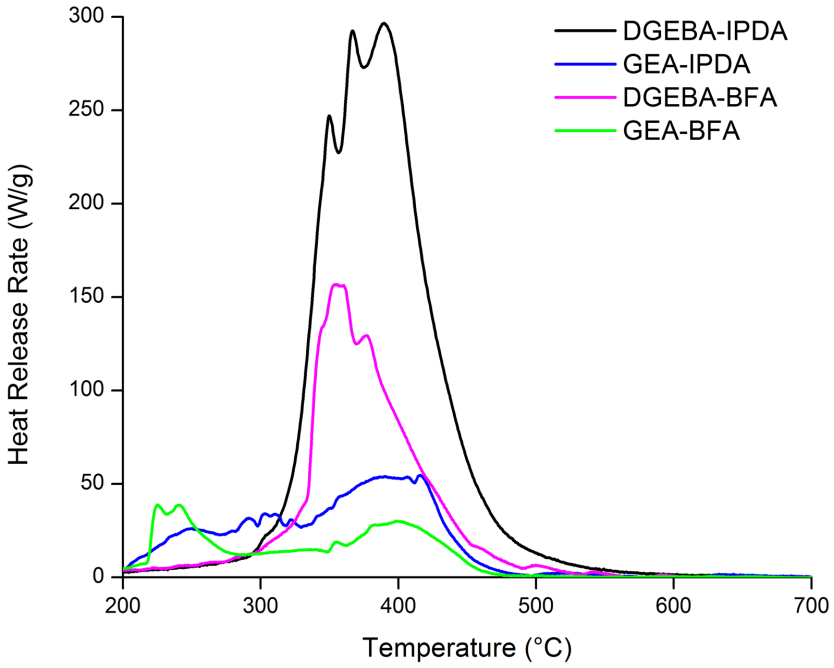


Figure 4. 13. PCFC curves of the prepared epoxy thermosets

Table 4. 3. Data of the PCFC measurements of the crosslinked thermosets

Sample	Peak HRR (W g^{-1})	T_{peak} (°C)	THR (kJ g^{-1})	Experimental EHC (kJ g^{-1})	Theoretical EHC (kJ g^{-1})
DGEBA/IPDA	300 ± 22	383 ± 13	28.2 ± 0.3	30.2 ± 0.3	32.3
GEA/IPDA	49 ± 4	370 ± 7	8.8 ± 0.4	13.0 ± 0.5	24.6
DGEBA/BFA	145 ± 17	367 ± 13	12.8 ± 0.5	16.4 ± 0.3	30.5
GEA/BFA	35 ± 3	232 ± 2	4.9 ± 0.2	9.1 ± 0.3	23.3

The pHRR value for the DGEBA-IPDA thermoset were different from that reported on the literature. Indeed, Menard et al. [56] reported on the pHRR of DGEBA-IPDA thermoset equal to 664 W g^{-1}, whereas in the present work the pHRR value of the resin is equal to 300 ± 22 W g^{-1}. The decrease of the pHRR value could be associated to the changes in the network structure of thermoset resulting from the use of a solvent (DMSO) during its preparation. It is worth noting that DGEBA-BFA thermoset exhibited a pHRR twice lower than that of the IPDA reference – 145 ± 17 W g^{-1}.

Important differences in the PCFC measurements were observed between the GEA- and DGEBA-based thermosets. The emission of fuel gases for GEA-based thermosets was observed at lower temperatures compared to DGEBA-based ones. It corresponds to the loss of thermal stability observed by TGA analyses (**Figure 4. 12**) and could be attributed to the thermolysis of allyl groups. The pHRR values of the GEA-based thermosets were much lower than that of the corresponding DGEBA-based ones. Indeed, the pHRR values of GEA-IPDA and GEA-BFA thermosets were 49 ± 4 and 35 ± 3 W g^{-1}, respectively. That corresponded to a reduction of 84 and 76 %, respectively, compared to the corresponding DGEBA-based thermosets.

The THR and EHC parameters of the biobased thermosets were also significantly reduced. The THR values were decreased to 8.8 ± 0.4 kJ g^{-1} for GEA-IPDA and to 4.9 ± 0.2 kJ g^{-1} for GEA-BFA, i.e. a decrease of 69 and 61 %, respectively. The lower THR values of the biobased thermosets can be assigned to both their higher char content (**Table 4. *2***) and lower EHC (**Table 4. 3**). The char formation reduces the amount of decomposition gases able to participate to the combustion and therefore reduces automatically the THR of the thermosets since this value is calculated with regard to the initial mass of the sample. Besides, the decrease of the calorific power of decomposition gas allows the reduction of the EHC values and, consequently, the THR ones. The GEA-based epoxy resins exhibits experimental EHC values significantly lower than the theoretical ones. The theoretical EHC of the thermosets is calculated from the theoretical EHC values of each component of the given system (**Table 4. *4***) according to the method described by Lyon at al. [57]. The GEA-based epoxy resins exhibit experimental EHC values significantly lower than the theoretical ones. The experimental EHC values of GEA-IPDA and GEA-BFA thermosets were equal to 13.0 ± 0.5 and 9.1 ± 0.3 kJ g^{-1}, respectively, while the theoretical values were 24.6 and 23.3 kJ g^{-1}. The mismatch between experimental and theoretical EHC indicates that the char produced during combustion is highly carbon concentrated and that a significant amount of energy is still stored in the char.

The exceptional flammability properties of GEA-based thermosets are totally attributed to its building block – ellagic acid. In fact, ellagic acid exhibits a very low pHRR value equal to 73 W g^{-1}. Its THR and EHC values are also particularly low – 3.7 and 5.7 kJ g^{-1}, respectively. It could be suggested that the reduced THR and EHC values of the phenolic compound are assigned to its important char content. However, the origin of these remarkable flammability properties of ellagic acid is not discussed in the literature. Supplementary experiments are required to investigate the thermal decomposition process of ellagic acid.

Table 4. 4. Theoretical EHC values of the thermoset components from elemental composition according to the Lyon's method [57]

Thermoset compounds	Theoretical EHC (kJ g^{-1})
DGEBA	30.8
GEA	20.9
IPDA	38.2
BFA	29.6

*This method assumes a complete combustion of organic compounds: $C_xH_yO_zN_w + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right) O_2 \longrightarrow x\, CO_2 + \frac{y}{2} H_2O + \frac{w}{2} N_2$ and the net heat of this combustion is equal to 13 kJ by gram of oxygen consumed according to the Huggett principle [42].

3.4. Conclusion

In the present study, biobased epoxy prepolymers were successfully synthesized using ellagic acid as raw material. The biobased monomers were cured with fossil or biobased diamines after solubilization in dimethyl sulfoxide. The prepared epoxy thermosets were then compared to the DGEBA-based references. The GEA-based networks exhibit lower thermal stability than that of DGEBA-IPDA reference but produce much higher char yield – up to 45.8 wt. % for GEA-BFA thermoset. In addition, the fully biobased GEA-BFA exhibits a low EHC (up to 9.1 kJ g^{-1}). These results highlight ellagic acid as a promising precursor for the development of biobased low flammability epoxy resins without using a flame retardant.

Perspectives. The development of biobased epoxy resins is still the main purpose. In view of the obtained results, the thermomechanical characteristics of the biobased thermosets should be investigated. A large-scale test as a cone calorimeter could help to understand the flame retardant mechanism of the biobased epoxy thermosets. The ellagic acid-based prepolymer could also be used as a reactive biobased halogen-free flame retardant for epoxy thermosets. It is also suggested to investigate the thermal decomposition process of ellagic acid in order to understand its exceptional flammability properties.

4. Conclusion générale du chapitre IV

Les travaux du chapitre IV ont révélé les principaux obstacles à la synthèse des prépolymères époxy biosourcés à base de l'acide ellagique. Des produits glycidylés, dont le produit tétrasubstitué est majoritaire, ont toutefois pu être formés par allylation des OH

phénoliques avec le bromure d'allyle, suivie de l'époxydation des doubles liaisons allyliques avec le *méta*-chloroperbenzoïque acide (*m*CPBA). Les résines époxy formulées à partir des prépolymères époxy biosourcés synthétisés et de durcisseurs aminés, tels que l'isophorone diamine (IPDA) et le bis-furfurylamine (BFA), présentent une stabilité thermique réduite par rapport à la référence pétrosourcée DGEBA-IPDA. Les résines époxy biosourcées montrent cependant une combustibilité remarquablement réduite du fait d'un taux de char très élevé et d'une énergie effective de combustion (EHC) plus faible. Les valeurs du THR des résines biosourcées sont respectivement réduites de 69 et 61 % par rapport à leurs références à base de DGEBA. Des essais de comportement au feu à l'échelle supérieure (cône calorimètre) mériteraient d'être réalisés sur ces résines biosourcées afin de valider leur intérêt. L'emploi des prépolymères époxy synthétisés à base d'acide ellagique semble cependant être problématique en raison de leur nature solide, verrou qu'il est nécessaire de lever.

5. References

[1] C. Aouf, J. Lecomte, P. Villeneuve, E. Dubreucq, H. Fulcrand, Chemo-enzymatic functionalization of gallic and vanillic acids: synthesis of bio-based epoxy resins prepolymers, Green Chem. 14 (2012) 2328.

[2] C. Aouf, H. Nouailhas, M. Fache, S. Caillol, B. Boutevin, H. Fulcrand, Multi-functionalization of gallic acid. Synthesis of a novel bio-based epoxy resin, Eur. Polym. J. 49 (2013) 1185–1195.

[3] C. Aouf, C. Le Guernevé, S. Caillol, H. Fulcrand, Study of the O-glycidylation of natural phenolic compounds. the relationship between the phenolic structure and the reaction mechanism, Tetrahedron. 69 (2013) 1345–1353.

[4] H. Nouailhas, C. Aouf, C. Le Guerneve, S. Caillol, B. Boutevin, H. Fulcrand, Synthesis and Properties of Biobased Epoxy Resins. Part 1. Glydidylation of Flavonoids by Epichlorohydrin, Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem. 49 (2011) 2261–2270.

[5] H. Tomita, K. Yonezawa, Epoxy resin and process for preparing the same, US4540802, 1985.

[6] C. Aouf, S. Benyahya, A. Esnouf, S. Caillol, B. Boutevin, H. Fulcrand, Tara tannins as phenolic precursors of thermosetting epoxy resins, Eur. Polym. J. 55 (2014) 186–198.

[7] S. Benyahya, C. Aouf, S. Caillol, B. Boutevin, J.P. Pascault, H. Fulcrand, Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins, Ind. Crops Prod.

53 (2014) 296–307.

[8] S. Gupta, A. Kumar, Epoxy polymers, in: S.K. (Santosh K. Gupta, A. Kumar (Eds.), React. Eng. Step Growth Polym., Springer US, 1987: p. 444.

[9] P. Tundo, F. Trotta, G. Moraglio, F. Ligorati, Continuous-Flow Processes under Gas-Liquid Phase-Transfer Catalysis (GL-PTC) Conditions: The Reaction of Dialkyl Carbonates with Phenols, Alcohols, and Mercaptans, Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 1565–1571.

[10] O. Kreye, L.C. Over, T. Nitsche, R.Z. Lange, M.A.R. Meier, Organic carbonates: Sustainable and environmentally-friendly ethylation, allylation, and benzylation reagents, Tetrahedron. 71 (2015) 293–300.

[11] M.Y. Lui, A.K.L. Yuen, A.F. Masters, T. Maschmeyer, Masked N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Alkylation of Phenols with Organic Carbonates, ChemSusChem. 9 (2016) 2312–2316.

[12] A. Duval, L. Avérous, Cyclic Carbonates as Safe and Versatile Etherifying Reagents for the Functionalization of Lignins and Tannins, ACS Sustain. Chem. Eng. 5 (2017) 7334–7343.

[13] S. Caillol, G. David, B. Boutevin, J. Pascault, U. De Lyon, Biobased Thermosetting Epoxy : Present and Future, Chem. Rev. 114 (2014) 1082–1115.

[14] F. Jaillet, E. Darroman, B. Boutevin, S. Caillol, A chemical platform approach on cardanol oil: from the synthesis of building blocks to polymer synthesis, Ocl. 23 (2016) D511.

[15] J. Xin, P. Zhang, K. Huang, J. Zhang, Study of green epoxy resins derived from renewable cinnamic acid and dipentene: Synthesis, curing and properties, RSC Adv. 4 (2014) 8525–8532.

[16] R. Ménard, S. Caillol, F. Allais, Ferulic acid-based renewable esters and amides-containing epoxy thermosets from wheat bran and beetroot pulp: Chemo-enzymatic synthesis and thermo-mechanical properties characterization, Ind. Crops Prod. 95 (2017) 83–95.

[17] G.H. Delmas, B. Benjelloun-Mlayah, Y. Le Bigot, M. Delmas, Biolignin TM Based Epoxy resins, J. Appl. Polym. Sci. 127 (2013) 1863–1872.

[18] F. Ferdosian, Z. Yuan, M. Anderson, C. Xu, Sustainable lignin-based epoxy resins cured with aromatic and aliphatic amine curing agents: Curing kinetics and thermal properties, Thermochim. Acta. 618 (2015) 48–55.

[19] M. Fache, A. Viola, R. Auvergne, B. Boutevin, S. Caillol, Biobased epoxy thermosets from vanillin-derived oligomers, Eur. Polym. J. 68 (2015) 526–535.

[20] M. Fache, E. Darroman, V. Besse, R. Auvergne, S. Caillol, B. Boutevin, Vanillin, a promising biobased building-block for monomer synthesis, Green Chem. 16 (2014) 1987–1998.

[21] S. Nikafshar, O. Zabihi, S. Hamidi, Y. Moradi, S. Barzegar, M. Ahmadi, M. Naebe, A renewable bio-based epoxy resin with improved mechanical performance that can compete with DGEBA, RSC Adv. 7 (2017) 8694–8701.

[22] A. Pizzi, Chapter 8 - Tannins: Major Sourced, Properties and Applications, in: M.N. Belgacem, A. Gandini (Eds.), Monomers, Polym. Compos. from Renew. Resour., Elsevier, Oxford, 2008: pp. 179–199.

[23] L. Roumeas, H. Fulcrand, C. Aouf, E. Dubreucq, Biosourced compound having epoxide functions, method for the synthesis of such a compound, and use thereof for producing epoxy resin, US 2018/012, 2018.

[24] L. Rouméas, G. Billerach, C. Aouf, É. Dubreucq, H. Fulcrand, Furylated Flavonoids: Fully Biobased Building Blocks Produced by Condensed Tannins Depolymerization, ACS Sustain. Chem. Eng. 6 (2018) 1112–1120.

[25] H. Fulcrand, L. Rouméas, G. Billerach, C. Aouf, E. Dubreucq, Chapter 11 - Advances in Bio-based Thermosetting Polymers, in: H. Halbrwirth, K. Stich, V. Cheynier, S. Quideau (Eds.), Recent Adv. Polyphen. Res., John Wiley & Sons Ltd., 2019: pp. 285–334.

[26] S. Basnet, M. Otsuka, C. Sasaki, C. Asada, Y. Nakamura, Functionalization of the active ingredients of Japanese green tea (Camellia sinensis) for the synthesis of bio-based epoxy resin, Ind. Crops Prod. 73 (2015) 63–72.

[27] J.M. Landete, Ellagitannins, ellagic acid and their derived metabolites: A review about source, metabolism, functions and health, Food Res. Int. 44 (2011) 1150–1160.

[28] L. Jingjing, Y. Qipeng, A new method for ellagic acid production from pomegranate husk, J. Food Process Eng. 31 (2008) 443–454.

[29] M.P. Kahkonen, A.I. Hopia, M. Heinonen, Berry phenolics and their antioxidant activity, J. Agri. 49 (2001) 4076–4082.

[30] J.R. Mosedale, B. Charrier, N. Crouch, G. Janin, P.S. Savill, Variation in the composition and content of ellagitannins in the heartwood of European oaks (Quercus robur and Q petraea). A comparison of two French forests and variation with heartwood age, Ann. Des Sci. For. 53 (1996) 1005–1018.

[31] M. Sanz, E. Cadahia, E. Esteruelas, A.M. Munoz, B. Fernandez De Simon, T. Hernandez, I. Estrella, Phenolic compounds in chestnut (Castanea sativa Mill.) heartwood. Effect of toasting at cooperage, J. Agric. Food Chem. 58 (2010) 9631–9640.

[32] C. Viriot, A. Scalbert, C.L.M. Herve du Penhoat, M. Moutounet, Ellagitannins in woods of sessile oak and sweet chestnut dimerization and hydrolysis during wood ageing, Phytochemistry. 36 (1994) 1253–1260.

[33] E.A. Haddock, R.K. Gupta, S. M.K. Al-Shafi, K. Layden, E. Haslam, D. Magnolato, The metabolism of gallic acid and hexahydroxydiphenic acid in plants: Biogenetic and molecular taxonomic considerations, Phytochemistry. 21 (1982) 1049–1062.

[34] B. Li, K. Harich, L. Wegiel, L.S. Taylor, K.J. Edgar, Stability and solubility enhancement of ellagic acid in cellulose ester solid dispersions, Carbohydr. Polym. 92 (2013) 1443–1450.

[35] H. Tokutomi, J. Wu, T. Takeda, N. Hoshino, T. Akutagawa, Phase transition and molecular assembly structure of ellagic acid ester derivatives, New J. Chem. 42 (2018) 14700–14703.

[36] M. Hasegawa, M. Terauchi, Y. Kikuchi, A. Nakao, J. Okubo, T. Yoshinaga, H. Hiratsuka, M. Kobayashi, T. Hoshi, Deprotonation Processes of Ellagic Acid in Solution and Solid States, Monatshefte Fur Chemie. 134 (2003) 811–821.

[37] M.Z. Hussein, S. Hasan, A. Ali, M.N. Hakim, Development of antiproliferative nanohybrid compound with controlled release property using ellagic acid as the active agent, Int. J. Nan. 6 (2011) 1373–1383. doi:10.1021/jf0100907.

[38] J.C. Thermodynamics, J.Z. Dávalos, C.F.R.A.C. Lima, L.M.N.B.F. Santos, V.L. Romero, J.F. Liebman, Thermochemical and structural studies of gallic and ellagic acids, J. Chem. Thermodyn. 129 (2019) 108–113.

[39] T. Iijima, N. Yoshioka, M. Tomoi, Effect of cross-link density on modification of epoxy resins with reactive acrylic elastomers, Eur. Polym. J. 28 (1992) 573–581.

[40] P.J. FIory, Molecular theory of rubber elasticity, Polymer (Guildf). 20 (1979) 1317–1320.

[41] Y.C. Chiu, I.C. Chou, W.C. Tseng, C.C.M. Ma, Preparation and thermal properties of diglycidylether sulfone epoxy, Polym. Degrad. Stab. 93 (2008) 668–676.

[42] C. Huggett, Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements, Fire Mater. 4 (1980) 61–65.

[43] A. Duval, L. Avérous, Solvent- and Halogen-Free Modification of Biobased Polyphenols

to Introduce Vinyl Groups: Versatile Aromatic Building Blocks for Polymer Synthesis, ChemSusChem. 10 (2017) 1813–1822.

[44] I. Bala, V. Bhardwaj, S. Hariharan, M.N.V.R. Kumar, Analytical methods for assay of ellagic acid and its solubility studies, J. Pharm. Biomed. Anal. 40 (2006) 206–210.

[45] G. Salvi, P. De Los Rios, M. Vendruscolo, Effective interactions between chaotropic agents and proteins, Proteins Struct. Funct. Genet. 61 (2005) 492–499.

[46] C. Longuet, A. Ratsimihety, S. André, G. Boutevin, F. Guida-Pietrasanta, B. Decamps, M. Ramonda, C. Joly-Duhamel, B. Boutevin, F. Ganachaud, Physically crosslinked fluorosilicone elastomers obtained by self- assembly and template polycondensation of tailored building blocks, J. Mater. Chem. 20 (2010) 10269–10276.

[47] C. Kim, T.G. Traylor, C.L. Perrin, MCPBA epoxidation of alkenes: Reinvestigation of correlation between rate and ionization potential, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 9513–9516.

[48] S. Romeo, D.H. Rich, Diastereoselective epoxidation of dipeptide olefins, Tetrahedron Lett. 34 (1993) 7187–7190.

[49] H. Hussain, A. Al-Harrasi, I.R. Green, I. Ahmed, G. Abbas, N.U. Rehman, Meta-Chloroperbenzoic acid (mCPBA): A versatile reagent in organic synthesis, RSC Adv. 4 (2014) 12882–12917.

[50] R. Ménard, C. Negrell-Guirao, L. Ferry, R. Sonnier, G. David, Synthesis of biobased phosphate flame retardants, Pure Appl. Chem. 86 (2014) 1637–1650.

[51] M.S. Holfinger, A.H. Conner, D.R. Holm, C.G. Hill, Synthesis of Difurfuryl Diamines by the Acidic Condensation of Furfurylamine with Aldehydes and Their Mechanism of Formation, J. Org. Chem. 60 (1995) 1595–1598.

[52] H. Jahn, P. Goetzky, Chapter 13 - Chemical Analysis of Epoxides and Epoxy Resins, in: B. Ellis (Ed.), Epoxy Resins Chem. Technol., Springer, 1993: pp. 165–200.

[53] J.M. Morancho, X. Ramis, X. Fernández-Francos, J.M. Salla, A.O. Konuray, Serra, Curing of off-stoichiometric amine–epoxy thermosets, J. Therm. Anal. Calorim. 133 (2018) 519–527.

[54] M.R. Loos, L.A.F. Coelho, S.H. Pezzin, S.C. Amico, The effect of acetone addition on the properties of epoxy, Polímeros. 18 (2008) 76–80.

[55] E. Savonnet, E. Grau, S. Grelier, B. Defoort, H. Cramail, Divanillin-Based Epoxy Precursors as DGEBA Substitutes for Biobased Epoxy Thermosets, ACS Sustain. Chem. Eng. 6 (2018) 11008–11017.

[56] R. Ménard, C. Negrell, M. Fache, L. Ferry, R. Sonnier, G. David, From a bio-based phosphorus-containing epoxy monomer to fully bio-based flame-retardant thermosets, RSC Adv. 5 (2015) 70856–70867.

[57] R.E. Lyon, M.L. Janssens, Polymer Flammability, 2005.

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

La châtaigneraie cévenole se trouve actuellement à un tournant important de son devenir du fait de sa faible valorisation et de son état sanitaire dégradé. Il devient donc urgent d'explorer de nouvelles alternatives de valorisation du bois de châtaignier en sus de la filière du bois d'énergie. Les tannins saponifiables de type ellagique ainsi que l'acide ellagique sont, par ailleurs, abondants dans le bois de châtaignier. Ils sont généralement produits à l'échelle industrielle sous forme d'extraits bruts peu purifiés et trouvent habituellement leurs applications dans les domaines de l'œnologie, des compléments alimentaires et de la parapharmacie. Les tannins du bois de châtaignier des Cévennes ne pourront donc pas créer de marché propre dans les mêmes secteurs d'activités et de simples extraits devront se faire une place sur un marché déjà très fortement concurrentiel. Ainsi, la chimie fine apparaît comme une alternative technologique potentielle en raison des structures polyphénoliques spécifiques des ellagitannins et de l'acide ellagique. La conception de produits de moyennes et hautes valeurs ajoutées à base de tannins s'intègre de plus dans le contexte de la chimie « verte » qui préconise, entre autres, la substitution des produits issus des ressources fossiles par des produits biosourcés. Ainsi, le développement de retardateurs de flamme et de résines époxy biosourcées à base des tannins du bois de châtaignier pourrait répondre aux enjeux environnementaux et sanitaires ainsi qu'aux besoins du territoire cévenole.

L'objectif principal des travaux de thèse a été de démontrer le potentiel des tannins du bois de châtaignier des Cévennes et de leurs dérivés dans les domaines des retardateurs de flamme et des résines époxy biosourcées. Pour y parvenir, il a fallu (i) extraire et caractériser des composés phénoliques issus du bois de châtaignier ; (ii) préparer des retardateurs de flamme et des prépolymères époxy par la fonctionnalisation des molécules d'intérêt et enfin (iii) élaborer et caractériser des matériaux.

La première étape (chapitre II) avait donc pour but d'extraire les composés phénoliques du bois de châtaignier. Cette étude a été réalisée dans un premier temps à l'échelle du milligramme en laboratoire puis à l'échelle du gramme au CRITT de Toulouse, dans les deux cas sur de la sciure de bois de châtaignier provenant d'une scierie locale.

Les essais d'extraction à l'échelle du milligramme avec les différents systèmes de solvants ont montré l'influence de la nature du solvant et du système de solvants sur le rendement d'extraction et la composition chimique des extraits. Le rendement d'extraction a été généralement supérieur dans les systèmes aqueux (eau, éthanol/eau et acétone/eau) à celui dans les alcools purs (méthanol et éthanol). La différence observée a été principalement

associée à une solubilisation des saccharides simples présents dans le bois de châtaignier. Les résultats des analyses chimiques sur les extraits obtenus ont montré que les systèmes aqueux favorisent en effet la récupération des saccharides ainsi que des ellagitannins. La vescalagine et la castalagine ensemble avec la vescaline et la castaline constituent ainsi les composants majoritaires des ellagitannins du bois. Les alcools et notamment l'éthanol sont, quant à eux, avantageux pour l'extraction de l'acide ellagique qui est produit par hydrolyse des ellagitannins. L'extrait sec obtenu dans l'éthanol contenait en effet plus de 48 % de composés phénoliques, dont plus de 46 % correspondaient à l'acide ellagique.

Les essais d'extraction à l'échelle du gramme, associés à quelques essais supplémentaires à l'échelle du milligramme, ont mis en évidence l'impact de certains autres paramètres sur les résultats. La qualité du solvant (solvant technique ou ultra pur) semble affecter de manière significative le rendement d'extraction et la composition chimique des extraits. L'emploi de l'éthanol technique à la place de l'éthanol absolu conduit à la réduction des valeurs du rendement d'extraction et de la pureté de l'acide ellagique dans l'extrait de 29 et 47 %, respectivement. Les résultats ainsi obtenus sont essentiellement associés à la présence de traces d'eau dans l'éthanol technique qui pourraient, à la fois, favoriser la récupération des molécules hydrosolubles tels que des sucres simples et empêcher l'extraction de l'acide ellagique. Il a été également constaté que la diminution de la granulométrie de la sciure conduisait à une augmentation du taux d'extraction de l'acide ellagique. D'autres paramètres technologiques tels que la variabilité de composition chimique de la sciure de bois de châtaignier (entre les deux lots) est également suspecté d'impacter les résultats d'extraction.

La caractérisation thermique des extraits de bois de châtaignier à l'échelle du milligramme a permis de mettre en avant leur comportement thermique remarquable. Les extraits présentent en effet un taux de résidu important et une chaleur totale dégagée faible. Cela rend donc prometteur l'utilisation des extraits de bois de châtaignier en tant que retardateurs de flamme biosourcés. Il a cependant été noté que les propriétés thermiques des extraits varient sensiblement en fonction de leur composition chimique. Le taux de résidu augmente avec la teneur de l'extrait en saccharides et ellagitannins mais diminue avec la teneur croissante en acide ellagique. Les valeurs de THR présentent la tendance opposée. L'extrait obtenu dans l'eau et l'extrait industriel (aussi obtenu dans l'eau) semble donc présenter des propriétés thermiques les plus intéressantes par rapport aux autres extraits obtenus pour leur exploitation en tant que retardateur de flamme.

La seconde étape (chapitre III) a consisté à évaluer le potentiel ignifugeant des extraits de bois de châtaignier ainsi que de leurs constituants phénoliques dans une résine époxy. Les additifs phénoliques (l'acide gallique, l'acide ellagique et leurs dérivés borés) ont permis de réduire de manière significative l'inflammabilité du matériau thermodurcissable. Les analyses effectuées à l'échelle du milligramme et du gramme ont mis en évidence l'action des composés phénoliques purs ou modifiés en phase condensée. Ils permettent en effet de former une couche barrière à la surface de l'échantillon qui protège le matériau sous-jacent de la dégradation thermique et diminue ainsi la vitesse de dégagement des gaz combustibles.

L'extrait industriel ainsi que l'extrait obtenu dans le méthanol ont de même permis d'améliorer les propriétés ignifuges de la résine époxy par une action en phase condensée. Les extraits employés semblent avoir des propriétés ignifugeantes similaires ou supérieures à celles de leurs constituants phénoliques purs (l'acide gallique et l'acide ellagique). L'extrait obtenu dans le méthanol a cependant montré les meilleures performances ignifugeantes dans la résine époxy, ce qui apparait contradictoire avec les conclusions obtenues préalablement. Il semblerait donc que les propriétés ignifugeantes d'un retardateur de flamme soient difficiles à évaluer indépendamment du polymère dans lequel il va être utilisé.

Les agents ignifugeants biosourcés se sont cependant montrés difficiles à disperser de manière homogène dans la résine époxy en raison de leur agglomération et leur sédimentation. L'incorporation des extraits et de leurs constituants phénoliques a de plus provoqué la réduction de la stabilité thermique du prépolymère époxy. Cela pourrait principalement s'expliquer par la dégradation anticipée des additifs biosourcés. Il a été de plus noté que l'acide ellagique était capable d'influencer la modification de la cinétique de la réticulation de la résine époxy.

La troisième et dernière étape de la thèse (chapitre IV) avait pour objectif de synthétiser un prépolymère époxy à partir de l'acide ellagique et de l'employer dans la formulation de résines époxy biosourcées.

La stratégie de synthèse a consisté en la fonctionnalisation des groupements hydroxy phénoliques de l'acide ellagique avec les groupements méthyle-oxiranes. Différents protocoles de synthèse ont ainsi été testés avec plus ou moins de succès. Le prépolymère époxy a pu être formé par allylation des fonctions hydroxy phénoliques de l'acide phénolique avec le bromure d'allyle, suivie de l'époxydation des doubles liaisons allyliques avec le *méta*-chloroperbenzoïque acide (*m*CPBA). Le prépolymère isolé est en fait un solide, constitué d'un mélange de produits polyglycidylés dont le dérivé tétrasubstitué est majoritaire.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La nature solide du prépolymère ainsi que sa faible solubilité dans les solvants « classiques » ont imposé l'utilisation du diméthylsulfoxyde (DMSO) pour la formulation des résines époxy. Les matériaux formulés à partir du prépolymère époxy à base d'acide ellagique et de durcisseurs amines, tels que l'isophorone diamine (IPDA) et la bis-furfurylamine (BFA), ont montré une stabilité thermique diminuée par rapport à des matériaux formulés à partir du prépolymère pétrosourcé (DGEBA). Ce résultat a été associé à la thermolyse des fonctions allyliques résiduelles dans la structure de certains constituants du prépolymère époxy. Les résines époxy à base d'acide ellagique ont toutefois montré une combustibilité considérablement diminuée grâce à un taux de char élevé et à une énergie effective de combustion réduite. Ces propriétés sont principalement attribuées à celles du précurseur biosourcé employé dans la synthèse du prépolymère époxy qui est l'acide ellagique.

En conclusion finale, les résultats obtenus montrent que les extraits de bois de châtaignier des Cévennes, ainsi que leurs constituants phénoliques, peuvent trouver des applications en tant que retardateurs de flamme et pour la synthèse de résines époxy biosourcées. Ainsi, cette thèse contribue à la conception de nouveaux produits de moyennes et hautes valeurs ajoutées.

Perspectives

PERSPECTIVES

De nombreuses perspectives peuvent être envisagées du point de vue de la recherche.

Il semble d'abord important d'approfondir l'étude concernant l'influence des paramètres technologiques (la granulométrie de la matière à extraire et la qualité de solvant) sur le rendement d'extraction et la composition chimique de l'extrait. L'étude bibliographique ainsi que les essais d'extraction présentés dans le travail ont en effet révélé leur impact potentiel. Toutefois, l'optimisation du procédé d'extraction dépend aussi de la composition de la matière première. Dans le cadre de la thèse, l'étude de la variabilité de la matière première n'a pas été abordée car le nombre de facteurs à prendre à compte et de prélèvements à réaliser pour élaborer un échantillonnage représentatif sont considérables et demandent une étude en soi. L'objectif de cette future étude sera de définir les bornes de la gamme de variabilité en termes de composés phénoliques. Connaissant les bornes, le deuxième objectif sera d'optimiser le procédé afin de le rendre robuste et très peu sensible aux variations de composition. Dans cette perspective, une des solutions à envisager consistera à inclure une étape d'hydrolyse dans le procédé d'extraction qui aura tendance à standardiser la composition de l'extrait.

Un procédé d'extraction en deux étapes intégrant le procédé d'hydrolyse pourra être envisagé pour exploiter le potentiel de la sciure de bois de châtaignier en termes de matières extractibles. Une des étapes visera à récupérer des saccharides et des ellagitannins grâce à l'extraction à l'eau. L'autre étape devra permettre la production d'un extrait à haute teneur en acide ellagique par extraction à l'éthanol. L'ordre de la séquence des deux étapes sera à définir en fonction du rendement et de la qualité des extraits, du bilan énergétique et environnemental, ainsi que du coût.

Les travaux de la thèse ont en outre permis de mettre en évidence la stabilité thermique notable de l'acide ellagique. L'origine de ce phénomène n'a cependant pas pu être expliquée. Il sera ainsi intéressant d'étudier le mécanisme de dégradation de l'acide ellagique par pyrolyse – GC/MS afin de trouver les éléments de sa structure responsables de cette performance thermique.

Les extraits obtenus après optimisation du procédé pourront ensuite être employés comme systèmes retardateurs de flamme biosourcés comme le montrent les chapitres II et III du manuscrit. Les résidus des sciures issus de l'extraction pourront, quant à eux, être utilisés comme charges dans des matériaux composites.

Les résultats de la thèse ont montré que les extraits de bois de châtaignier présentent des propriétés ignifugeantes intéressantes. Cependant, elles varient sensiblement en fonction de la teneur des extraits en saccharides et en composés phénoliques. Il sera ainsi intéressant

d'étudier séparément la contribution de la fraction glucidique ainsi que celle de la fraction phénolique, dans les propriétés ignifugeantes des extraits. Leur séparation pourra être réalisée à l'aide d'une résine absorbante de type styrène qui est souvent employée pour ce type d'applications.

Les extraits de bois de châtaignier ont montré leur potentiel important en tant que retardateurs de flamme biosourcés dans une résine époxy. Ils pourront de plus être testés pour l'ignifugation de polymères thermoplastiques et notamment des polymères biosourcés. L'emploi d'une matrice thermoplastique permettra d'éviter la sédimentation des additifs dans le volume du matériau en raison des différences de processus de mise en œuvre/forme. L'agglomération des additifs (qu'il faudra nécessairement broyer finement) pourra cependant toujours avoir lieu. Des revêtements (peinture ou vernis) à base des extraits du bois de châtaignier qui protégeraient des matériaux (comme le bois) en surface peuvent également être envisagés.

Les analyses des résines époxy à base d'acide ellagique à l'échelle du milligramme ont montré leur faible combustibilité. Il semble ainsi pertinent d'étudier le comportement au feu de ces matériaux à l'échelle du gramme (à l'aide du cône calorimètre) afin d'évaluer leur potentiel dans des conditions proches de celles d'un incendie réel. L'analyse plus approfondie de leurs performances mécaniques et de leur durabilité apparait également indispensable.

Le protocole de synthèse des prépolymères époxy à base d'acide ellagique nécessite aussi une optimisation, voire d'être complètement revisité. Les produits pétrosourcés et toxiques devront être remplacés par des produits écoresponsables. La synthèse des durcisseurs à base d'acide ellagique pourra de plus être envisagée.

Des perspectives peuvent aussi être envisagées du point de vue de la région cévenole.

Il semble en effet nécessaire de mieux évaluer la composition chimique du bois de châtaignier des Cévennes et sa variabilité. Les analyses réalisées dans le cadre de la thèse ont principalement été appliquées pour un seul lot de sciure. La composition chimique des matières végétales varie cependant de manière significative en fonction de nombreux paramètres intrinsèques (tissus, âge, etc) et extrinsèques (sol, environnement, maladies). Ils doivent ainsi être pris en compte lors d'un échantillonnage plus élargi de la matière première. Les résultats ainsi obtenus permettront de présenter une composition chimique globale du châtaignier et de sélectionner les parcelles de châtaigneraie les plus favorables pour l'extraction des composés d'intérêt.

Les extraits du bois de châtaignier des Cévennes pourront enfin être utilisés en tant que retardateurs de flamme pour le bois d'œuvre ou comme retardants pour les feux de

végétaux. Le développement de cette dernière gamme de produits semble particulièrement adapté au contexte local. Les incendies provoquent en effet la disparition de milliers d'hectares de forêt en Occitanie. Une collaboration plus étroite avec un partenaire du domaine tel que le CEREN Valabre permettra de développer un produit local pour des besoins locaux.

Production scientifique

Publications :

V. Karaseva, A. Bergeret, C. Lacoste, L. Ferry and H. Fulcrand

Influence of extraction conditions on chemical composition and thermal properties of chestnut wood extracts as tannin feedstock

ACS Sustainable Chem. Eng., 2019, 7, 20, 17047-17054

V. Karaseva, A. Bergeret, C. Lacoste, H. Fulcrand and L. Ferry

New biobased flame retardant agent based on gallic and ellagic acids for epoxy resins

Molecules, 2019, 24, 23, 4305

V. Karaseva, A. Bergeret, C. Lacoste, L. Roumeas, L. Ferry and H. Fulcrand

Synthesis of bio-based reactive monomers from ellagic acid with flame retardant properties for epoxy resin

Has to be submitted to ACS Sustainable Chem. Eng.

Communications:

WOODCHEM 2019: The International Scientific Conference Dedicated to Wood-based Chemistry (Nancy, France): English talk

C. Lacoste, V. Karaseva, H. Fulcrand, A. Bergeret and L. Ferry

Flame retardant phenolic compounds derived from chestnut in epoxy resin

FRPM 2019: Flame Retardancy of Polymeric Materials (Turku, Finland): English talk

L. Ferry, V. Karaseva, C. Lacoste, A. Bergeret and H. Fulcrand

Biophenolic compounds from chestnut as flame retardant in epoxy resin

BIOPOL 2019: International conference on biobased and biodegradable polymers (Stockholm, Sweden): English talk

V. Karaseva, H. Fulcrand, A. Bergeret, L. Ferry and C. Lacoste

Design of an epoxy prepolymer based on chestnut agro-residues

EPNOE 2018: Toward flame retardant biopolymers and biocomposites (Alès, France): English talk

V. Karaseva, L. Roumeas, L. Ferry, C. Lacoste, A. Bergeret and H. Fulcrand

Biosourced phenolic compounds from chestnut wood used as fire retardant agents in epoxy resins

ECOFRAM 2018: Eco-friendly flame retardant additives and materials (Metz, France): English talk

V. Karaseva, L. Roumeas, L. Ferry, C. Lacoste, A. Bergeret and H. Fulcrand

New biosourced flame retardant agents based on gallic and ellagic acids for epoxy resins

Journées Doctorants ADEME 2018 (Sophia Antipolis, France) : Poster

V. Karaseva, L. Roumeas, L. Ferry, C. Lacoste, A. Bergeret and H. Fulcrand

Préparation de synthons biosourcés issus de tannins de châtaigniers des Cévennes pour application aux résines époxy et aux retardateurs de flamme

Matériaux et Méthodes

1. Matériaux

La sciure du bois de châtaignier des Cévennes a été fournie par la scierie de Jalcreste à Saint André de Lancize (France). Les lots 1 et 2 utilisés dans l'étude ont respectivement été livrés le 3 mars 2017 et le 28 juin 2018. Les deux lots de la sciure ont été séchés en étude ventilée pendant 2 jours à la température de 40°C. Le lot 1 de la sciure a été broyé à l'aide du broyer à couteaux RETSCH SM 300 avec la grille de 0.25 mm. Les photos de la sciure avant et après le broyage sont présentées dans la **Figure MM. 1**. A l'inverse, le lot 2 de la sciure n'a pas subi de broyage (**Figure MM. 1**). La différence de couleur n'a pas été observée pour les lots 1 e 2 de la sciure. La détermination des tailles de particules a été réalisée à l'aide du granulomètre laser BECKMAN COULTER LS13320 en voie sèche (dans l'air) pour les sciures broyées et non broyées. La **Figure MM. 2** présente les résultats des mesures de tailles des particules. Le **Tableau MM. 1** indique le diamètre moyen des particules pour chaque type de sciure analysée. Les deux lots de sciure ont ensuite été stockés hermétiquement dans l'obscurité à la température ambiante jusqu'à son utilisation.



Figure MM. 1. Sciure du bois de châtaignier livrée le 3 mars 2017 et le 28 juin 2018 (aussi appelé les lots 1 et 2, respectivement) avant et après le broyage

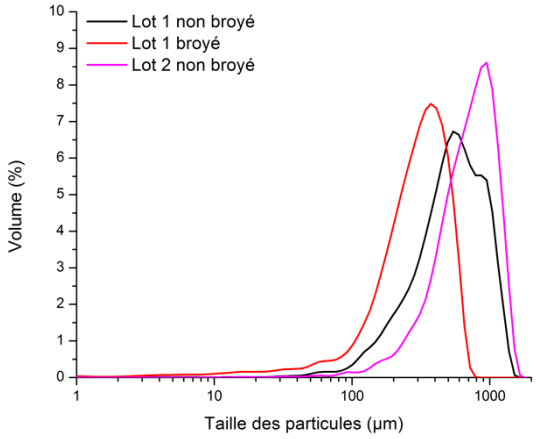


Figure MM. 2. Tailles des particules des sciures de bois de châtaignier des Cévennes

Tableau MM. 1. Tailles des particules de sciure de bois de châtaignier des Cévennes employées dans l'étude

Sciure	Lot 1 (livré le 3 mars 2017) non broyé	Lot 1 (livré le 3 mars 2017) broyé	Lot 2 (livré le 28 juin 2019) non broyé
Diamètre moyen (µm)	542	324	948

2. Méthodes de caractérisation

2.1. Caractérisation des propriétés chimiques

2.1.1. Analyse des composés phénoliques totaux

Les composés phénoliques totaux sont habituellement dosés par la méthode de Folin-Ciocalteu qui a été initialement développée pour la mesure colorimétrique de l'activité antioxydante des extraits végétaux [1,2]. Le principe de la méthode Folin-Ciocalteu ainsi que ses avantages et inconvénients sont détaillés dans la section 2.4.1 de chapitre I du manuscrit.

2.1.2. Analyse des carbohydrates totaux

Les carbohydrates solubles totaux des extraits végétaux peuvent être dosés par la méthode à l'anthrone dans l'acide sulfurique [3]. Le réactif – anthrone – est un composé phénolique aromatique tricyclique de l'anthracène et est présenté en **Figure MM. 3**. Lors de l'essai, les carbohydrates subissent une hydrolyse puis une déshydratation dans le milieu sulfurique à chaud. Les pentoses et hexoses forment respectivement le furfural et

l'hydroxyméthylfurfural. L'anthrone réagit ensuite avec les produits de déshydratation et donne ainsi des complexes de couleur verte. La coloration produite est proportionnelle à la quantité de composés phénoliques présents dans les extraits végétaux. Les complexes formés avec les hexoses (à l'exception du mannose) conduisent à une absorbance plus forte. Les complexes fournissent par contre une réponse plus faible pour les pentoses, celle-ci dévient négligeable lorsque la teneur en anthrone est de plus de 0.05 %. La méthode est de plus suspectée d'interférer avec d'autres matières organiques ainsi que le fer et les nitrates [4].

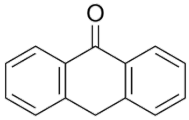


Figure MM. 3. Structure chimique de l'anthrone

2.1.3. Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS)

La chromatographie en phase liquide ou *Liquid Chromatography* (LC) est une méthode séparative des différents constituants du mélange. La coupler, après une autre méthode d'investigation comme la spectrométrie de masse ou Mass Spectrometry (MS), permet d'apporter une seconde dimension analytique. Les principaux avantages et inconvénients du couplage LC-MS sont discutés dans la section 2.4.2 du chapitre I du manuscrit.

2.1.4. Spectrométrie de la résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectrométrie de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) *spectroscopy* en anglais est une technique non destructive et puissante qui permet d'obtenir des informations structurales sur le matériau étudié [5]. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption de champ de radiofréquence par un noyau atomique dans un champ magnétique intense. La technique RMN s'applique à des domaines variés tels que la chimie organique, les polymères, les matériaux organiques ou inorganiques et les échantillons biologiques. Les applications les plus importantes pour la chimie organique sont la RMN du proton ^{1}H et du carbone ^{13}C effectuée sur les solutions liquides. La technique est également applicable à tout noyau possédant un spin non nul, que ce soit dans les solutions liquides ou dans les solides.

2.1.5. Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP)

La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif ou *Inductive Coupled Plasma mass spectrometry* (ICP) en anglais permet de mesurer la teneur des éléments présents dans un échantillon [6]. La technique peut être employée pour l'analyse de tous les éléments chimiques sauf l'hydrogène H, le carbone C, l'azote N et les halogènes. L'analyse ICP d'un échantillon est composée de plusieurs étapes. L'échantillon solide doit d'abord être mis en solution, généralement par digestion acide. La mise en solution peut éventuellement être assistée par micro-ondes ou par bombe permettant une montée en température et pression élevées. L'échantillon ainsi préparé est ensuite vaporisé au cœur du plasma induit d'argon qui peut atteindre des températures de 8 000°C. Les substances subissent donc une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. Elles peuvent alors être détectées soit avec un Spectromètre à Émission Atomique ou *Atomic Emission Spectrometer* (AES) en anglais, soit avec un Spectromètre de Masse (MS). Le détecteur AES mesure les longueurs d'ondes émises par les ions, tandis que le MS analyse les charges et les masses des éléments.

2.2. Caractérisation des propriétés thermiques et de l'inflammabilité

2.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou *thermogravimetric analysis* (TGA) en anglais est une technique d'analyse thermique permettant de visualiser les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps selon un programme de température et une atmosphère contrôlés [7]. La technique caractérise ainsi la décomposition et la stabilité thermique et permet de déterminer les cinétiques des processus physicochimiques se produisant au sein de l'échantillon. Les composants principaux sont le four et la microbalance (**Figure MM. 4**). Un four standard monte jusqu'à 1000°C. La microbalance permet des détections de masse de l'ordre de 0.1 µg. Un échantillon de masse 10 ± 2 mg est déposé dans une nacelle en platine ou céramique. Le choix de l'atmosphère de travail (classiquement l'azote ou l'air synthétique) permet d'évaluer les différences de dégradation de l'échantillon, notamment avec ou sans oxydation thermique. La technique permet notamment d'évaluer l'action d'un retardateur de flamme (RF) en phase condensée par détermination du taux de résidu stable à haute température (charbonnement). La technique permet également d'obtenir des informations sur les étapes de dégradation.

Cette technique de mesure globale des propriétés d'un échantillon de matière peut aussi être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément. Une technique

complémentaire souvent utilisée est la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ou *Fourier Transform InfraRed spectroscopy* (FTIR) en anglais.

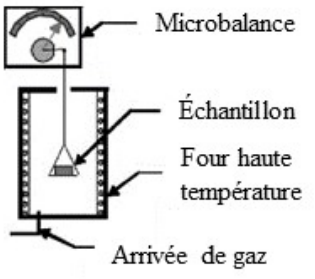


Figure MM. 4. Schéma simplifié d'un appareil de l'analyse thermogravimétrique (ATG) [7]

2.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage ou *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) en anglais se rapporte à l'étude des échanges thermiques entre celui-ci et le milieu extérieur [8]. L'appareil renferme deux creusets – l'un contient la référence et l'autre contient l'échantillon (**Figure MM. 5**). Les creusets sont placés dans un four que l'on chauffe selon un programme de température (souvent 10°C min^{-1}). La différence des températures entre l'échantillon et la référence est proportionnelle à la variation de quantité de chaleur dégagée/absorbée, à la masse et à la variation de capacité calorifique de l'échantillon au cours des changements de phase induits par le programme de température.

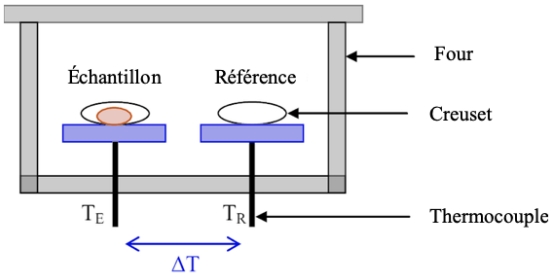


Figure MM. 5. Schéma représentatif du dispositif expérimental de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [8]

La technique permet de déterminer les paramètres de différentes transitions de phase tels que la transition vitreuse (phénomène athermique induisant une variation de capacité calorifique) des matériaux amorphes, la fusion (phénomène endothermique) et la cristallisation et la réticulation (phénomène exothermique). L'aire sous les pics endo- et exothermique est proportionnelle à l'enthalpie de la transformation.

2.2.3. Microcalorimétrie de combustion (PCFC)

La technique de microcalorimétrie de combustion ou *Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry* (PCFC) en anglais permet d'étudier la combustion d'un échantillon en séparant les processus en phase condensée (pyrolyse) et les processus en phase gazeuse (oxydation) (**Figure MM. 6**). La pyrolyse se déroule généralement en atmosphère inerte selon une rampe en température linéaire (généralement 1°C min^{-1}). Les produits de dégradation sont ensuite envoyés dans la chambre de combustion en présence d'oxygène (mélange N_2:O_2=80:20) où la combustion a lieu. C'est un essai sans flamme. La température de la chambre de combustion est suffisante (900°C) pour garantir une oxydation complète. Le débit calorifique ou *Heat Release Rate* (HRR) en anglais est mesuré par consommation d'oxygène. Il est calculé selon le principe d'Huggett selon lequel la chaleur de combustion des composés organiques est proportionnelle à la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion, soit 13.1 kJ g^{-1} d'oxygène consommé [9]. Le résultat est obtenu sous forme de la courbe du débit calorifique en fonction de la température.

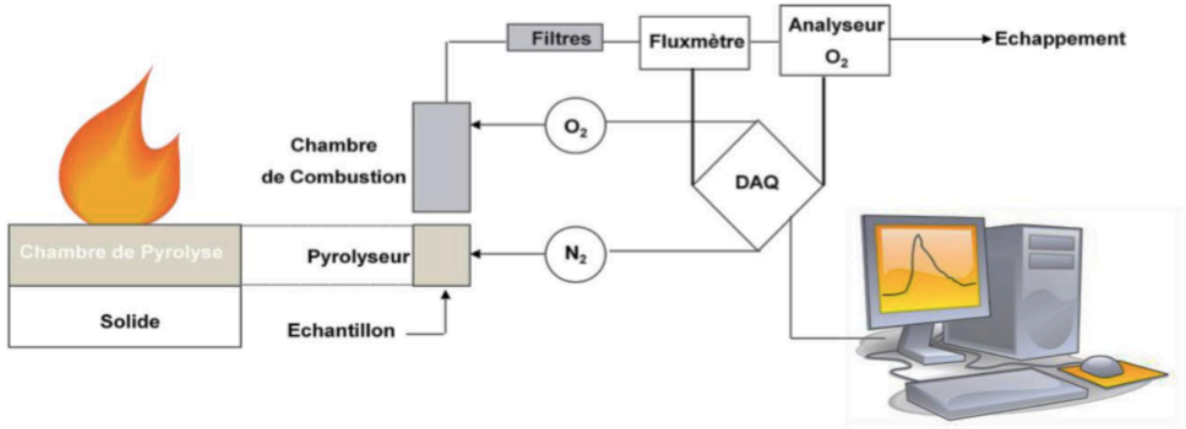


Figure MM. 6. Schéma de principe du microcalorimètre (PCFC) [10]

Différents paramètres sont mesurés ou calculés pendant l'essai :

- le débit calorifique maximal ou *peak of Heat Release Rate* (pHRR) (en W/g) ;
- la chaleur totale dégagée ou *Total Heat Released* (THR) (en J/g) ;
- la chaleur effective de combustion ou *Effective Heat Released* (EHC) qui est le dégagement de chaleur ramené à la quantité de produits volatiles dégagés au cours de la mesure (en J/g). Elle se calcule en divisant le THR par la perte de masse ;

– la capacité de libération de chaleur ou *Heat Release Capacity* (HRC) qui est la quantité maximale chaleur par unité de masse et par degré (en $J.g^{-1}/°C^{-1}$).

Le matériau présentant les meilleures propriétés ignifuges possède la température de pHRR la plus important possible et les valeurs de pHRR, de THR et de HRC les plus faibles possibles.

2.2.4. Cône calorimètre

Le cône calorimètre ou *cone calorimeter* en anglais est le principal instrument utilisé à l'échelle du laboratoire pour évaluer le comportement d'un matériau dans des conditions proches de celles d'un incendie. Il permet de mesurer le débit de chaleur libérée par un matériau au cours de sa combustion. L'évaluation du débit calorifique du produit se fait par mesure de la consommation d'oxygène via un analyseur d'oxygène. La méthode d'analyse est basée sur le principe de Huggett selon lequel la chaleur de combustion des composés organiques est proportionnelle à la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion soit 13.1 kJ g^{-1} d'oxygène consommé [9]. La connaissance de la déplétion massique en oxygène (mesurée par un analyseur d'oxygène) permet le calcul des variables concernant la caractérisation du comportement au feu de matériau. La courant de sortie exprimée en mV est converti en débit calorifique par unité de surface en utilisant une courbe de calibration réalisée au préalable par combustion dans le même appareil de méthane ayant une chaleur de combustion connue. L'échantillon de dimension 100 x 100 x l'épaisseur variée mm^3 (disposé horizontalement) est soumis à un flux de chaleur radiatif (ou irradiance) entre 10 à 100 kW m^{-2} émis par un cône tronqué construit par enroulement d'une résistance électrique (**Figure MM. 7**). Le flux de chaleur peut être réglé pour simuler différents scénarios d'incendie.

Le cône calorimètre permet de mesurer les mêmes paramètres énergétiques que le PCFC. Le temps d'ignition ou *Time To Ignition* (TTI) en anglais n'est cependant mesuré que par le cône calorimètre. La perte de masse de l'échantillon peut également être évaluée au cours de l'essai. Les observations physiques au cours de l'essai sont souvent une étape cruciale dans la compréhension du comportement au feu du matériau.

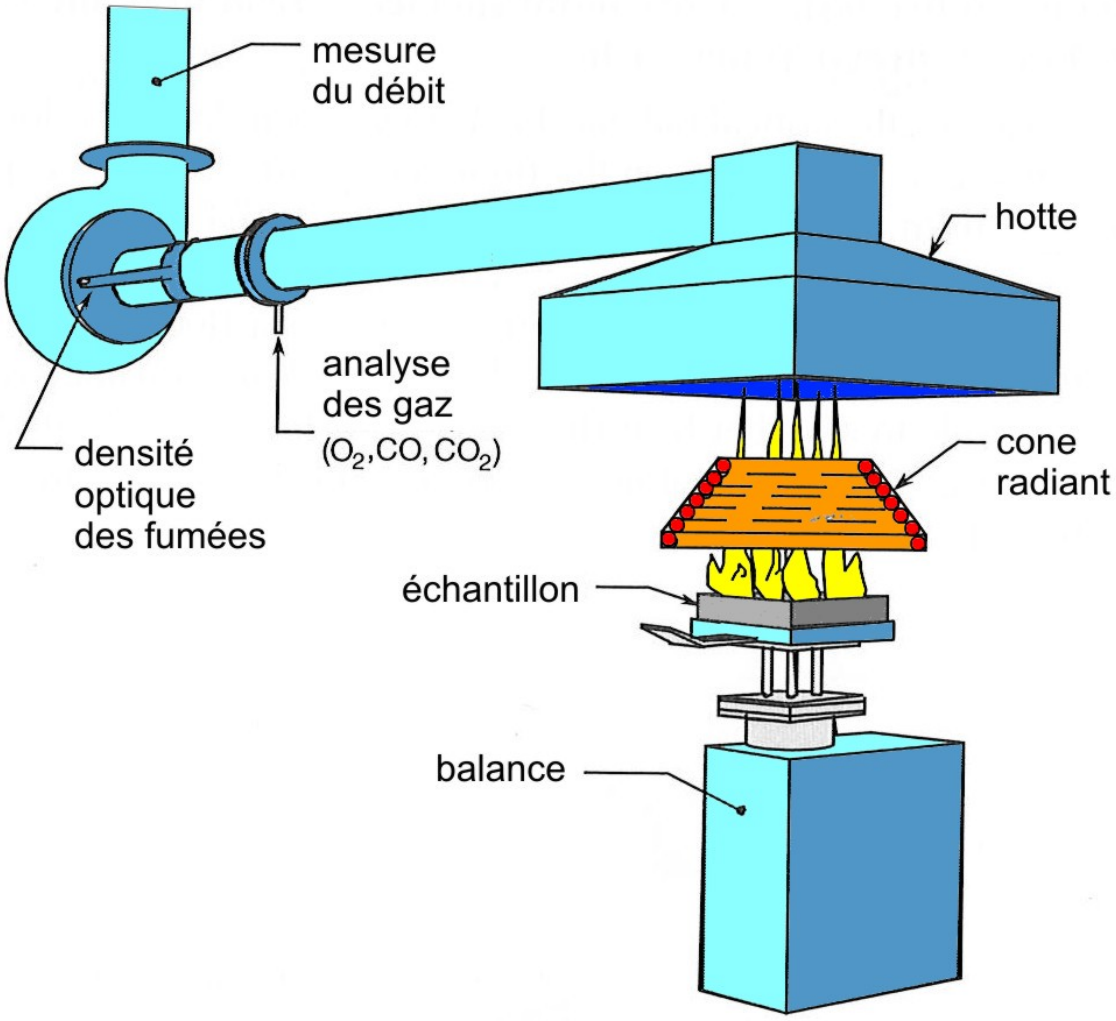


Figure MM. 7. Représentation schématique du cône calorimètre

2.3. Caractérisation des propriétés morphologiques

Le microscopie électronique à balayage (MEB) ou *Scanning Electron Microscopy* (SEM) en anglais est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces des matériaux [11]. La technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Les électrons primaires sont fortement accélérés par des tensions réglables de 0.1 à 30 kV. Les essais sont généralement réalisés dans un vide ordinaire allant de 10^{-5} à 10^{-6} mbar.

3. Références

[1] S. Akao, K. Maeda, Y. Hosoi, H. Nagare, M. Maeda, T. Fujiwara, Cascade utilization of water chestnut: recovery of phenolics, phosphorus, and sugars, Environ. Sci. Pollut. Res. 20 (2013) 5373–5378.

[2] S. Eichhorn, S. Erfut, T. Hofmann, S. Seegmuller, R. Nemeth, F. Hapla, Determination of the phenolic extractive content in sweet chestnut, 62 (2017) 181–196.

[3] A.E.W.Y. Blenkinsopp, A.J. Willis, The Estimation of Carbohydrates in Plant Extracts by Anthrone, Int. J. Pharm. Pract. 57 (1954) 508–514.

[4] M. Pansu, Les Sucres neutres dans les sols : Opportunité et tentatives d 'amélioration de leur détermination, Montpellier ORSTOM, Montpellier, 1992.

[5] N. Platzer, L. Dallery, Résonance magnétique nucléaire - Aspects théoriques, Tech. d'analyse. Ref : TIP6 (2006).

[6] H. Paucot, M. Potin-Gautier, ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse, Tech. d'analyse. Réf : P272 (2010).

[7] E. Wirth, F. Guitteny, C. Mathonat, Thermogravimétrie, Tech. l'Ingénieur. TIP630WEB (2014).

[8] P. Claudy, Analyse calorimétrique différentielle : Théorie et applications de la DSC, Tech. l'Ingénieur. P1205V1 (2005).

[9] C. Huggett, Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements, Fire Mater. 4 (1980) 61–65.

[10] H. Vahabi, Combinaison de nanoparticules et de composés phosphonés pour améliorer le comportement au feu du PMMA, Université de Montpellier II, 2011.

[11] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, Tech. l'Ingénieur. Réf: P865 (2013).

Annexe A

Chestnut wood extraction

Table A. 1. Extraction yield of chestnut wood sawdust ± SD of triplicate assays

Extract sample	Extractive yield (wt. % of sawdust dry matter)
M-E	15.15 ± 1.89
E-E	7.83 ± 0.54
W-E	14.25 ± 2.15
ME-E	11.10 ± 2.55
EW-E	14.84 ± 0.38
AW-E	20.22 ± 0.42

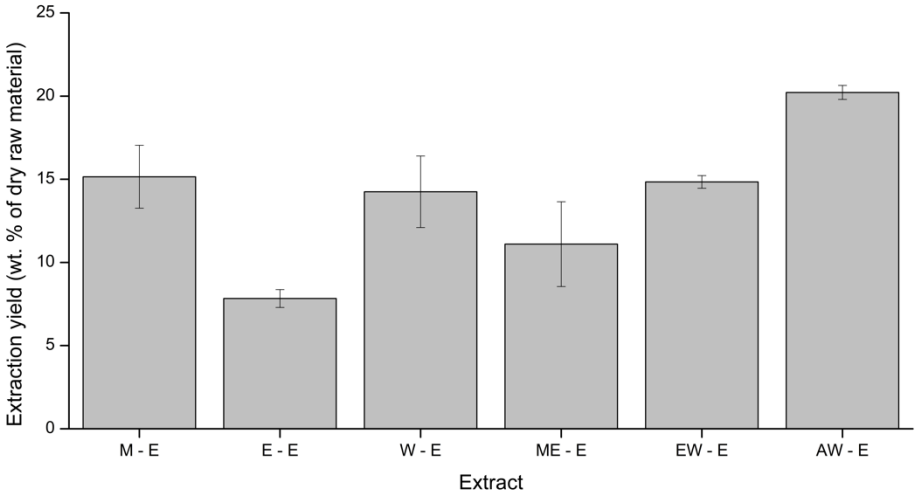


Figure A. 1. Extraction yield of chestnut wood sawdust

Total carbohydrate content of the chestnut wood extracts

Table A. 2. Total carbohydrate content (TCC) of the industrial extract and lab-scale chestnut wood extracts measured by the anthrone method ± SD of triplicate assays

Extract sample	δ_{th}*	TCC (mg Glc eq./g of dry matter)
I-E	-**	286 ± 15
M-E	33	72 ± 3
E-E	25	45 ± 14
W-E	80	141 ± 16
ME-E	29	63 ± 6
EW-E	36	86 ± 2
AW-E	39	115 ± 8

* δ_{th} – theoretical dielectric constant of solvents and solvent mixtures used for the extraction. δ_{th} of pure solvents reported in the literature [1]. In the case of solvent mixtures, δ_{th} is calculated as the arithmetic average of the products of pure solvent dielectric constant multiplied by its volumetric fraction.

** The solvent used for the extraction of the industrial chestnut wood extract is unknown.

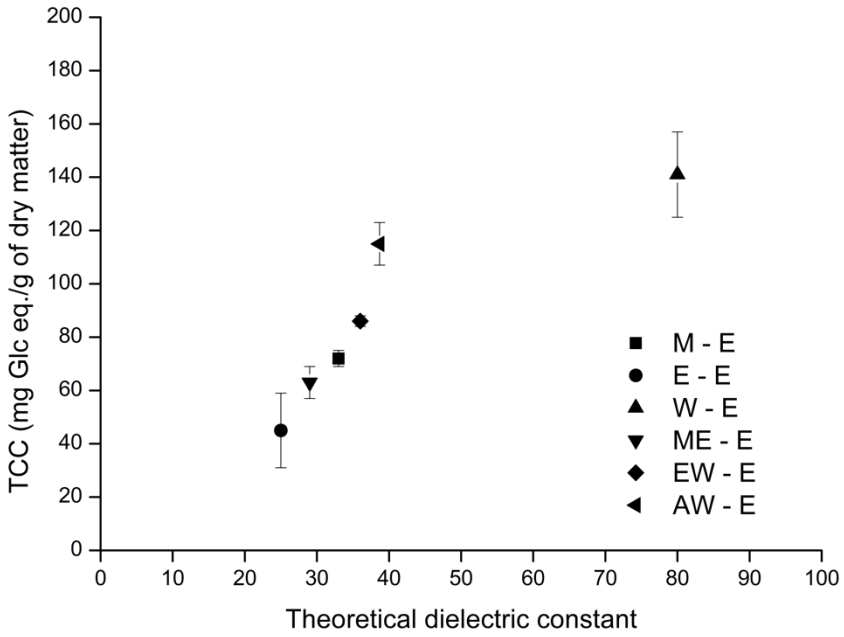


Figure A. 2. Total carbohydrate content (TCC) of lab-scale extracts versus theoretical dielectric constant of the corresponding solvent systems

Folin Ciocalteu assay

Table A. 3. Total phenolic content (TPC) of the industrial extract and lab-scale chestnut wood extracts measured by the Folin – Ciocalteu method ± SD of triplicate assays

Extract sample	TPC (mg GAE/g dry extract)
I-E	322 ± 11
M-E	599 ± 34
E-E	585 ± 37
W-E	688 ± 30
ME-E	590 ± 64
EW-E	623 ± 49
AW-E	576 ± 77

Phenolic composition and quantification

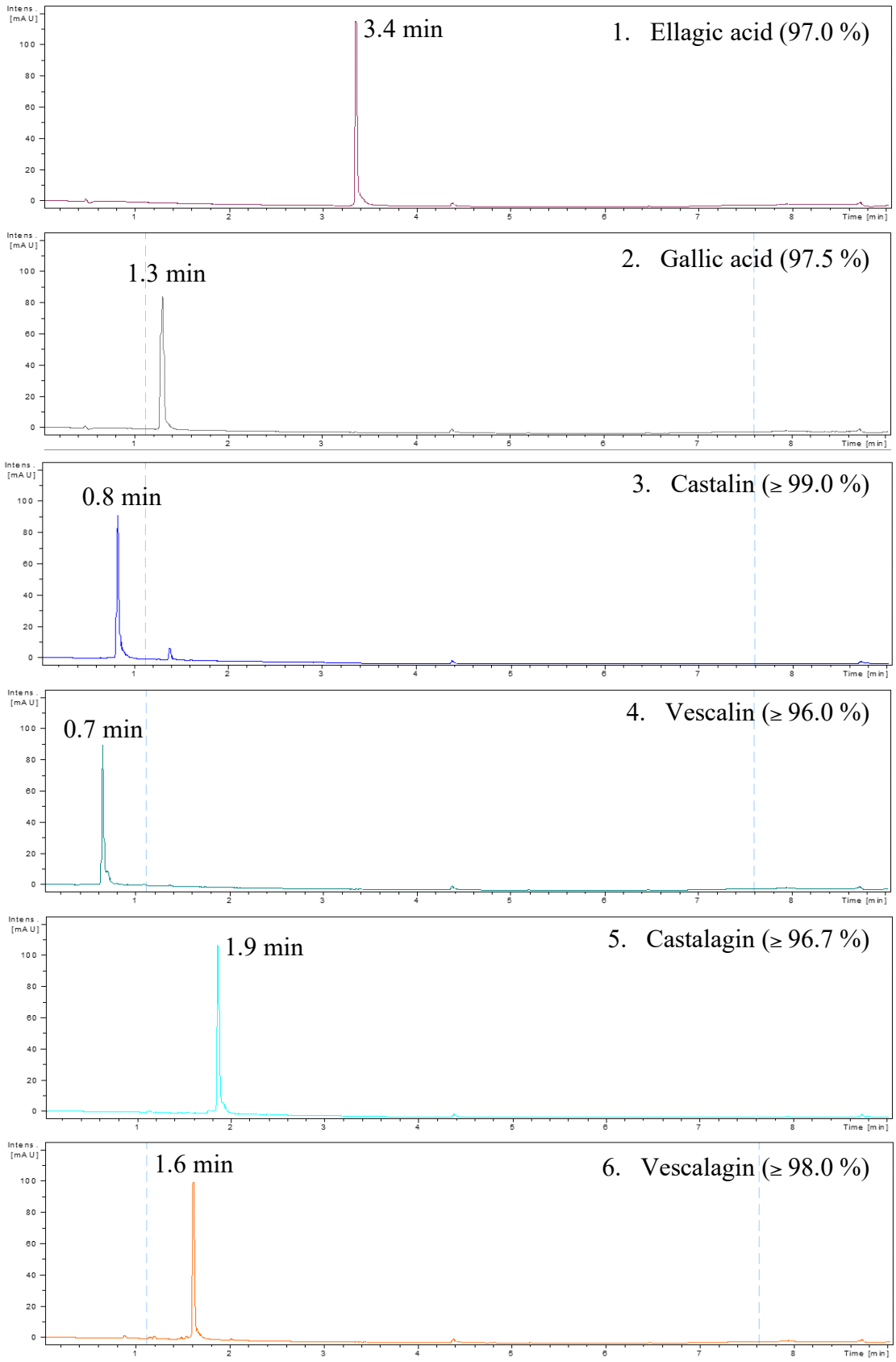


Figure A. 3. UV chromatograms at 280 nm of the analytical standards of the phenolic compounds

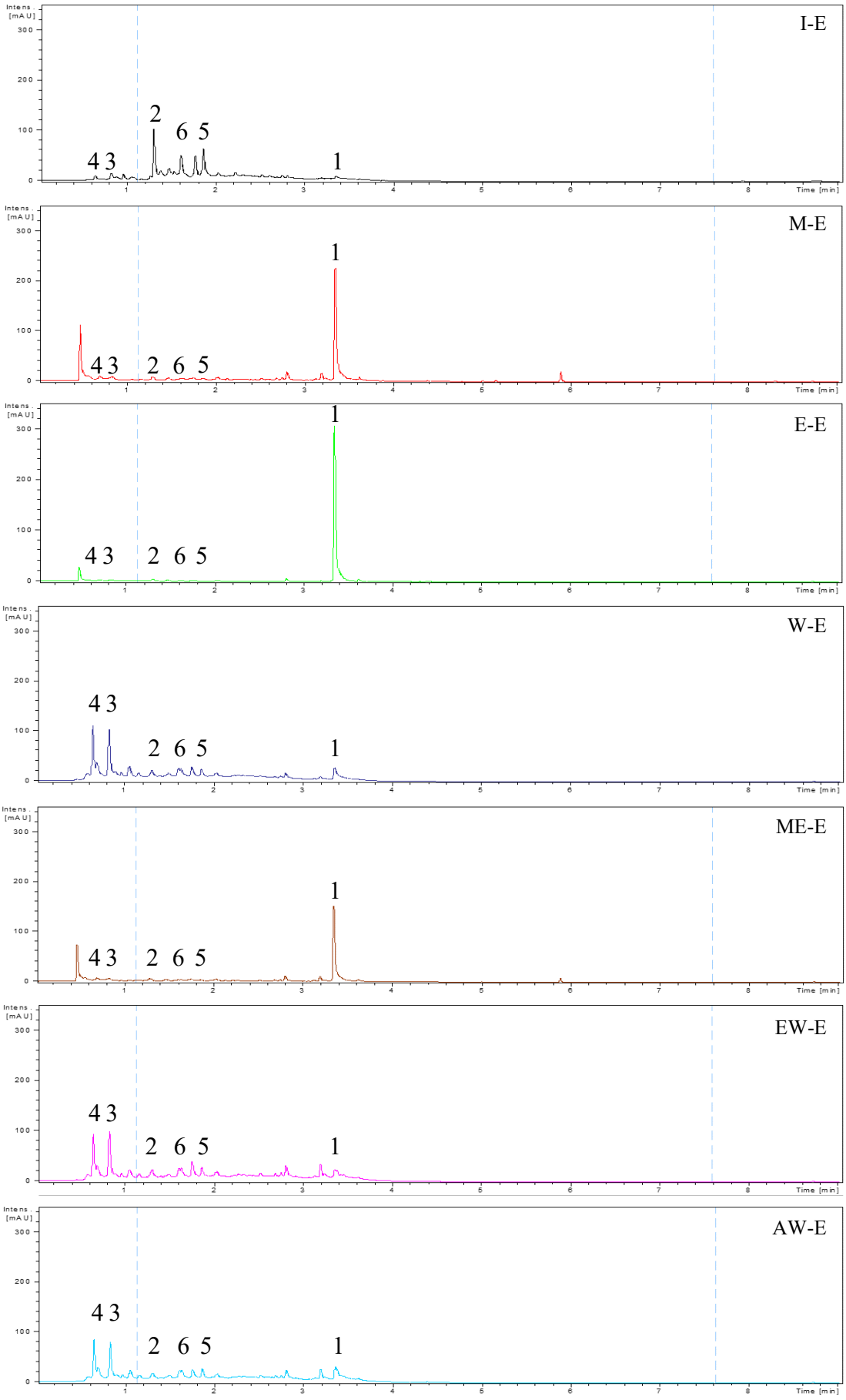


Figure A. 4. UV chromatograms at 280 nm of the lab-scale chestnut wood extracts compared to the industrial chestnut wood extract (I-E)

Table A. 4. Extraction yields of ellagic acid, gallic acid, castalin, vescalin, castalagin and vescalagin (wt. % of sawdust dry matter) ± SD of triplicate assays

Extract sample	Ellagic acid (%)	Gallic acid (%)	Castalin (%)	Vescalin (%)	Castalagin (%)	Vescalagin (%)	Total ellagitannins* (%)	Total phenolics** (%)
M-E	2.89 ± 0.41	0.07 ± 0.00	0.25 ± 0.03	0.15 ± 0.02	0.12 ± 0.05	0.09 ± 0.01	0.61 ± 0.10	3.57 ± 0.52
E-E	3.91 ± 0.32	0.04 ± 0.00	0.06 ± 0.00	0.04 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.12 ± 0.01	4.07 ± 0.34
W-E	0.14 ± 0.04	0.06 ± 0.01	1.10 ± 0.05	0.98 ± 0.04	0.15 ± 0.04	0.18 ± 0.01	2.41 ± 0.11	2.60 ± 0.15
ME-E	1.66 ± 0.15	0.04 ± 0.02	0.15 ± 0.08	0.08 ± 0.04	0.07 ± 0.03	0.05 ± 0.04	0.35 ± 0.23	2.05 ± 0.35
EW-E	0.11 ± 0.03	0.06 ± 0.01	0.96 ± 0.11	0.78 ± 0.09	0.18 ± 0.02	0.17 ± 0.01	2.08 ± 0.18	2.25 ± 0.27
AW-E	0.17 ± 0.04	0.08 ± 0.02	1.23 ± 0.24	1.04 ± 0.18	0.23 ± 0.04	0.21 ± 0.04	2.71 ± 0.50	2.96 ± 0.56

* Ellagitannins correspond to the sum of castalin, vescalin, castalagin and vescalagin.

** Total phenolics correspond to the sum of ellagic acid, gallic acid, castalin, vescalin, castalagin and vescalagin.

Table A. 5. Content of ellagic acid, gallic acid, castalin, vescalin, castalagin and vescalagin in the lab – scale extracts (wt. % of sawdust dry matter) compared to the industrial chestnut wood extract (I-E) ± SD of triplicate assays

Extract sample	Ellagic acid (%)	Gallic acid (%)	Castalin (%)	Vescalin (%)	Castalagin (%)	Vescalagin (%)	Total ellagitannins* (%)	Total phenolics** (%)
I-E	0.20 ± 0.01	2.27 ± 0.06	1.45 ± 0.04	0.69 ± 0.03	4.46 ± 0.05	3.18 ± 0.09	2.14 ± 0.20	12.25 ± 0.27
M-E	19.28 ± 3.14	0.45 ± 0.03	1.67 ± 0.15	1.02 ± 0.13	0.80 ± 0.29	0.58 ± 0.05	2.70 ± 0.62	23.80 ± 3.80
E-E	46.14 ± 1.49	0.43 ± 0.01	0.70 ± 0.11	0.47 ± 0.01	0.14 ± 0.04	0.16 ± 0.00	1.17 ± 0.16	48.05 ± 1.66
W-E	0.97 ± 0.26	0.42 ± 0.09	7.72 ± 0.16	6.85 ± 0.17	1.03 ± 0.04	1.30 ± 0.03	14.56 ± 0.39	18.28 ± 0.74
ME-E	14.86 ± 1.59	0.36 ± 0.15	1.35 ± 0.71	0.73 ± 0.34	0.61 ± 0.09	0.49 ± 0.05	2.08 ± 1.68	18.41 ± 3.42
EW-E	0.70 ± 0.16	0.41 ± 0.05	6.28 ± 0.47	5.10 ± 0.34	1.18 ± 0.31	1.08 ± 0.32	11.37 ± 0.94	14.56 ± 1.15
AW-E	0.90 ± 0.25	0.44 ± 0.07	6.56 ± 0.77	5.56 ± 0.70	1.14 ± 0.12	1.14 ± 0.12	12.12 ± 1.71	15.82 ± 2.03

* Ellagitannins correspond to the sum of castalin, vescalin, castalagin and vescalagin.

** Total phenolics correspond to the sum of ellagic acid, gallic acid, castalin, vescalin, castalagin and vescalagin.

Thermogravimetric analysis of the chestnut wood extracts and residues

Table A. 6. TGA results (Tmax: degradation temperature; Char700: char yield at 700°C) for the industrial chestnut wood extract (I-E) and the lab-scale chestnut wood extracts

Extract name	T_{max} (°C)	$Char_{700}$ (%)
I-E	281 ± 5	39.6 ± 0.1
M-E	292 ± 5	35.5 ± 0.6
E-E	291 ± 2	33.2 ± 1.5
W-E	290 ± 4	38.8 ± 0.5
ME-E	290 ± 2	35.0 ± 0.1
EW-E	306 ± 1	38.6 ± 1.0
AW-E	288 ± 2	38.3 ± 1.7

Table A. 7. TGA results (T_{max}: degradation temperature; $Char_{700}$: char content at 700°C) for the untreated chestnut wood (U-R) and the chestnut wood residues recovered after solvent extraction

Residue name	T_{max} (°C)	$Char_{700}$ (%)
U-R	320 ± 0	26.3 ± 0.0
M-R	334 ± 3	23.7 ± 1.2
E-R	324 ± 1	25.2 ± 0.0
W-R	335 ± 2	21.7 ± 0.9
ME-R	329 ± 1	24.2 ± 0.2
EW-R	336 ± 1	21.4 ± 0.2
AW-R	345 ± 1	18.9 ± 0.5

Table A. 8. TGA results (T_{max}: degradation temperature; $Char_{700}$: char content at 700°C) for the monosaccharides (arabinose, glucose, mannose, rhamnose and xylose)

Molecule	T_{max} (°C)	$Char_{700}$ (%)
Arabinose	206 ± 9	21.4 ± 0.6
Glucose	325 ± 5	17.5 ± 1.7
Mannose	302 ± 6	18.8 ± 2.5
Rhamnose	296 ± 3	9.9 ± 0.1
Xylose	312 ± 1	20.8 ± 0.3

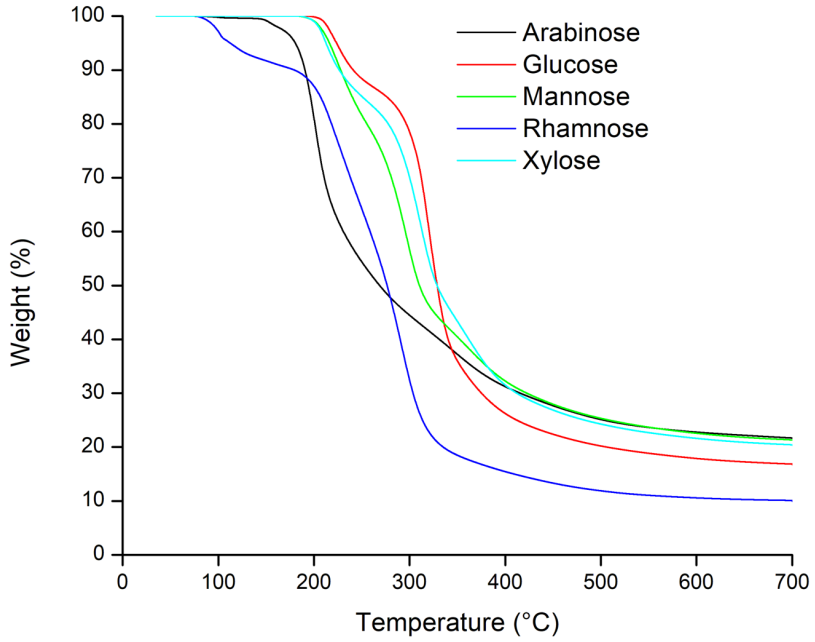


Figure A. 5. Thermograms of the monosaccharides at 10°C min^{-1} under nitrogen flow

Table A. 9. TGA results (T_{max}: degradation temperature; $Char_{700}$: char content at 700°C) for ellagic and gallic acids

Molecule	T_{max} (°C)	$Char_{700}$ (%)
Ellagic acid	494 ± 0	34.6 ± 0.1
Gallic acid	267 ± 3	25.2 ± 0.7

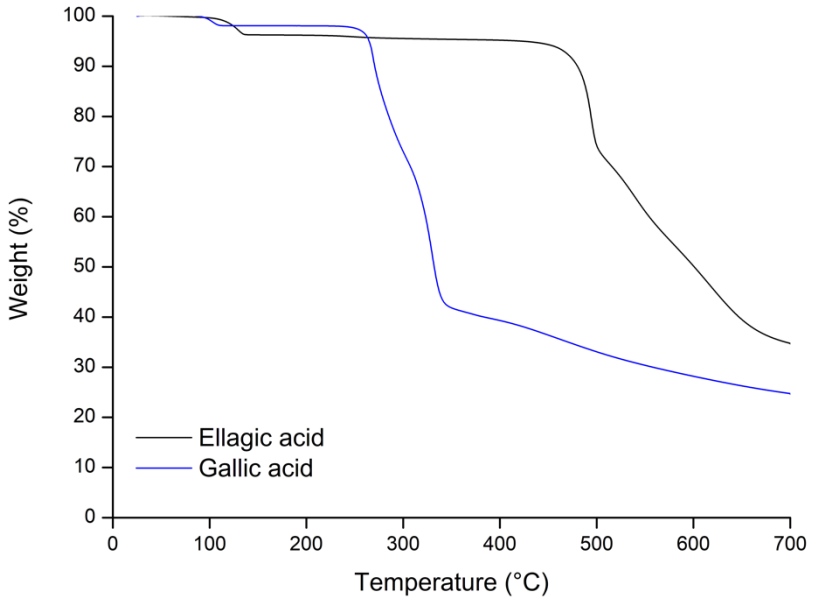


Figure A. 6. Thermograms of ellagic and gallic acids at 10°C min^{-1} under nitrogen flow

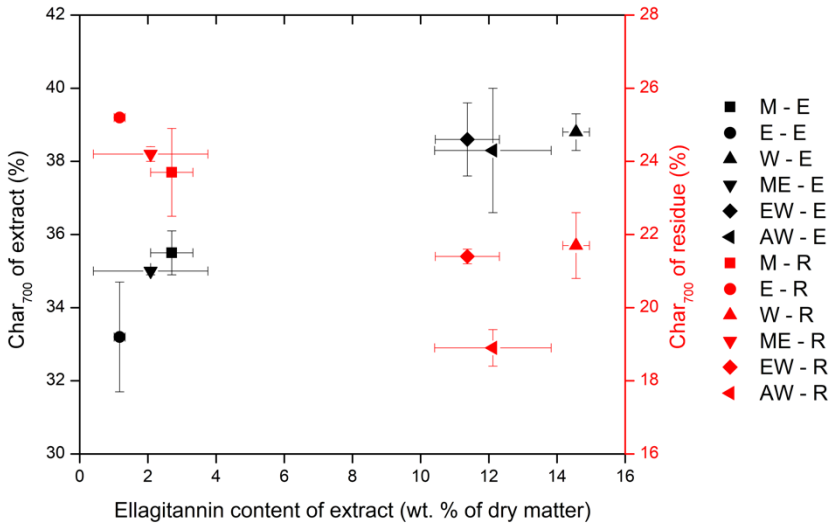


Figure A. 7. Char yield at 700°C of the chestnut wood extracts and residues versus ellagitannin content of the associated chestnut wood extracts

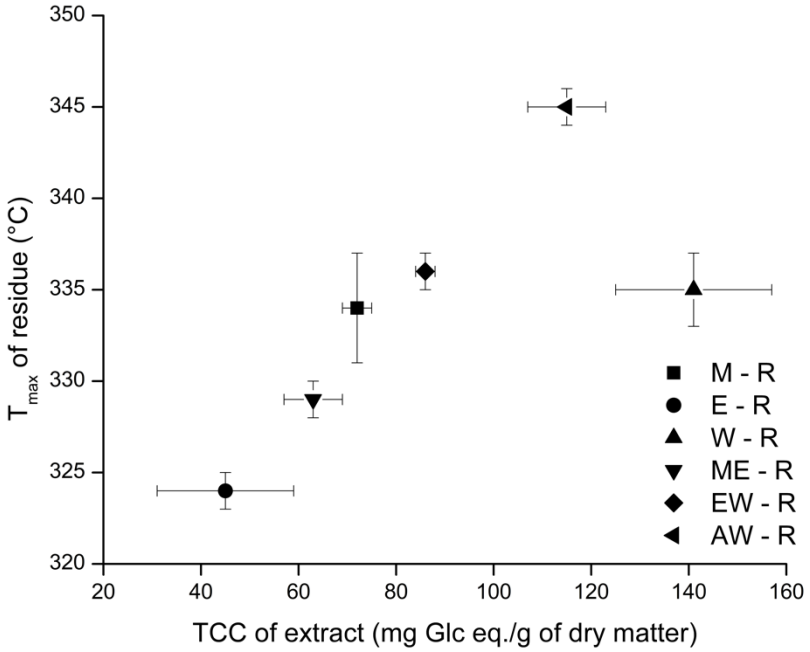


Figure A. 8. Degradation temperature (T_{max}) of the chestnut wood residues *versus* total carbohydrate content (TCC) of the associated chestnut wood extracts

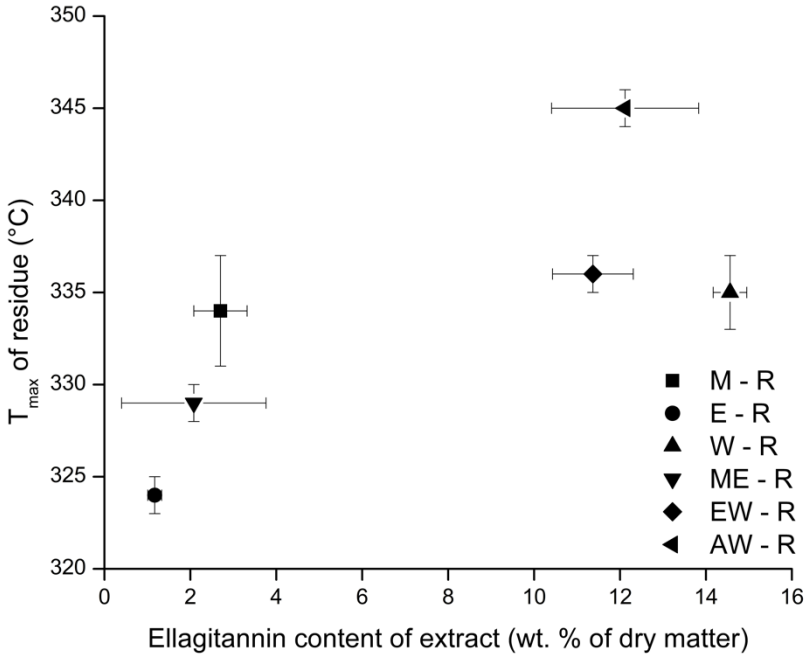


Figure A. 9. Degradation temperature (T_{max}) of the chestnut wood residues *versus* ellagitannin content of the associated chestnut wood extracts

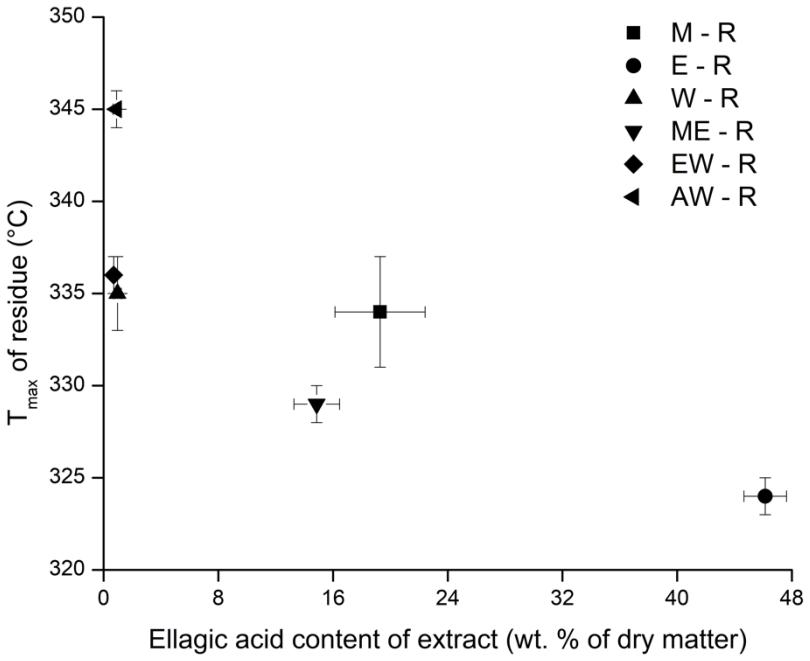


Figure A. 10. Degradation temperature (T_{max}) of the chestnut wood residues *versus* ellagitannin content of the associated chestnut wood extracts

Pyrolysis/combustion flow calorimetry of the chestnut wood extracts and residues

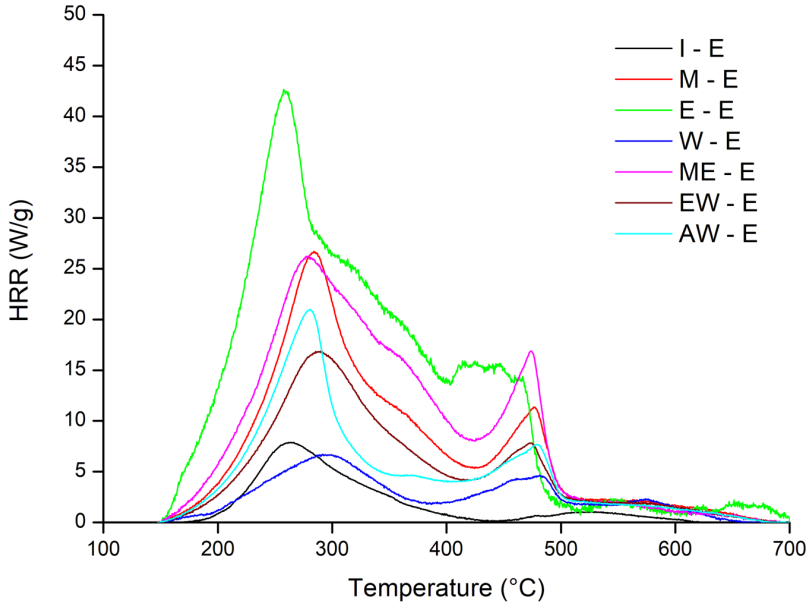


Figure A. 11. PCFC curves of the chestnut wood extracts compared to industrial extract (I-E) obtained at 1°C s^{-1}

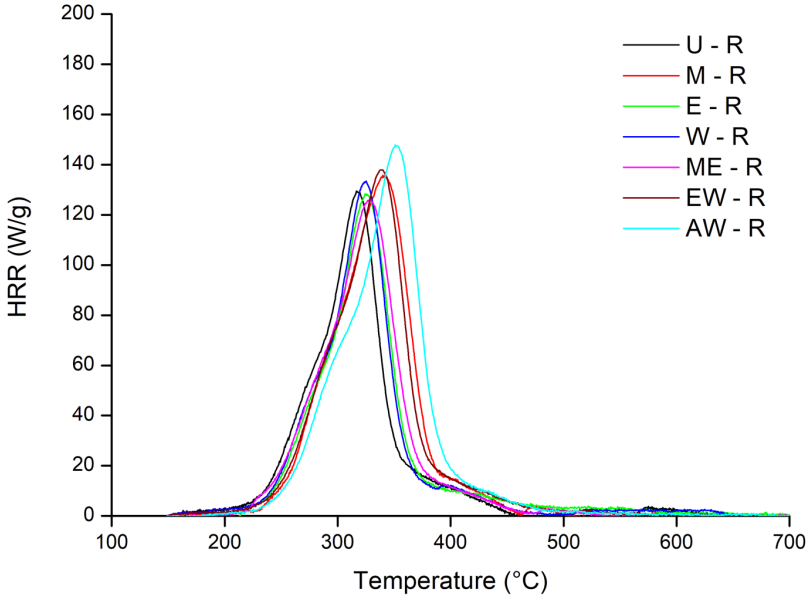


Figure A. 12. PCFC curves at 1°C s^{-1} of the chestnut wood chips (U-R) and the chestnut wood residues recovered after extraction

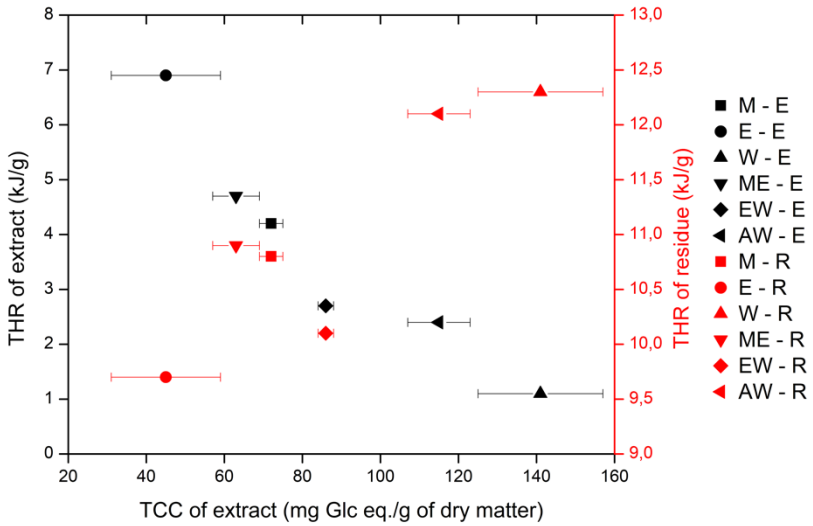


Figure A. 13. THR of the chestnut wood extracts and residues *versus* total carbohydrate content (TCC) of the associated chestnut wood extracts

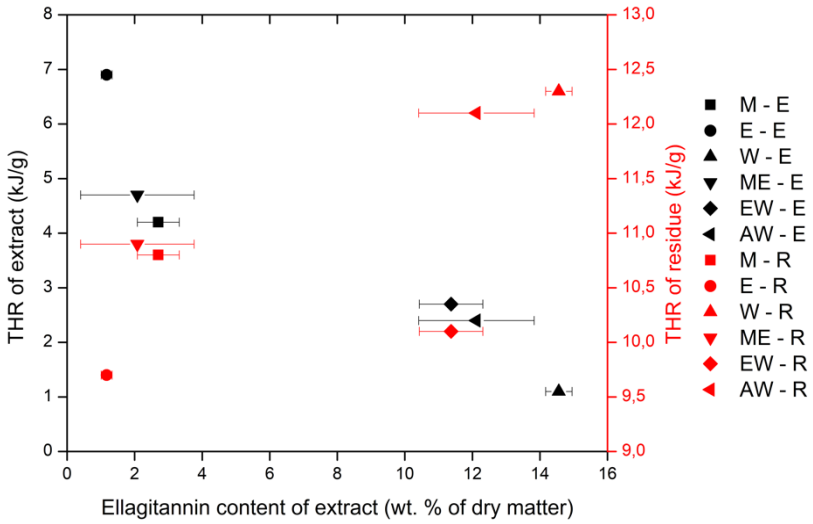


Figure A. 14. THR of the chestnut wood extracts and residues *versus* ellagitannin content of the associated chestnut wood extracts

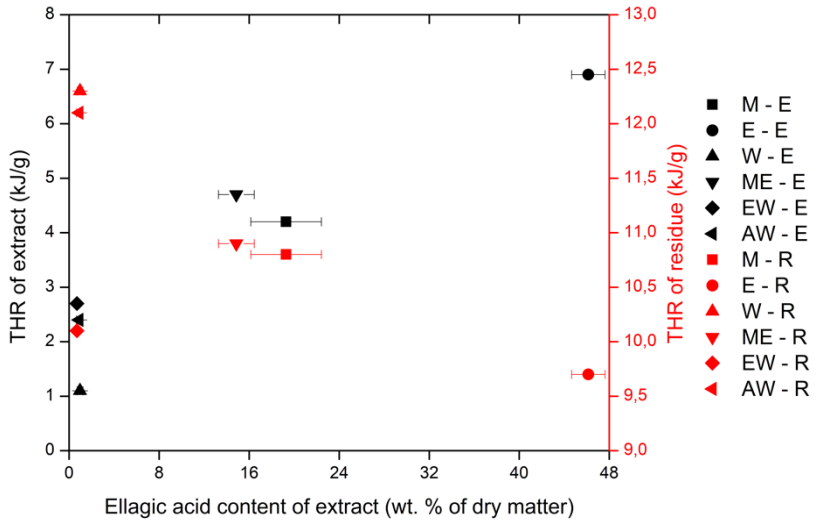


Figure A. 15. THR of the chestnut wood extracts and residues *versus* ellagic acid content of the associated chestnut wood extracts

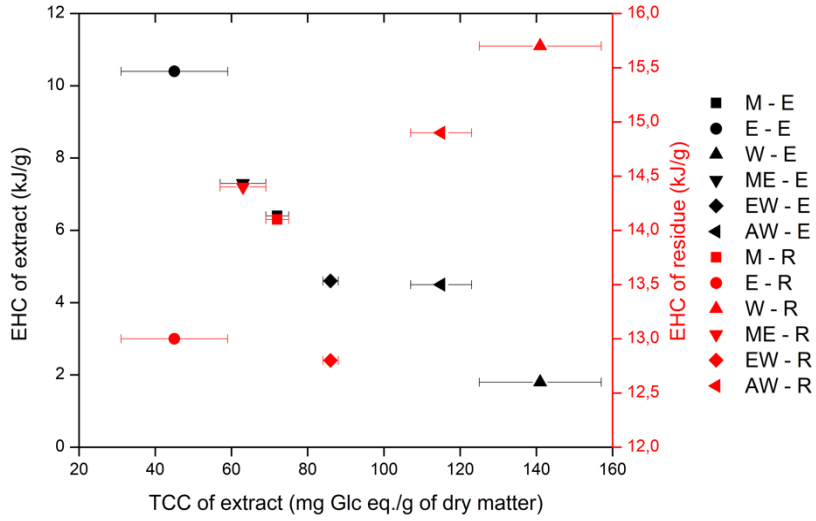


Figure A. 16. EHC of the chestnut wood extracts and residues *versus* total carbohydrate content (TCC) of the associated chestnut wood extracts

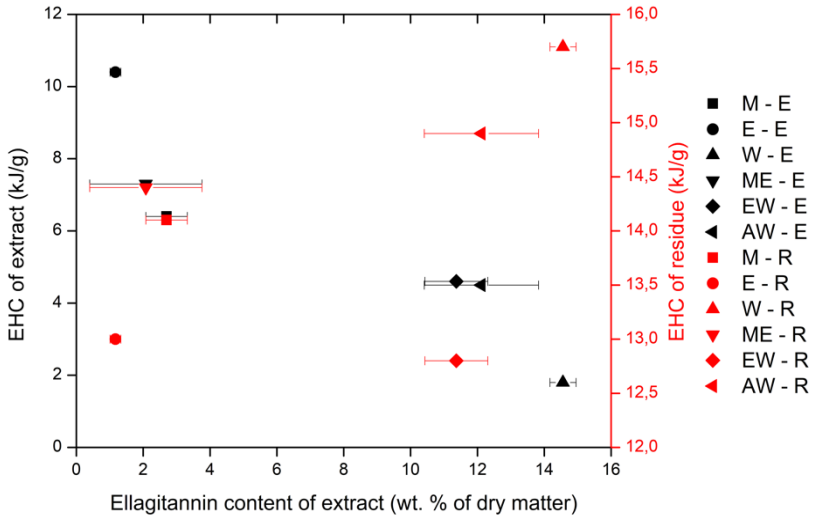


Figure A. 17. EHC of the chestnut wood extracts and residues *versus* ellagitannin content of the associated chestnut wood extracts

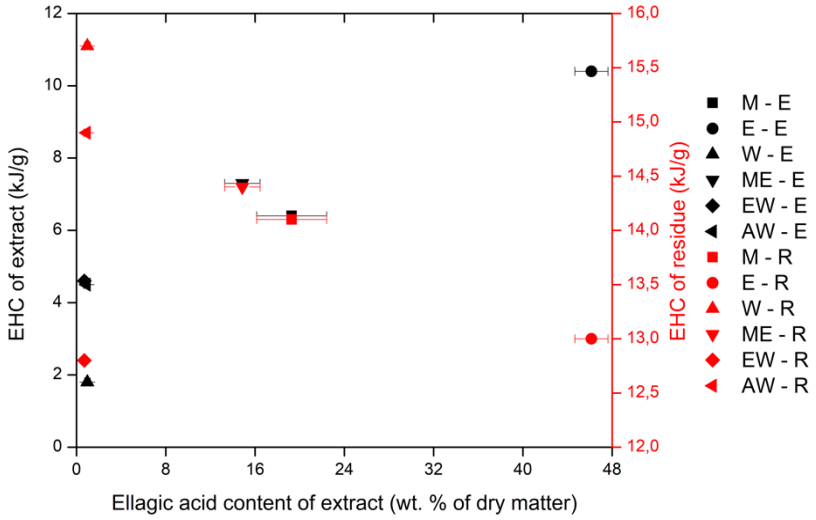


Figure A. 18. EHC of the chestnut wood extracts and residues *versus* ellagic acid content of the associated chestnut wood extracts

References:

[1] A.A. Maryott, E.R. Smith, Table of dielectric constants of pure liquids, 1951.

[2] L. Rock, X. Wu, K. Schaich, Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements, J. Agric. Food Chem. 53 (2005) 4290–4302.

[3] J.D. Everette, Q.M. Bryant, A.M. Green, Y.A. Abbey, G.W. Wangila, R.B. Walker, Thorough study of reactivity of various compound classes toward the Folin-Ciocalteu reagent, J. Agric. Food Chem. 58 (2010) 8139–8144.

Annexe B

ANNEXE B

Theoretical boron and sodium contents

The theoretical boron (B_{Th}) and sodium (Na_{Th}) content of gallic acid derivatives (GAD) and ellagic acid derivatives (EAD) were estimated according to the following calculation. Taking example of EAD.

1. Estimation of m (EAD).

It is worth remaining that EAD were prepared by reaction of EA and boric acid (BA) at pH = 9 in presence of sodium hydroxide (SH). EAD were then recovered by freeze-drying of the reaction solution. In such a case, the mass of recovered EAD should be equal the sum of the mass of the solid products used (EA, BA and SH).

The mass of each solid product used can be calculated by multiplying its molar weight by its amount (given in Table 9 of the manuscript). Thus,

$$m\ (EA) = 302.19 \times 0.0005 = 0.151\ g;$$

$$m\ (BA) = 61.83 \times 0.001 = 0.062\ g;$$

$$m\ (SH) = 39.99 \times 0.001 = 0.040\ g;$$

$$m\ (EAD) = m\ (EA) + m\ (BA) + m\ (SH) = 0.253\ g.$$

2. Estimation of m (B) et m (Na) in EAD.

The mass of boron (B) and sodium (Na) in EAD can be then calculated respectively by multiplying the proportion of element in BA and SH by the mass of BA and SH in EAD (calculated above). Thus,

$$m\ (B)\ in\ EAD = 0.1748 \times 0.062 = 0.011\ g;$$

$$m\ (Na)\ in\ EAD = 0.5748 \times 0.040 = 0.023\ g.$$

3. Estimation of B_{Th} et Na_{Th} of EAD.

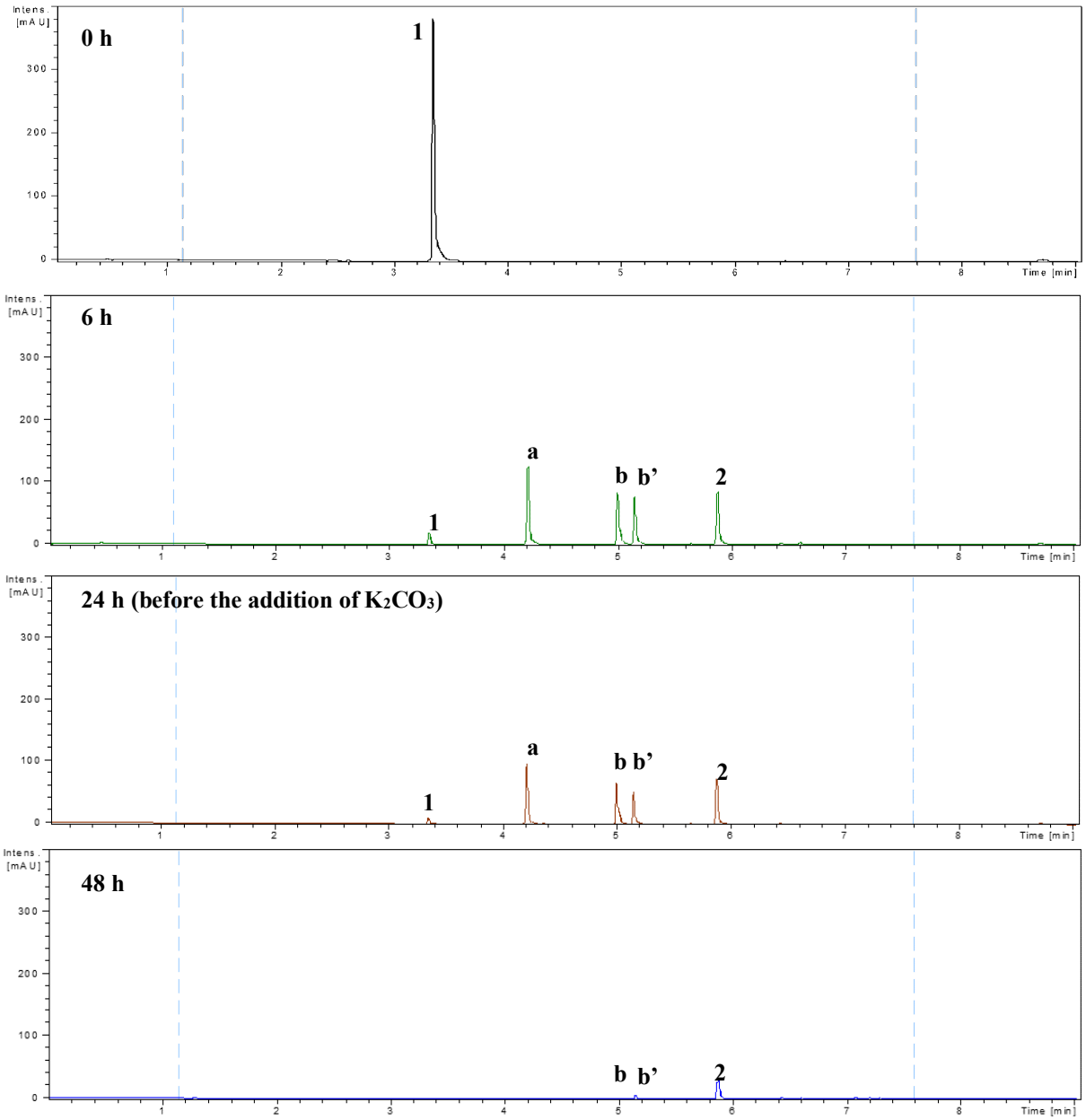
The theoretical boron (B_{Th}) and sodium (Na_{Th}) contents of EAD can be finally calculated respectively as a ratio of the mass of element in EAD (calculated above) to the mass of EAD (calculated above). To express the content in wt. %, the obtained values can be multiplied by 100. Thus,

$$B_{Th} = 0.011 \div 0.253 \times 100 = 4.35\ wt.\ \%;$$

$$Na_{Th} = 0.023 \div 0.253 \times 100 = 9.09\ wt.\ \%.$$

Annexe C

Monitoring of the allylation reaction of ellagic acid



Compound		RT (min)	Area			
			0h	6h	24h	48h
Ellagic acid	1	3.3	549	22	13	0
Mono-allylated product	a	4.2	0	182	141	0
Di-allylated products	b and b'	5.0/5.1	0	129/110	109/76	1/8
Tri-allylated product	2	5.9	0	128	108	67

Figure C. 1. UV chromatograms at 280 nm of the reaction media of the ellagic acid allyl reaction at 0, 6, 12 and 48 hours. The peak area are listed in the table.

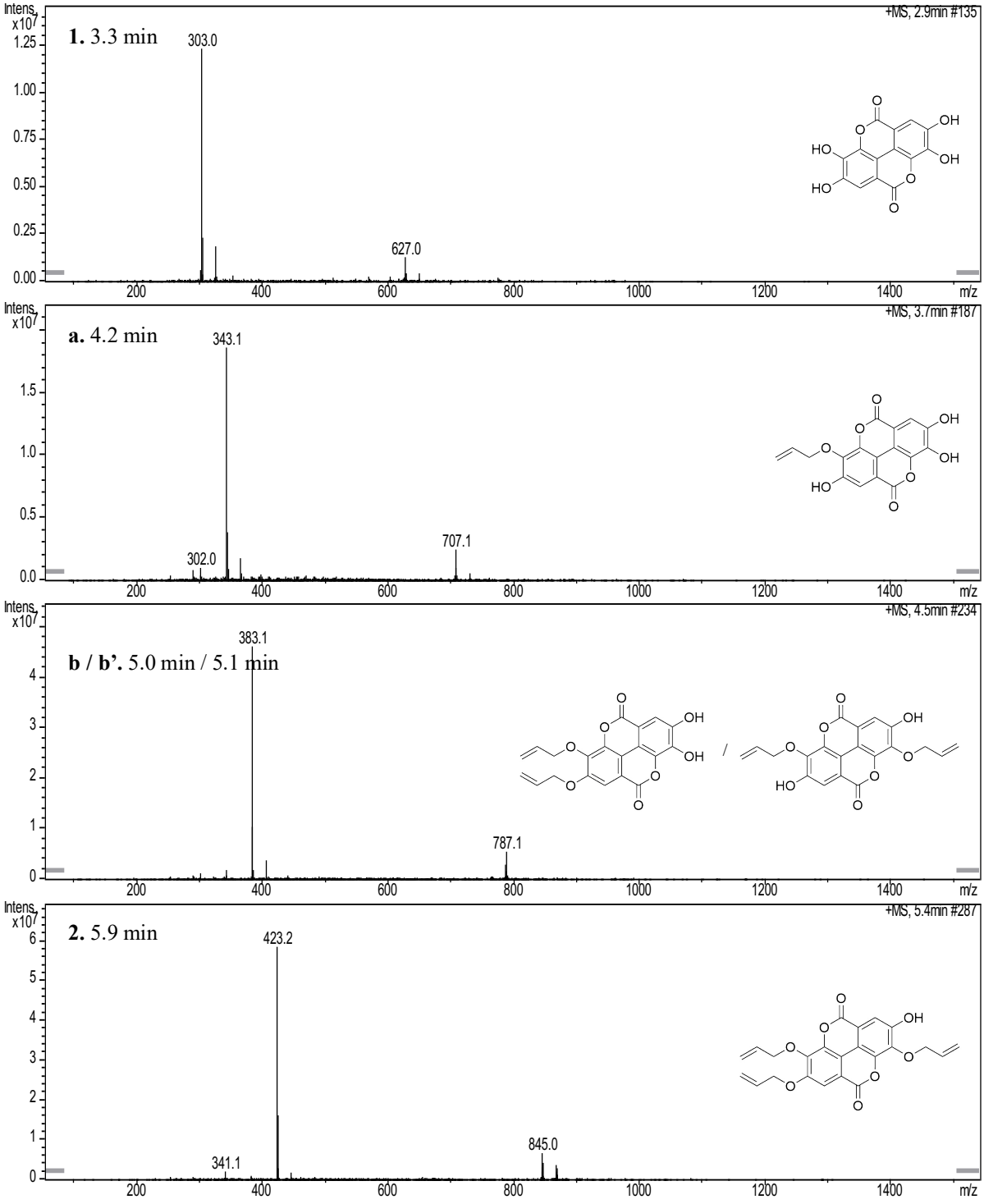


Figure C. 2. MS (+) spectra of the corresponding integrated peaks of allyl derivatives of ellagic acid in the reaction media of the allylation reaction.

UPLC-DAD-ESI/MS analysis of AEA

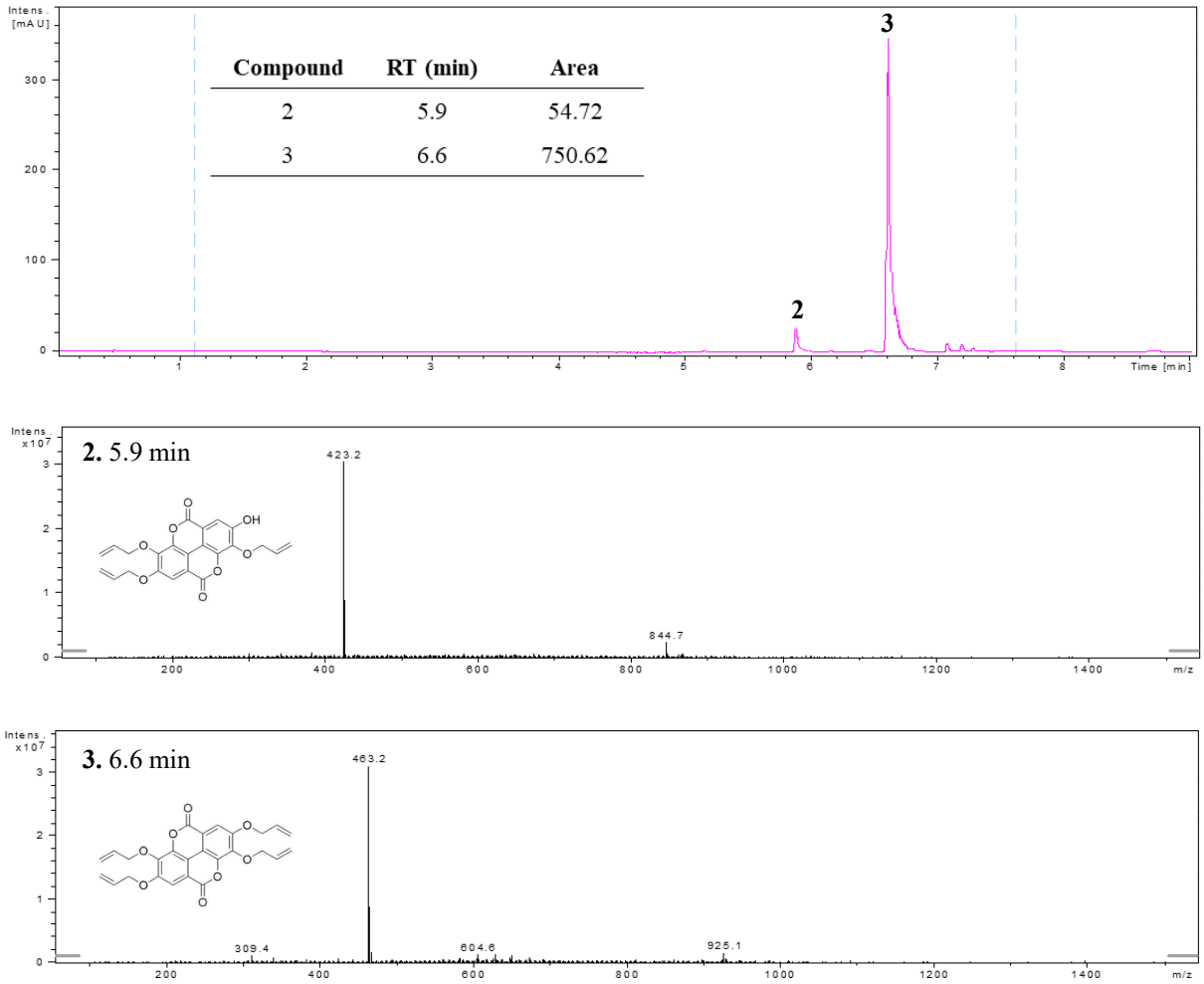


Figure C. 3. UV chromatogram at 280 nm and matching MS (+) spectra of integrated peaks of AEA. The peak area are listed in the table.

UPLCC-DAD-ESI/MS analysis of GEA

Compound	RT (min)	Area
4	5.0	8
5	5.2	57
6	4.5	28
7	5.3	271
8	5.4	331

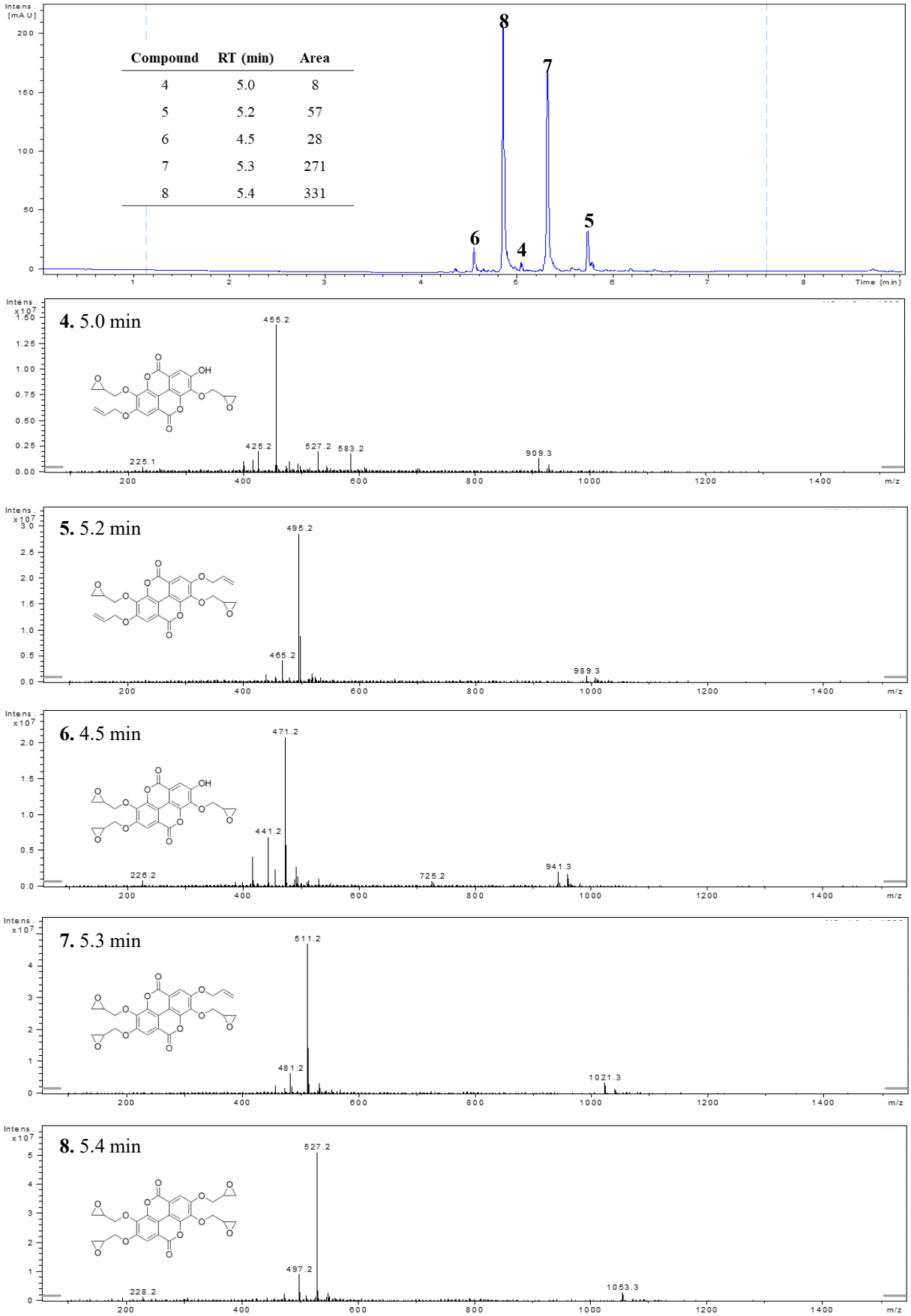


Figure C. 4. UV chromatogram at 280 nm and matching MS (+) spectra of integrated peaks of GEA. The peak area are listed in the table.

NMR analysis of bis-furfurylamine (BFA)

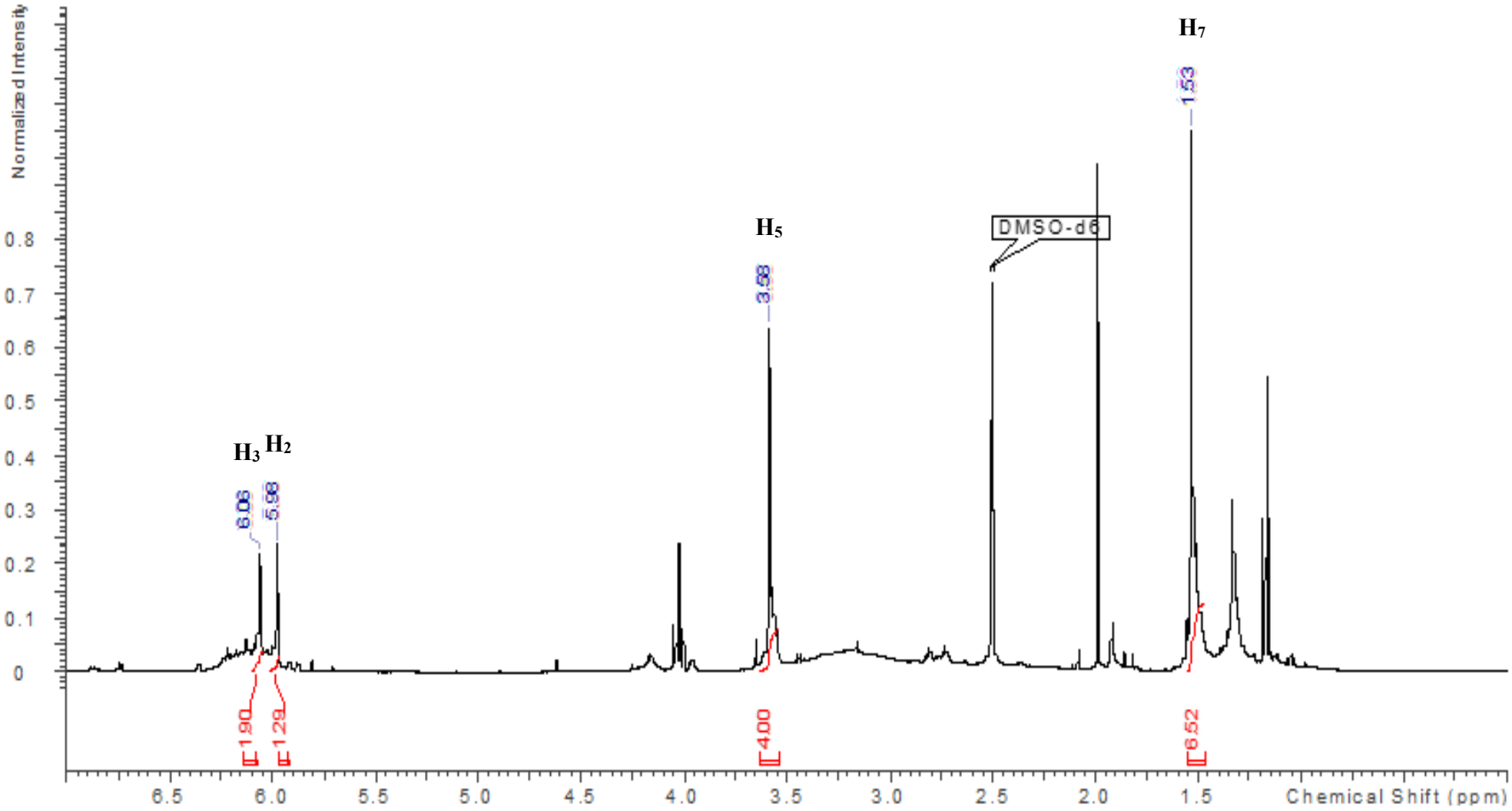


Figure C. 5. ^{1}H NMR chemical shifts of BFA

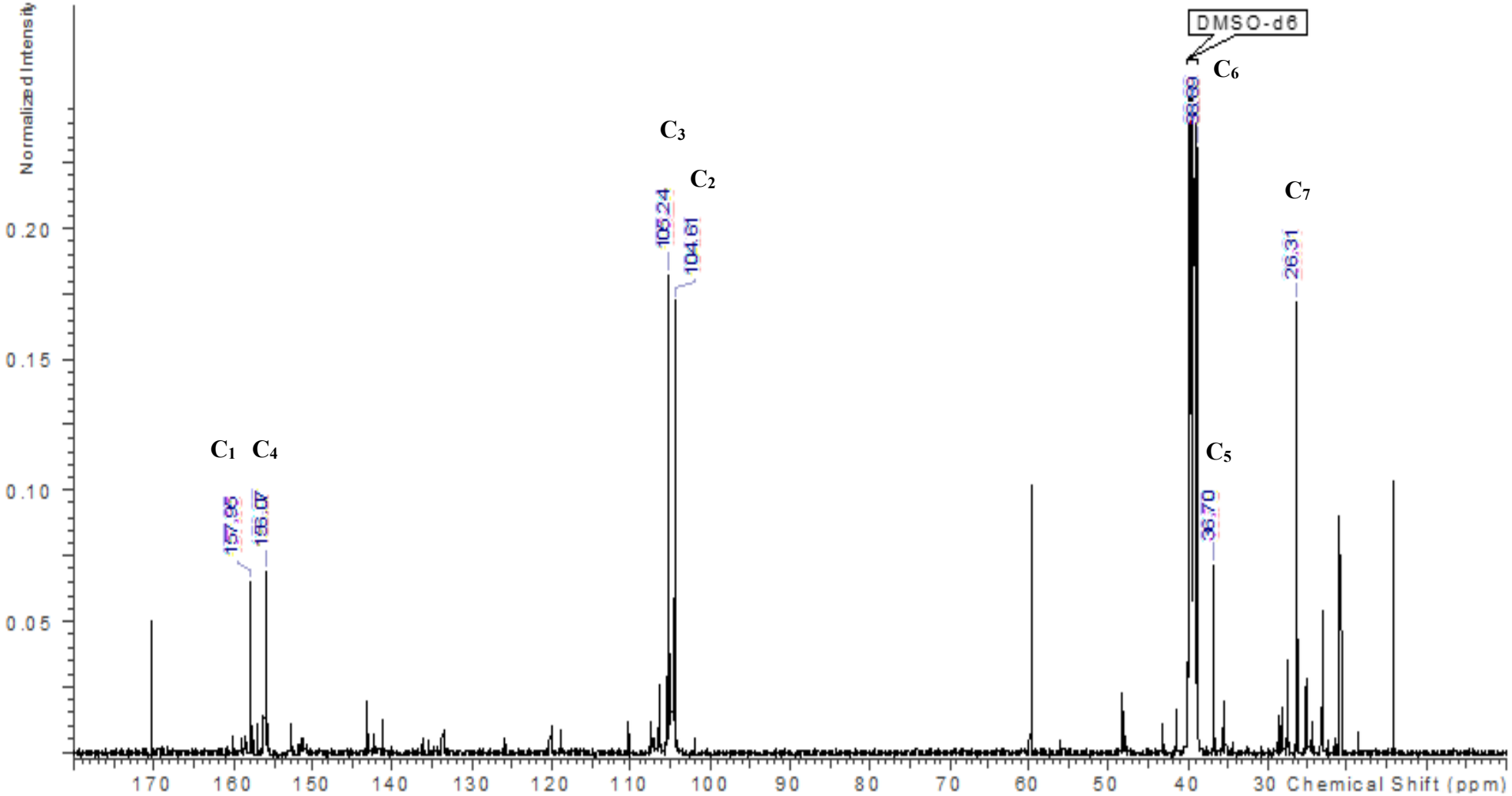


Figure C. 6. ^{13}C NMR chemical shifts of DIFFA

Le changement climatique accélère la dégradation de l'état sanitaire du châtaignier causé initialement par le manque de sylviculture et d'exploitation du fait du parcellement important de la forêt cévenole. Ainsi, la pérennité de la châtaigneraie dans cette région est en question. Les acteurs de terrain ont décidé d'agir en interpelant les scientifiques pour explorer de nouvelles solutions dans le domaine « bois chimie », la qualité du bois rendant peu rentable la filière bois d'œuvre traditionnelle. La chimie verte apparaît comme une voie possible en raison de la richesse de cette essence en extractibles telles que les tanins ellagiques et l'acide ellagique. Le projet de thèse avait pour objectif d'étudier l'utilisation d'extraits de bois de châtaignier dans les domaines des retardateurs de flamme et des résines époxy biosourcées. La première partie du travail a permis de produire des extraits avec des compositions variées et d'étudier les relations entre compositions et propriétés thermiques des extraits. Les proportions relatives entre les deux familles moléculaires présentes dans les extraits, saccharides et composés phénoliques, ont induit des variations dans les valeurs d'énergie de combustion et de taux de résidus. La deuxième partie du travail a permis d'évaluer l'efficacité de deux extractibles phénoliques du bois de châtaignier, l'acide gallique et l'acide ellagique, pour l'ignifugation d'une résine époxy par voie additive. La comparaison avec leurs dérivés boratés indique une amélioration des propriétés ignifuges des matériaux par une action en phase condensée. La troisième partie de la thèse a été consacrée à la synthèse d'un prépolymère époxy à partir d'acide ellagique, substitut potentiel du diglycidyl éther de bisphénol A. L'introduction des groupements fonctionnels époxydes, caractéristiques des prépolymères époxy, a été réalisée par allylation des hydroxyles phénoliques de l'acide ellagique puis oxydation des doubles liaisons allyliques. La formulation du prépolymère avec deux durcisseurs a permis de produire des résines dont les propriétés ignifuges sont supérieures à celles de la référence pétrosourcée.

Mots-clés : Cévennes, châtaignier, polyphénols, extraction, tanins, acide ellagique, acide gallique, boration, retardateurs de flammes, résines époxy

Climate change accelerates the deterioration of chestnut tree sanitary conditions initially due to a lack of silviculture and exploitation assigned to the considerable parceling out of the Cévennes forest. Therefore, the durability of the chestnut grove in this territory is reassessed. Local stakeholders have decided to entrust scientists for exploring new solutions offered by wood chemistry, as the wood quality provided by traditional lumber activities is little profitable. Green chemistry appears as a possible pathway because of the high content of extractives in chestnut wood such as ellagitannins and ellagic acid. This work aims to evaluate the use of chestnut wood extracts in the fields of flame retardants and biobased epoxy resins. The first part of this work succeeds to produce extracts with a large chemical diversity and investigates the relations between chemical compositions and thermal properties. The relative proportions between the two molecular families of the extracts – saccharides and phenolic components – induced modifications of combustion energy values and char residues. The second part discusses the effectiveness of two chestnut wood components, i.e. gallic and ellagic acids, for fireproofing epoxy resin by additive synthesis. The comparison with their boron derivatives indicates an improvement of the fire properties of the material by acting in the condensed phase. The third part is devoted to the synthesis of an epoxy prepolymer, potential substitute of bisphenol A diglycidyl ether from ellagic acid. The chemical incorporation of epoxy functional groups, which are epoxy prepolymer characteristics, was performed by allylation of phenolic hydroxyls followed by oxidation of allylic double bonds. The formulation of the prepolymer with two hardeners allowed producing resins having better flame retardant properties than the oil based reference.

Keywords: Cévennes, chestnut, polyphenols, extraction, tannins, ellagic acid, gallic acid, borated compounds, flame retardants, epoxy resins