



**HAL**  
open science

# Elaboration d'un matériau composite innovant à base de bois et de bio-polymère d'acide lactique

Marion Galhac-Noel

## ► To cite this version:

Marion Galhac-Noel. Elaboration d'un matériau composite innovant à base de bois et de bio-polymère d'acide lactique. Matériaux. Université Henri Poincaré - Nancy I, 2007. Français. NNT: . tel-00346544

**HAL Id: tel-00346544**

**<https://theses.hal.science/tel-00346544>**

Submitted on 11 Dec 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

---

**UNIVERSITÉ  
HENRI POINCARÉ – NANCY 1**  
Ecole Nationale Supérieure des Technologies  
et Industries du Bois  
**Laboratoire d'Études et de Recherche sur le Matériau Bois – UMR INRA/UHP 1093**  
**École Doctorale RP2E**  
Discipline : Sciences du bois  
**THÈSE CIFRE portée par le CRITT Bois**  
pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ – NANCY 1**  
présentée par

**Marion NOËL**

**Elaboration d'un matériau composite innovant à base de bois  
et de bio-polymère d'acide lactique**

Soutenue publiquement le vendredi 13 Juillet 2007

**Directeur et co-directeur de thèse**

**Daniel Masson** : Professeur, Université Henri Poincaré - Nancy 1 – ENSTIB, France

**Eric Mougel** : Maître de conférences, Université Henri Poincaré - Nancy 1 – ENSTIB, France

---

**Rapporteurs**

**Bernard Kurek** : Directeur de recherches, INRA, Reims, France (Président du Jury)

**Tatjana Stevanovic** : Professeur, Faculté de foresterie et de géomatique, Québec, Canada

**Examineurs**

**Eric Masson** : Responsable R&D, Critt Bois, Epinal, France

**Emmanuel Fredon** : Maître de conférences, Université Henri Poincaré – Nancy 1 - ENSTIB, France

**Eric Mougel** : Maître de conférences, Université Henri Poincaré - Nancy 1 - ENSTIB, France

**Daniel Masson** : Professeur, Université Henri Poincaré - Nancy 1 – ENSTIB, France



# REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois, dans les locaux de l'ENSTIB et du Critt Bois à Epinal. Il a été financé par le Critt Bois sous la forme d'un contrat CIFRE.

Merci tout d'abord à Daniel Masson, mon directeur de thèse, d'avoir assuré la direction de cette étude. J'ai apprécié l'autonomie avec laquelle il m'a laissé évoluer, et son ouverture d'esprit vis à vis d'idées et de directions parfois très hétéroclites. Je lui suis vivement reconnaissante de m'avoir permis d'intégrer l'équipe du LERMAB, puis de l'ENSTIB en tant qu'ATER, quelques semaines seulement après ma soutenance.

Merci à mes co-encadrants, Eric Mougel et Emmanuel Fredon, pour leur présence inconditionnelle et le temps passé à répondre aux petites questions et grandes interrogations...  
Merci à Eric d'avoir assuré le bureau des pleurs pendant 3 ans (!), et d'avoir montré une vraie implication dans mes futurs projets professionnels en tant que placeur d'anciens élèves hors pair. Je lui suis également reconnaissante de m'avoir souvent et judicieusement orientée dans ce travail.  
Merci à Emmanuel d'avoir passé une grande partie de son temps à relire mon manuscrit dans ses moindres détails et de la compréhension dont il a fait preuve vis à vis de mes connaissances chimiques plus qu'approximatives !  
Je suis sincèrement heureuse de pouvoir continuer à travailler à leurs côtés cette année.

Merci à Eric Masson, mon responsable au sein du Critt Bois, pour sa gentillesse et son apport incontournable à chaque étape de ce travail. Il a endossé avec réussite le rôle ardu d'intermédiaire entre les mondes de la recherche et de l'industrie, et leurs attentes respectives. Ses grandes connaissances et sa passion pour la science m'ont impressionnée et enrichie.

Merci à Bernard Kurek, rapporteur et président du jury, et Tatjana Stevanovic, rapporteur, d'avoir accepté d'examiner mon travail. Merci pour leurs remarques, questions, conseils et apports scientifiques. Ils nous ont permis d'ouvrir de nouvelles perspectives. Merci aussi pour leur indulgence par rapport aux délais très courts auxquels nous les avons confrontés...

Merci à Luc Delmotte d'avoir donné beaucoup de son temps pour réaliser nos analyses RMN <sup>13</sup>C, et d'avoir eu la gentillesse de nous aider à interpréter nos résultats.

Merci à tous les personnels techniques pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur grande réactivité. J'aurais été bien embêtée sans vous : une mention spéciale à Marie-Laure qui m'a aidée et dépannée à de nombreuses reprises, mais aussi Stéphane, Dominique, Cyril, John, Cédric, Jean-Jacques, ...

Merci à tous les acteurs scientifiques de l'ENSTIB et du LERMAB d'avoir répondu présents à chacune de mes sollicitations.

J'ai beaucoup appris en votre présence à tous.

Merci aux sociétés Purac et Galactic de nous avoir fourni les échantillons d'acide lactique qui ont été utilisés pour ce travail.

Merci à mes collègues du Critt Bois qui m'ont permis d'avoir une approche plus pratique et appliquée de mon sujet d'étude. Je suis heureuse d'avoir pu participer à plusieurs projets d'études industrielles. Merci à eux de m'avoir accueillie, et de m'accueillir encore à la pause café ! Une petite pensée particulière pour Christophe, Ingrid, Marie, Pascale, Odile, et Sylvérin.

Merci à mes collègues et amis doctorants ou docteurs. Mon ex-futur collègue de bureau Ludo qui m'a souvent dépannée en trouvant les infos pratiques dont j'avais besoin, à la minute où j'en avais besoin. Merci de ta gentillesse. D'autres ont joué un rôle primordial dans mon choix de poursuivre mes études par une thèse, des anciens : Maya, Caroline, Michela, Poliana, Cecilia et Cristian, Jérémie. Merci de vos conseils avisés. Les petits « nouveaux » : Pascal, Aguel, Hamid et Pani, Gianluca, Hong, Johann... à qui je souhaite toute la réussite possible. Bon courage et bonne route également à mes conscrits de thèse, camarades de promo : Aurélien, Pierre, Vincent, Anthony, Youcef, ... Merci et pardon à tous ceux que j'oublie...  
Les trois années passées à vos côtés à tous ont été plus qu'agréables !

Merci à mes proches, mes amis, à ceux qui ont eu la gentillesse d'être présents un vendredi 13 pour assister à ma soutenance !

Merci enfin à Jocelyn, mon mari, de m'avoir aimée, soutenue et supportée à chaque instant.

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

La transformation du bois constitue aujourd'hui l'une des clés de la problématique de sauvegarde de notre environnement. Le bois contribue en effet à la réduction de l'effet de serre en stockant durablement dans les constructions le gaz carbonique absorbé par la forêt. D'autre part, la consommation d'énergie nécessaire à sa production et sa transformation industrielle est faible, et sa dégradation en fin de vie est facile et non polluante. En outre, le bois est une ressource renouvelable. Toutefois, ce matériau est particulièrement sensible à son environnement. Ainsi, sa sensibilité à l'humidité et aux agents de dégradation tels que les champignons lignivores ou les insectes xylophages, constitue la principale barrière à la mise en œuvre du bois dans certaines conditions. L'association d'autres produits, revêtant souvent un caractère néfaste ou dangereux pour l'environnement en cours d'usage ou en fin de vie, s'impose. Les produits de finition, barrières à l'humidité, peuvent dégager des composés organiques volatiles. Les traitements de préservation, nocifs pour les agents pathogènes, ne le sont pas moins pour l'environnement extérieur. Les produits à base de bois reconstitué comme les panneaux de bois aggloméré, impliquent un dégagement de formaldéhyde nuisible pour l'utilisateur.

Ainsi, bon nombre d'additifs utilisés pour pallier les principaux inconvénients du bois se révèlent souvent indésirables et déprécient le caractère propre du matériau d'origine.

Or, lutter contre la sensibilité à l'eau permet de limiter les attaques d'agents biologiques de dégradation, qui se développent préférentiellement à partir d'une humidité du bois supérieure à 20%. La stabilisation propre du bois constitue une solution idéale dans certaines conditions d'applications et représente ainsi un enjeu non négligeable. Elle est en général accomplie par imprégnation puis chauffage de différents adjuvants dans les vides et/ou les parois cellulaires. Les produits imprégnés peuvent se greffer au bois, ou simplement remplir les espaces susceptibles d'être occupés par l'eau. Ce type de traitements permet en outre d'améliorer la masse volumique du bois. Mais les inconvénients sont entre autres la complexité de mise en œuvre des procédés comme l'odeur persistante de certains produits ou les températures requises lors du chauffage ; le coût et l'origine fossile de la plupart des produits utilisés ; l'aspect du bois traité.

Le développement de nouveaux produits d'imprégnation, à faible impact sur l'environnement, et l'élaboration de procédés de traitement suivant des conditions douces, constituent des enjeux importants.

---

Dans le souci de préservation des ressources fossiles, et dans un effort de réduction de la pollution, se sont développés, parallèlement, des bio-polymères en substitution aux polymères traditionnels. Issus principalement d'agro-ressources comme l'amidon ou la dextrose de maïs, la transformation de pommes de terre, ou de betteraves à sucre, ces nouveaux polymères présentent un intérêt supplémentaire. Ils sont en effet facilement dégradables, par hydrolyse ou compost en milieu humide, sans nocivité dans l'environnement. Si leur coût de fabrication est encore élevé, et si l'énergie nécessaire à leur transformation dépasse pour l'instant l'énergie requise pour la fabrication de polymères traditionnels, leur développement est pourtant indéniable. De nombreux produits sont en effet commercialisés. Il peut s'agir de sacs d'emballage ; de produits d'hygiène ou tout autre produit à usage unique comme des couverts jetables ; ou encore de bâches agricoles.

L'acide polylactique constitue l'un des principaux bio-polymères existant aujourd'hui. Il est synthétisé par polycondensation de l'acide lactique, issu du maïs. C'est un bio-polymère bien implanté sur le marché puisque ses performances permettent de le substituer entièrement à certains plastiques usuels comme le polyéthylène ou le polypropylène pour certaines applications. Son utilisation en tant que matrice de matériaux composites extrudés fait également l'objet de nombreuses études, consistant à lui associer un renfort fibreux. Les fibres naturelles longues telles que le chanvre ou le lin sont les principales utilisées, mais la farine de bois est parfois employée. L'objectif de ce genre de travaux est d'obtenir des produits performants, renforcés mécaniquement par les fibres, mais totalement dégradables en fin de vie, donc complètement inoffensifs vis à vis de l'environnement, pouvant être substitués très avantageusement à des produits constitués de polymères usuels non dégradables renforcés de fibres minérales ou synthétiques. L'affinité avérée des fibres naturelles et des bio-polymères permet d'obtenir une interface plus solide entre les deux matériaux que dans le cas d'un mélange de fibres naturelles hydrophiles dans un polymère d'origine fossile, hydrophobe.

L'objectif de notre étude réside dans l'exploitation de l'affinité potentielle entre l'acide polylactique et le bois, et les caractéristiques respectives des deux matériaux, en vue de créer un matériau composite innovant. L'action du bio-polymère consiste à renforcer le bois par l'augmentation de sa densité et l'occupation des sites hydroxyles permettant l'amélioration de sa stabilité dimensionnelle et la résistance aux attaques biologiques résultant d'une plus faible absorption d'eau. De plus, ce matériau, constitué seulement d'éléments facilement dégradables en fin de vie, pourra se substituer avantageusement à des produits bois traités, sans atteinte à l'environnement.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres dont le premier est une étude bibliographique destinée à décrire les deux matériaux utilisés dans ce travail, que sont le bois, et l'acide lactique.

Le bois et ses constituants seront d'abord décrits d'un point de vue anatomique et chimique. Puis nous détaillerons les différents traitements chimiques de préservation ou de stabilisation que le bois, matériau hydrophile et dégradable, doit subir avant usage. Enfin, considéré comme un composite naturel, le bois est constitué d'éléments polymères possédant chacun des caractéristiques différentes qui permettent d'obtenir la thermo-plastification du matériau sous certaines conditions. L'addition d'un nouveau polymère dans la structure du bois est ainsi susceptible de modifier cette caractéristique. Nous exposerons quelques applications valorisant le comportement viscoélastique du bois et étudierons l'impact potentiel de l'acide lactique ou d'autres molécules présentant des similarités, sur le bois.

Nous évoquerons ensuite la synthèse de l'acide lactique, réalisée par voie chimique ou par fermentation, ainsi que les propriétés et applications de ce produit. Puis nous exposerons les conditions de polymérisation et les caractéristiques du polymère obtenu.

Enfin, nous discuterons des travaux consistant à associer le bois ou les fibres naturelles à des bio-polymères, selon différentes méthodes, pour différentes applications.

Le second chapitre de ce mémoire décrit les méthodes de synthèse établies au laboratoire, ainsi que le fonctionnement des différents matériels utilisés et l'échantillonnage requis pour chacune des manipulations effectuées. Nous évoquerons en premier lieu les procédés de synthèse et de caractérisation des polymères du point de vue notamment de la masse molaire et de la composition chimique. Puis nous décrirons les principes de fabrication et de caractérisation des composites d'un point de vue chimique, physique et mécanique.

Enfin, le dernier chapitre consistant à exposer les résultats de l'étude, s'articule en cinq grandes parties.

Nous détaillerons d'abord l'étape de mise au point du composite, en commençant par la préparation du produit d'imprégnation constitué d'oligomères d'acide lactique, puis la fabrication du composite par imprégnation et chauffage devant conduire à la polymérisation in-situ des oligomères.

Nous nous attacherons ensuite à la description du matériau obtenu, en termes de caractérisation de l'imprégnation, de gonflement, et d'aspect.

La troisième partie consiste à définir les interactions qui se produisent entre le bois et les oligomères d'acide lactique. Nous déterminerons en premier lieu si la polymérisation des oligomères s'est produite in-situ, et si elle s'accompagne d'un greffage des molécules sur les groupements hydroxyles du bois. Deux phénomènes observés lors de la synthèse du composite, ramollissement et noircissement, seront ensuite discutés.



---

Ce sont ensuite les performances du composite qui sont décrites. La stabilité dimensionnelle sera d'abord évaluée par l'essai d'ASE ou Anti-Swelling Efficiency. Puis la résistance à l'attaque de champignons basidiomycètes lignivores sera estimée par observations visuelles d'un essai simplifié inspiré de l'essai normalisé. Enfin, les performances mécaniques seront examinées en vue d'un usage en structure, par les essais de résistance en flexion, compression et cisaillement, puis dans l'optique d'un usage en parqueterie supposant une bonne dureté ici évaluée par les essais Monnin et Brinell.

Pour conclure ce travail, la mise en œuvre du procédé de traitement développé, à plus grande échelle, permettra d'obtenir des données préliminaires en vue d'une transposition à l'industrie. La possibilité de densifier le bois par l'effet combiné de l'imprégnation et d'un chauffage sous charge sera appréciée par évaluation de la dureté du matériau ainsi que sa stabilité dimensionnelle. D'autre part, le phénomène de ramollissement observé en cours de chauffage sera utilisé pour la mise en forme du matériau.

# **ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



<b>I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>I-1</b>
I.1. LE BOIS	I-1
<i>I.1.1. L'anatomie du bois</i>	<i>I-1</i>
I.1.1.1. Origine et fonctions	I-1
I.1.1.2. Structure de la paroi cellulaire	I-3
<i>I.1.2. La composition chimique</i>	<i>I-4</i>
I.1.2.1. La cellulose	I-4
I.1.2.2. Les hémicelluloses	I-7
I.1.2.3. Les lignines	I-8
I.1.2.4. Les extractibles	I-9
<i>I.1.3. Un matériau hydrophile et dégradable</i>	<i>I-11</i>
I.1.3.1. L'eau dans le bois	I-11
I.1.3.2. Les agents de dégradation et traitements	I-13
I.1.3.3. La stabilisation	I-15
<i>I.1.4. Un composite naturel</i>	<i>I-24</i>
I.1.4.1. Modification des propriétés mécaniques	I-24
I.1.4.2. Défibrage	I-26
I.1.4.3. Liquéfaction	I-27
I.2. L'ACIDE LACTIQUE ET SA POLYMERISATION	I-29
<i>I.2.1. L'acide lactique</i>	<i>I-31</i>
I.2.1.1. Synthèse chimique	I-32
I.2.1.2. Synthèse par fermentation	I-32
I.2.1.3. Propriétés et applications	I-33
<i>I.2.2. La polymérisation de l'acide lactique</i>	<i>I-34</i>
I.2.2.1. Polycondensation directe	I-34
I.2.2.2. Polymérisation par ouverture de cycles ou ROP	I-35
I.2.2.3. Conditions de polymérisation	I-35
<i>I.2.3. Le Poly Acide Lactique ou PLA</i>	<i>I-37</i>
I.2.3.1. Propriétés	I-37
I.2.3.2. Applications	I-40
I.2.3.3. Marché – Potentiel	I-41
I.3. LES MATERIAUX COMPOSITES BOIS/PLA	I-43
<i>I.3.1. Renfort fibreux dans une matrice PLA</i>	<i>I-43</i>
I.3.1.1. Fibres naturelles	I-43
I.3.1.2. Micro-composites	I-44
<i>I.3.2. Renfort polymérique dans une matrice bois massif</i>	<i>I-45</i>
I.4. BIBLIOGRAPHIE	I-46



## I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1. Le bois

#### I.1.1. L'anatomie du bois

##### I.1.1.1. Origine et fonctions

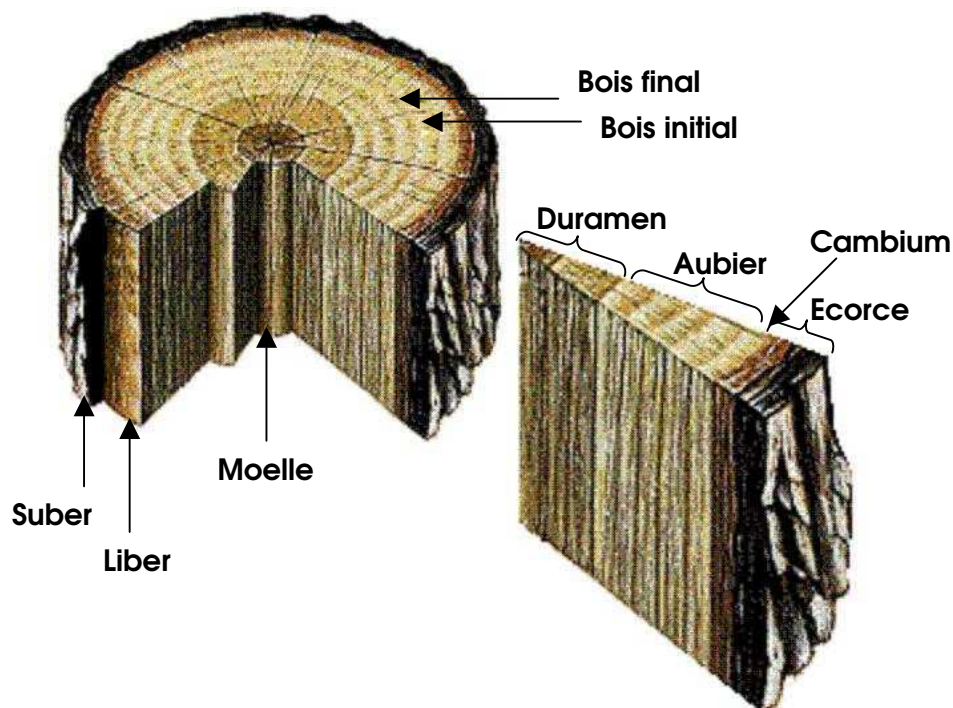
L'arbre est constitué, de l'extérieur vers l'intérieur du tronc, d'une couche d'écorce recouvrant une épaisseur de bois fonctionnel, entourant le bois de cœur.

L'écorce est formée de l'écorce externe ou suber, inerte, et de l'écorce interne ou liber, qui joue le rôle de conduction de la sève élaborée des feuilles aux racines.

Entre l'écorce et le bois fonctionnel se trouve l'assise génératrice libéro-ligneuse, ou cambium, constituée de cellules initiales qui possèdent la faculté de se diviser un certain nombre de fois en cellules libériennes ou ligneuses. La succession de divisions de l'assise cambiale conduit à l'accroissement du diamètre du tronc. Chez les essences tempérées, l'arrêt du fonctionnement du cambium en hiver se traduit par les limites de cernes.

Le bois fonctionnel, ou aubier, contient des tissus vivants et morts, et permet la conduction de la sève brute des racines aux feuilles.

Au cœur du tronc se trouve le bois parfait duraminisé, ou duramen, inerte, résultant de la transformation progressive de l'aubier.



*Figure I-1 : Coupes transversale et radiale d'un billon*

Les tissus formés par le cambium se différencient, et se disposent de manière à assurer les trois fonctions principales que sont la conduction des matières nutritives, le soutien mécanique de la tige, et le stockage de substances.

On étudie communément l'anatomie du bois selon trois plans perpendiculaires : transversal, radial et tangentiel, qui correspondent aux trois directions d'anisotropie du matériau pour la majorité de ses propriétés.

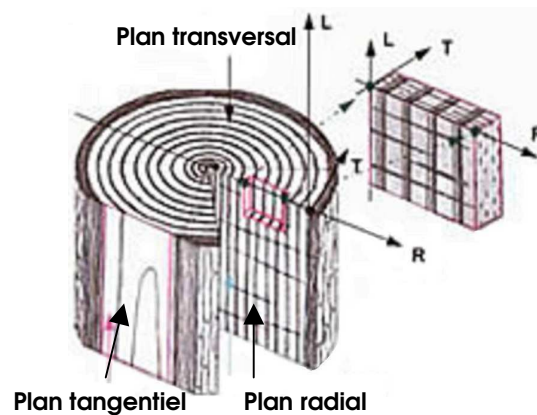


Figure I-2 : Les plans de référence du bois

Résineux et feuillus ne présentent pas la même organisation. Chez le résineux, deux types principaux de cellules, trachéides et cellules de parenchyme, forment un plan ligneux régulier et uniforme. Les trachéides, qui représentent 90% des cellules, remplissent les fonctions de conduction de la sève et de soutien mécanique. Chez les feuillus, chaque fonction est remplie par un type de cellule particulier : les vaisseaux conduisent la sève brute, alors que les fibres libriformes et fibres-trachéides assurent la résistance mécanique. Le plan ligneux est ainsi plus évolué.

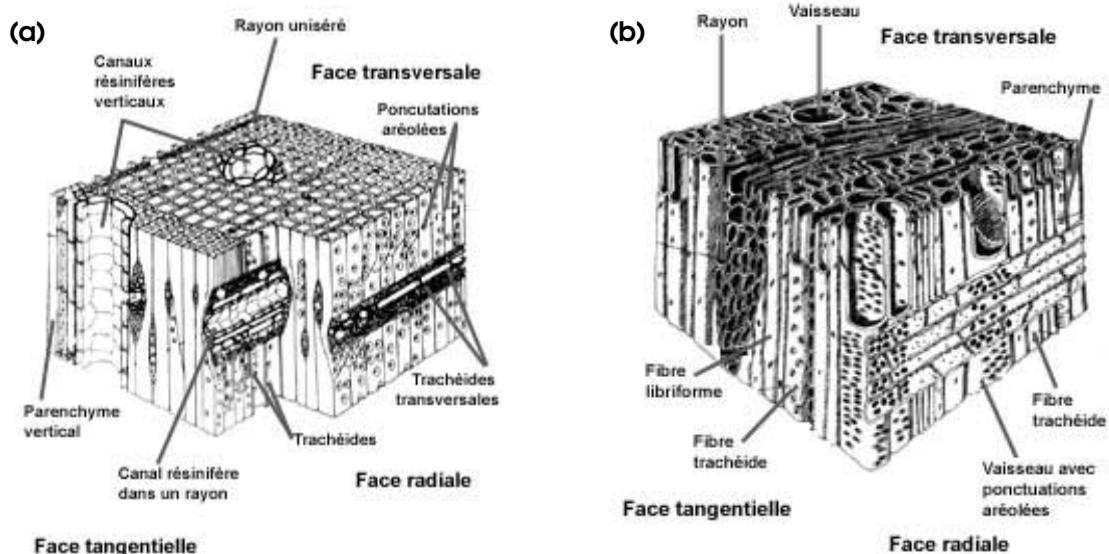


Figure I-3 : Plans ligneux résineux (a) / feuillus (b)

### I.1.1.2. Structure de la paroi cellulaire

Si le plan ligneux est constitué d'un empilement de cellules, la cellule elle-même se décompose en plusieurs couches : une couche intercellulaire, ou lamelle mitoyenne, qui soude les cellules entre elles, et une paroi cellulaire divisée en parois primaire et secondaire.

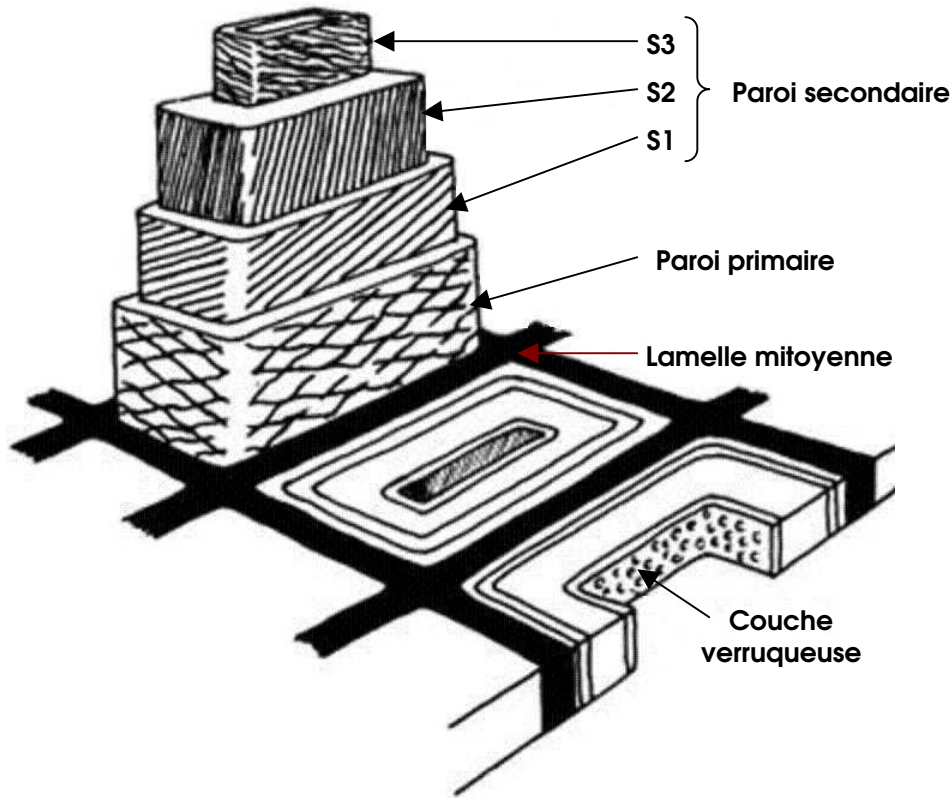


Figure I-4 : Représentation schématique des couches de la paroi cellulaire de trachéide de résineux ou de fibre de feuillu

- La couche intercellulaire, ou lamelle mitoyenne, est une fine membrane de séparation constituée de substances pectiques et de lignine. Plus mince dans le bois initial que dans le bois final, son épaisseur est comprise entre 0,5 et 1,5  $\mu\text{m}$ . Les procédés de défibrage du bois consistent notamment à détruire cette lamelle par attaque chimique.

- La paroi primaire, d'une épaisseur d'environ 0,1  $\mu\text{m}$ , est constituée d'un enchevêtrement de microfibrilles de cellulose, dans lesquelles se déposent de la lignine, des substances pectiques et des hémicelluloses.

- La paroi secondaire, est une couche épaisse, dense et rigide, à forte teneur en cellulose, qui constitue la partie de la cellule la plus résistante mécaniquement. Hémicelluloses, lignine et matières pectiques se déposent dans les microfibrilles de cellulose, dont l'orientation définit trois sous-couches :

- La couche externe S1, d'une épaisseur de 0,1 à 0,35  $\mu\text{m}$ , présente une structure lamellaire. Les microfibrilles de cellulose forment un angle de 60 à 80°C avec l'axe longitudinal.

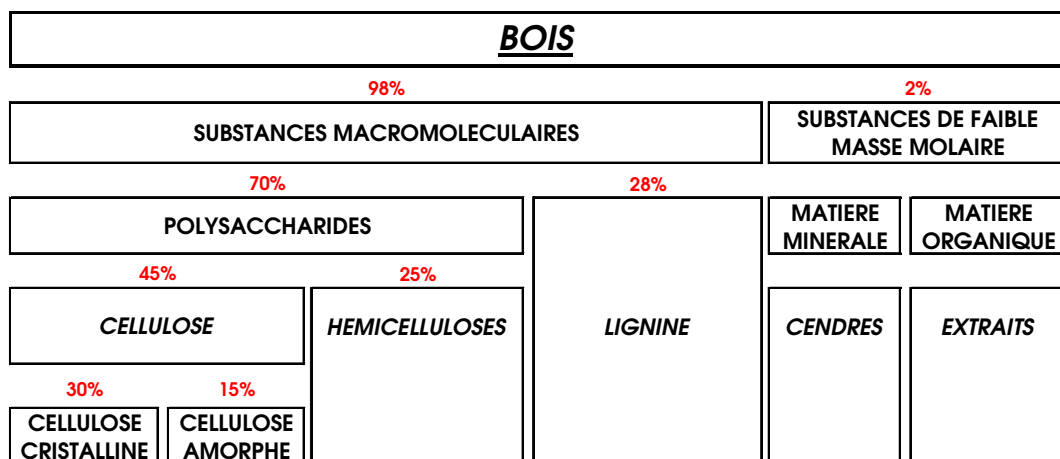


- *La couche centrale S2* représente environ 80% de l'épaisseur totale de la paroi cellulaire. Elle peut mesurer de 1 à 10  $\mu\text{m}$  en fonction de sa localisation dans l'accroissement annuel. Les microfibrilles de cellulose forment un angle de 5 à 30°C avec l'axe longitudinal. La couche S2 est ainsi responsable majoritairement du comportement physique de la cellule.

- *La couche interne S3* est mince, d'une épaisseur d'environ 0,5 à 1,1  $\mu\text{m}$ . Les microfibrilles de cellulose sont orientés de 60 à 90°C par rapport à l'axe longitudinal. La couche S3 porte parfois une paroi verruqueuse constituée d'épaississements spiralés (Keller, 1994 [30], Miller, 1999 [44]).

### I.1.2. La composition chimique

Les constituants chimiques du bois peuvent être divisés en deux groupes de substances. Les substances macromoléculaires constitutives de la paroi cellulaire sont largement majoritaires. Les substances de faible masse molaire sont plus spécifiques à certaines espèces.

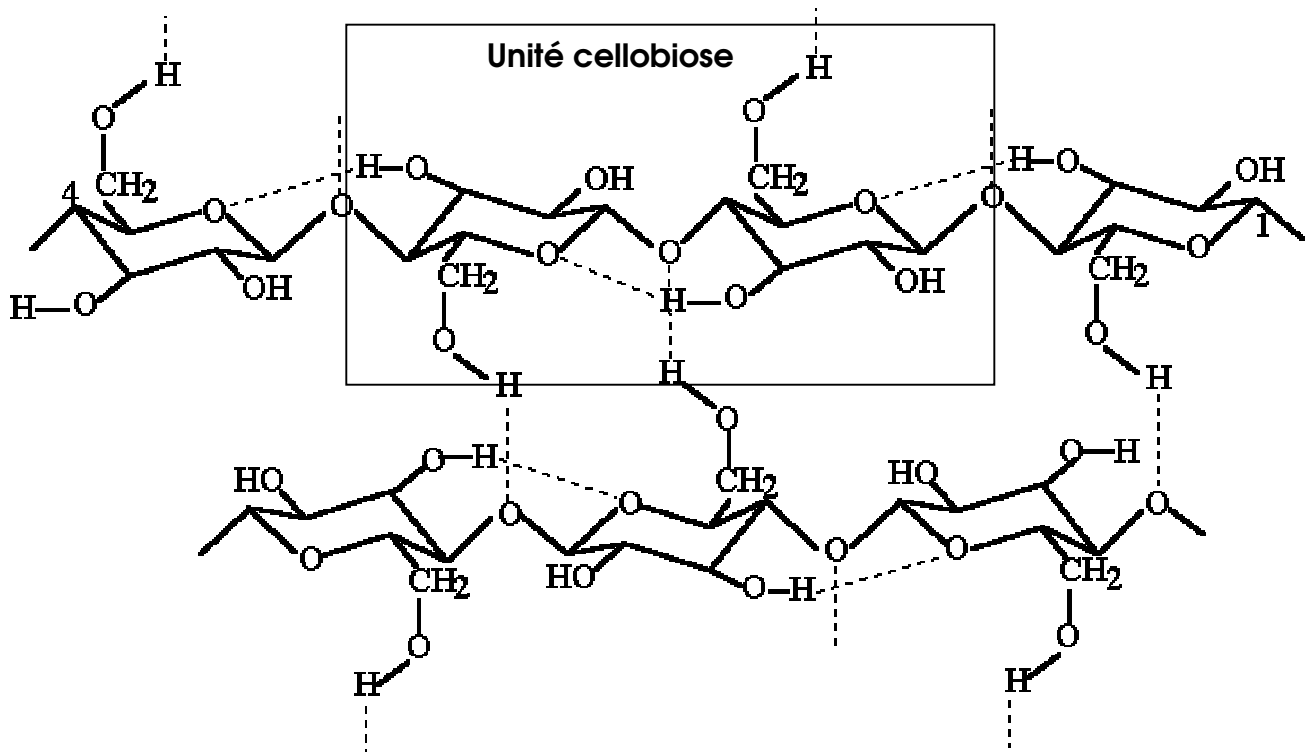


*Figure I-5 : Pourcentages approximatifs pour des bois des zones tempérées*

#### I.1.2.1. La cellulose

La cellulose est le constituant de base des cellules végétales, ce qui en fait la substance naturelle la plus importante produite par les organismes vivants : environ 40% du carbone organique. En ce qui concerne le bois, elle est un constituant uniforme de toutes les essences. Cellulose, hémicelluloses et lignine forment une structure dont la séparation nécessite de puissants traitements chimiques.

La cellulose est un polymère linéaire dont la masse molaire peut varier de  $5 \times 10^4$  à  $2,5 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>. Elle est constituée d'unités cellobioses sur lesquelles se trouvent des groupements fonctionnels hydroxyles qui interagissent entre eux pour former des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. Des liaisons hydrogène peuvent également se former entre la cellulose et les -OH de l'eau.



*Figure I-6 : Stéréochimie de la cellulose*

La cellulose étant un polymère linéaire, on peut déterminer son degré de polymérisation :

$$DP = \frac{M_{w\_cellulose}}{M_{w\_unitéglucose}}$$

avec  $M_{w\_cellulose}$  la masse molaire de la cellulose,

$M_{w\_unitéglucose}$  la masse molaire d'une unité de glucose.

A titre d'exemple, le degré de polymérisation du bouleau (*Betula papyfera*) est de 9400, celui du coton est de 15000, chanvre, lin et ramie ont un DP d'environ 9000, l'épicéa 8000 (Joly, 2003 [28] ; Haluk, 1994 [15])

Les macromolécules de cellulose sont réunies en fibrilles d'un diamètre d'environ 50 à 100 Å qui forment à leur tour des ensembles plus importants. A l'intérieur de la fibrille, il y a formation de régions cristallines entrecoupées de régions amorphes. Plusieurs modèles d'organisations existent, comme ceux de Robertson ou de Preston, mais c'est le modèle de Marchessault qui constitue la référence.

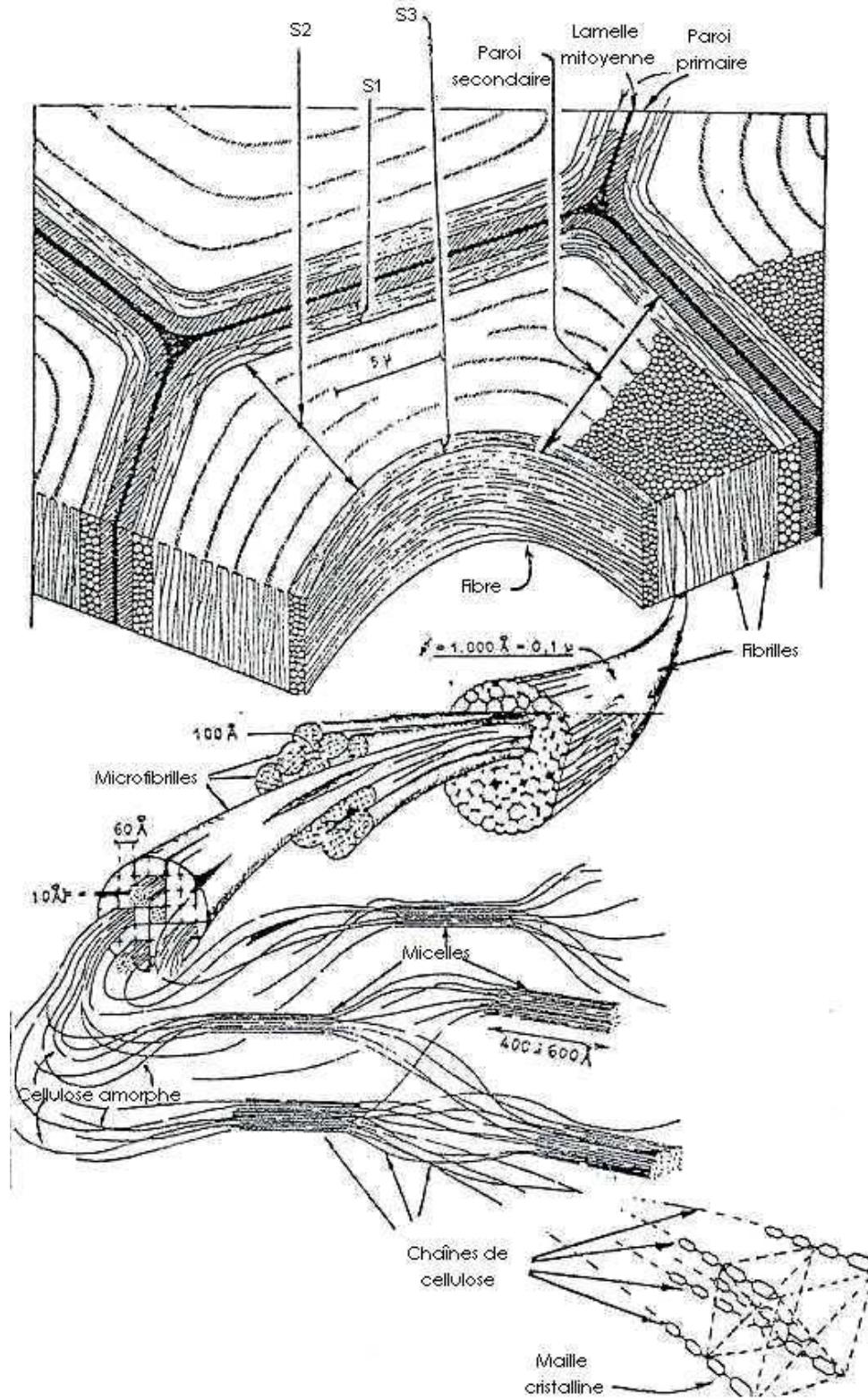


Figure I-7 : Structure supramoléculaire de la cellulose (d'après les travaux de Frey-Wyssling)

I.1.2.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polyoses dont les chaînes moléculaires sont plus courtes que celle de la cellulose, et qui présentent des ramifications. Elles sont constituées de pentoses (xylose et arabinose), d'hexoses (mannose, galactose, glucose), et de dérivés de sucres (acides uroniques). La chaîne principale peut être constituée d'un seul type de monomère, comme les xylanes, ou de plusieurs types de monomères, comme les glucomannanes. Elles sont toutes solubles en milieu alcalin dilué. Chez les résineux, les hémicelluloses sont constituées à 75% d'hexoses et 25% de pentoses. Dans le cas des feuillus, la proportion est approximativement inverse (Haluk, 1994 [15]).

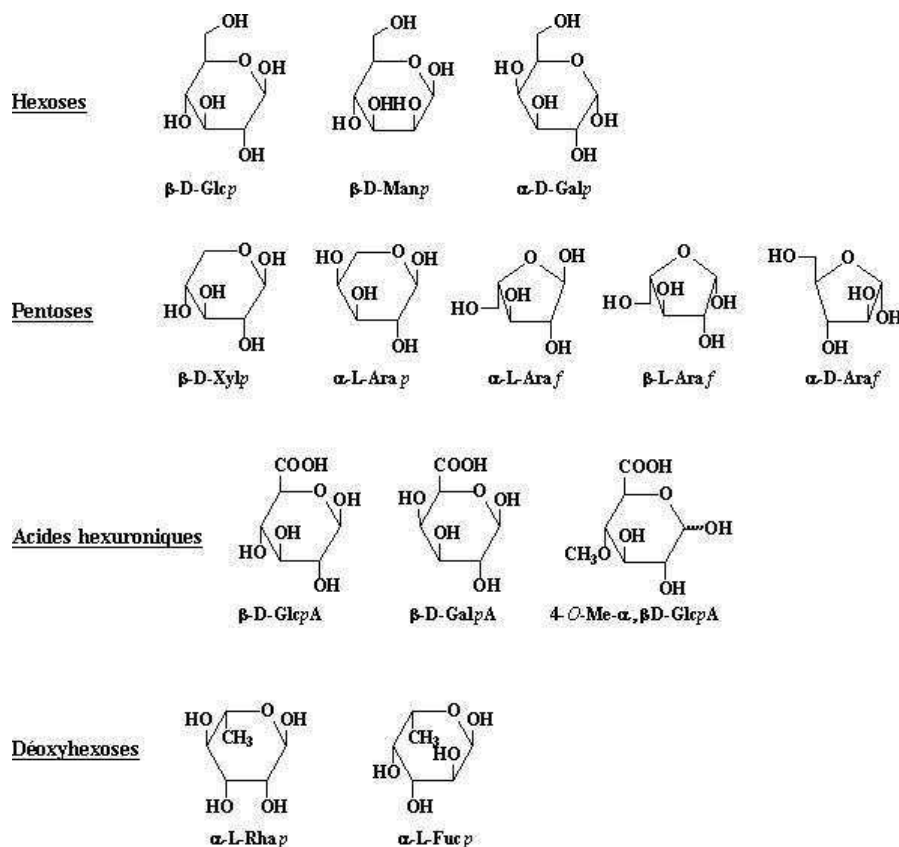


Figure I-8 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses

a. Les xylanes

Les xylanes sont des chaînes d'unités xyloses liées par des liaisons  $\beta$  (1→4) glycosidiques. Chez les feuillus, des structures acides 4-O-méthylglucuroniques sont liées sur la chaîne par des liaisons  $\alpha$  (1→2) glycosidiques. Leur degré de polymérisation varie de 100 à 200. Chez les résineux, des unités arabinofuranoses sont liées à la chaîne principale par des liaisons  $\alpha$  (1→3) glycosidiques. Le DP varie de 70 à 130.

b. Les mannanes

Ce sont des hétéropolymères constitués d'unités mannose et glucose liées par des liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) glycosidiques. La chaîne principale est appelée glucomannane. Chez les feuillus, les glucomannanes sont bien moins abondants que les xylanes, leur DP est d'environ 65. Chez les résineux, des groupements acétyles et des résidus galactoses sont liés à la chaîne principale.

c. Les galactanes

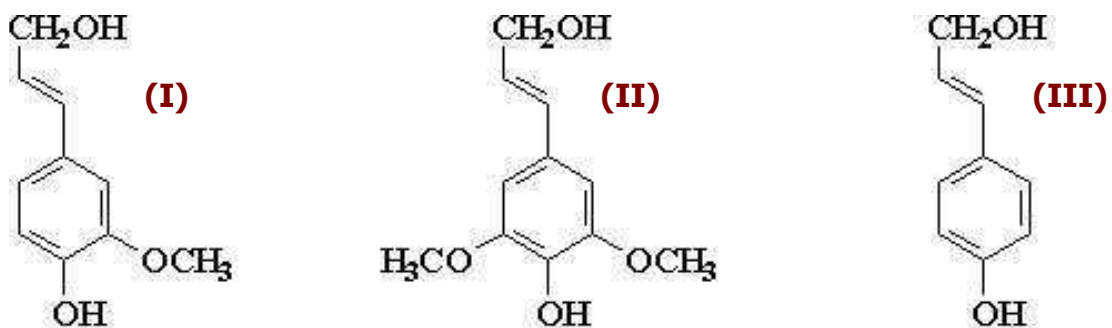
Les arabinogalactanes sont surtout présents dans le mélèze, mais aussi en très faible quantité dans d'autres essences comme le pin, l'érable, le hêtre ou le bouleau. Ils sont constitués d'unités galactoses reliées par des liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 3) formant une chaîne principale, fortement branchée. La masse moléculaire des arabinogalactanes du mélèze varie de 30000 à 60000 g.mol<sup>-1</sup>.

d. Les pectines

Les pectines comprennent des galacturonanes, des galactanes et des arabinanes. Leur teneur dans le bois est inférieure à 1%, et elles se situent principalement dans la lamelle mitoyenne.

*1.1.2.3. Les lignines*

Après la cellulose, la lignine est le polymère organique le plus abondant. Elle accroît les propriétés de résistance mécanique de la tige. Sa teneur dans le bois varie de 20 à 40%, distribuée de façon hétérogène selon les essences. Les lignines sont des polymères provenant de l'oxydation et la polymérisation radicalaire des alcools p-hydroxycinnamiques : coniférylique (I), sinapylique (II) et p-coumarylique (III), représentés sur la figure I-9 :



*Figure I-9 : Unités précurseurs de la lignine : les alcools coniférylique (I), sinapylique (II) et p-coumarylique (III)*

La structure des lignines, très complexe, ne peut pas être déterminée de façon précise, car les unités constitutives sont liées entre elles de manière désordonnée, et par de nombreux types de liaisons. De plus, elles sont liées aux autres constituants du bois, ce qui rend leur quantification difficile. Les quatre principales méthodes de dégradation de la lignine permettant d'obtenir des tronçons représentatifs sont :

- *l'acidolyse* : hydrolyse acide des fonctions éthers par l'action de l'acide chlorhydrique ou borohydrique,
- *la thioacidolyse* : solvolysé par ethanethiol/acide de Lewis,
- *l'oxydation par le permanganate* : oxydation des chaînes latérales de phénylpropane,
- *l'ozonolyse* : oxydation des noyaux aromatiques, les chaînes latérales sont intactes (Sjöström, 1999 [68], Joly, 2003 [28]).

Les lignines de résineux sont constituées de façon prépondérante d'unités guaiacyles, alors que les lignines de feuillus comportent des unités guaiacyles et syringyles à proportion égale. La variabilité de la composition de la lignine est très grande, de même que l'hétérogénéité de sa répartition dans le bois (Haluk, 1994 [15]).

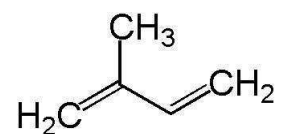
#### *I.1.2.4. Les extractibles*

Les composés autres que cellulose, hémicelluloses et lignines contenus dans le bois sont appelés extraits. Ils sont constitués d'un grand nombre de substances, qui peuvent être extraites du bois par des solvants polaires, comme l'acétone, ou apolaires, comme l'éther de pétrole. La teneur et la composition des extraits varient en fonction de l'espèce, du site, et de la saison. Les substances extractibles peuvent être : terpènes, composés aromatiques : lignanes, stilbènes, flavonoïdes, et aussi glycérides, cires, stéroïdes, et autres hydrocarbures (Haluk, 1994 [15]).

##### a. Les terpènes et terpénoïdes

Les terpènes sont constitués d'unités isoprène. Ils peuvent être linéaires, ou cycliques. Ce sont des hydrocarbures purs. Les terpénoïdes sont substitués par des groupements fonctionnels.

Chez les résineux, on rencontre toutes classes de terpènes, alors que les feuillus présentent essentiellement des triterpènes.



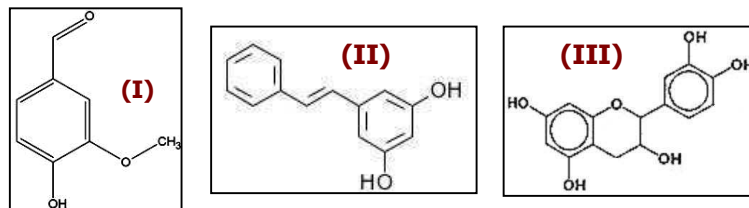
*Figure I-10 : Isoprène*

b. Les glycérides et les cires

Ce sont des esters d'acides gras, de glycérol (glycérides) et d'alcools à longue chaîne (cires). Leur teneur est d'environ 0,08 à 0,09% par rapport à la masse sèche chez *Picea abies* et *Pinus sylvestris* par exemple.

c. Les constituants phénoliques

- *Les phénols simples* comportent par exemple la vanilline, le parahydroxybenzaldéhyde ou le guaiacylglycérol.
- *Les lignanes* sont formés de deux unités phénylpropane.
- *Les stilbènes*, cause probable de la coloration du bois à la lumière, et de difficultés lors de la fabrication de la pâte à papier en milieu acide.
- *Les flavonoïdes* peuvent atteindre de forts pourcentages dans le duramen de certaines essences.

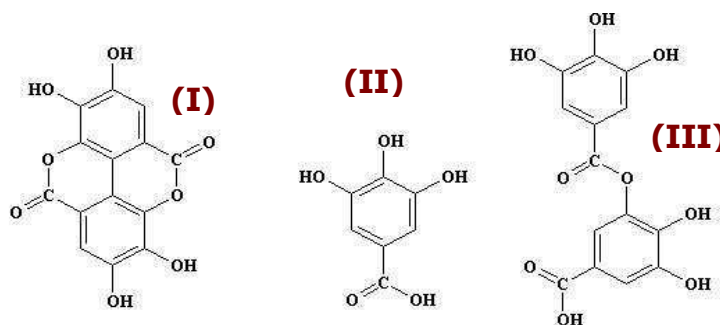


*Figure I-11 : Structure chimique de la vanilline (I), du pinoresinol, dérivé stilbène (II) et de la catéchine, flavonoïde (III)*

d. Les tannins

Extraits des feuillus, les tannins sont des constituants phénoliques qui se combinent aux protéines pour former des complexes solubles ou insolubles.

- *Les tanins hydrolysables* sont des esters d'acide gallique, digallique et de monosaccharides.



*Figure I-12 : Structure chimique des acides ellagique (I), gallique (II) et digallique (III)*

- Les tanins condensés sont des oligomères de flavanes 3-ols et 3,4 diols.

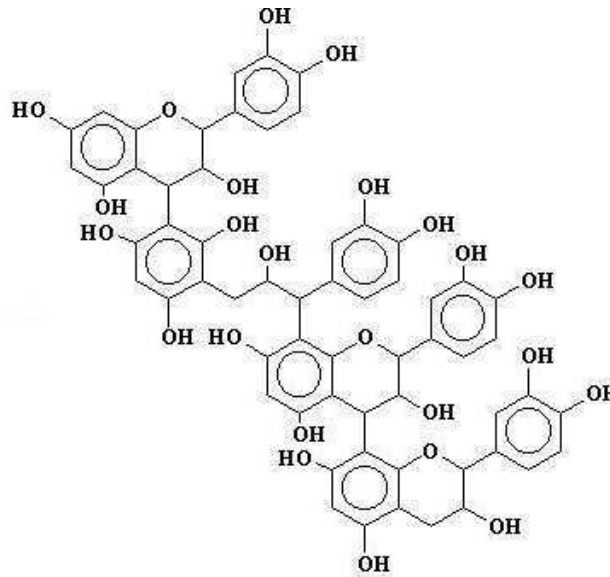


Figure I-13 : Structure d'un tanin condensé

### I.1.3. Un matériau hydrophile et dégradable

Nous avons vu que les groupements hydroxyles des constituants chimiques du bois sont susceptibles de se lier entre eux, mais aussi avec l'eau, ce qui fait du bois un matériau hydrophile, et entraîne de nombreuses conséquences, tant au niveau de sa transformation que de sa mise en œuvre.

#### I.1.3.1. L'eau dans le bois

L'humidité du bois est exprimée en pourcentage. Elle correspond au rapport de la masse d'eau sur la masse de bois anhydre :

$$H = \frac{(m_h - m_0)}{m_0} \times 100$$

avec  $m_h$  la masse de bois humide

$m_0$  la masse de bois anhydre

L'eau contenue dans les vides cellulaires est libre. Son évacuation ne provoque pas de retrait. En revanche, l'eau contenue dans les parois cellulaires est liée. Elle n'est évacuée qu'une fois l'eau libre évaporée : c'est le point de saturation des fibres, correspondant à une humidité d'environ 30% pour toutes les essences. L'élimination de l'eau liée peut entraîner des retraites ou déformations. Dans



les molécules constitutives du bois se trouve de l'eau sous une troisième forme : c'est l'eau de constitution qui fait partie intégrante de la structure chimique. Elle ne peut être libérée que par réaction chimique, pyrolyse ou combustion.

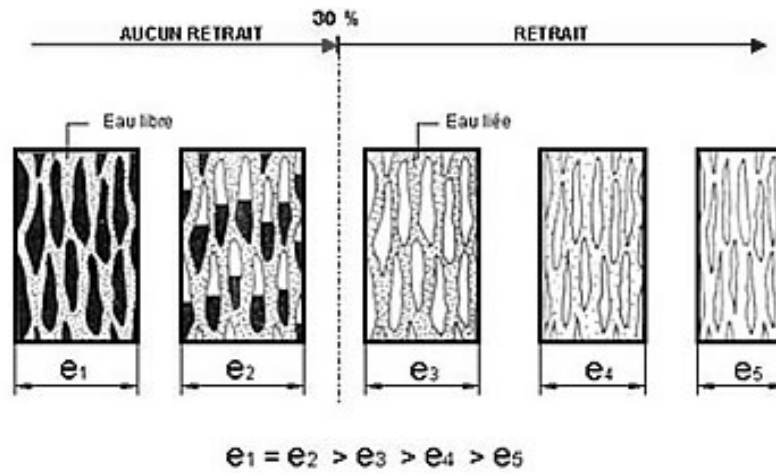


Figure I-14 : Illustration du séchage d'une pièce de bois en coupe transversale

Le phénomène de retrait/gonflement du bois, qui n'existe qu'entre l'état anhydre et le point de saturation des fibres, est très fortement anisotrope. Négligeable dans le sens axial, il est maximal dans le sens tangentiel, environ 1,5 à 2 fois plus élevé que dans le sens radial. Ceci explique les déformations possibles des bois mis en œuvre, qui dépendent du type de débit :

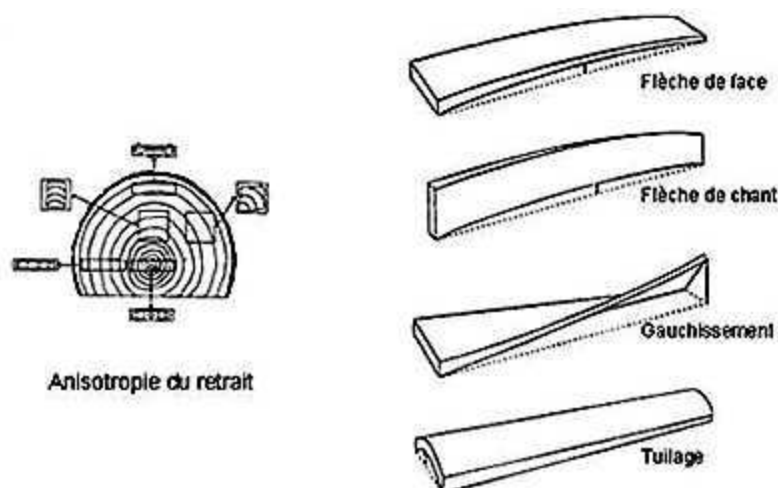


Figure I-15 : Quelques exemples de défauts de séchage en fonction du débit de l'avivé

En plus des défauts physiques que l'exposition à l'eau peut entraîner, l'humidité du bois joue un rôle prépondérant lors d'une exposition aux attaques fongiques. En effet, le développement des champignons n'est possible que lorsque l'humidité du bois est supérieure à 20% (Simpson, 1999 [47]).

### I.1.3.2. Les agents de dégradation et traitements

Le bois en service est susceptible d'être dégradé par des agents extérieurs comme les pourritures ou les insectes. L'humidité principalement, mais également la température, le pH et l'oxygène sont des facteurs déterminants de dégradabilité du bois. Une classification des risques a ainsi été établie :

CLASSE DE RISQUE	Situation du bois en service	Humidité du bois	Organismes caractéristiques
<b>I</b>	Sous abri, entièrement protégé des intempéries, non exposé à l'humidification ( <i>meubles d'intérieur, charpente, solivage, lambris, parquet</i> )	H < 20%	Insectes, termites en régions infestées
<b>II</b>	Sous abri et entièrement protégé des intempéries mais humidité ambiante élevée qui peut conduire à une humidification temporaire non persistante ( <i>charpentes, ossatures en période de chantier, solivage, lambris, parquets</i> )	H > 20% parfois	Insectes Basidiomycètes en surface, (termites)
<b>III</b>	Sans contact avec le sol, non abrité. Soit continuellement exposé aux intempéries, soit à l'abri des intempéries mais soumis à une humidification fréquente ( <i>menuiseries extérieures, bardages</i> )	H > 20% souvent	Basidiomycètes, (termites)
<b>IV</b>	Au contact du sol ou de l'eau douce : exposé en permanence à l'humidification ( <i>poteau, mobilier urbain, clôture, pilotis, ponton</i> )	H > 20%	Basidiomycètes Pourritures molles, (termites)
<b>V</b>	Exposé en permanence à de l'eau salée ( <i>jetée</i> )	H > 20%	Térébrants marins, (termites)

*Tableau I-1 : classification européenne des classes de risques du bois en service (AFNOR, 1992 [1])*

#### a. Les bactéries

Les bactéries, principalement anaérobies, dégradent le bois de façon limitée, après un temps de colonisation très long. L'invasion, qui débute par l'assimilation des réserves situées dans le parenchyme, se propage par flux d'eau. Les dégradations infligées aux ponctuations augmentent la perméabilité des bois et rendent les conditions plus propices au développement de champignons.

#### b. Les champignons

*Les moisissures et champignons de dyscoloration* s'attaquent aux polysaccharides et sucres simples, et se développent en surface. Ne s'attaquant pas aux parois cellulaires, ils ne causent pas de modification des propriétés mécaniques. Ils entraînent toutefois des dyscolorations plus ou moins marquées, dont le bleuissement est la plus fréquente.

*Les champignons basidiomycètes* incluent les pourritures cubiques brunes et les pourritures fibreuses blanches. Les premières, dont *Coniophora puteana* et *Gloeophyllum trabeum*, dégradent les polysaccharides des parois cellulaires et clivent les chaînes de cellulose et d'hémicelluloses. Il en résulte de fortes pertes de masse et de résistance mécanique, ainsi qu'une déformation des parois, une coloration brune et un aspect friable. Les secondes, dont *Coriolus versicolor*, sont capables de dégrader la lignine, en plus des hémicelluloses et cellulose. En plus des pertes de masse et de résistance mécanique, on observe un fort gonflement ainsi qu'un blanchiment de la matière ligneuse qui suscite l'utilisation de certaines souches dans le cycle de fabrication de la pâte à papier.

*Les pourritures molles*, principalement observées lorsque le bois est en contact avec le sol, sont susceptibles de se développer dans des conditions extrêmes, et sont parfois tolérantes à certains produits de préservation.

#### c. Les insectes

Les insectes, de bois frais ou de bois sec, dont on peut citer les capricornes, vrillettes, lyctus ou termites, provoquent des dégâts à l'échelle macroscopique en creusant des galeries dans le bois. Les xylophages s'en nourrissent alors que les nidificateurs ne font qu'y déposer leurs œufs.

Quant aux térébrants marins, comme *Limnoria*, *Chelura*, ou les tarets, ce sont des mollusques ou crustacés qui forent le bois.

#### d. Les traitements de préservation chimique

**La créosote**, toxique et oncogène, est un sous-produit de l'industrie du charbon. Non fixée au bois, elle est lessivable et libère des fractions volatiles. D'un aspect huileux, le bois créosoté ne peut pas recevoir de finitions.

**Le pentachlorophéno!**, ou PCP, est un fongicide puissant utilisé contre le bleuissement du bois. Egalement toxique et tératogène, le PCP est lessivable et extrêmement peu biodégradable, ce qui fait des bois traités une source de pollution sévère des sols et des eaux. Contrairement à la France, où l'usage du PCP est très limité, et réglementé, la plupart des pays européens interdisent complètement son utilisation depuis le début des années 1990.

**Les systèmes à base de Chrome-Cuivre-Arsenic**, ou CCA, sont très performants contre les champignons lignivores, les insectes xylophages et les térébrants marins. Théoriquement fixé sur le bois traité, le CCA ne serait pas lessivable. Une fixation totale implique toutefois des mécanismes chimiques complexes à maîtriser. Or les éléments du CCA, génotoxiques, peuvent induire de graves pathologies chez les êtres vivants, ce qui explique le danger d'une contamination de l'environnement par ce produit, et impose des mesures de sécurité très strictes aux utilisateurs.

Très efficaces mais très toxiques, ces différents produits de préservation posent de plus le problème du recyclage des bois traités. Leur combustion est en effet exclue du fait des émissions toxiques engendrées. Leur réutilisation est également problématique, notamment à cause d'une transformation risquée : exposition des manipulateurs aux poussières, vaporisation de produits organiques lors de l'usinage ou du pressage, pollution des eaux issues d'opérations de fabrication, mauvaise adhésion entre bois traité et résines. Ainsi de nombreuses études visent à développer des solutions alternatives comme celles évoquées ci-dessous.

**De nouveaux produits de préservation**, dont on peut citer les systèmes CCF (fluor), CCB (bore), CCP (phosphore), chrome-zinc, cuivre-zinc, ou les composés alkyl-ammonium ou organo-étain.

**L'association de barrières chimiques et physiques** se développe de façon à combiner l'effet d'un produit chimique et d'un revêtement limitant son lessivage. De manière générale, la barrière physique que constitue une peinture ou une finition, permet de réduire la pénétration de l'eau dans le bois.

**Le génie génétique** constitue une technique potentielle d'amélioration de la durabilité du bois, en isolant les gènes responsables de la duraminisation et de la production de substances protectrices du bois contre les agressions biologiques.

Enfin, **diminuer le caractère hygroscopique du bois** permet de limiter le développement de micro-organismes qui ont besoin d'eau pour coloniser le matériau. Ainsi, les travaux visant la stabilisation dimensionnelle du bois impliquent généralement l'obtention d'une bonne efficacité anti-fongique (Thevenon, 1999 [76], Soulounganga, 2002 [71], Highley, 1999 [20], Loubinoux, 1994 [41]).

### *1.1.3.3. La stabilisation*

L'hygroscopie du bois, impliquant son instabilité dimensionnelle et sa sensibilité à l'attaque fongique, constitue donc une des principales limites de son utilisation en extérieur, ou dans un environnement fortement humide. Dans de nombreuses applications industrielles, comme les menuiseries ou constructions extérieures, les poteaux, ou encore les renforts fibreux dans les matrices polymères extrudées par exemple, la protection du matériau, par revêtement ou traitement, est ainsi impérative. Le revêtement présente en règle générale des effets de courte durée, où l'absorption d'eau est simplement ralentie.

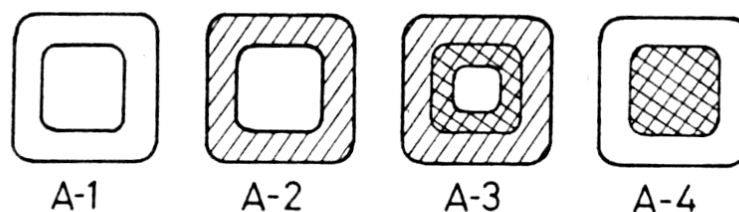
Nous avons vu que le caractère hygroscopique du bois est dû à l'existence de groupements hydroxyles sur les différents constituants lignocellulosiques. C'est en agissant sur ces groupements que la stabilisation peut être accomplie. Il s'agira donc, dans les différents cas abordés ci-dessous :

- de greffer des molécules sur les groupements hydroxyles des constituants de la paroi cellulaire de façon à occuper la plus grande part possible de sites susceptibles de se lier à l'eau,
- d'imprégner la paroi cellulaire d'un composé chimique, sans liaison entre celui-ci et le bois, de façon à provoquer un gonflement de la paroi, et ainsi empêcher la pénétration d'eau,
- de remplir les vides cellulaires sans pénétration dans la paroi. Le produit ainsi contenu dans le lumen sera ou non lié à la face interne des parois. Ce type de traitement ne provoque pas de gonflement du bois, mais ralentit considérablement l'absorption éventuelle de l'eau puisque l'accès aux parois cellulaires, donc aux sites hydroxyles, est rendu plus difficile,
- une dernière possibilité consiste à dégrader les groupements hydroxyles, ou à créer des ponts entre les différents sites.

Ces configurations sont souvent complétées par les caractéristiques de la liaison produit/bois et son caractère lessivable. On peut ainsi trouver trois catégories : produit lié-non lessivable, non lié-lessivable, non lié-non lessivable (Wallström et al., 1999 [81], Rowell et Youngs, 1981 [61], Rowell, 1999, 2005 [63, 64], Ibach, 1999 [24]).

#### a. Principe général de fonctionnalisation

La structure du bois peut être modifiée de plusieurs façons : modification cellulaire par remplissage du lumen et/ou modification moléculaire des constituants de la paroi cellulaire. La figure I-16 indique les différentes localisations envisageables des produits imprégnés dans le bois :



*Figure I-16 : Localisations possibles du produit dans le bois [52]*

A1 est la coupe transversale d'une fibre de bois non modifiée, sur laquelle on distingue la paroi cellulaire. Les coupes A2, A3 et A4 représentent les trois principales catégories dans lesquelles on peut classer les bois modifiés. Sur la coupe A2, nous constatons que la paroi cellulaire est modifiée, le lumen intact. La coupe A3 indique une modification de la paroi cellulaire ainsi qu'un dépôt de produit dans le lumen. En A4 nous observons une paroi cellulaire intacte alors que le lumen est partiellement ou totalement rempli.

Le type de liaison existant entre le produit et le bois influence également les caractéristiques du produit final. La figure I-17 représente la fonctionnalisation au niveau moléculaire :

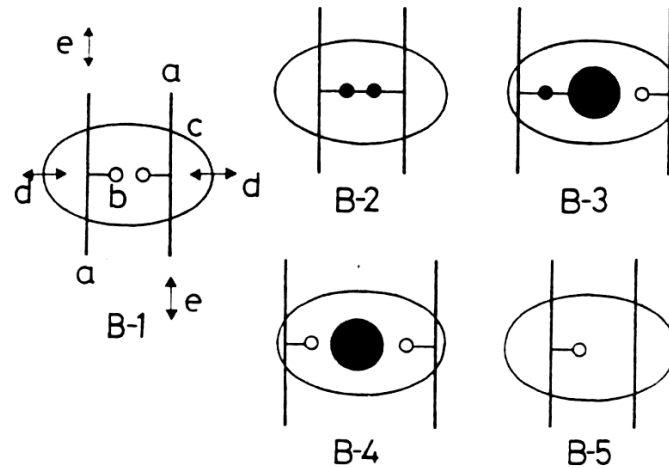


Figure I-17 : Représentation de la fonctionnalisation au niveau moléculaire [52]

Sur la partie B1, **a** représente une microfibrille de cellulose de la couche S2 de la paroi secondaire, ou tout autre échantillon lignocellulosique de la couche S2. Sur cette chaîne se trouve un groupement hydroxyle –OH (**b**) susceptible de se lier à un groupement –OH adjacent ou à une molécule d'eau. La boucle **c** représente la couche extérieure S1 de la paroi secondaire. Les directions **d** et **e** illustrent les déformations possibles de la structure : retrait/gonflement (**d**) et cisaillement (**e**).

Les représentations B2, B3, B4 et B5 correspondent aux configurations moléculaires possibles. En B2, les groupes –OH sont liés donc indisponibles. Cet effet de réticulation empêche l'expansion latérale. En B3 et B4, une molécule de forte masse crée un effet encombrant. Si ce réactif est hydrophile, il peut se lier aux groupements –OH du bois, mais il supprime les liaisons hydrogène d'un côté pour créer un nouveau site de sorption de l'autre côté (B3). Si l'agent encombrant est hydrophobe, il n'interagit pas avec les constituants du bois, ni avec l'eau (B4). La figure B5 représente les changements structurels pouvant être obtenus par pyrolyse, par exemple.

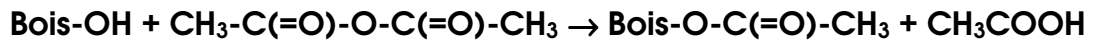
Tout type de modification chimique peut être caractérisé par une combinaison des deux critères A et B (Norimoto, 2001 [52]).

#### b. Modification chimique et/ou imprégnation de la paroi cellulaire

La modification chimique du bois consiste à créer des liaisons covalentes entre les constituants de la paroi cellulaire, et différents réactifs chimiques. Les principales réactions impliquées dans le traitement chimique du bois sont présentées ci-dessous.

**L'estérification** est une réaction qui se produit entre les groupements hydroxyles du bois et un anhydride d'acide (acétique, maléique, phtalique, par exemple). Elle peut être catalysée (par la pyridine, l'acétate de sodium ou la diméthylaminopyridine) ou non, et conduit à la formation d'esters.

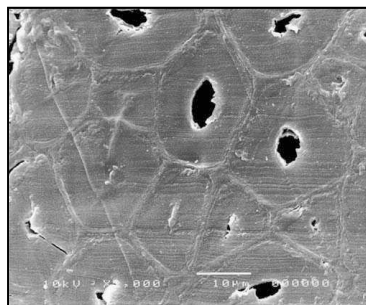
**L'acétylation**, qui consiste donc à faire réagir l'anhydride acétique de façon à fixer un groupement acétyle par groupement –OH, est la réaction d'estérification la plus classique, malgré des conditions réactionnelles assez sévères (température proche de 100°C).



*Figure I-18 : Réaction d'acétylation*

Ce traitement entraîne la formation d'acide acétique, ce qui implique donc une étape d'élimination de ce sous-produit. D'autre part, le bois soumis à l'acétylation doit être le plus sec possible du fait de la plus grande réactivité des hydroxyles de l'eau par rapport aux hydroxyles du bois, ce qui pourrait provoquer l'hydrolyse de l'anhydride.

Pour une température de réaction de 140°C pendant 180 mn sur du Pin, Rowell (2005) [64] rapporte un gain de masse de 22%, ce qui constitue la valeur maximale. Un tel gain de masse entraîne une augmentation du volume du bois d'environ 4%. L'extraction au soxhlet de ces mêmes échantillons acétylés conduit à une perte de masse de 2,8% par un mélange benzène/éthanol pendant 4h, et de 12,2% par l'eau pendant 24 h. Soumis à une humidité relative de 85%, l'humidité du bois acétylé se stabilise à 8,4%, contre 16,4% pour les échantillons témoins. L'efficacité anti-gonflement (ou ASE) du pin acétylé, dont le gain de masse est toujours de 22%, se situe aux alentours de 70%. La perte de masse due à l'attaque de pourriture brune est de 1,7%, celle due à l'attaque de pourriture blanche est de 1,1%. D'un point de vue mécanique, alors que la résistance au choc et la dureté du bois acétylé ne sont pas influencées par le traitement, la résistance au cisaillement et le module d'élasticité sont altérés. Quant au module de rupture, il augmente chez les résineux et diminue chez les feuillus. La littérature traitant des procédés d'estérification et des caractéristiques du bois ainsi traité est très dense. Les caractéristiques de durabilité et stabilité (Papadopoulos et al., 2004 [53], Larsson Brelid et al., 2000 [38]), les cinétiques et procédés de réaction (Minato et al., 2003 [45], Larsson Brelid et al., 1999 [37]), la comparaison entre différents anhydrides et différents systèmes de catalyse (Li et al., 2000 [39], Iwamoto et Itoh, 2005 [26]), sont les principaux sujets d'études. Sander et al. (2003, [65]) s'attachent par exemple à décrire l'acétylation par microscopie électronique. La figure I-19 illustre le gonflement des parois d'un échantillon de hêtre acétylé (gain de masse d'environ 20%) :



*Figure I-19 : Section transversale de hêtre acétylé d'après Sander et al. [65]*

L'estérification du bois par ***l'anhydride phtalique***, par exemple, conduit également à une bonne stabilité dimensionnelle due à la polymérisation du produit dans le bois, mais celui-ci se montre fortement lessivable. Les ***anhydrides propionique et butyrique*** ne permettent pas d'obtenir un gain de masse aussi élevé que l'anhydride acétique, alors que les ***anhydrides succinique et maléique***, en réaction avec des fibres, semblent « thermoplastifier » le bois et permettre la fabrication de panneaux thermoformés de forte densité (Rowell, 2005 [64]). D'autres auteurs procèdent par étape, comme Timar et al. (1999, [79]), qui estérifient des échantillons de peuplier par l'anhydride maléique dans une première phase, avant de poursuivre par une oligoestérification entre le bois estérifié et l'anhydride maléique additionné de méthacrylate glycidyle ou d'éther glycidyle. Le bois ainsi modifié montre des propriétés thermoplastiques, traduites par une surface lisse et brillante du bois massif, et une capacité à thermoformer le bois divisé. D'autre part, la durabilité est améliorée, la décoloration aux UV retardée.

D'un point de vue analytique, l'estérification du bois peut être mise en évidence par diverses méthodes d'analyses, dont la spectroscopie infra-rouge (FTIR) utilisée par de nombreux auteurs. Elle est caractérisée par l'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption correspondant aux groupes carbonyles vers  $1740\text{ cm}^{-1}$ , et aux vibrations des liaisons C-O vers  $1220\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que par une diminution de l'intensité de la bande d'absorption correspondant aux hydroxyles entre  $3000$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ . On peut observer ces évolutions sur la figure I-20, d'après Chauhan (2001, [5]), qui compare les effets de l'estérification du bois par les anhydrides acétique, maléique et phtalique.

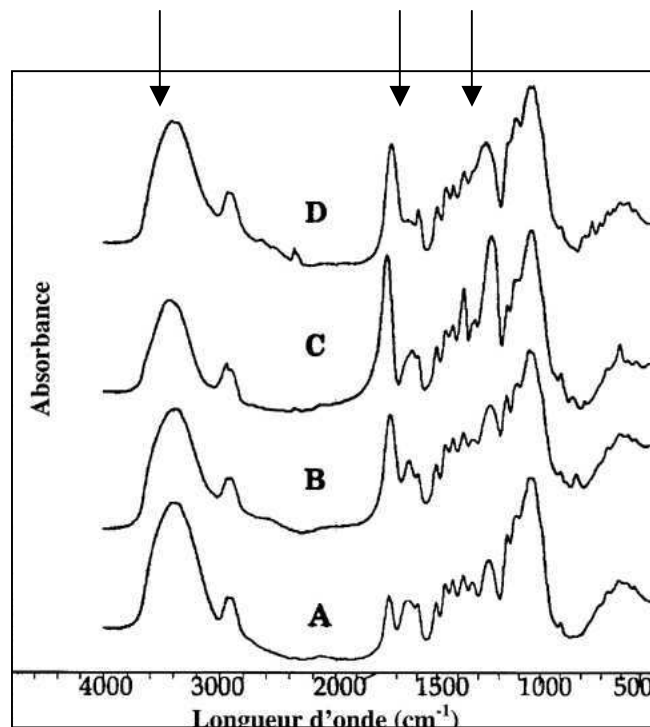
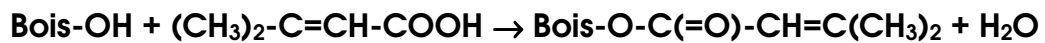


Figure I-20 : Spectres FTIR d'*Hevea brasiliensis* témoin (A), estérifié par les anhydrides maléique (B), acétique (C) et phtalique (D) d'après Chauhan [5]



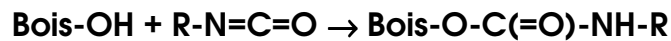
Des travaux sur l'estérification du bois par des **acides carboxyliques**, catalysée par l'anhydride trifluoroacétique ont également été menés. La réaction est la suivante :



*Figure I-21 : Réaction entre le bois et l'acide 3-méthyl 2 buténoïque*

Une réaction avec l'acide  $\alpha$ -méthylcrotonique donne un degré de substitution si élevé qu'il rend le bois ainsi traité en partie soluble dans l'acétone et le chloroforme. Une estérification plus poussée augmente la solubilité mais s'accompagne d'une dégradation considérable des composants du bois (Rowell, 2005 [64]).

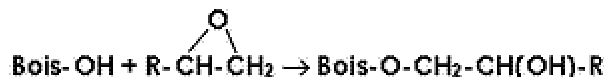
Les groupements hydroxyles du bois peuvent également réagir avec des **isocyanates**, formant des esters azotés par liaison uréthane selon la réaction :



*Figure I-22 : Réaction entre le bois et un isocyanate*

Pour une température de réaction de 120°C pendant 60 mn sur du Pin, Rowell (2005, [64]) rapporte un gain de masse de 52% avec le méthyl isocyanate. Un gain de masse de 48% entraîne une augmentation du volume du bois d'environ 0,5%. L'extraction au Soxhlet d'échantillons dont le gain de masse est de 23,5% conduit à une perte de masse de 6,5% par un mélange benzène/éthanol pendant 4h, et de 11,6% par l'eau pendant 24h. L'efficacité anti-gonflement d'échantillons dont le gain de masse est de 26%, se situe aux alentours de 70%. La perte de masse due à l'attaque de pourriture brune est de 2,8%, celle due à l'attaque de pourriture blanche est de 0,7% (pour un gain de masse dû au traitement de 20,4%). D'un point de vue mécanique, la résistance à la compression et le module de flexion sont améliorés.

**Les époxydes** constituent un autre groupe de molécules susceptibles de réagir avec les groupements hydroxyles du bois selon la réaction d'étherification suivante, catalysée le plus souvent par une base :

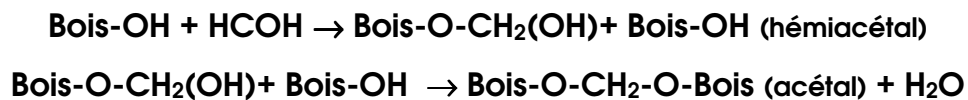


*Figure I-23 : Réaction entre un époxyde et le bois*

Pour une température de réaction de 120°C pendant 240 mn sur du Pin, Rowell (2005, [64]) rapporte un gain de masse de 52%, avec le propylène oxyde. Un gain de masse de 36% entraîne une

augmentation du volume du bois d'environ 9%. L'extraction au soxhlet d'échantillons dont le gain de masse est de 29% conduit à une perte de masse de 5,2% par un mélange benzène/éthanol pendant 4h, et de 10,7% par l'eau pendant 24h. Soumis à une humidité relative de 85%, l'humidité d'échantillons dont le gain de masse est de 22% se stabilise à 13,1%, contre 16,4% pour les échantillons témoins. L'efficacité anti-gonflement d'échantillons dont le gain de masse est de 29%, se situe aux alentours de 62%. La perte de masse due à l'attaque de pourriture brune est de 14,2%, celle due à l'attaque de pourriture blanche est de 1,7% (pour un gain de masse dû au traitement de 25%). D'un point de vue mécanique, de nombreuses caractéristiques sont altérées de 10 à 15%.

**L'acétalysation** est une réaction de réticulation par introduction d'aldéhyde, dont le formol, dans la paroi cellulaire. Elle induit un pontage chimique entre les chaînes de cellulose, d'hémicelluloses ou de lignine, indifféremment :



*Figure I-24 : Réaction entre le bois et le formaldéhyde*

Ce pontage minimise la séparation des chaînes cellulosiques lors de la pénétration des molécules d'eau dans le bois.

Soumis à une humidité relative de 85%, l'humidité d'échantillons dont le gain de masse est d'environ 4% se stabilise à 6,2%, contre 16,4% pour les échantillons témoins. La perte de masse due à l'attaque de pourriture brune est de 2,9%, celle due à l'attaque de pourriture blanche est de 0,9% (pour un gain de masse dû au traitement de 5%). D'un point de vue mécanique, toutes les caractéristiques sont fortement altérées, du fait des liaisons –O-C-O courtes, et rigides.

D'autres procédés comme les traitements par les *chlorures d'alkyles*, la *β-propiolactone* ou l'*acrylonitrile*, présentent respectivement les inconvénients de produire de l'acide chlorhydrique, d'être très cancérigène, ou toxique.

**Le traitement thermique** est une autre voie de stabilisation du bois. *Le séchage* consiste à réduire la teneur en eau à un niveau correspondant à la teneur en humidité d'équilibre propre à son utilisation. Cette étape nécessite rarement plus de 95°C. Pour accélérer le processus, *un séchage haute température* peut être appliqué en augmentant la température jusqu'à 180°C, sans dégradation du matériau. Dans cette plage de température, le point d'ébullition de l'eau est dépassé, et le comportement du bois n'est plus élastique mais plastique, ce qui évite les ruptures dans le bois, d'autant plus que les durées d'exposition sont plus faibles. On peut parler de réel *traitement thermique* lorsque la température dépasse les 180°C. Des phénomènes d'oxydation étant susceptibles de se produire, ces traitements sont effectués sous vapeur d'eau surchauffée ou gaz inerte. On parle alors de pyrolyse ménagée provoquant une dégradation chimique du matériau. L'école Nationale

Supérieure des Mines de Saint-Etienne a développé un procédé de traitement thermique appelé réтификаction qui consiste en une pyrolyse ménagée sous atmosphère inerte entre 200 et 260°C à la pression atmosphérique. Weiland et al. (2003, [83]) rapportent que les modifications thermiques du bois impliquent une altération de la lignine et des hémicelluloses. Ainsi, le bois rétifé ou traité thermiquement montre une bonne durabilité et une stabilité accrue (Avat, 1993 [2], Repellin, 2006 [59]). Weiland et al. (2003, [83]) avancent comme explications de la durabilité du bois rétifé :

- la création de molécules libres agissant comme fongicide,
- l'élimination thermique des hémicelluloses qui constituent les éléments nutritifs élémentaires,
- l'apparition de molécules comme le furfural et l'acide acétique (provenant de la dégradation des hémicelluloses) qui réticulent sur la lignine et estérifient la cellulose, respectivement.

**NB :** La plupart de ces réactions chimiques, ainsi que le traitement thermique, induisent un brunissement du bois, parfois accompagné d'une forte odeur, comme dans le cas d'utilisation d'acide octanoïque.

### c. Imprégnation de la paroi et/ou remplissage des lumens

L'imprégnation du bois consiste à remplir les lumens et/ou les parois des cellules par des agents chimiques non réactifs par immersion dans des solutions aqueuses de sels, de sucres, de glycérol (Soulounganga, 2002 [71], Wallström, 1999 [80]) ou de polyéthylène glycol (ou PEG) notamment. Mais ce traitement présente l'inconvénient d'un lessivage facile des produits imprégnés, qui peut être contré par une réaction successive de greffage covalent. Ainsi, d'autres composites sont préparés par imprégnation de pré-polymères fonctionnels comme les PEG suivis d'une imprégnation réactive de diisocyanates, réalisée au moyen de solvants organiques ou non (Persenaire, 2004 [54, 55]). D'autres types de traitements consistent à stabiliser le bois par des résines phénol-formaldéhyde (PF), mélamine-formaldéhyde (MF) ou urée-formaldéhyde (UF), ou encore par imprégnation de monomères vinyliques comme le styrène, le méthyl méthacrylate, l'alcool furfurylique, suivie d'une polymérisation.

L'imprégnation du bois par les **polyéthylène glycols** de différentes masses molaires dans l'objectif d'améliorer la stabilité dimensionnelle du matériau a été largement rapportée, dès 1960 (Rowell, 1981 [61]). L'imprégnation est facilitée par la solubilité des PEG dans l'eau qui permet d'imprégner le bois vert, sans utiliser de pression. La stabilisation dimensionnelle est fortement améliorée, mais le principal inconvénient de ce traitement réside dans le fait qu'il ne se crée pas de liaison entre les deux matériaux, ce qui fait que les PEG sont facilement lessivés. Le bois traité par le PEG nécessite classiquement d'être revêtu d'un vernis polyuréthane. Ainsi, les **polyglycérols**, éthers possédant des groupements hydroxyles, ont été étudiés en remplacement des PEG, parfois associés à d'autres composés. Roussel et al. (2001, [60]) rapportent par exemple une nette amélioration de la

stabilité dimensionnelle et des propriétés mécaniques par réaction entre le bois et un composé mixte polyglycérol/anhydride maléique.

Une résine **phénol-formaldéhyde** imprégnée dans le bois n'est pas liée à la structure ligneuse, mais forme des polymères insolubles qui ne sont pas lessivables par l'eau. Les procédés Impreg et Compreg consistent à polymériser la résine PF in-situ, après compression du composite dans le second cas (Rowell, 1981, 1985 [61, 62]). Deka et al. (2000, [9]) ont imprégné la paroi cellulaire de résineux par des résines thermodurcissables de type **PF, MF et UF** de façon à comparer leurs performances. Ainsi, ils obtiennent 70,6%, 68,2%, 48,5% d'efficacité anti gonflement respectivement, pour un gain de masse d'environ 35%, après chauffage à 100°C. Gindl et al. (2003, [14]) obtiennent une forte amélioration de la dureté de surface et de la résistance aux intempéries par imprégnation de résineux par une résine MF suivie d'un chauffage à 100°C.

Certains monomères, comme le **styrène**, peuvent également polymériser in-situ. Magalhaes et al. (2004, [42]) ont ainsi traité des échantillons de pin par polymérisation in-situ de styrène, **d'alcool furfurylique**, et d'un mélange des deux produits, en une et/ou deux étapes. La polymérisation est menée par chauffage à 100°C pendant 48h. Le styrène ne pénètre pas dans la paroi cellulaire mais adhère à sa surface interne et remplit les lumens. Il confère une très mauvaise efficacité anti gonflement au bois : -10% mais se montre très peu lessivable à l'eau. En revanche, l'alcool furfurylique imprègne les parois et permet d'obtenir 80% d'ASE. Cependant, il est fortement lessivable. Le mélange des deux composés permet ainsi d'obtenir des caractéristiques intermédiaires.

En revanche, Baysal et al. (2004, [3]) ne constatent pas un tel lessivage de l'alcool furfurylique, et l'utilisent comme « fixateur » de composés à base de bore dans le bois, de façon à combiner une bonne stabilisation dimensionnelle conférée par l'alcool furfurylique, et une excellente durabilité conférée par l'action du bore.

Dans le même objectif de conférer au bois une bonne résistance anti-fongique et une protection contre le feu, Ibach et al. (2001, [25]) ont mené une polymérisation in-situ de monomères bioactifs comme l'acrylate de pentachlorophenol ou de tributylétain entre autres, avec des résultats variés.

D'autres auteurs, comme Zhang et al. (2006, [90]), ont mené la polymérisation in-situ de **méthacrylate de méthyle** (MMA), de méthacrylate d'hydroxyméthylène (HEMA) ou de diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) sur des échantillons d'érable, par compression à 60, 100 et 120°C pendant 5, 15 et 20 mn. Les résultats d'ASE ne sont pas concluants. La figure I-25 représente une coupe transversale d'érable ainsi traité en comparaison au témoin :

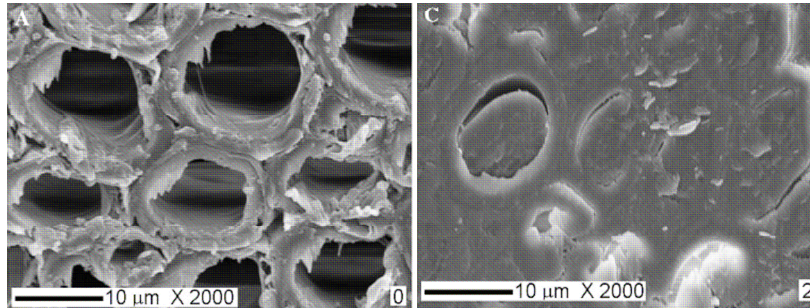


Figure I-25 : Coupe transversale d'érable témoin (A) et imprégné de HEMA polymérisé in situ (C) d'après Zhang et al. [90]

Sugiyama et al. (1998, [72]) rapportent que certains de ces traitements entraînent une variation des propriétés viscoélastiques de la matrice ligneuse. Leur étude, consistant à soumettre des échantillons de *Picea sitchensis*, traités par formalisation, acétylation, oxyde de propylène et PEG 1000, à une oscillation forcée entre -150 et 200°C au moyen d'un viscoélastomètre dynamique automatique, a permis de déduire que si la formalisation a un effet de réticulation qui rigidifie le matériau, les groupements  $\text{OCOCH}_3$  et  $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ , introduits par acétylation et traitement par l'oxyde de propylène, se comportent comme plastifiants en réduisant la force cohésive entre les chaînes principales de la substance matricielle. Les molécules de polyéthylène glycol, qui pénètrent dans la paroi, altèrent encore plus fortement les forces cohésives entre les molécules.

Hassan et al. (2000, [17, 18]) ont valorisé l'estérification par l'acide succinique de fibres de bagasse comme technique de thermoplastification pour la fabrication par compression à chaud d'un matériau composite dont les caractéristiques mécaniques se révèlent au moins équivalentes à celles de panneaux HDF, et dont la stabilité dimensionnelle est meilleure.

#### **I.1.4. Un composite naturel**

Nous avons vu que le bois peut être considéré comme un matériau composite constitué de trois polymères que sont la cellulose, les hémicelluloses, et la lignine. L'association d'un polymère supplémentaire dans la structure lignocellulosique a pour objectif la modification des propriétés. Modifier les propriétés chimiques conduit souvent à l'augmentation de la rigidité, mise à profit dans des applications de type parquets par exemple. Mais ce type de traitement aboutit parfois à une diminution des propriétés mécaniques, ou une « plastification » du bois.

##### *I.1.4.1. Modification des propriétés mécaniques*

Certains traitements chimiques sont en effet susceptibles de plastifier le bois. En dehors de l'eau, on peut citer d'autres molécules « plastifiantes » comme l'urée et la diméthylurée qui présentent l'inconvénient de ne pas stabiliser le bois, les résines phénol-formaldéhyde de faible masse molaire, ou

encore l'ammoniaque liquide dont l'utilisation a été brevetée mais dont l'emploi est délicat (Juan, 1992 [29], Rowell, 1999 [63]).

Sur le modèle de Matsuda et al., qui procèdent à l'estérification de fibres de bois par des anhydrides dicarboxyliques suivie d'une oligoestérification par des époxydes, Timar et al. (2000, [77, 78]) estérifient le bois par l'anhydride maléique avant oligoestérification par l'anhydride maléique et le méthacrylate de glycidyle, par chauffage micro-ondes. Ces deux études ont abouti à l'élaboration d'un matériau « thermoplastifié » (démonstré par TMA) et moins hygroscopique. Les produits de l'oligoestérification sont constitués d'une part insoluble dans l'acétone, et d'une partie soluble donc non liée. Les auteurs concluent que ce sont ces oligomères libres qui agissent comme plastifiants externes.

Mais pour aboutir à la mise en forme du bois, le procédé le plus employé est aujourd'hui l'action combinée de la température et de l'humidité, permettant le cintrage du bois. Cette opération consiste à courber une pièce droite de manière irréversible. De cette façon, le fil du bois n'est pas tranché, ce qui implique une résistance mécanique préservée, et la perte de matière habituelle lors d'usinages classiques est évitée. De plus, les pièces cintrées présentent une esthétique agréable (Juan, 1992 [29]). La lignine est un polymère thermoplastique, dont la température de transition vitreuse se situe aux alentours de 170°C. Pour le bois, on parlera plutôt d'une zone de ramollissement intégrant le comportement des polymères constitutifs. L'humidité permet de diminuer les transitions vitreuses respectives, notamment celle de la lignine, ce qui entraîne un ramollissement du bois mouillé chauffé qui intervient principalement entre 60 et 90°C (Placet, 2006 [56], Hamdan, 2000 [16]).

La figure I-26 représente l'évolution du module d'élasticité du bois en fonction de la température. On peut y distinguer quatre zones principales : la zone vitreuse dans laquelle le bois présente un comportement de solide élastique, la zone viscoélastique, la zone caoutchoutique, et la zone d'écoulement :

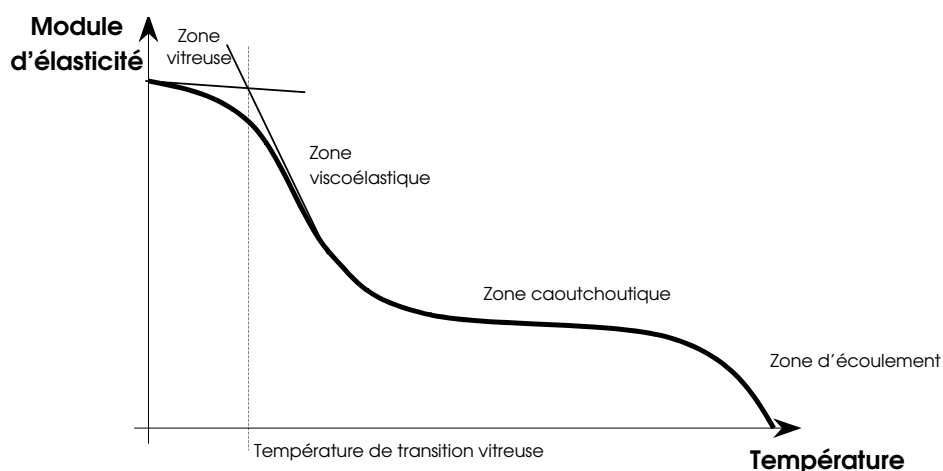


Figure I-26 : Evolution du module d'élasticité du bois avec la température

Le comportement normal du bois est élastique, ce qui signifie qu'il reprend sa forme initiale après application d'une contrainte. Pour que la déformation soit permanente, il faut appliquer la contrainte dans le domaine plastique du bois.

Le cintrage est industriellement effectué par étuvage en enceinte sous vapeur d'eau à 100°C, par cuisson dans l'eau bouillante, par compression à chaud ou par chauffage micro-ondes.

Pour résumer, la structure du bois, rigide, peut ainsi être assouplie :

- par action de la chaleur sur les polymères constitutifs,
- par imprégnation de molécules provoquant un espacement des chaînes conduisant à une plus grande liberté de mouvement entre elles,
- par dégradation de la matrice ligneuse.

En effet, les modifications de propriétés sont parfois suffisamment sévères pour aboutir à la séparation des fibres, et peuvent être valorisées dans le domaine de la fabrication de pâtes à papier, ou de panneaux de fibres.

#### *1.1.4.2. Défibrage*

Nous avons vu que la lignine constitue la matrice structurant les chaînes de cellulose et d'hémicelluloses. Les procédés classiques de défibrage consistent donc principalement à dégrader cette matrice, de façon à obtenir des fibres de bois. La lignine est indésirable dans la fabrication de papier à double titre : elle limite le pouvoir de liaison entre les fibres de cellulose qui confèrent sa résistance mécanique au papier, et elle nécessite des traitements chimiques de blanchiment pour s'affranchir de sa couleur et éviter le jaunissement ultérieur du papier. Pour certaines applications, comme le papier journal, les papiers ou cartons d'emballage, ou encore les panneaux de fibres, la présence de lignine est moins gênante. Les pâtes sont alors obtenues par procédés mécanique, thermo-chimico-mécanique, ou mi-chimique, de rendement très élevé. Nous nous intéresserons ici plutôt aux traitements chimiques des pâtes, et au procédé de délignification dont il existe deux types principaux :

- La cuisson Kraft consiste à imprégner le bois de liqueurs constituées d'alcali actif ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ ) et de sulfidite ( $\text{Na}_2\text{S} / \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ ) dans des proportions qui déterminent la qualité de la pâte. Une fois imprégné, le bois est soumis à une montée en température progressive de 25 à 170°C.
- La cuisson au bisulfite consiste à délignifier le bois par l'ion bisulfite ( $\text{HSO}_3^-$ ). Elle présente l'inconvénient d'une dépolymérisation possible de la cellulose, ce qui contraint à modérer la montée en température et ralentit donc le processus (Janin et Ory, 1994 [27]).

Muurinen (2000, [50]) rapporte que d'autres composés chimiques sont susceptibles de dégrader la lignine. Certains acides organiques notamment, comme les acides formique et acétique principalement, dissolvent la lignine et les extractibles, mais peuvent causer des ruptures hydrolytiques des polymères du bois. Mais l'acide formique peroxydé oxyde la lignine et la rend plus soluble et hydrophile, sans réagir avec la cellulose et les polysaccharides du bois. Ainsi, une pulpe intermédiaire peut être obtenue par cuisson de copeaux de bois par l'acide formique en présence de peroxyde d'hydrogène en tant qu'oxydant, et d'acide sulfurique en tant que catalyseur. Ces travaux ont donné lieu au développement industriel d'un procédé appelé « Milox ». Mais contrairement aux procédés Kraft et Bisulfite, la récupération de l'acide formique est délicate. La délignification du bois a également été accomplie au moyen d'acide acétique additionné d'acide sulfurique comme catalyseur. Le procédé breveté Acetosolv en découle [50].

Si l'acide lactique est parfois créé lors de l'une ou l'autre de ces réactions, seul l'acide thiolactique a été utilisé pour isoler des lignines d'épicéa (Muurinen, 2000, [50]).

#### I.1.4.3. Liquéfaction

Certaines réactions extrêmes aboutissent à la liquéfaction du bois, avec pour objectif d'utiliser des déchets de bois industriels pour la production de copolymères. Ainsi, le bois liquéfié permet de fabriquer des résines polyuréthanes par copolymérisation avec des isocyanates. Les deux systèmes chimiques utilisés actuellement pour liquéfier le bois sont les phénols et les polyols. Kurimoto et al. (1999, 2000, [35, 36]) par exemple, procèdent à la liquéfaction par l'effet combiné de PEG et de glycérol, catalysée par l'acide sulfurique, à 150°C. Des films polyuréthanes sont ensuite préparés par casting (évaporation de solvant) après copolymérisation du bois liquéfié avec le PMDI dans le dichlorométhane. Kishi et al. (2006, [32]) liquéfient le bois par le résorcinol en présence ou non d'acide sulfurique, puis, après réaction avec l'épichlorhydrine, procèdent à une étherification glycidylique, qui aboutit à l'obtention d'une pâte de bois de couleur noire, comme le montre la figure I-27 (a), qui constitue une résine époxy fortement réticulée à base de bois. La figure I-27 (b) illustre la très large répartition de masse molaire de cette résine.

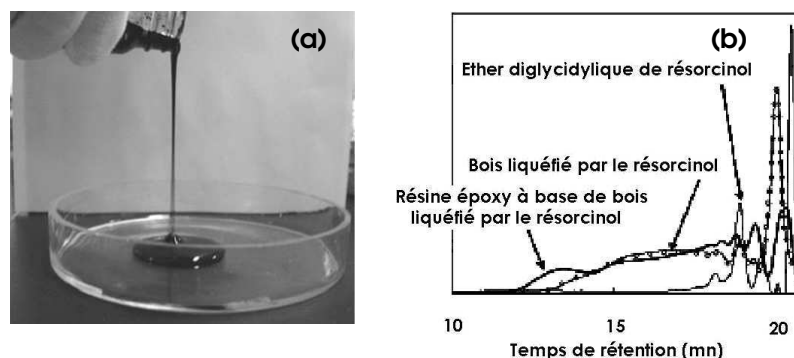


Figure I-27 : Texture et couleur du bois liquéfié résorcinol (a) et sa répartition de masse molaire (b) d'après Kishi et al. [32]



Dès 1994, l'efficacité de différents solvants pour la liquéfaction du bois a été étudiée par Heitz et al. (1994, [19]). La comparaison a été effectuée selon différents critères entre plusieurs alcools (du méthanol au n-hexanol), les mono et triéthanol amines, l'eau, l'éthylène glycol, l'acétone, le cyclohexane et l'acide lactique. Parmi ces produits, l'acide lactique se révèle être un excellent agent de solubilisation du matériel lignocellulosique en montrant une forte capacité à déstructurer la matrice probablement du fait de sa nature acide qui facilite la rupture catalytique des liaisons C-O-C. Il catalyse l'hydrolyse et la dégradation de la cellulose dans des conditions relativement douces, et solubilise la lignine.

## **I.2. L'acide lactique et sa polymérisation**

Les bio-polymères ont historiquement été développés pour le secteur médical, sous la forme de sutures, de fixations osseuses, ou de capsules de gélules, nécessairement absorbables par le corps humain. Mais aujourd'hui, ils apparaissent comme une réponse au double problème de l'impact négatif des polymères d'origine pétrochimique sur l'environnement : la pollution due à une durée de vie très longue de certains produits non recyclables, et l'amenuisement des ressources fossiles.

L'augmentation du prix du pétrole a suscité un intérêt grandissant pour les biopolymères dès les années 70. Ils sont apparus sur le marché dans les années 80 sous la forme de films, d'articles moulés, de feuilles puis de sacs, de chips d'emballage ou autres produits de consommation jetables.

Un polymère est considéré comme « bio » dès lors qu'il revêt un caractère biodégradable, qu'il soit de type biosynthétique, ou semi biosynthétique, c'est à dire dont la matière première est totalement, ou partiellement d'origine renouvelable, ou de type chimico-synthétique. En effet, la biodégradabilité ne dépend pas seulement du matériau d'origine mais aussi de la structure chimique et de l'environnement dégradant. Cependant, l'origine renouvelable de la matière première inscrit pleinement le biopolymère dans la problématique du développement durable.

L'enjeu est effectivement de taille, avec, idéalement, pour objectifs : préservation des ressources fossiles, dégradabilité biologique complète, réduction du volume de déchets et compostabilité dans le cycle naturel, protection du climat par diminution d'émission de dioxyde de carbone, possibilité d'utilisation de ressources agricoles, ... en considérant parallèlement la consommation d'énergie lors de la fabrication et le coût de transformation encore très élevés de ces nouveaux matériaux.

La notion de dégradabilité est dépendante d'un environnement et de méthodes de test spécifiques qui déterminent une classification normalisée individuellement par les différents organismes internationaux. Les bio-polymères sont essentiellement dégradables par compostage, et répondent aux principales obligations suivantes : biodégradabilité complète du matériau mesurée par des tests respirométriques normalisés ; pas d'effets défavorables sur la qualité du compost ; désintégration du matériau pendant la phase de fermentation ; contrôle des résultats obtenus en laboratoire par des unités de compostage à l'échelle pilote.

Voici les grandes catégories de biopolymères :

→ Les poly( $\beta$ -hydroxyalkanoates) (PHA ou *polyhydroxyalkanoate*, PHB ou *polyhydroxybutyrate*, PHBV ou *polyhydroxybutyrate valerate*) sont des polyesters naturels synthétisés biochimiquement par fermentation microbienne :  $[-O-CHR-CH_2-CO]_n$ .

→ Les poly( $\omega$ -hydroxyalkanoates) (PCL ou *polycaprolactone*) sont préparés par ouverture du cycle lactone catalysée par octanoate d'étain en présence d'un initiateur contenant un atome d'hydrogène actif :  $[O-(CH_2)_x-CO]_n$ .

→ Les poly(alkylène dicarboxylates) (PBS ou *polybutylène succinate*, PBSA ou *polybutylène succinate adipate*) sont produits par polycondensation de glycols (éthylène glycol, butanediol-1,4) avec des acides dicarboxyliques aliphatiques (acides succinique, adipique, ou autres) :  $[O-(CH_2)_x-O-CO-(CH_2)_y-CO]_n$ .

→ Les polyesteramides peuvent être synthétisés à partir de 1,6-hexanediol, de glycine ou de diacides contenant de 2 à 8 groupes méthylène.

→ L'amidon est un mélange d'amylose et d'amylopectine qui peut être plastifié (TPS ou *thermoplastic starch*) par déstructuration en présence de plastifiants (eau et/ou polyalcools) dans des conditions d'extrusion spécifiques.

→ L'acetate de cellulose (CA ou *cellulose acetate*) est un polysaccharide modifié synthétisé par réaction d'anhydride acétique avec des linters de coton, de la pulpe de bois, du papier recyclé ou de la cane à sucre.

→ Les plastiques à base de protéines de soja sont produits par moulage par injection après modifications chimiques.

→ Enfin, les poly( $\alpha$ -hydroxy acides) (PGA ou *polyglycolic acid*, PLA ou *polylactic acid*) sont obtenus par polycondensation d'acides glycolique et lactique ou par polymérisation par ouverture des cycles lactide et glycolide. Ce sont les biopolymères les plus connus et utilisés, notamment pour des applications médicales, et ce depuis les années 70.

C'est sur le PLA que nous avons choisi de porter notre étude. En effet, le monomère, l'acide lactique, est une molécule

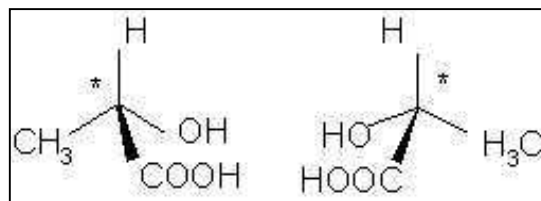
- très simple dont la structure chimique permet d'envisager un accrochage sur les groupes hydroxyles du bois,
- peu onéreuse, produite à grande échelle, notamment pour une utilisation dans l'industrie alimentaire,
- et dont les voies de polymérisation en laboratoire sont très accessibles.

De plus, le PLA est un des biopolymères qui possèdent les caractéristiques les plus performantes, dont une bonne transparence et de bonnes caractéristiques mécaniques (Mohanty, 2000 [46], Fukushima, 2000 [12], Kim, 2002 [31]).

### I.2.1. L'acide lactique

L'acide 2-hydroxypropanoïque, ou lactique, est l'acide organique le plus présent dans la nature. Il est produit par les animaux, les hommes, les plantes, les microorganismes, mais peut aussi dériver de l'acétaldéhyde, de l'éthanol, de l'acétylène, ou de l'éthylène.

C'est une des plus petites molécules optiquement actives, isolée pour la première fois par le chimiste suédois Scheele en 1780. Il existe donc deux énantiomères : L(+) et D(-). L'acide lactique L(+) est utilisé comme acidifiant dans l'industrie alimentaire à cause de ses bonnes propriétés antimicrobiennes et de son profil de saveur modérément acide. En effet, les produits alimentaires sont acidifiés pour relever leur saveur et augmenter leur durée de conservation. L'acide lactique est également largement utilisé dans les industries cosmétique, pharmaceutique et chimique. En raison d'une excellente réactivité, due aux groupes carboxyles et hydroxyles qu'il contient, il peut être converti en différents produits chimiques comme l'oxyde de propylène, le propylène glycol, l'acide acrylique, la 2,3-pentanedione, le dilactide ou l'ester lactate de méthyle.



*Figure I-28 : Les deux stéréoisomères de l'acide lactique*

L'acide lactique peut être produit par synthèse pétrochimique ou par fermentation biotechnologique. Cependant, la synthèse chimique conduit à un mélange racémique. C'est pourquoi la synthèse par fermentation est préférée dans l'industrie des biopolymères. En effet, effectuée principalement à partir de pyruvate par action de déshydrogénase, la réaction de production d'acide lactique peut être orientée vers l'énantiomère D(-) ou L(+) avec ou sans différents coproduits. C'est l'isomère L(+) qui est utilisé par le métabolisme humain à cause de la présence de L lactate deshydrogénase.

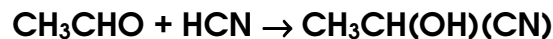
Les coûts de culture des bactéries lactiques dépendent du coût des sources d'azote et de carbone utilisées. Or la production par fermentation d'acide lactique peut s'effectuer à partir de matières premières renouvelables et bon marché, comme alternative aux extraits de levure utilisés traditionnellement : action de la *Rhizopus oryzae* sur de la bagasse de canne à sucre, action de *Lactobacillus paracasei* sur du sorgho sucrier, action de *Lactobacillus amylophilus* GV6 sur du son de blé, action de *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus casei* et *Lactobacillus acidophilus* sur du jus de chou, ... D'autres sources, comme le bois hydrolysé ou les eaux de macération de maïs, semblent pouvoir être utilisées (Wee, 2006 [82]). Les bactéries lactiques constituent l'essentiel des probiotiques existants (Couto, 2006 [7], Yoon, 2006 [87]).

Dès 1845, la solidification de l'acide lactique par auto estérification est découverte, mais sa grande instabilité à l'humidité n'est considérée comme un avantage qu'à partir de 1960 pour des applications dans le domaine médical. Depuis, l'étude de ce matériau s'est accélérée et les applications se sont multipliées (Södergård, 2002 [69]).

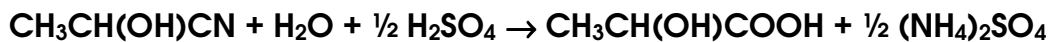
Nous allons détailler les deux voies de synthèse de l'acide lactique, puis ses principales applications.

#### *1.2.1.1. Synthèse chimique*

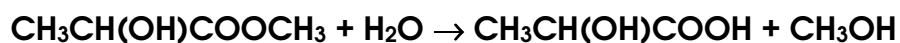
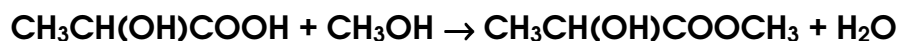
Le procédé commercial de synthèse chimique est composé de plusieurs étapes. Pour commencer, du cyanure d'hydrogène est ajouté à l'acétaldéhyde sous catalyse basique pour produire le lactonitrile :



Cette réaction se produit en phase liquide sous pression atmosphérique. Le lactonitrile brut est récupéré et purifié par distillation. Il est ensuite hydrolysé par l'action de l'acide sulfurique, ou de l'acide chlorhydrique concentré, pour produire le sel d'ammonium correspondant et l'acide lactique :



L'acide lactique est ensuite estérifié par le méthanol pour produire du lactate de méthyl, qui est récupéré et purifié par distillation, et enfin hydrolysé par l'eau sous catalyse acide, pour produire de l'acide lactique et du méthanol, recyclé :

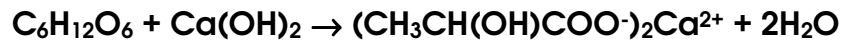


Cette synthèse chimique produit un mélange racémique d'acide lactique. D'autres procédés existent, et consistent par exemple en une dégradation catalysée de sucres, l'oxydation de propylène glycol, la réaction d'acétaldéhyde, de monoxyde de carbone et d'eau sous température et pression élevées, l'hydrolyse de l'acide chloropropionique, la fermentation d'hydrates de carbone, ou l'oxydation du propylène par l'acide nitrique.

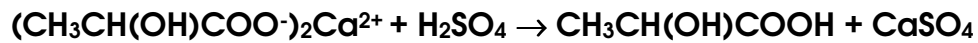
#### *1.2.1.2. Synthèse par fermentation*

Alors que la synthèse chimique produit un mélange racémique, la fermentation de glucides permet d'obtenir des acides de stéréoisomérisation spécifique en fonction des souches utilisées. La

première étape consiste à produire le lactate de calcium par fermentation à partir de glucides et d'hydroxyde de calcium :



Le milieu aqueux contenant le lactate de calcium est filtré pour éliminer les cellules puis acidifié par l'acide sulfurique pour obtenir l'acide lactique et le sulfate de calcium :



Le sulfate de calcium, insoluble, est éliminé par filtration. Puis, de la même façon que lors de la synthèse chimique, l'acide lactique est obtenu par hydrolyse, estérification avec le méthanol, distillation, puis hydrolyse. De nombreuses études ont été menées de façon à multiplier les sources d'hydrates de carbone utilisables pour la production d'acide lactique, considérant la nécessité d'obtenir de forts rendements, une formation de co-produits négligeable, une fermentation rapide, un faible coût, et une grande disponibilité de la matière première. Ainsi, les sucres glucose, maltose et dextrose extraits de l'amidon de maïs et de pomme de terre, le sucrose extrait de la mélasse, le lactose de blé, entre autres, ont été utilisés commercialement (Narayan, 2004 [51], Garlotta, 2001 [13]). La matière première la plus utilisée reste toutefois le maïs.

### *1.2.1.3. Propriétés et applications*

L'acide lactique est donc un acide organique comportant trois atomes de carbone, dont le premier, par degré d'oxydation décroissant, fait partie d'un groupement carboxylique, le second est lié à un groupement alcool, et le troisième fait partie d'un groupe méthyle.

Nous avons vu qu'il existe sous deux formes isomériques optiquement actives (cf. figure I-28).

Il est soluble dans l'eau et dans les solvants organiques miscibles à l'eau, mais insoluble dans d'autres solvants organiques. Il est faiblement volatile. Sa masse molaire est de 90,08 g.mol<sup>-1</sup>, son point de fusion est de 16,8°C à pression atmosphérique. Quant au point d'ébullition, il se situe à 82°C sous 0,5 mm<sub>Hg</sub>, et à 122°C sous 14 mm<sub>Hg</sub>.

Les différentes réactions auxquelles l'acide lactique peut participer sont par exemple la xanthation avec le bisulfure de carbone, l'estérification avec des acides organiques ou différents alcools, ou bien la déshydrogénation ou l'oxygénation pour produire de l'acide pyruvique ou ses dérivés.

Dans l'industrie alimentaire, l'acide lactique est utilisé en tant qu'acidifiant, aromatisant, additif tampon ou comme inhibiteur de détérioration bactérienne, dans une large palette de procédés. Contrairement à d'autres acides alimentaires, son goût acide est doux. Il est de plus non volatile et sans odeur. C'est un très bon agent de conservation et de saumurage. Ainsi, l'addition d'une solution

aqueuse d'acide lactique dans le conditionnement de viande ou de poisson améliore la durée de conservation. Des esters d'acide lactique sont également utilisés comme émulsifiants.

L'acide lactique est également utilisé comme acidifiant dans les industries du cuir ou du textile, et dans de nombreuses applications pour lesquelles il peut jouer par exemple le rôle d'agent de terminaison, comme dans la fabrication de résines phénol formaldéhyde.

Il fait également largement partie de formulations pharmaceutiques ou cosmétiques comme les onguents locaux, les lotions, les humectants, ... Le lactate de calcium peut être utilisé comme thérapie contre les carences en calcium. Quant aux polymères biodégradables à base d'acide lactique, sur lesquels nous apporterons plus de détails dans les paragraphes suivants, ils trouvent leurs applications en tant que sutures, implants orthopédiques dans le secteur médical mais également comme films agricoles par exemple, ou de plus en plus en tant qu'alternative aux matériaux polymères d'origine fossile.

### **I.2.2. La polymérisation de l'acide lactique**

La transformation de l'acide lactique en polyacide lactique peut être accomplie de plusieurs façons, en fonction des caractéristiques du polymère attendues.

#### *I.2.2.1. Polycondensation directe*

La première étape incontournable est la polycondensation de l'acide lactique en oligomères de faible masse molaire. Cette condensation directe est une réaction équilibrée entre les acides libres, l'eau et les polyesters, d'où la difficulté d'élimination de l'eau « résiduelle » tout au long de la polymérisation, ce qui limite la masse molaire finale accessible.

Même si diverses méthodes de polycondensation ont été explorées pour obtenir de plus fortes masses molaires, comme l'utilisation de divers matériels (séparateur d'eau, tamis moléculaire (Kim, 2002 [31])) ou divers produits (catalyseurs à base d'étain associé à l'acide p-toluène sulfonique (Moon, 2000 [47])) ou divers procédés (distillation azéotropique brevetée par Mitsui Toatsu Chemicals (Moon, 2001 [48]), alternance de phase fusion/solide (Moon, 2001 [49])), c'est la polycondensation par ouverture des cycles lactides qui est utilisée pour la fabrication industrielle du PLA. Ceci est principalement dû au fait que les temps de polymérisation par polycondensation directe sont longs, et que la réaction nécessite souvent l'utilisation de solvants comme le diphényl éther, ce qui complique le procédé et augmente les coûts, notamment pour l'élimination du solvant. Cependant, l'étape de cyclisation en lactides est elle-même onéreuse, ce qui pousse les recherches dans le sens de la polycondensation.

### I.2.2.2. Polymérisation par ouverture de cycles ou ROP

C'est par polymérisation par ouverture de cycles que procède Cargill Dow LLC, le principal fabricant de PLA. La condensation continue d'acide lactique en solution aqueuse constitue la première étape du procédé (1). Ensuite les pré-polymères de PLA de faible masse molaire obtenus sont convertis en un mélange de stéréoisomères de lactide, par l'intermédiaire d'un catalyseur à base d'étain pour améliorer le rendement et la sélectivité de la réaction de cyclisation intramoléculaire (2). Le mélange de lactide fondu est ensuite purifié par distillation sous vide, puis le PLA est produit par ouverture des cycles, réaction catalysée de nouveau par un catalyseur à base d'étain (3). Une fois la polymérisation complète, les monomères persistants sont éliminés sous vide et réinjectés dans le cycle (4). (Drumright, 2000 [10])

La figure I-29 représente les voies de polymérisation de l'acide lactique (polycondensation ou ROP) :

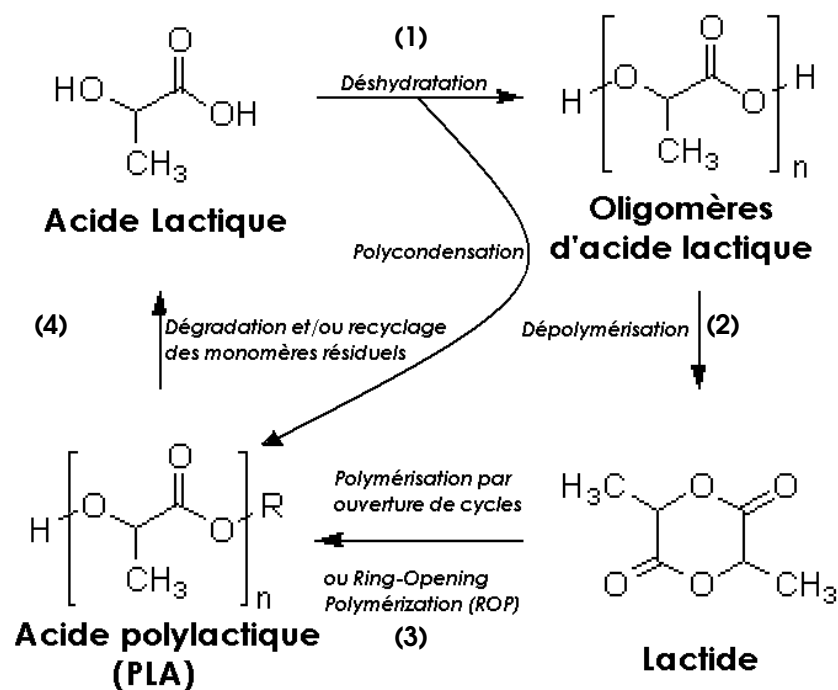


Figure I-29 : Polymérisation de l'acide lactique

### I.2.2.3. Conditions de polymérisation

La documentation concernant la polycondensation de l'acide lactique est particulièrement fournie. Elle inclut principalement :

- les différentes voies de synthèse, dont la polycondensation directe déjà détaillée ci-dessus. Hyon et al. (1997, [23]), ont étudié la polymérisation d'acide lactique dans différentes



conditions de température et de durée de réaction, validées par la masse molaire obtenue ; Shinno et al. (1997, [66]) ont effectué une postpolymérisation de L-lactide à l'état solide permettant d'atteindre une conversion du monomère de 100%, mais ne conduisant pas à augmenter de façon significative la masse molaire. Sonwalkar et al. (2003, [70]) ont catalysé la polycondensation directe d'acide lactique dans des solvants organiques à 37°C par l'action de lipases couplées au gel de silice. Ils atteignent 99,5% de conversion de monomères après 120 heures de réaction. Hiltunen et al. (1996, [21]) ont polymérisé l'acide lactique par polycondensation catalysée par l'octanoate d'étain, en présence de 1,4-butanediol et d'acide adipique, de façon à obtenir des prépolymères téléchéliques à terminaisons hydroxyles et carboxyles.

- la problématique de la catalyse : Hiltunen et al. (1997, [22]) ont comparé plusieurs catalyseurs et températures, pour la polycondensation de l'acide lactique. Ils montrent que l'acide sulfurique produit les polymères de plus forte masse molaire ( $M_w \approx 32600 \text{g.mol}^{-1}$ ), dont le taux de cristallinité s'élève à 50%. L'octanoate d'étain permet également d'obtenir un polymère de forte masse, totalement amorphe, dont la proportion d'acide D-lactique est de 48%. Les objectifs de l'étude de Moon et al. (2000, [47]) sont les mêmes. Ils montrent que des catalyseurs à base d'étain (II) permettent d'obtenir de fortes masses molaires ( $M_w \geq 100000 \text{g.mol}^{-1}$ ) en des temps de réaction relativement courts ( $t \leq 15$  heures), s'ils sont activés par différents acides protoniques comme l'acide p-toluène sulfonique monohydrate, ou encore les acides boriques et m-phosphoriques. Kricheldorf et al. (1995, [34]) rapportent pour leur part l'utilisation de dibutylmagnésium comme catalyseur de la polymérisation de L- ou D,L-lactides à faible température, permettant d'obtenir des masses molaires de l'ordre de  $300000 \text{g.mol}^{-1}$ . Zhang et al. (1998, [89]) montrent l'efficacité de complexes trifluoroacétates de lanthanides/triisobutylaluminium. Pour finir, Kricheldorf (2001, [33]) décrit quatre mécanismes de catalyse de la polymérisation de lactides : cationique (acides forts, ion carbonium), anionique (alkoxydes métalliques, phénoxydes, carboxylates), par coordination-insertion (alkoxydes métalliques possédant une liaison covalente métal-oxygène et le caractère d'un acide de Lewis), et enzymatique.

- l'influence de la composition en stéréoisomères sur les caractéristiques du polymère final : alors que l'acide poly-L-lactique (ou PLLA) est un polymère dur et cassant qui présente un temps de dégradation très long, ce qui rend son usage idéal pour des applications médicales, l'acide poly-D,L-lactique (ou PDLLA), par sa structure amorphe, se dégrade rapidement. Chen et al. (2003, [6]) ont ainsi préparé des mélanges PLLA/PDLLA, en présence d'oxyde d'éthylène ou de propylène pour contrer la faible miscibilité des deux polymères, dans le dichlorométhane. Le copolymère obtenu présente de meilleures caractéristiques mécaniques que le PLLA. De la même manière, Fukushima rapporte que les structures stéréocomplexes PLLA/PDLLA montrent une bonne stabilité thermique.

- la possibilité de copolymériser l'acide lactique avec d'autres composés : les acides polylactique et polyglycolique sont utilisés depuis longtemps en tant que matériaux biodégradables et non immunogènes. Leur copolymérisation a donc été largement étudiée. Ainsi, Zhou et al. (2004, [91]) ont procédé à cette copolymérisation par polycondensation en une étape, catalysée par l'octanoate d'étain, de façon à produire des microsphères destinées au transport et à la distribution de médicaments. Younes and Cohn (1988, [88]) ont élaboré des copolymères PLA/PEG de différents rapports et masses molaires. Ces mélanges sont constitués de deux phases cristallines semi-miscibles dispersées dans une matrice amorphe. D'autres copolymères ont également été synthétisés et étudiés comme les PLA/PCL (poly-ε-caprolactone) qui montrent une grande élongation et des propriétés mécaniques faibles, ou PLA/PEG entre autres (Zhang, 1998 [89], Chen, 2003 [6], Fukushima, 2006 [12]).

La réaction type permettant d'obtenir des oligomères d'acide lactique de faible masse molaire reste la polycondensation directe par chauffage à 170-180°C en présence d'octanoate d'étain.

### I.2.3. Le Poly Acide Lactique ou PLA

#### I.2.3.1. Propriétés

Nous avons vu que les caractéristiques du polymère dépendent fortement de sa constitution en isomères D (conduisant à la formation de PLDA) et L (PLLA). Ceci constitue un gros avantage, puisque le polymère peut ainsi être synthétisé « à façon », les voies de synthèses, les mélanges en énantiomères, et les masses molaires étant des paramètres parfaitement contrôlés. Les propriétés détaillées ci-dessous sont les constantes générales du PLA commercial.

#### a. Propriétés thermophysiques et mécaniques

Le PLLA est un polymère semi-cristallin dont les températures de transition vitreuse et de fusion se trouvent aux alentours de 55 et 180°C respectivement. Il est transparent, brillant, et rigide. Sa solubilité dans les solvants dépend de sa masse molaire et de sa cristallinité. La figure I-30 indique la solubilité de polymères obtenus à partir de différentes proportions d'isomères L ou D, dans quelques solvants communs :

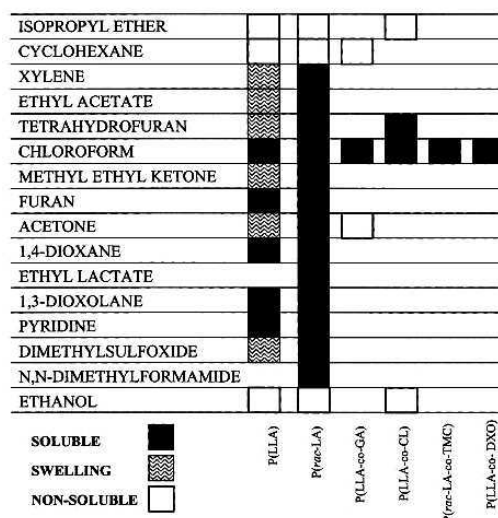


Figure I-30 : Solubilité de différents PLA dans plusieurs solvants [68]

La masse volumique du PLA ( $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$ ) est plus faible que celle du polyéthylène téréphtalate ou PET ( $1,34 \text{ g.cm}^{-3}$ ), mais supérieure à celle du polystyrène choc ou HIPS ( $1,05 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et aussi plus élevée que celle de la plupart des polymères conventionnels, comprise entre 0,8 et  $1,1 \text{ g.cm}^{-3}$  (Crank, 2004 [8]).

Le PLA semi-cristallin possède de meilleures propriétés mécaniques que sa version amorphe. La masse molaire influence également les performances du polymères, mais pas la voie de synthèse.

A titre de comparaison, le tableau I-2 indique les principales propriétés du PLA, du polypropylène, du polyéthylène (PE), du polystyrène choc (HIPS) et d'un élastomère thermoplastique (TPE), d'après Fink et al. (2006, [11]) :

Nom commercial	Abréviatiion	Producteur	Résistance à la traction	Module
			MPa	GPa
Stamylan P412MN40	Polypropylène	Sabic	26	1,55 (flexion)
Hostalen GC7260	PE	Basell	30	1,35 (traction)
Lacqrene 4240	HIPS	Atofina	26	2 (flexion)
PLA 2002D Nature Works	PLA	Cargill Dow	53	3,5 (traction)
Sconablend TPE 60x111	TPE	Ravago	4	0,02 (traction)

*Tableau I-2 : Tableau comparatif de quelques propriétés mécaniques des polypropylène, PE, HIPS, PLA et TPE*

La résistance à l'impact du PLA est faible, comparable à celle du PVC non plastifié. La dureté, la rigidité, la résistance à l'impact et l'élasticité du PLA sont similaires à celles du PET. Les films de PLA orientés possèdent des propriétés comparables à celles de films de cellophane (Crank, 2004 [8]).

D'autre part, le PLA constitue une bonne barrière aux odeurs, et présente une bonne imperméabilité à l'huile. En revanche, il ne convient pas pour des applications en présence de liquide, bien qu'il soit une barrière à l'humidité plus efficace que les polymères à base d'amidon. En comparaison au polypropylène, les granulés de PLA sont beaucoup plus hygroscopiques, ce qui rend leur transport plus délicat. Les feuilles de PLA ne sont toutefois pas aussi sensibles à l'eau. La résistance aux solvants, acides et bases est faible. A la différence de polymères aromatiques comme le PET, la structure aliphatique linéaire du PLA lui confère une bonne résistance aux UV. Il est plus facile à imprimer, métalliser et colorer que les PE et polypropylène.

## b. Stabilité - Dégradation

La stabilité thermique des polyesters aliphatiques est en général limitée du fait de la fragilité de la liaison carbonyle à haute température. Sördergård et Stolt (2002, [69]) rapportent que les réactions impliquées dans cette dégradation thermique peuvent être la thermohydrolyse, la dépolymérisation, la dégradation thermo-oxydative, ou des réactions de transestérification. La dégradation thermique semble de plus corrélée à l'hygroscopie du polymère.

De façon générale, un polymère chauffé à 10°C au-dessus de sa température de fusion pendant une longue durée subit une diminution significative de sa masse molaire (Garlotta, 2001 [13]).

L'hydrolyse des polymères conduit à une fragmentation des molécules, dans le processus inverse de la polymérisation. L'hydrolyse du PLA ne doit pas se produire en usage, sauf dans le cas d'un usage médical, mais est requise en fin de vie. Cette hydrolyse débute par une phase d'absorption d'eau, suivie d'une dissociation des liaisons esters, au hasard, puisque la réactivité de toutes les liaisons est équivalente. Le degré de cristallinité influence le taux d'hydrolyse, car les portions cristallines réduisent la capacité d'absorption d'eau. Ainsi, un PLA cristallin se dégradera en plusieurs mois ou années, alors que le polymère amorphe sera dégradé en quelques semaines. D'autre part, la température est un paramètre important puisqu'une température supérieure à la transition vitreuse permet d'augmenter la flexibilité des chaînes.

Du point de vue de la dégradation dans un milieu biologique, Sördergård et Stolt (2002, [69]) rapportent que certaines enzymes comme les pronase, protéinase K, et broméline, ont un effet significatif sur le taux d'hydrolyse, de la même façon que les ficine, estérase, et trypsine dans une moindre mesure. D'autres microorganismes sont capables d'utiliser les polymères à base d'acide lactique comme source de carbone. *Fusarium moniliforme* et *Penicillium roqueforti*, par exemple, peuvent dégrader des polymères hydrolysés d'acide lactique racémique.

En résumé, la dégradation du PLA dans l'environnement se produit en deux étapes. Dans les phases initiales de dégradation, les chaînes de polyesters de forte masse molaire s'hydrolysent en oligomères de plus faible masse. Cette réaction peut être accélérée par des molécules acides ou basiques, ainsi que par la température et l'humidité. La fragilisation du plastique se poursuit jusqu'à ce que la masse molaire soit inférieure à 40000 g.mol<sup>-1</sup>. C'est à ce stade que les microorganismes commencent à convertir les oligomères en dioxyde de carbone, eau et humus (Drumright, 2000 [10]). La figure I-31 indique l'évolution de la masse molaire, et de la biodégradation du PLA en compost en fonction du temps :

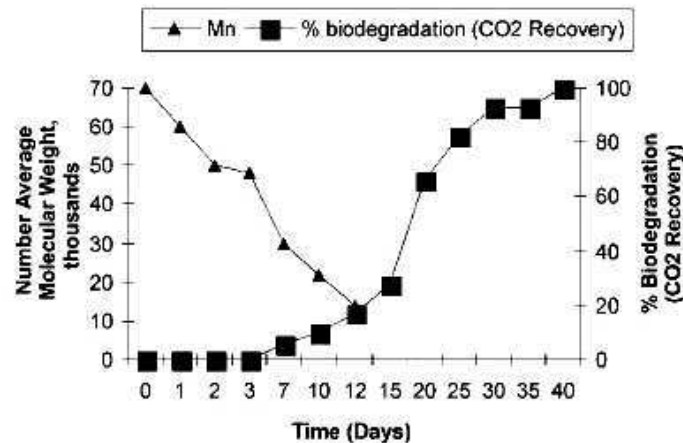


Figure I-31 : Biodégradation type de PLA commercial en compost à 60°C [10]

Le PLA se dégrade dans l'environnement en 6 mois à 2 ans, contre 500 à 1000 ans pour des plastiques conventionnels comme le polystyrène ou le polyéthylène (Garlotta, 2001 [13]).

### I.2.3.2. Applications

Les caractéristiques rhéologiques du PLA et la possibilité d'adapter sa composition par le contrôle de certains paramètres que sont la ramification, la proportion en isomères D et la répartition de masse molaire, en font un polymère adapté à l'extrusion de feuilles, au soufflage de feuilles minces, au filage de fibres, mais aussi au thermoformage, et à la formation de films, entre autres.

Du fait du mécanisme de dégradation, le PLA convient idéalement pour des applications dans l'environnement où la récupération du produit n'est pas désirée, comme des films agricoles, et les sacs. On peut citer comme principales applications : l'emballage, le revêtement papier, les fibres, les films et une grande variété d'articles moulés (Drumright, 2000 [10]).

Sur le marché de l'emballage, sa bonne transparence, sa résistance à l'huile et ses bonnes propriétés mécaniques font du PLA un polymère adapté à l'emballage alimentaire. Hors du marché alimentaire, le PLA est utilisé comme emballage rigide des batteries de téléphone Panasonic par exemple, ou comme fenêtre d'enveloppes au Japon. Sa résistance aux alcools permettrait d'autre part son utilisation dans l'industrie de la parfumerie (Crank, 2004 [8]).

Dans le secteur du transport, Toyota, par exemple, développe des applications pour le PLA sous forme de fibres de garnissage d'intérieur d'automobiles, ou de matrice de composites / fibres naturelles pour objets moulés (Crank, 2004 [8]).

Dans le secteur électronique, Fujitsu et Sony produisent respectivement des touches de claviers d'ordinateurs, et des corps de walkman. De la même façon, Yamagushi et al. (2006, [86]) rapportent qu'un disque compact en PLA appelé « mild disc » a été développé par Sanyo, en remplacement du polycarbonate à très longue durée de vie utilisé actuellement. Seul le coût, trois fois plus élevé, de ces produits, peut ralentir leur développement.

Le procédé de NEC Corporation, pourrait élargir les domaines d'application du PLA en lui conférant une bonne ininflammabilité sans utiliser d'halogènes ou de composés phosphorés (Yamagushi et al., 2006 [86]).

Sous forme de fibres, le PLA peut prendre part à la fabrication d'articles ménagers, comme les tapis par exemple. D'autres applications prometteuses incluant des fibres ou des non-tissés, où les tissus sont à base de PLA seul ou en mélange avec de la laine ou du coton, sont comparables ou supérieures aux mélanges à base de PET.

### *1.2.3.3. Marché – Potentiel*

Malgré de bonnes propriétés et une large gamme d'applications possibles, la viabilité commerciale du PLA a longtemps été limitée du fait de coûts de production élevés. Jusqu'à récemment, le succès du PLA en tant qu'alternative aux polymères d'origine fossile est resté timide, et la plupart des applications se limitaient au domaine biomédical. La coentreprise entre Cargill et Dow Chemicals en 1997 a mis l'accent sur la production et le marketing du PLA dans l'intention de diminuer de façon significative les coûts de production et d'en faire un polymère de grande consommation (Drumright, 2000 [10]).

Une étude datant de 2004 de l'Université d'Utrecht, aux Pays-Bas, pour l'Institut de la Commission Européenne pour les Etudes Technologiques Prospectives de Séville, en Espagne (Crank ; 2004 [8]), montre le potentiel de substitution des polymères d'origine fossile par le PLA. LDPE, HDPE et polypropylène sont ainsi les polymères dont le PLA paraît le plus grand concurrent en termes d'efficacité.

Narayan et al. (2004, [51]) rapportent les différents partenariats établis entre industriels pour le développement de la fabrication de PLA à grande échelle. Les plus gros producteurs sont Dow Chemicals et Cargill, sous la coentreprise Cargill Dow (EcoPLA<sup>®</sup>, Nature Works<sup>™</sup>) aux Etats-Unis. Leur PLA est produit par ROP et les principales applications sont les fibres et les matériaux d'emballage. Ils sont également en coentreprise avec Purac (Purasorb<sup>®</sup>), aux Pays-Bas, pour la production d'acide lactique à partir de maïs. Une collaboration est également entretenue avec Mitsubishi Polymers. Apack, en Allemagne, est une entreprise d'emballage alimentaire qui utilise la technologie de Nestle Chemicals en collaboration avec Fortum Oyj, en Finlande. Galactic, en Belgique, est producteur d'acide lactique provenant de sucre de betterave. Leur filiale Brussels Biotech travaille sur le développement de produits à base d'acide lactique. Hycail, aux Pays-Bas, coentreprise entre Dairy Farmers, aux Etats-Unis et l'Université de Groningen, travaille sur une installation pilote de production d'acide lactique et de PLA. Mitsui Chemicals, au Japon, produit du PLA par polycondensation directe. Shimadzu Corporation, au Japon, produit du PLA par ROP. Alkermers, Birmingham Polymers, Boehringer Ingelheim, Chronopol, Biomer, Inventa Fischer GmbH, sont d'autres acteurs du développement du PLA.

Malgré le nombre d'études menées au sujet des propriétés du matériau, des procédés de fabrication et de transformation, et malgré un développement industriel important, l'implantation définitive du PLA sur le marché des polymères est ralentie par deux inconvénients principaux :

- le prix de vente, car les coûts de fabrication et le prix des matières premières restent élevés. L'explication principale de ce surcoût réside dans le prix de l'acide L-lactique pur, en comparaison au prix de l'éthylène par exemple.
- l'impact environnemental ne doit pas amener à considérer seulement la dégradabilité du produit final. En effet, la fabrication industrielle du PLA implique des besoins totaux en énergie fossile en dessous de ce que les polymères pétrochimiques requièrent, mais les besoins en énergie lors du procédé sont plus élevés, comme le montre le tableau I-3 :

	Energie fossile - Procédé	Energie fossile – Matières premières	Energie fossile totale	Emission de gaz à effet de serre – énergie et procédé	Absorption de CO <sub>2</sub> , croissance de la plante	Emissions nettes de gaz à effet de serre
	GJ/t <sub>plastique</sub>	GJ/t <sub>plastique</sub>	GJ/t <sub>plastique</sub>	kg <sub>CO<sub>2</sub>,eq</sub> / t <sub>plastique</sub>	kg <sub>CO<sub>2</sub></sub> / t <sub>plastique</sub>	kg <sub>CO<sub>2</sub>,eq</sub> / t <sub>plastique</sub>
<b>PLA</b>	29,2 à 54,1	0	29,2 à 54,1	1890 à 3990	-2190	-300 à 1800
<b>HDPE</b>	31	49	80	1700	0	1700
<b>PET</b>	38	39	77	4300	0	4300
<b>Nylon</b>	81	39	120	5500	0	5500

*Tableau I-3 : Comparaison des besoins énergétiques pour la fabrication de différents polymères, d'après Yamagushi et al. [86]*

D'autre part, nous avons vu que la dégradation du matériau ne peut être accomplie qu'après une période de chauffage, ce qui nécessite des infra-structures particulières. Ainsi, la dégradabilité du PLA, qui constitue son principal avantage, n'est pas actuellement exploitée.

### **I.3. Les matériaux composites Bois/PLA**

Les composites à base de polymères et de fibres naturelles ont connu un développement rapide, qu'attestent les nombreux articles scientifiques, congrès et projets sur le sujet. Leur domaine d'application correspond principalement aux applications plasturgiques classiques, mais ils présentent trois avantages principaux. L'inclusion de fibres naturelles, parfois comme alternative aux fibres de synthèse, permet d'alléger le poids des produits, donc d'en diminuer le coût. Dans un deuxième temps, la résistance mécanique s'en trouve améliorée pour certaines applications. Le troisième point considéré comme positif est l'aspect « naturel » conféré par les fibres au matériau plastique. Ces composites peuvent également remplacer le bois sur des applications comme les lames de terrasse par exemple. Ainsi, la stabilité dimensionnelle, l'entretien moins lourd, l'absence d'écharde, constituent les avantages les plus cités.

Mais les matériaux thermoplastiques, hydrophobes, et les fibres naturelles, hydrophiles, ne présentent pas de grandes affinités chimiques. C'est pourquoi des interfaces chimiques de compatibilisation ont dû être développés.

Or, certains bio-polymères possèdent des groupements hydroxyles qui en plus de les rendre hygroscopiques, permettent une meilleure compatibilité avec les fibres naturelles. Les bio-composites ainsi formés se trouvent donc complètement dégradables en fin de vie.

#### **I.3.1. Renfort fibreux dans une matrice PLA**

Des études ont été menées sur la fabrication de bio-composites à base de bio-polymères et de renforts naturels, incluant l'ajout de cellulose de bois dans une matrice PHA, PHB ou TPS ; le renfort de matrices TPS par des fibres de chanvre, ramie et lin ; des fibres de jute dans une matrice polyester amide ; entre autres combinaisons (Mohanty, 2000 [46], Wollerdorfer, 1998 [84], Van de Velde, 2002 [80]).

##### *I.3.1.1. Fibres naturelles*

La littérature est moins fournie sur le sujet des composites à base de fibres naturelles et de PLA. Cependant, Fink et Ganster (2006, [11]) notent une forte amélioration des caractéristiques mécaniques et de la résistance à l'impact du PLA par l'insertion de fibres cellulosiques par un procédé de moulage par injection sans agent de compatibilisation. Plackett et al. (2003, [58]) ont étudié les performances de panneaux composites formés par compression à chaud d'un non-tissé de fibre de jute, placé entre deux épaisseurs de films de PLA. La résistance à la traction et la rigidité du matériau ainsi obtenu sont doublées. Cette amélioration, toutefois dépendante de la température de compression, est maximale entre 210 et 220°C. Lors du procédé, une grande attention doit être



portée à l'élimination de l'eau, qui peut entraîner, si elle se produit lors du chauffage, une faible dégradation de la matrice PLA. Wong et al. (2004, [85]) ont montré que l'utilisation de polymères "hyper ramifiés" en tant que compatibilisant entre les fibres de lin et une matrice PLA permet d'améliorer nettement la résistance à la rupture en cisaillement sans altérer de façon significative les propriétés mécaniques statiques et dynamiques. Plackett (2004, [57]) a synthétisé un agent d'interface par réaction entre l'acide lactique et l'anhydride maléique (MAPLA), de façon à améliorer la cohésion entre la matrice et le renfort. Dans un premier temps, l'adhésion entre les fibres de bois et la matrice PLA des composites, obtenus par extrusion, est effectivement améliorée. Dans un second temps, le traitement de fibres de lin par le MAPLA présente un effet négatif sur les propriétés en traction de panneaux composites formés par compression de films de PLA sur un non-tissé des fibres de jute traitées.

### *1.3.1.2. Micro-composites*

D'autres types de composites impliquant le PLA sont préparés par mélange avec des composés lignocellulosiques ou dérivés, dont voici quelques exemples.

Teramoto et Nishio (2003, 2004 [73, 74, 75]) ont effectué un greffage entre le PLA et le diacétate de cellulose par copolycondensation, selon différentes proportions entre les deux matériaux. Les films obtenus se sont révélés cassants et peu résistants à l'hydrolyse enzymatique.

C'est un mélange PLA/lignine que Li et al. (2003, [40]) ont effectué. Le mélange des deux poudres a été compressé à chaud pour former des films composites, dont les propriétés mécaniques et thermiques ont été étudiées. Ainsi, une interaction intermoléculaire, comme des liaisons hydrogène, entre le PLA et la lignine a été mise en évidence par DSC et FTIR. Si les propriétés sont peu influencées, la dégradation du PLA est en revanche accélérée par la lignine, lorsque sa teneur dans le mélange atteint 20%.

La cellulose sous forme micro cristalline, de même que farine et pulpe de bois, ont également été utilisées, notamment par Mathew et al. (2005, [43]), comme renfort de PLA extrudé. Alors que le module en traction des composites obtenus est amélioré, la résistance à la traction et l'élongation à la rupture sont altérées. De plus, les farine et pulpe de bois impliquent de meilleures caractéristiques mécaniques que la cellulose micro cristalline. D'autre part, la dégradation du PLA est ralentie par ce type de renforts. L'étude de Braun et al. (2006, [4]) consiste également à mettre en œuvre des mélanges de PLA et de cellulose. Dans leur procédé, les groupes hydroxyles sur la surface des fibres cellulosiques sont utilisés pour initier la polymérisation des lactides. Trois stratégies ont été adoptées. La première consiste à mélanger le PLA préformé avec le matériau fibreux. La seconde est un procédé en une étape dans laquelle les lactides polymérisent en présence des fibres. La troisième est une compatibilisation réactive en présence de polymère de forte masse molaire. Les résultats montrent que les matériaux préparés par introduction simultanée de lactide et de PLA dès le début de la réaction possèdent des propriétés mécaniques supérieures à ceux préparés par simple mélange ou par polymérisation en présence de fibres.

### **I.3.2. Renfort polymérique dans une matrice bois massif**

Nous avons passé en revue dans cette étude bibliographique les principales catégories de composites à base de matériaux naturels.

D'une part, les composites de bois modifié consistent à faire réagir dans les parois et/ou les vides cellulaires différentes formulations de produits de préservation ou de stabilisation. Les objectifs principaux de ce type de traitements sont la stabilité dimensionnelle, et la résistance à l'attaque fongique qui en découle, et parfois l'amélioration de certaines propriétés mécaniques.

D'autre part, le renfort de matrices plastiques par des fibres naturelles ou farines de bois est d'autant plus valorisable lorsque cette matrice possède des caractéristiques de (bio)dégradabilité, qui permettent ainsi d'envisager une dégradation complète du matériau composite en fin de vie.

Nous avons choisi d'associer le bois à un polymère biodégradable de façon à élaborer un matériau composite dont le renfort est constitué du bio-polymère, imprégné dans une matrice de bois massif, dans l'objectif :

- d'améliorer la stabilité dimensionnelle du bois par occupation des sites hydroxyles
- de créer un matériau facilement dégradé en fin de vie, et issu de ressources renouvelables.

Notre choix s'est porté sur l'acide polylactique pour plusieurs raisons. Outre l'abondance de travaux sur sa polymérisation dans la littérature, le PLA est le bio-polymère le plus ancien, le plus fabriqué, et dont la matière première, son monomère l'acide lactique, est issu d'agro-ressources renouvelables. L'obtention de l'acide lactique est en outre possible par transformation de résidus de bois, riche en hexoses. De plus, sa constitution chimique d'acide carboxylique permet d'envisager une bonne affinité avec le bois, et la mise en œuvre de sa polymérisation en laboratoire est relativement simple.

En revanche, nous avons vu que l'acide lactique, sous certaines conditions de température et de pression, semble pouvoir causer des dégradations de la structure de certains composants du bois.

C'est pourquoi nous avons choisi de pré-polymériser l'acide lactique, puis d'imprégner ce pré-polymère dans le bois. Un chauffage en étuve sera ensuite l'amorceur d'une polymérisation plus avancée dans la matrice lignocellulosique. Idéalement, un greffage se produirait sur les groupes hydroxyles du bois.

## I.4. Bibliographie

- [1] **AFNOR** Norme EN 335-1 et 2 « Durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois – Définition des classes de risque d'attaque biologique » (1992)
- [2] **Avat F.**, « Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C : transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques », thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (1993)
- [3] **Baysal E., Ozaki S. K., Yalinkilic M. K.**, « Dimensional stabilization of wood treated with furfuryl alcohol catalysed by borates », *Wood Science and Technology* 38 405-415 (2004)
- [4] **Braun B., Dorgan J.R., Knauss D. M.**, « Reactively compatibilized cellulosic polylactide microcomposites », *Journal of Polymers and the Environment* 14 n°1 49-58 (2006)
- [5] **Chauhan S.S., Aggarwal P., Karmarkar A., Pandey K. K.**, « Moisture adsorption behaviour of esterified rubber wood (*Hevea Brasiliensis*) », *Holz als Roh – und Werkstoff* 59 250-253 (2001)
- [6] **Chen C. C., Chueh J. Y., Tseng H., Huang H. M., Lee S. H.**, « Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends », *Biomaterials* 24 1167-1173 (2003)
- [7] **Couto S. R., Sanroman M. A.**, « Application of solid state fermentation to food industry – A review », *Journal of Food Engineering* 76 291-302 (2006)
- [8] **Crank M., Patel M.**, « Techno-economic feasibility of large scale production of bio-based polymers in Europe (PRO-BIP) », Final report prepared for the European commission's Institute for Prospective Technological Studies (IPTS), Sevilla, Spain, (2004)
- [9] **Deka M., Saikia C. N.**, « Chemical modification of wood with thermosetting resin : effect on dimensional stability and strength property », *Bioresource Technology* 73 179-181 (2000)
- [10] **Drumright R. E., Gruber P. R., Henton D. E.**, « Polylactic acid technology », *Advanced Materials* 12 23 1841-1846 (2000)
- [11] **Fink H. P., Ganster J.**, « Novel thermoplastic composites from commodity polymers and man-made cellulose fibers », *Macromolecular Symposia* 244 107-118 (2006)

- [12] **Fukushima K., Kimura Y.**, « Review – Stereocomplexed polylactides (Neo-PLA) as high-performance bio-based polymers : their formation, properties, and application », *Polymer International* 55 626-642 (2006)
- [13] **Garlotta D.**, « A literature review of poly(lactic acid) », *Journal of Polymers and the Environment* 9 n°2 63-84 (2001)
- [14] **Gindl W., Zargar-Yaghubi F., Wimmer R.**, « Impregnation of softwood cell walls with melamine-formaldehyde resin », *Bioresource Technology* 87 325-330 (2003)
- [15] **Haluk J. P.**, « Le bois, matériau d'ingénierie », chapitre II : « Composition chimique du bois », textes rassemblés par Philippe Jodin, ARBOLOR (1994)
- [16] **Hamdan S., Dwianto W., Morooka T., Norimoto M.**, « Softenings characteristics of wet wood under quasi static loading », *Holzforschung* 54 557-560 (2000)
- [17] **Hassan M. L., Rowell R. M., Fadi N. A., Yacoub S. F., Christensen A. W.**, « Thermoplasticization of bagasse I Preparation and characterization of esterified bagasse fibers », *Journal of Applied Polymer Science* 76 561-574 (2000)
- [18] **Hassan M. L., Rowell R. M., Fadi N. A., Yacoub S. F., Christensen A. W.**, « Thermoplasticization of bagasse II Dimensional stability and mechanical properties of esterified bagasse composite », *Journal of Applied Polymer Science* 76 575-586 (2000)
- [19] **Heitz M., Brown A., Chornet E.**, « Solvent effects on liquefaction : solubilization profiles of a canadian prototype wood, *Populus deltoides*, in the presence of different solvents », *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 72 1021-1027 (1994)
- [20] **Highley T. L.**, « Wood Handbook – Wood as an engineering material », Chapter 13 : « Biodeterioration of wood », Forest Products Laboratory, USDA Forest Service, Madison Wisconsin, (1999)
- [21] **Hiltunen K., Härkönen M., Seppälä J. V., Väänänen T.**, « Synthesis and characterisation of lactic acid based telechelic prepolymers », *Macromolecules* 29 8677-8682 (1996)
- [22] **Hiltunen K., Seppälä J. V., Härkönen M.**, « Effect of catalyst and polymerization conditions on the preparation of low molecular weight lactic acid polymers », *Macromolecules* 30 373-379 (1997)

- [23] **Hyon S. H., Jamshidi K., Ikada Y.,** « Synthesis of polylactides with different molecular weights », *Biomaterials* 18 1503-1508 (1997)
- [24] **Ibach R. E.,** « Wood Handbook – Wood as an engineering material », Chapter 14 : « Wood preservation », Forest Products Laboratory, USDA Forest Service, Madison Wisconsin, (1999)
- [25] **Ibach R. E., Rowell R. M.,** « Wood preservation based on in-situ polymerisation of bioactive monomers », *Holzforschung* 55 365-372 (2001)
- [26] **Iwamoto Y., Itoh T.,** « Vapour phase reaction of wood with maleic anhydride (I) : dimensional stability and durability of treated wood », *Journal of Wood Science* 51 595-600 (2005)
- [27] **Janin G., Ory J. M.,** « Le bois, matériau d'ingénierie », chapitre XI : « Le bois, les fibres, les pâtes à papier », textes rassemblés par Philippe Jodin, ARBOLOR (1994)
- [28] **Joly N.,** « Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose », thèse de doctorat soutenue à Limoges (2003)
- [29] **Juan J.,** « Comment bien usiner le bois », Collectif CTBA (1992)
- [30] **Keller R.,** « Le bois, matériau d'ingénierie », chapitre I : « La constitution du bois », textes rassemblés par Philippe Jodin, ARBOLOR (1994)
- [31] **Kim K. W., Woo S. I.,** « Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) by direct polycondensation », *Macromolecular Chemistry and Physics* 203 2245-2250 (2002)
- [32] **Kishi H., Fujita A., Miyazaki H., Matsuda S., Murakami A.,** « Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties », *Journal of Applied Polymer Science* 102 2285-2292 (2006)
- [33] **Kricheldorf H. R.,** « Synthesis and application of polylactides », *Chemosphere* 43 49-54 (2001)
- [34] **Kricheldorf H. R., Lee S. R.,** « Polylactones : 32. High-molecular weight polylactides by ring opening polymerization with dibutylmagnesium or butylmagnesium chloride », *Polymer* 36 n°15 2995-3003 (1995)
- [35] **Kurimoto Y., Doi S., Tamura Y.,** « Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols », *Holzforschung* 53 617-622 (1999)

- [36] **Kurimoto Y., Takeda M., Koizumi A., Yamauchi S., Doi S., Tamura Y.**, « Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI », *Bioresource Technology* 74 151-157 (2000)
- [37] **Larsson Brelid P., Simonson R.**, « Acetylation of solid wood using microwave heating », *Holz als Roh- und Werkstoff* 57 383-389 (1999)
- [38] **Larsson Brelid P., Simonson R., Bergman Ö., Nilson T.**, « Resistance of acetylated wood to biological degradation », *Holz als Roh- und Werkstoff* 58 331-337 (2000)
- [39] **Li J. Z., Furuno T., Katoh S.**, « Chemical modification of wood by anhydrides without solvents or catalysts », *Journal of Wood Science* 46 215-221 (2000)
- [40] **Li J., He Y., Inoue Y.**, « Thermal and mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and lignin », *Polymer International* 52 949-955 (2003)
- [41] **Loubinoux B., Kilbertus G.**, « Le bois, matériau d'ingénierie », chapitre IX : « La préservation du bois », textes rassemblés par Philippe Jodin, ARBOLOR (1994)
- [42] **Magalhães W. L. E, da Sylva R. R.**, « Treatment of caribbean pine by in-situ polymerisation of styrene and furfuryl alcohol », *Journal of Applied Polymer Science* 91 1763-1769 (2004)
- [43] **Mathew A. P., Oksman K., Sain M.**, « Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC) », *Journal of Applied Polymer Science* 97 2014-2025 (2005)
- [44] **Miller R. B.**, « Wood Handbook – Wood as an engineering material », Chapter 2 : "Structure of wood", Forest Products Laboratory, USDA Forest Service, Madison Wisconsin, (1999)
- [45] **Minato K., Takazawa R., Ogura K.**, « Dependence of reaction kinetics and physical and mechanical properties on the reaction systems of acetylation II : physical and mechanical properties », *Journal of Wood Science* 49 519-524 (2003)
- [46] **Mohanty A. K., Misra M., Hinrichsen G.**, « Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites : An overview », *Macromolecular Materials and Engineering* 276/277, 1-24 (2000)
- [47] **Moon S. I., Miyamoto M., Kimura Y., Lee C. W.**, « Melt polycondensation of L-lactic acid with Sn(II) catalysts activated by various proton acids : a direct manufacturing route to high molecular

weight poly(L-lactic acid) », *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry* 38 1673-1679 (2000)

[48] **Moon S. I., Taniguchi I., Miyamoto M., Kimura Y., Lee C. W.**, « Melt/solid polycondensation of L-lactic acid : an alternative route to poly(L-lactic acid) with high molecular weight », *Polymer* 42 5059-5062 (2001)

[49] **Moon S. I., Taniguchi I., Miyamoto M., Kimura Y., Lee C. W.**, « Synthesis and properties of high molecular weight poly(lactic acid) by melt/solid polycondensation under different reaction conditions », *High Performance Polymers* 13 189-196 (2001)

[50] **Muurinen E.**, « Organosolv pulping – A review and distillation study related to peroxyacid pulping », Academic dissertation, Faculty of technology, University of Oulu, Finland (2000)

[51] **Narayan N., Roychoudhury P. K., Srivastava A.**, « L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization », *Electronic Journal of Biotechnology* 7 n°2 (2004)

[52] **Norimoto M.**, « Chemical modification of wood », *Wood and cellulosic chemistry*, D.N.S. Hon and N. Shiraishi Editors, Marcel Dekker, New-York 573-598 (2001)

[53] **Papadopoulos A. N., Hill C. A. S., Gkaraveli A.**, « Analysis of the swelling behaviour of chemically modified softwood : a novel approach », *Holz als Roh- und Werkstoff* 62 107-112 (2004)

[54] **Persenaire O., Alexandre M., Degée P., Pirard R., Dubois P.**, « End-grained wood-polyurethane composites, 1 Synthesis, morphology and characterization », *Macromolecular Materials and Engineering* 289 895-902 (2004)

[55] **Persenaire O., Alexandre M., Degée P., Pirard R., Dubois P.**, « End-grained wood-polyurethane composites, 2 Dimensional stability and mechanical properties », *Macromolecular Materials and Engineering* 289 903-909 (2004)

[56] **Placet V.**, « Conception et exploitation d'un dispositif expérimental innovant pour la caractérisation du comportement viscoélastique et de la dégradation thermique du bois dans des conditions sévères », thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2006)

[57] **Plackett D.**, « Maleated polylactide as an interfacial compatibilizer in biocomposites », *Journal of Polymers and the Environment* 12 n°3 131-138 (2004)

- [58] **Plackett D., Andersen T. L., Pedersen W. B., Nielsen L.**, « Biodegradable composites based on L-poly lactide and jute fibres », *Composites Science and Technology* 63 1287-1296 (2003)
- [59] **Repellin V.**, « Optimisation des paramètres durée et température d'un traitement thermique du bois. Modifications des propriétés thermiques d'usage du bois en relation avec les modifications physico-chimiques et ultrastructurales occasionnées par le traitement thermique », thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne (2006)
- [60] **Roussel C., Marchetti V., Lemor A., Wozniak E., Loubinoux B., Gerardin P.**, « Chemical modification of wood by Polyglycerol/Maleic anhydride treatment », *Holzforschung* 55 57-62 (2001)
- [61] **Rowell R. M.**, « Chemical modification of wood », *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, 14, 381-420, Ed. Taylor and Francis (2005)
- [62] **Rowell R. M.**, « Wood Handbook – Wood as an engineering material », Chapter 19 : « Specialty treatments », Forest Products Laboratory, USDA Forest Service, Madison Wisconsin, (1999)
- [63] **Rowell R. M., Banks W. B.**, « Water repellency and dimensional stability of wood », United States, Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory Research, General Technical Report, FPL-50 (1985)
- [64] **Rowell R. M., Youngs R. L.**, « Dimensional stabilization of wood in use », United States, Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory Research Note, FPL-0243 (1981)
- [65] **Sander C., Beckers E. P. J., Miltz H., van Veenendaal W.**, « Analysis of acetylated wood by electron microscopy », *Wood Science and Technology* 37 39-46 (2003)
- [66] **Shinno K., Miyamoto M., Kimure Y., Hirai Y., Yoshitome H.**, « Solid-state postpolymerization of L- lactide promoted by crystallization of product polymer : an effective method for reduction of remaining monomer », *Macromolecules* 30 6438-6444 (1997)
- [67] **Simpson W., TenWold A.**, « Wood Handbook – Wood as an engineering material », Chapter 2 : « Physical properties and moisture relations of wood », Forest Products Laboratory, USDA Forest Service, Madison Wisconsin, (1999)
- [68] **Sjöström E., Westermark U.**, « Analytical methods in wood chemistry pulping, and paper making », Springer (1999)



- [69] **Södergård A., Stolt M.**, « Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition », *Progress in Polymer Science* 27 1123-1163 (2002)
- [70] **Sonwalkar R., Chen C. C., Ju L. K.**, « Roles of silica gel in polycondensation of lactic acid in organic solvent », *Bioresource technology* 87 69-73 (2003)
- [71] **Soulounganga P.**, « Etude de nouveaux traitements de protection du bois à base de polyglycérols », thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy I (2002)
- [72] **Sugiyama M., Obataya E., Norimoto M.**, « Viscoelastic properties of the matrix substance of chemically treated wood », *Journal of materials science* 33 3505-3510 (1998)
- [73] **Teramoto Y., Nishio Y.**, « Biodegradable cellulose diacetate-graft-poly(L-lactide)s : thermal treatment effect on the development of supramolecular structures », *Biomacromolecules* 5 397-406 (2004)
- [74] **Teramoto Y., Nishio Y.**, « Biodegradable cellulose diacetate-graft-poly(L-lactide)s : enzymatic hydrolysis behavior and surface morphological characterization », *Biomacromolecules* 5 407-414 (2004)
- [75] **Teramoto Y., Nishio Y.**, « Cellulose diacetate-graft-poly(lactic acid)s : synthesis of wide-ranging compositions and their thermal and mechanical properties », *Polymer* 44 2701-2709 (2003)
- [76] **Thevenon M.F.**, « Développement de formulations de produits de préservation du bois de faible toxicité et à longue durée d'action », thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (1999)
- [77] **Timar M. C., Mihai M. D., Maher K., Irle M.**, « Preparation of wood with thermoplastic properties Part 1. Classical Synthesis », *Holzforschung* 54 71-76 (2000)
- [78] **Timar M. C., Mihai M. D., Maher K., Irle M.**, « Preparation of wood with thermoplastic properties Part 2. Simplified Technologies », *Holzforschung* 54 77-82 (2000)
- [79] **Timar M. C., Pitman A., Mihai M. D.**, « Biological resistance of chemically modified aspen composites », *International Biodeterioration and Biodegradation* 43 181-187 (1999)
- [80] **Van de Velde K., Kiekens P.**, « Biopolymers : overview of several properties and consequences on their applications », *Polymer Testing* 21 433-442 (2002)

- [81] **Wallström L., Lindberg K. A. H.**, « Measurement of cell wall penetration in wood of water-based chemicals using SEM/EDS and STEM/EDS technique », *Wood Science and Technology* 33 111-122 (1999)
- [82] **Wee Y. J., Yun J. S., Kim D., Ryu H. W.**, « Batch and repeated batch production of L(+)-lactic acid by *Enterococcus faecalis* RKY1 using wood hydrolyzate and corn steep liquor », *Journal of Industrial Microbiologic Biotechnology* 33 431-435 (2006)
- [83] **Weiland J. J., Guyonnet R.**, « Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy », *Holz als Roh- und Werkstoff* 61 216-220 (2003)
- [84] **Wollerdorfer M., Bader H.**, « Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers », *Industrial Crops and Products* 8 105-112 (1998)
- [85] **Wong S., Shanks R. A., Hodzic A.**, « Mechanical behavior and fracture toughness of poly(L-lactic acid)-natural fiber composites modified with hyperbranched polymers », *Macromolecular Materials and Engineering* 289 447-456 (2004)
- [86] **Yamagushi A., Kodama Y., Matsuo H., Ohno M., Osugi S., Maeno Y., Higuchi M.** « Compact Disc Recordable with substrate of biomass plastic material », *Japanese Journal of Applied Physics* 45 n°8A 6326-6327 Abstract (2006)
- [87] **Yoon K. Y., Woodams E. E., Hang Y. D.**, « Production of probiotic cabbage juice by lactic acid bacteria », *Bioresource Technology* 97 1427-1430 (2006)
- [88] **Younes H., Cohn D.**, « Phase separation in poly(éthylene glycol)/poly(lactic acid) blends », *European Polymer Journal* 24 n°8 765-773 (1988)
- [89] **Zhang J., Gan Z., Zhong Z., Jing X.**, « A novel rare earth coordination catalyst for polymerization of biodegradable aliphatic lactones and lactides », *Polymer International* 45 60-66 (1998)
- [90] **Zhang Y., Zhang S. Y., Yang D. Q., Wan H.**, « Dimensional stability of wood-polymer composites », *Journal of Applied Polymer Science* 102 5085-5094 (2006)
- [91] **Zhou S., Deng X., Li X., Jia W., Liu L.**, « Synthesis and characterization of biodegradable low molecular weight aliphatic polyesters and their use in protein-delivery systems », *Journal of Applied Polymer Science* 91 1848-1856 (2004)



<i>Figure I-1 : Coupes transversale et radiale d'un billon</i>	I-1
<i>Figure I-2 : Les plans de référence du bois</i>	I-2
<i>Figure I-3 : Plans ligneux résineux (a) / feuillus (b)</i>	I-2
<i>Figure I-4 : Représentation schématique des couches de la paroi cellulaire de trachéide de résineux ou de fibre de feuillu</i>	I-3
<i>Figure I-5 : Pourcentages approximatifs pour des bois des zones tempérées</i>	I-4
<i>Figure I-6 : Stéréochimie de la cellulose</i>	I-5
<i>Figure I-7 : Structure supramoléculaire de la cellulose (d'après les travaux de Frey-Wyssling)</i>	I-6
<i>Figure I-8 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses</i>	I-7
<i>Figure I-9 : Unités précurseurs de la lignine : les alcools coniférylique (I), sinapylique (II) et p-coumarylique (III)</i>	I-8
<i>Figure I-10 : Isoprène</i>	I-9
<i>Figure I-11 : Structure chimique de la vanilline (I), du pinosylvin, dérivé stilbène (II) et de la catéchine, flavonoïde (III)</i>	I-10
<i>Figure I-12 : Structure chimique des acides ellagique (I), gallique (II) et digallique (III)</i>	I-10
<i>Figure I-13 : Structure d'un tanin condensé</i>	I-11
<i>Figure I-14 : Illustration du séchage d'une pièce de bois en coupe transversale</i>	I-12
<i>Figure I-15 : Quelques exemples de défauts de séchage en fonction du débit de l'avivé</i>	I-12
<i>Figure I-16 : Localisations possibles du produit dans le bois [52]</i>	I-16
<i>Figure I-17 : Représentation de la fonctionnalisation au niveau moléculaire [52]</i>	I-17
<i>Figure I-18 : Réaction d'acétylation</i>	I-18
<i>Figure I-19 : Section transversale de hêtre acétylé d'après Sander et al. [65]</i>	I-18
<i>Figure I-20 : Spectres FTIR d'Hevea brasiliensis témoin (A), estérifié par les anhydrides maléique (B), acétique (C) et phtalique (D) d'après Chauhan [5]</i>	I-19
<i>Figure I-21 : Réaction entre le bois et l'acide 3-méthyl 2 buténoïque</i>	I-20
<i>Figure I-22 : Réaction entre le bois et un isocyanate</i>	I-20
<i>Figure I-23 : Réaction entre un époxyde et le bois</i>	I-20
<i>Figure I-24 : Réaction entre le bois et le formaldéhyde</i>	I-21
<i>Figure I-25 : Coupe transversale d'érable témoin (A) et imprégné de HEMA polymérisé in situ (C) d'après Zhang et al. [90]</i>	I-24
<i>Figure I-26 : Evolution du module d'élasticité du bois avec la température</i>	I-25
<i>Figure I-27 : Texture et couleur du bois liquéfié résorcinol (a) et sa répartition de masse molaire (b) d'après Kishi et al. [32]</i>	I-27
<i>Figure I-28 : Les deux stéréoisomères de l'acide lactique</i>	I-31
<i>Figure I-29 : Polymérisation de l'acide lactique</i>	I-35
<i>Figure I-30 : Solubilité de différents PLA dans plusieurs solvants [68]</i>	I-37
<i>Figure I-31 : Biodégradation type de PLA commercial en compost à 60°C [10]</i>	I-40
<i>Tableau I-1 : classification européenne des classes de risques du bois en service (AFNOR, 1992 [1])</i>	I-13
<i>Tableau I-2 : Tableau comparatif de quelques propriétés mécaniques des polypropylène, PE, HIPS, PLA et TPE</i>	I-38
<i>Tableau I-3 : Comparaison des besoins énergétiques pour la fabrication de différents polymères, d'après Yamagushi et al. [86]</i>	I-42



## **MATÉRIELS ET MÉTHODES**



<b>II.</b>	<b>MATERIELS ET METHODES</b>	<b>II-1</b>
II.1.	SYNTHESE DE POLYMERES A BASE D'ACIDE LACTIQUE	II-1
II.1.1.	<i>Polycondensation de l'acide lactique en solution aqueuse sans catalyse en vue d'obtenir des oligomères de faible masse molaire.</i>	II-1
II.1.2.	<i>Polycondensation en masse catalysée</i>	II-2
II.2.	CARACTERISATION DES POLYMERES	II-2
II.2.1.	<i>Détermination de la concentration en fonctions acides d'échantillons de polymères dilués dans l'eau</i>	II-2
II.2.2.	<i>Détermination de la répartition de masses molaires par chromatographie par perméation de gel</i>	II-3
II.2.3.	<i>Etude de la viscosité des polymères en fonction de la température</i>	II-4
II.2.4.	<i>Détermination du spectre infra-rouge des polymères et composites</i>	II-5
II.2.5.	<i>Résonance Magnétique Nucléaire sur les polymères et composites</i>	II-6
II.3.	FABRICATION DE MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE BOIS ET DE POLYMERES D'ACIDE LACTIQUE	II-7
II.3.1.	<i>Imprégnation du bois massif</i>	II-7
II.3.2.	<i>Chauffage du bois imprégné</i>	II-8
II.4.	CARACTERISATION DES COMPOSITES	II-8
II.4.1.	<i>Calcul du taux d'imprégnation du bois massif</i>	II-8
II.4.2.	<i>Lessivage à l'eau et caractérisation des eaux de lessivage</i>	II-9
II.4.2.1.	<i>Lessivage</i>	II-9
II.4.2.2.	<i>Détermination de l'acidité des eaux de lessivage</i>	II-10
II.4.2.3.	<i>Extraction liquide/liquide : chloroforme/eau</i>	II-10
II.4.2.4.	<i>Détermination de l'extrait sec des eaux de lessivage</i>	II-11
II.4.3.	<i>Extraction au soxhlet</i>	II-11
II.4.4.	<i>Détermination des propriétés physico-chimiques des composites</i>	II-11
II.4.4.1.	<i>Suivi de la coloration</i>	II-11
II.4.4.2.	<i>Détermination de l'Efficacité Anti Gonflement ou ASE</i>	II-13
II.4.4.3.	<i>Détermination de la résistance à l'attaque fongique</i>	II-14
II.4.4.4.	<i>Détermination du comportement mécanique du composite soumis à un gradient de température par analyse thermomécanique (TMA)</i>	II-18
II.4.5.	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	II-19
II.4.6.	<i>Détermination des propriétés mécaniques du bois imprégné</i>	II-20
II.4.6.1.	<i>Détermination de la contrainte de rupture en flexion par essai mécanique de flexion trois points</i>	II-20
II.4.6.2.	<i>Détermination du module d'élasticité par essai mécanique de flexion quatre points</i>	II-21
II.4.6.3.	<i>Détermination du module de cisaillement par essai mécanique de traction dans le sens des fibres</i>	II-22
II.4.6.4.	<i>Détermination du module de compression par essai mécanique de compression</i>	II-23
II.4.6.5.	<i>Détermination de la résistance à la pénétration par les essais de dureté Monnin et Brinell</i>	II-25
II.5.	BIBLIOGRAPHIE	II-27





## II. MATERIELS ET METHODES

### II.1. Synthèse de polymères à base d'acide lactique

La synthèse industrielle de granulés thermoplastiques de PLA suppose un procédé de fabrication permettant d'obtenir un matériau de très forte masse molaire utilisable comme alternative aux thermoplastiques d'origine fossile traditionnels. La voie de synthèse de l'acide polylactique en laboratoire est toutefois largement décrite dans la littérature. Les facteurs qui influencent la répartition de masse molaire du polymère obtenu sont la température, la durée de réaction et le type de catalyse.

#### II.1.1. Polycondensation de l'acide lactique en solution aqueuse sans catalyse en vue d'obtenir des oligomères de faible masse molaire.

La polymérisation en masse permet de passer directement du monomère au polymère, par un amorceur chimique ou thermique. Les inconvénients principaux de ce type de polymérisation sont l'inclusion du monomère dans le polymère, une polydispersité résultante très élevée car la forte viscosité des oligomères obtenus rend les réactions de terminaison difficiles et un changement de la couleur du polymère (Rodriguez, 1996 [20]).

Dans la littérature, on trouve plusieurs procédés de polymérisation de l'acide lactique en solution aqueuse : dans des tubes scellés, sous agitation mécanique, dans un évaporateur rotatif (Hyon, 1997 [16], Garlotta, 2001 [14], Drumright, 2000 [4]).

Les échantillons d'acide lactique en solution aqueuse à 80, 88 et 90% ont été fournis par la société Purac. Les fiches techniques de ces produits figurent en annexe 8. Toutes les polymérisations ont été effectuées sous vide dans un évaporateur rotatif de marque Büchi muni d'un bain d'huile. 500mL d'acide lactique en solution sont introduits dans un ballon à fond rond et col rodé de 1L. Une fois le ballon relié à l'évaporateur, la dépression est créée par une trompe à eau, et le ballon est plongé dans le bain d'huile à 120°C pendant une période d'une heure, dont on détermine le début à partir de l'arrêt de l'ébullition. En effet, nous considérerons que la polymérisation commence seulement lorsque l'élimination d'eau est totale. Un courant d'azote est maintenu en continu sur la surface du produit.

A l'issue de cette période de chauffage, le ballon est extrait du bain d'huile et l'on provoque le retour à la pression atmosphérique. On obtient un liquide visqueux (750cP à 25°C) que l'on stocke à température ambiante en récipient fermé.

On mesure une perte de masse du produit d'environ 25% lors de la polycondensation.

### II.1.2. Polycondensation en masse catalysée

De façon à obtenir des oligomères de plus forte masse molaire, le catalyseur est ajouté à froid, après déshydratation et pré-polymérisation.

Dans le cas d'une polymérisation hors du bois, 50mL de pré-polymère, additionnés du catalyseur en proportions massiques variables (de 0,6 à 10% en masse dans le pré-polymère), sont introduits dans un ballon de 100mL. Le ballon est relié à l'évaporateur, la dépression est créée par une trompe à eau, puis le ballon est plongé dans le bain d'huile de température variable (de 100 à 150°C). Un courant d'azote est maintenu en continu sur la surface du produit. Le chauffage du ballon est arrêté lorsque le pré-polymère est solidifié.

De nombreux catalyseurs ont été testés et comparés dans la littérature (Hiltunen, 1997 [15], Moon, 2000 [19]). Les catalyseurs que nous avons utilisés sont l'acide sulfurique 98% (Fisher Chemicals) ; l'octanoate d'étain II 95%, le dibutyltin dilaurate 95% (Sigma-Aldrich) ; le trioxyde d'Antimoine 99+%, l'acide phosphorique, le chlorure de zinc 98% (Acros organics) ; l'acide acétique (SDS) ; l'acide chlorhydrique, 37% (Prolabo).

## II.2. Caractérisation des polymères

### II.2.1. Détermination de la concentration en fonctions acides d'échantillons de polymères dilués dans l'eau

La concentration en fonctions acides libres a été mesurée au moyen d'une solution de soude de concentration :  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  sur des échantillons de polymères dilués dans 10mL d'eau. La phénolphthaléine diluée dans le méthanol (1%<sub>m</sub>) a été utilisée en tant qu'indicateur coloré.

La concentration en acide des échantillons est déterminée par la relation à l'équivalence :

$$C_{ed} = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{V_{ed}}$$

Avec  $C_{NaOH}$  = la concentration de la solution de soude

$V_{NaOH}$  = le volume de solution de soude provoquant le virage de la phénolphthaléine

$V_{ed}$  = le volume de l'échantillon dilué

## II.2.2. Détermination de la répartition de masses molaires par chromatographie par perméation de gel

La répartition de masses molaires des différents polymères synthétisés a été déterminée par chromatographie par perméation de gel (GPC) qui est fondée sur la différence de pénétration des molécules de l'échantillon dans les pores de la phase stationnaire (Trathnigg, 2000 [25]). Les molécules sont ainsi séparées en fonction de leur volume, les plus grosses molécules étant éluées en premier, suivies par les plus petites. Le temps de rétention est corrélé avec la masse molaire.

Cette technique trouve ses principales applications dans le domaine de l'analyse des polymères, qu'ils soient d'origine naturelle (protéines, polysaccharides, polypeptides, nucléotides...) ou de synthèse. En effet, un polymère, même pur, correspond toujours à un mélange de macromolécules dont les masses molaires diffèrent (Rouessac, 1992 [21]).

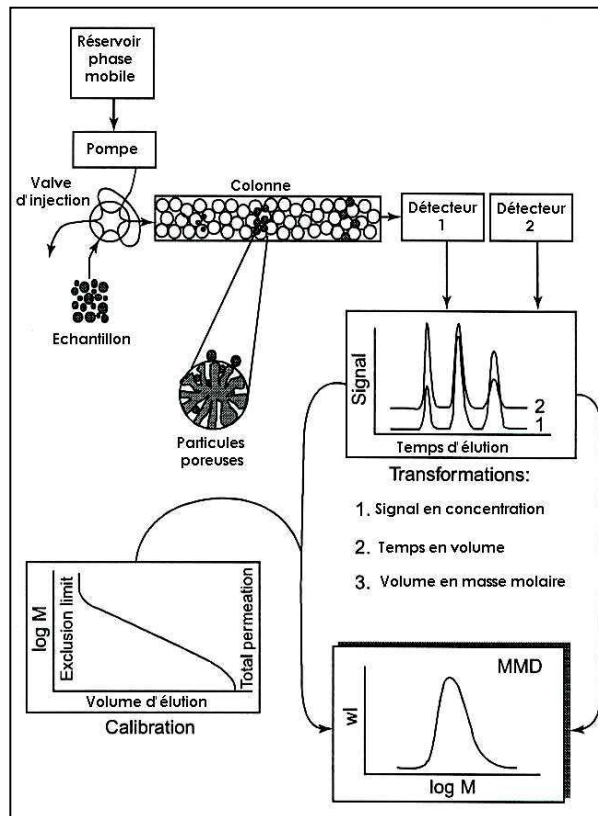


Figure II-1 : Schéma de principe de l'appareil de GPC [25]

Les échantillons de polymères sont dilués dans un solvant organique : le N, N-Diméthylformamide, ou DMF (Fluka), puis filtrés. La colonne utilisée est la Styragel HR1 (Waters) dont la précision est maximale pour des masses molaires comprises entre 100 et 5000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , le diamètre des pores est de 0,45  $\mu\text{m}$  et la détection est effectuée par un réfractomètre Waters 410. Avant

chaque utilisation, la colonne est calibrée au moyen de Poly Ethylène Glycol (PEG) étalons de masses molaires déterminées : 200, 400, 600, 1000, 3000, 6000 et 8000 g.mol<sup>-1</sup>. La vitesse d'élution est fixée à 1 mL.mn<sup>-1</sup>. Le volume de la boucle d'injection est de 20 µL, le solvant d'élution est le DMF.

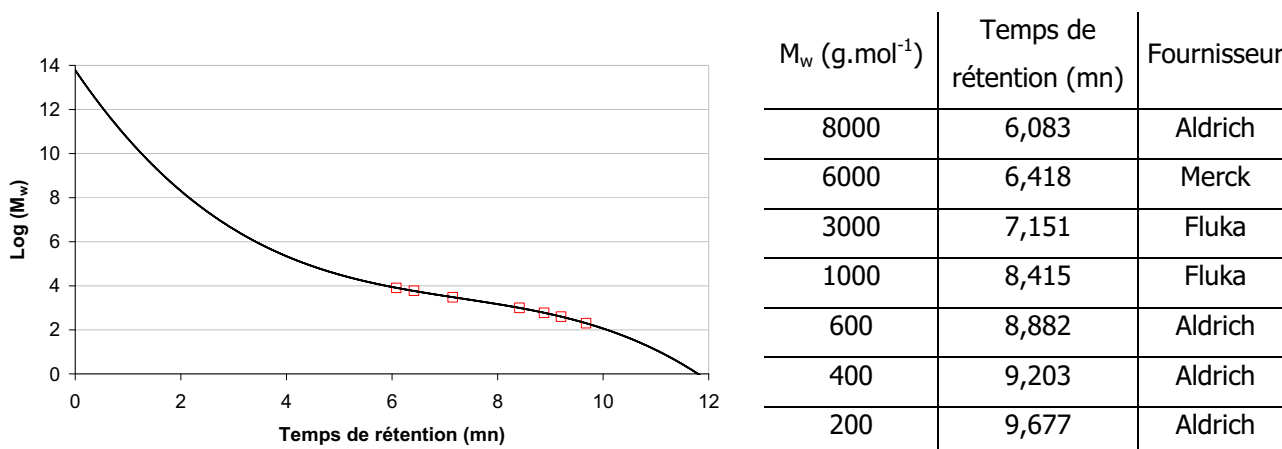


Figure II-2 : Courbe et table de notre calibration par les PEG

La calibration de la méthode nous permet de porter log(M<sub>w</sub>) en fonction du temps de rétention et de déterminer la zone linéaire, dans laquelle la précision sera maximale. Elle se situe ici entre 5 et 10mn de rétention. En dehors de ces limites, nous considèrerons que les masses molaires ne sont qu'approximatives.

D'autre part, les différents chromatogrammes obtenus ne permettent qu'une interprétation qualitative. En effet, nous n'obtenons pas une bonne reproductibilité de l'aire des pics d'un même échantillon.

### II.2.3. Etude de la viscosité des polymères en fonction de la température

La viscosité quantifie la résistance à l'écoulement d'un fluide. Une forte viscosité peut résulter soit de fortes interactions entre les molécules du produit, soit de la taille des molécules constituantes.

Nous avons mesuré l'évolution de la viscosité de certains pré-polymères en fonction de la température au moyen d'un viscosimètre Brookfield de type DV-II.

Le principe de fonctionnement de ce viscosimètre consiste à faire tourner un mobile immergé dans le liquide à tester par l'entremise d'un ressort spirale calibré. La traînée visqueuse du liquide contre le mobile est mesurée par la torsion du ressort. Un transducteur rotatif fournit un signal de couple de torsion qui est converti en viscosité. Nous avons utilisé les deux mobiles, n°21 et 27, en fonction de la viscosité des produits, et fixé la vitesse de rotation à 20 tours.mn<sup>-1</sup>.

La consigne de température a été maintenue par circulation, dans la chambre du viscosimètre, de glycérol chauffé dans un bain thermostaté. Un logiciel d'acquisition nous permet de collecter les valeurs de viscosité en fonction de la température.

#### II.2.4. Détermination du spectre infra-rouge des polymères et composites

Les atomes constituant une molécule sont en constante vibration les uns par rapport aux autres, à une fréquence propre se trouvant dans la gamme infrarouge du spectre électromagnétique. La plupart des fréquences de vibration des molécules sont comprises entre  $600$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

La spectroscopie infrarouge repose sur la probabilité d'absorption des radiations par une molécule : cette absorption se traduira par l'excitation de vibrations moléculaires. L'absorption a lieu lorsqu'un changement du moment dipolaire de la molécule se produit. La molécule peut effectuer des transitions d'un état vibratoire à un autre, ce qui met en jeu l'énergie de vibration qui doit être gagnée par la molécule, par exemple grâce à l'absorption d'un photon (Rodriguez, 1996 [20], Avat, 1993 [9], Mazet, 1988 [17]). Il existe deux catégories de vibrations, l'allongement et la déformation, comme l'illustre la figure II-3.

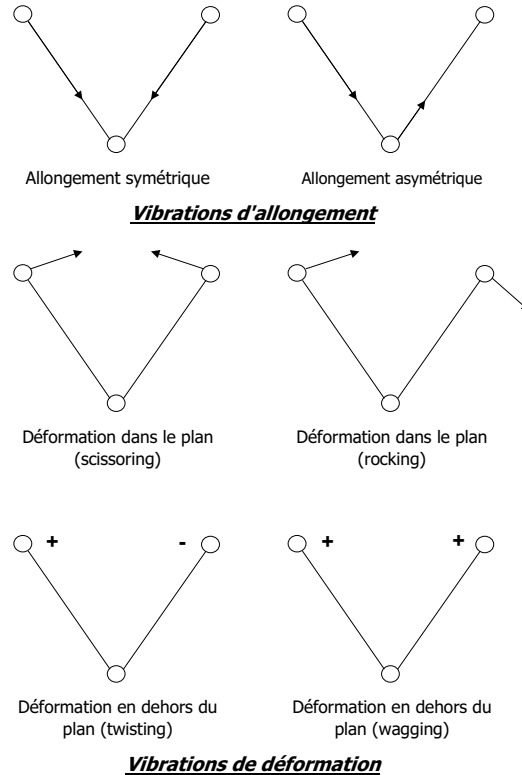


Figure II-3 : Modes de vibration d'un groupe AX<sub>2</sub>, + et - représentant les mouvements s'effectuant perpendiculairement au plan de la page [17]

Un certain nombre de fréquences correspond à une liaison donnée. Par exemple, l'absorption de lumière par l'allongement de la liaison C-H se produit presque toujours dans la plage de fréquence 2880-2900  $\text{cm}^{-1}$ .

L'appareil utilisé pour l'obtention des spectres infra-rouges des échantillons analysés est un spectrophotomètre infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) de marque Shimadzu de référence FTIR-8400 avec des accessoires de transmission. Les spectres sont obtenus par une accumulation de 30 à 50 spectres, la résolution choisie est de 2 à 8  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la nature des échantillons.

Les échantillons ont été réalisés :

- sous forme de film, ou casting : le PLA commercial, de très forte masse molaire, est dissout dans le chloroforme qu'on laisse s'évaporer sous hotte, sur une surface plane qui permet de récupérer le film. Dans ce cas, le blanc est effectué à vide. Les échantillons de PLA commercial ont été fournis par Cargill Dow.

- sous forme liquide, fondue ou dissoute dans un solvant (chloroforme) entre deux fenêtres de ZnSe. Le blanc est alors réalisé sur le chloroforme entre les deux fenêtres, ou sur les deux fenêtres seules.

- sous forme de pastille constituée de l'échantillon solide (échantillons de bois), broyé en poudre, mélangée au KBr (IR grade 99,4%, Acros Organics) dans une proportion de 0,5 à 2% massiques d'échantillon dans une pastille de 100 à 200 mg. Le blanc est alors réalisé sur une pastille de même masse, pressée sous la même pression, de KBr seul. Les pastilles échantillons et témoins sont séchées en étuve ventilée à 103°C de façon à éliminer toute trace d'eau absorbée lors de l'échantillonnage, puis refroidies dans un dessiccateur.

Les spectres obtenus ont été comparés d'une part aux spectres de PLA commercial fournis dans la littérature (Garlotta, 2001 [14]) et d'autre part aux spectres de bois vierge témoins réalisés de la même façon.

### **II.2.5. Résonance Magnétique Nucléaire sur les polymères et composites**

La spectroscopie est une technique d'analyse des molécules qui se base sur la manière dont celles-ci absorbent les radiations. La spectroscopie RMN fournit une preuve de l'environnement structural des noyaux individuels (particulièrement des hydrogènes et des carbones) et donne une information très détaillée concernant l'agencement structural d'une molécule.

Les radiations électromagnétiques sont absorbées sous forme de quantités discrètes d'énergie incidente, les quanta, ce que l'on mesure en spectroscopie. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire nécessite une radiation de faible énergie se situant dans la zone des radiofréquences.

Certains noyaux, tels que  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , peuvent être considérés comme de minuscules aimants atomiques qui, lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique, peuvent s'aligner parallèlement ( $\alpha$ ) ou antiparallèlement ( $\beta$ ) par rapport à lui. Ces deux états sont énergétiquement dissemblables. Lors de la résonance, une radiation de radiofréquence est absorbée par le noyau pour effectuer des transitions de l'état  $\alpha$  vers l'état  $\beta$  (excitation). L'état  $\beta$  se relaxe en état  $\alpha$  en libérant une petite quantité de chaleur. La fréquence de résonance est caractéristique du noyau et de son environnement, et elle est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique extérieur.

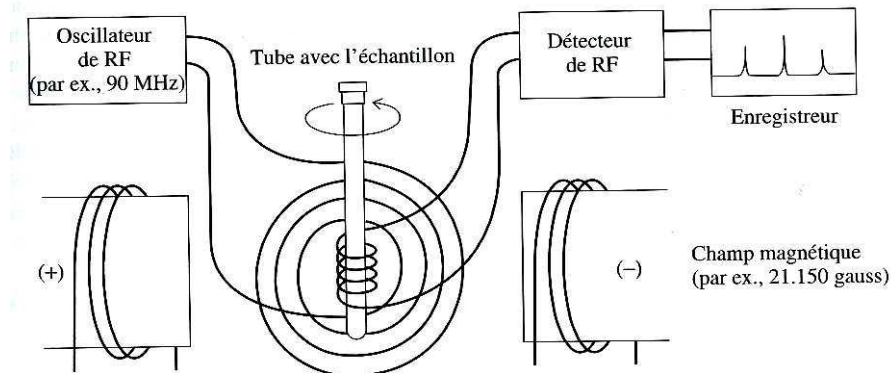


Figure II-4 : Schéma de principe du spectromètre RMN

L'appareil utilisé est un RMN Avance-2 400 à la fréquence de 100,6 MHz, selon la technique Cross Polarization and Magic Angle Spinning (CPMAS), avec un temps de contact de 1ms.

Les échantillons étudiés sont constitués :

- de polymères sous forme solide, après chauffage prolongé,
- d'échantillons de hêtre et d'aulxier de pin sylvestre témoins,
- d'échantillons de bois imprégnés, soumis au chauffage court et/ou prolongé,
- de cellulose micro-cristalline (Sigma), de lignine ligno-sulfonate (Lignotec Iberica),
- de mélanges de polymères et de lignine ou cellulose, soumis au chauffage prolongé,

broyés en poudre fine.

## II.3. Fabrication de matériaux composites à base de bois et de polymères d'acide lactique

### II.3.1. Imprégnation du bois massif

Nous avons choisi d'utiliser les deux essences imprégnables classiquement considérées comme références dans les études nécessitant l'imprégnation du bois : le hêtre (*Fagus sylvatica*) pour les feuillus, et l'aulxier de pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) pour les résineux. Pour chaque essai réalisé,



les éprouvettes ont été débitées dans un échantillon de bois issu d'un ou deux plateaux, de masse volumique et d'humidité initiale identiques.

L'imprégnation des éprouvettes de bois est effectuée selon un procédé vide-pression, dans un réacteur équipé d'une pompe à vide et relié à l'arrivée d'air comprimé. Les éprouvettes, plongées dans le produit, sont soumises à une dépression de 0,8 bar environ. On applique ensuite une surpression de 2 bar dans le réacteur, puis on relance éventuellement un cycle semblable de vide-pression. Les éprouvettes sont alors essuyées puis pesées pour déterminer le taux d'imprégnation.

Cette étape d'imprégnation était contrôlée par la mesure du taux d'imprégnation défini dans le chapitre II.4.1. Nous avons fixé un taux d'imprégnation minimal de 120% pour le pin sylvestre et 70% pour le hêtre. Ce taux d'imprégnation était obtenu en ajustant le nombre de cycle vide/pression (2 à 4), et la durée de ces cycles (2h à 8h).

### **II.3.2. Chauffage du bois imprégné**

Les échantillons imprégnés sont déposés sur une feuille de papier aluminium et placés en étuve ventilée réglée à 120°C pendant une heure, puis pesés. Ces échantillons seront référencés dans la suite du texte par : échantillons « CC » pour chauffage court. Ils sont ensuite placés de nouveau en étuve réglée à 103°C. Leur masse est contrôlée à partir de 48h plus tard, jusqu'à ce qu'elle soit considérée comme constante (variation de moins de 0,5% en 4h). Ces échantillons seront référencés dans la suite du texte par : échantillons « CP » pour chauffage prolongé.

## **II.4. Caractérisation des composites**

### **II.4.1. Calcul du taux d'imprégnation du bois massif**

Avec  $m_0$  la masse anhydre de l'éprouvette avant imprégnation, et  $m_i$  la masse de l'éprouvette imprégnée, on détermine le taux d'imprégnation de l'éprouvette par la formule suivante :

$$TI(\%) = \frac{m_i(g) - m_0(g)}{m_0(g)} \times 100$$

On considère ensuite la teneur résiduelle en polymère, calculée de la même façon, avec  $m$  la masse de l'éprouvette en cours de chauffage.

$$TRP(\%) = \frac{m(g) - m_0(g)}{m_0(g)} \times 100$$

## II.4.2. Lessivage à l'eau et caractérisation des eaux de lessivage

### II.4.2.1. Lessivage

L'essai de lessivage à l'eau a été mené selon les spécifications de la norme NF X 41-565, intitulée « Entrainement par l'eau de composants actifs des produits de préservation à partir des bois traités » relative aux produits de préservation des bois. Les échantillons testés, imprégnés et séchés, sont de dimensions 5×15×50 mm<sup>3</sup> (T×R×L). L'essai de lessivage consiste à les plonger dans un récipient contenant 5 fois au moins leur volume d'eau distillée, sous agitation magnétique. Du fait de la petite taille des éprouvettes, nous les avons plongées dans 140 mL d'eau, ce qui représente environ 12 fois leur volume. Elles subissent ainsi plusieurs périodes de macération :

- ⌚ La première période de macération se décompose en trois cycles de 1, 2 et 4h avec changement de l'eau entre chaque cycle.
- ⌚ S'ensuit une période de séchage intermédiaire à l'air de 16h.
- ⌚ La deuxième période de macération se décompose en trois cycles de 8, 16 et 48h avec changement de l'eau entre chaque cycle.

L'eau récupérée lors des changements de la première période sera référencée P1. Dans la deuxième période, l'eau relevée après 8h sera référencée P2, puis P3 et P4 pour les eaux relevées après 16 et 48h.

Une fois le cycle de lessivage accompli, les échantillons sont séchés en étuve ventilée à 103°C puis pesés. On détermine le pourcentage de produit lessivé selon la formule suivante :

$$P(\%) = \frac{(m - m_{t0})}{(m - m_0)} \times 100$$

avec  $m$  la masse de l'échantillon traité mesurée avant lessivage

$m_{t0}$  la masse de l'échantillon traité lessivé et séché après lessivage

$m_0$  la masse anhydre de l'échantillon non traité.

Trois éprouvettes de chaque essence et pour chaque catalyseur et chaque durée de chauffage ont été testées.

Des échantillons de polymères ont été lessivés selon le même procédé. Chaque échantillon d'eau a été filtré sur papier filtre au moment du changement d'eau, de façon à conserver dans le cycle de lessivage le résidu récupéré sur le filtre.

Les polymères ainsi lessivés ont été obtenus par chauffage de pré-polymère en étuve, avec et sans catalyseur. Leur lessivage permet de comparer les extraits secs des eaux de délavage des échantillons de bois imprégnés à ceux des échantillons de polymères seuls.

#### II.4.2.2. Détermination de l'acidité des eaux de lessivage

Pour déterminer la concentration en acide des eaux de lessivage du bois traité, nous avons effectué un dosage acide.

Chaque essai est effectué sur un échantillon de 10mL d'eau de lessivage, auquel est ajouté 1mL d'un mélange phénolphaléine/méthanol (0,5g/50g). La concentration de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée est  $C_{NaOH}=0,3\text{mol.L}^{-1}$ .

La relation  $C_aV_a=C_bV_b$  à l'équivalence nous permet de déterminer la concentration en acide de l'échantillon d'eau de lessivage :

$$C_{ael} = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{V_{eel}}$$

avec  $C_{ael}$  la concentration en acide de l'échantillon d'eau de lessivage ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

$C_{NaOH}$  la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

$V_{NaOH}$  le volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté à l'échantillon d'eau de lessivage à l'équivalence (mise en évidence par la coloration de la phénolphaléine) (L)

$V_{eel}$  le volume de l'échantillon d'eau de lessivage à doser (L)

#### II.4.2.3. Extraction liquide/liquide : chloroforme/eau

Pour pouvoir évaluer la masse molaire des composés extraits du bois traités par lessivage à l'eau, nous avons effectué une extraction liquide/liquide de la façon suivante :

Un échantillon de 50mL d'eau de lessivage à analyser est versé dans un erlenmeyer de 100mL. On y ajoute 10mL de chloroforme sous agitation magnétique. Après quelques minutes d'agitation, on laisse reposer la solution dans l'attente de la séparation des deux phases. Cette étape est renouvelée deux fois. On introduit le chloroforme contenant les composés extraits du bois dans un ballon à col rodé de 50mL puis on évapore le chloroforme à l'évaporateur rotatif dans un bain d'eau à 35°C. Le contenu du ballon est séché en dessiccateur puis dissout dans le DMF pour une analyse GPC.

#### II.4.2.4. Détermination de l'extrait sec des eaux de lessivage

Un échantillon d'au moins 25mL d'eau de lessivage des bois traités est introduit dans une coupelle en aluminium puis déposé en étuve ventilée réglée à 103°C jusqu'à évaporation complète. L'extrait sec des eaux est calculé de la façon suivante :

$$ES(\%) = \frac{m_{rs}}{m_{el}} \times 100$$

avec  $m_{rs}$  la masse du résidu sec (g)

$m_{el}$  la masse d'eau de lessivage versée dans la coupelle (g)

### II.4.3. Extraction au soxhlet

Les éprouvettes extraites, de dimensions initiales 5×15×50 mm<sup>3</sup>, sont divisées en lamelles très fines pour faciliter la dissolution du produit dans le solvant. Elles sont introduites dans des cartouches de cellulose fermées par du coton cardé.

Toutes les extractions ont été menées au moyen de chloroforme (pur, stabilisé 1% éthanol, Acros Organics), qui constitue, d'après la littérature, le meilleur solvant du PLA. Les soxhlets de 60mL sont chacun reliés à une colonne de refroidissement alimentée en eau froide. Les ballons sont chauffés dans un chauffe ballon à une température de 40°C à 60°C. La durée de l'extraction est d'environ 80h. En fonction des analyses à suivre, le chloroforme est évaporé à sec ou non.

Le taux d'extraction est quantifié par la perte de produit contenu dans les échantillons lors de l'extraction :

$$P = \frac{[m_c(g) - m_{b0}(g)] - m_{cex}(g)}{[m_c(g) - m_{b0}(g)]} \times 100$$

avec  $m_c$  la masse de l'échantillon de composite avant extraction (g)

$m_{b0}$  la masse de bois anhydre de l'échantillon avant imprégnation (g)

$m_{cex}$  la masse de l'échantillon après extraction (g)

### II.4.4. Détermination des propriétés physico-chimiques des composites

#### II.4.4.1. Suivi de la coloration

Le suivi de la coloration des composites a été effectué à l'aide d'un chromamètre CR-200 de marque Minolta, destiné à la mesure des couleurs en surface. Cet appareil utilise une illumination diffuse et un angle d'observation de 0° (déflecteur (b) et diffuseur (c)). Une lampe à arc Xénon pulsé (a), située dans une chambre de mixage, fournit l'illumination qui va éclairer une surface de 8mm de

diamètre sur l'objet (f). Seule la lumière réfléchiée perpendiculairement à la surface est récupérée par la fibre optique ((d) et (e)) pour l'analyse de la couleur.

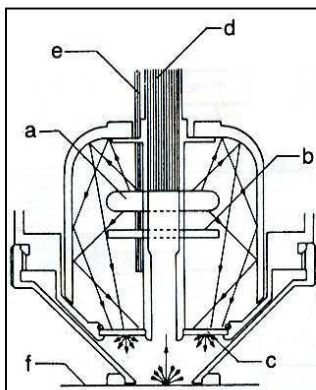


Figure II-5 : Système optique de la tête de mesure du chromamètre [18]

La couleur, telle que nous la percevons, a trois dimensions : teinte, saturation et clarté. La chromaticité inclut la teinte et la saturation ; elle est ainsi spécifiée par deux coordonnées chromatiques. Comme ces deux coordonnées ne peuvent pas définir entièrement une couleur, un facteur clarté doit être ajouté pour identifier précisément la couleur. Il existe plusieurs univers de couleurs. C'est l'espace  $L^*a^*b^*$  qui est utilisé pour le bois, comme spécifié dans la norme NF ISO 7724-3 intitulée « Colorimétrie » relative aux peintures et vernis.

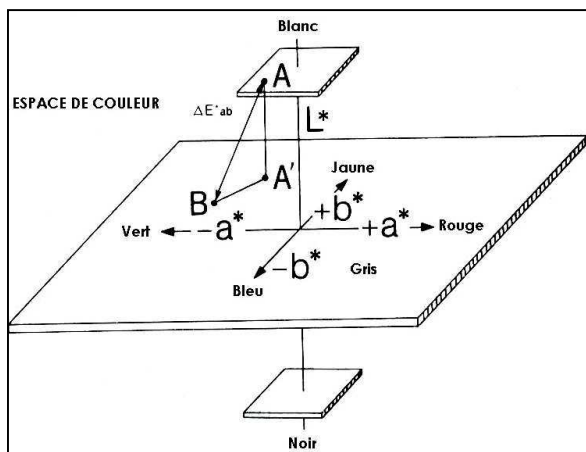


Figure II-6 : Schéma de l'espace  $L^*a^*b^*$  [18]

L'espace  $L^*a^*b^*$  permet de calculer la différence totale de couleur  $\Delta E_{ab}^*$  qui correspond à la distance géométrique entre les points dans l'espace chromatique  $L^*a^*b^*$  ou CIE 1976 (Commission Internationale de l'Éclairage). Elle est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\left[ (L_T^* - L_R^*)^2 + (a_T^* - a_R^*)^2 + (b_T^* - b_R^*)^2 \right]}$$

avec  $L_T^*$ ,  $a_T^*$  et  $b_T^*$  les coordonnées de l'échantillon

et  $L_R^*$ ,  $a_R^*$  et  $b_R^*$  les coordonnées de la référence.

Dans cet espace peuvent également être déterminées :

☞ la différence de clarté selon l'équation :

$$\Delta L^* = L_T^* - L_R^*$$

avec  $L_T^*$  et  $L_R^*$  les coordonnées de luisance de l'échantillon et de la référence respectivement.

☞ la différence de chroma selon l'équation :

$$\Delta C_{ab}^* = \sqrt{a_T^{*2} + b_T^{*2}} - \sqrt{a_R^{*2} + b_R^{*2}}$$

avec  $a_T^*$  et  $b_T^*$  les coordonnées de l'échantillon et  $a_R^*$  et  $b_R^*$  les coordonnées de la référence dans le système  $L^*a^*b^*$ .

☞ la différence de teinte selon l'équation :

$$\Delta H_{ab}^* = k_H \sqrt{|\Delta E_{ab}^{*2} - \Delta L^{*2} - \Delta C_{ab}^{*2}|}$$

avec  $\Delta E_{ab}^*$  la différence totale de couleur,  $\Delta L^*$  la différence de clarté et  $\Delta C_{ab}^*$  la différence de chroma entre l'échantillon et la référence,

$$k_H = 1 \text{ pour } (a_R^*b_T^* - a_T^*b_R^* \geq 0)$$

$$k_H = -1 \text{ pour } (a_R^*b_T^* - a_T^*b_R^* < 0)$$

Le suivi de la couleur des composites a été effectué sur les trois faces d'échantillons d'aubier de pin sylvestre et de hêtre de 20mm de côté, les mesures de couleur étant effectuées sur les trois faces. Deux échantillons ont été utilisés par type de traitement. L'étalon est constitué de l'échantillon à l'état anhydre avant imprégnation. Certains échantillons sous forme liquide seront simplement analysés par observation visuelle (AFNOR, 1988 [7], Minolta, [18]).

#### II.4.4.2. Détermination de l'Efficacité Anti Gonflement ou ASE

La détermination de l'efficacité anti-gonflement ou Anti Swelling Efficiency, consiste à mesurer les variations dimensionnelles d'éprouvettes de bois soumises à des conditions de forte humidité. La valeur d'ASE exprime en pourcentage la réduction du gonflement (ou du retrait) du bois traité par rapport à celui du bois non traité.

L'essai est conduit sur des éprouvettes cubiques de 20 mm de côté. Après traitement, les éprouvettes sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse puis placées en atmosphère saturée dans un récipient fermé maintenu à température constante (20°C). Une fois que la masse des éprouvettes conditionnées s'avère constante, leur volume est mesuré de nouveau.

Le gonflement du bois est déterminé selon la formule suivante :

$$S(\%) = \frac{V_h - V_s}{V_s} \times 100$$

avec  $V_h$  le volume du bois « humide » conditionné en atmosphère saturée

$V_s$  le volume du bois « sec » mesuré après traitement, avant conditionnement

L'ASE est calculé selon la formule suivante :

$$ASE(\%) = \frac{S_0 - S}{S_0} \times 100$$

avec  $S_0$  le gonflement des échantillons témoins.

Trois éprouvettes de chaque essence et pour chaque catalyseur et chaque durée de chauffage ont été testées (Soulounganga, 2002 [23]).

#### *II.4.4.3. Détermination de la résistance à l'attaque fongique*

##### *a. Première campagne d'essai*

L'efficacité des différents produits d'imprégnation du bois contre les organismes lignivores, plus précisément les Basidiomycètes, a été vérifiée d'après une procédure accélérée mise en place par Thévenon (1999, [24]), inspirée de la procédure décrite dans la norme EN 113 (AFNOR, 1996 [8]).

Des éprouvettes de hêtre et d'aulx de pin sylvestre traitées, de dimensions : 50mm×5mm×15mm (L×T×R), ainsi qu'un lot d'éprouvettes vierges témoins ont été conditionnées à 25°C-75% d'humidité relative jusqu'à masse constante.

Les cultures fongiques sont réalisées en boîtes de Pétri sur un milieu gélosé. Le milieu, constitué des éléments suivants : 1L d'eau distillée + 40g d'extrait de malt (Malzextrakt pulverisiert, Roth) + 20g d'agar agar (Agar Agar, dänisch, pulverisiert, Roth), est stérilisé en autoclave pendant 20

minutes à une température de 120°C. Une fois versé dans les boîtes de Pétri sous une hotte à flux laminaire et refroidi, le milieu est inoculé par une tranche gélosée de mycélium fongique de quelques millimètres carrés. Les boîtes sont laissées à incuber 1 semaine à 25°C et 75% d'humidité relative.

Les champignons Basidiomycètes utilisés pour l'attaque de l'aubier de pin sylvestre sont :

- ✓ *Gloeophyllum trabeum*, pourriture cubique sur résineux et feuillus,
- ✓ *Poria placenta*, pourriture cubique sur résineux.

Les champignons Basidiomycètes utilisés pour l'attaque du hêtre sont :

- ✓ *Gloeophyllum trabeum*, pourriture cubique sur résineux et feuillus,
- ✓ *Coriolus versicolor*, pourriture fibreuse sur feuillus.

Pour chaque type d'éprouvette, trois boîtes contenant le même champignon sont utilisées :

- ✓ Une contenant deux éprouvettes du même type
- ✓ Deux contenant une éprouvette traitée et une éprouvette témoin

De plus, pour chaque champignon, deux boîtes sont utilisées en tant que témoin de virulence : elles contiennent chacune deux éprouvettes de bois témoin.

Un autre paramètre doit également être pris en compte : la diffusion probable du produit de traitement dans le milieu pendant le temps d'incubation. C'est pour cela que deux boîtes par type de traitement, dont le milieu n'a pas été inoculé avec une souche fongique, sont utilisées pour déterminer la perte de masse moyenne par diffusion des éprouvettes non attaquées par le champignon.

Toutes les boîtes de Pétri sont stockées pendant 8 semaines dans une enceinte de conditionnement réglée à 25°C et 75% d'humidité relative (Thévenon, 1999 [24]).

A l'issue des 8 semaines d'incubation, les éprouvettes sont retirées des boîtes de Pétri et débarrassées du mycélium adhérent. Leur masse est relevée, puis elles sont de nouveau conditionnées à 25°C et 75% d'humidité relative, puis disposées en étuve ventilée à 103°C. Leur masse stabilisée est relevée à chaque étape du conditionnement, pour être comparée à la masse des éprouvettes avant l'attaque fongique.



Toutes les étapes de l'essai sont résumées sur la figure II-7 :

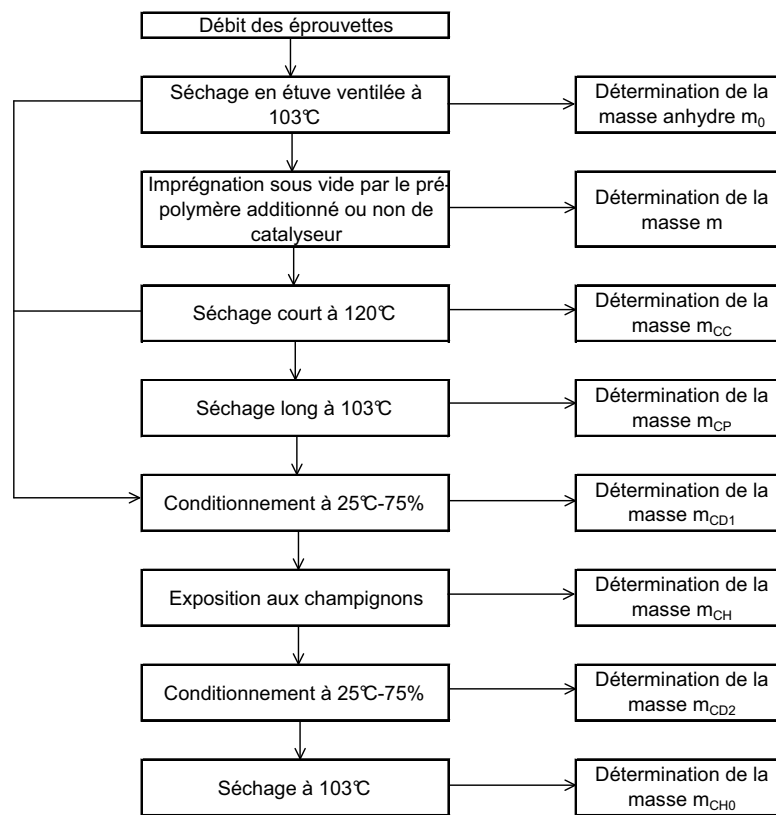


Figure II-7 : Schéma de principe de l'essai de résistance fongique 1

L'efficacité du traitement est déterminée par la perte de masse des éprouvettes, d'après les formules suivantes, en fonction du type de traitement :

$$P = \frac{(m_0 - m_{CH0})}{m_0} \times 100 \text{ pour les témoins de virulence et les éprouvettes vierges,}$$

$$P = \frac{(m_{CD1} - m_{CD2})}{m_{CD1}} \times 100 \text{ pour les éprouvettes imprégnées et chauffées CC,}$$

$$P = \frac{(m_{CP} - m_{CH0})}{m_{CP}} \times 100 \text{ pour les éprouvettes imprégnées séchées.}$$

L'incohérence des résultats obtenus et la faible virulence des champignons constatée nous ont poussés à renouveler l'essai selon une procédure légèrement différente.

## b. Seconde campagne d'essai

Dans cette deuxième campagne d'essai ne concerne que des échantillons de hêtre traités, après chauffage prolongé. D'autre part, les mêmes échantillons ont été soumis à un délavage à l'eau selon la procédure décrite dans le chapitre II.4.2.

Il est en effet apparu que la résine éventuellement contenue dans l'aubier de pin sylvestre pouvait annihiler la virulence des champignons. D'autre part, le produit contenu dans les échantillons soumis à un chauffage court subissait une forte dispersion dans le milieu de culture, provoquant une perte de masse significative. Les échantillons de cette seconde campagne ont ainsi été séparés du milieu par l'intermédiaire de joints toriques. De plus, le délavage à l'eau permet de se placer dans des conditions réalistes d'utilisation du matériau.

Pour chaque type de traitement et chacun des deux champignons, quatre boîtes ont été inoculées : deux contenant une éprouvette traitée et une éprouvette témoin, et deux contenant deux éprouvettes témoins.

Pour chaque type de traitement, quatre échantillons ont été disposés sur des joints toriques, dans des boîtes contenant le milieu de culture non inoculé.

Les éprouvettes ayant toutes subi un séchage prolongé n'ont pas été conditionnées en humidité avant l'essai. Après six semaines d'exposition au champignons, elles ont été débarrassées du mycélium adhérent puis séchées en étuve à 103°C jusqu'à masse constante.

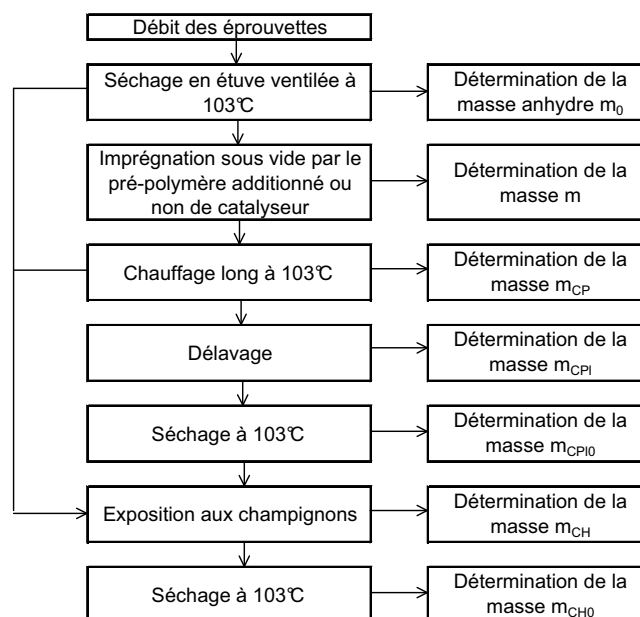


Figure II-8 : Schéma de principe de l'essai de résistance fongique 2

L'efficacité du traitement est déterminée par la perte de masse des éprouvettes, d'après les formules suivantes, en fonction du type de traitement :

$$P = \frac{(m_0 - m_{CH0})}{m_0} \times 100 \text{ pour les témoins de virulence et les éprouvettes vierges,}$$

$$P = \frac{(m_{CP} - m_{CH0})}{m_{CP}} \times 100 \text{ pour les éprouvettes imprégnées séchées,}$$

$$P = \frac{(m_{CPI0} - m_{CH0})}{m_{CPI0}} \times 100 \text{ pour les éprouvettes traitées lessivées.}$$

#### II.4.4.4. Détermination du comportement mécanique du composite soumis à un gradient de température par analyse thermomécanique (TMA)

L'analyseur thermomécanique permet de mesurer la variation dimensionnelle d'un échantillon soumis à une consigne de température. L'échantillon est testé mécaniquement par l'application d'une charge, constante, qui permet de déterminer le coefficient d'expansion thermique, ou la température de transition vitreuse ; ou dynamique, qui permet d'accéder au module d'Young. Plusieurs types d'essais peuvent être mis en œuvre : compression, pénétration, traction, flexion.

Dans notre étude, c'est le module d'Young du bois traité que nous avons voulu déterminer. Nous avons donc utilisé des échantillons de placages de hêtre imprégnés.

Nous avons utilisé un analyseur METTLER TMA 40, relié à un processeur TC11. La figure II-9 représente le schéma de principe de cet analyseur.

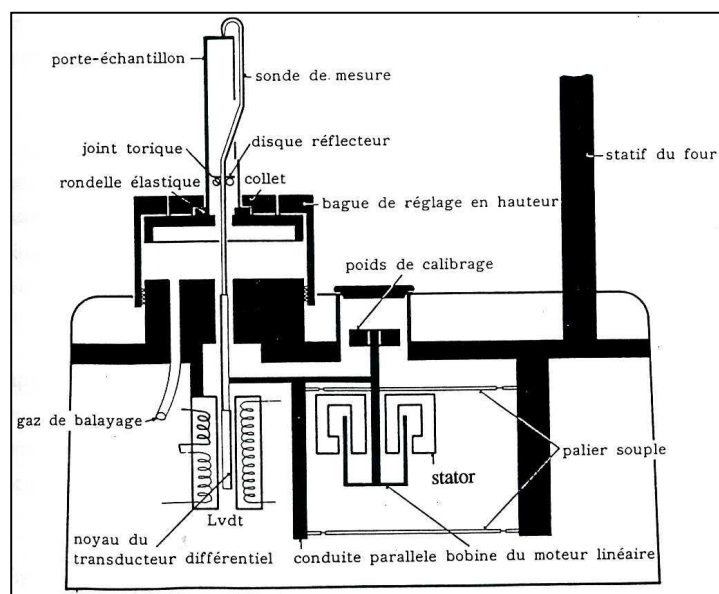


Figure II-9 : Schéma de principe de l'analyseur thermomécanique

Nous avons choisi l'essai de flexion trois points pour pouvoir déterminer l'évolution du module d'élasticité des échantillons imprégnés en fonction de la température.

L'échantillon, constitué d'une lamelle de placage de hêtre de dimensions  $20 \times 5 \times 0,6 \text{ mm}^3$  imprégnée, est placé sur un support métallique (inconel) adapté à l'essai de flexion trois points, constitué des deux appuis inférieurs. Un cylindre métallique sur lequel se posera la canne d'application de la charge, est placé sur l'échantillon. Le tout est disposé sur un porte échantillon en quartz, et inséré dans un four dont la température peut varier de 25 à  $1000^\circ\text{C}$ , selon une montée en température maximale de  $100^\circ\text{C.mn}^{-1}$ .

C'est une charge dynamique, variant de 0,1 à 0,15 N ou de 0,1 à 0,2 N, en fonction des différents types de traitements, qui a été appliquée sur les échantillons. La charge varie toutes les 6 secondes, entraînant une modification de la flèche qui permet de déterminer la rigidité à la flexion.

#### II.4.5. Microscopie électronique à balayage

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB) est le suivant : un faisceau d'électrons primaires est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. L'intensité des électrons réémis par la surface dépend de l'orientation et de la composition de celle-ci. Les électrons réémis sont collectés par un détecteur et le signal électrique obtenu, amplifié, sert à moduler l'intensité du faisceau d'électrons d'un écran cathodique (Baïlon, 2000 [10]).

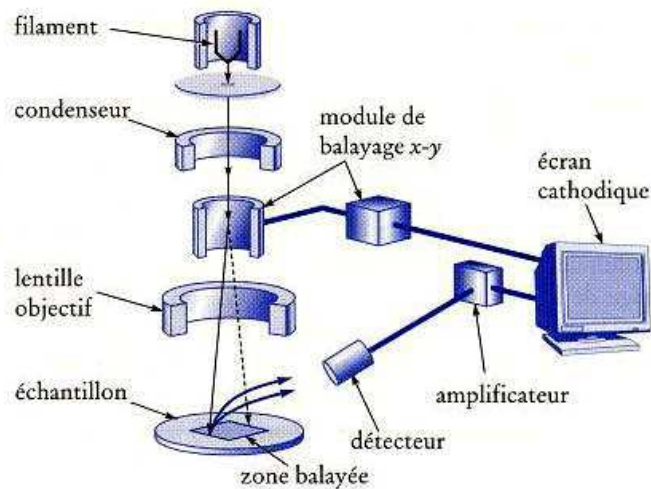


Figure II-10 : représentation schématique du microscope électronique à balayage [10]

Les observations ont été effectuées sur un MEB Hitachi S-520. Les échantillons provenaient d'éprouvettes de bois massif débitées dans le même échantillon, après imprégnation, par une micro tronçonneuse. Leur surface a été rendue conductrice par métallisation. Une couche d'or/palladium de 10 à 20 nm d'épaisseur, est vaporisée sous vide dans un métalliseur Polaron SC7610 Sputter coater, de marque Fisons Instruments.

## II.4.6. Détermination des propriétés mécaniques du bois imprégné

### II.4.6.1. Détermination de la contrainte de rupture en flexion par essai mécanique de flexion trois points

Pour déterminer la contrainte de rupture en flexion du bois imprégné, nous nous sommes inspirés de l'essai de flexion trois points normalisé, décrit dans la norme NF B 53-643 (EN 1533). Cet essai consiste à soumettre l'échantillon, disposé sur deux appuis, à une charge appliquée à vitesse d'avance constante, jusqu'à ce que la rupture du matériau se produise.

L'essai a été effectué sur une machine d'essai universelle de marque Instron, de type 4467, équipée d'une cellule de charge d'1kN. Les échantillons testés sont de dimensions 5×15×200mm (T×R×L). Ils sont centrés sur des appuis cylindriques espacés de 90mm. La charge est appliquée au centre des échantillons. Le diamètre des cylindres d'appuis est de 30mm, celui du cylindre de charge de 60mm. Le diamètre du cylindre de charge est volontairement choisi conséquent en comparaison aux dimensions des échantillons de façon à limiter le matage qui se produit à la surface du bois. En effet, on constate, sur les échantillons assouplis, un écrasement de la surface, qui entraîne un enregistrement de la flèche correspondant à une très faible force appliquée. Malgré le gros diamètre du cylindre, nous ne pourrions pas utiliser cet essai pour déterminer le module de rupture du matériau. Le calcul du module découle de la pente de la partie linéaire élastique de la courbe de rupture « force = f(déplacement) ». Cette pente est infléchiée par le matage qui n'est pas quantifiable précisément et dont l'intensité peut varier au cours de l'essai.

Nous calculerons donc seulement la valeur de contrainte de rupture selon la formule suivante :

$$\sigma_r = \frac{3F_{\max} l}{2bh^2}$$

avec  $F_{\max}$  la force maximale appliquée sur l'échantillon au cours de l'essai (N)

$l$  la distance entre les appuis inférieurs (mm)

$b$  la largeur de l'éprouvette (mm)

$h$  l'épaisseur de l'éprouvette (mm)

### II.4.6.2. Détermination du module d'élasticité par essai mécanique de flexion quatre points

L'essai de flexion quatre points a été réalisé en regard des normes NF B 51-008 et 016 (AFNOR 1987 [2, 4]).

Pour s'affranchir du phénomène de matage, des cibles papier ont été disposées sur la tranche des éprouvettes, et chaque essai a été filmé par une caméra Videométric Technology (VDM). Les films ont ensuite été traités par les logiciels Grabber 1.7.10 et VDM Analyser 2D 2.3.16 permettant de suivre le déplacement de chaque point de l'éprouvette défini par une cible et ainsi déterminer la valeur du module en se basant sur la flèche réelle de l'éprouvette et non pas le déplacement enregistré par la machine d'essai, qui comprend le déplacement dû au matage.

Ainsi nous avons déterminé la valeur du module d'élasticité par la formule suivante :

$$E = -\frac{Pa}{24V_0I}(3l^2 - 4a^2)$$

avec P la force appliquée (kN)  
 a la distance entre l'appui inférieur et l'appui supérieur le plus proche (mm)  
 $V_0$  la flèche au centre de l'éprouvette (mm)  
 l la distance entre les appuis inférieurs (mm)  
 I l'inertie calculée selon la formule :

$$I = \frac{bh^3}{12}$$

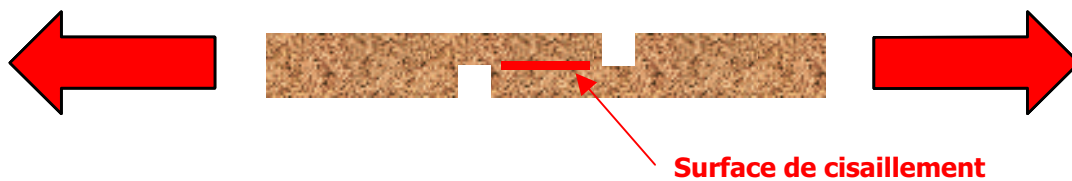
avec b la largeur de l'éprouvette (mm)  
 h l'épaisseur de l'éprouvette (mm)

Dix éprouvettes de chaque type ont été testées sur une machine d'essai universelle Instron 4467 équipée d'une cellule de charge de 100 kN (Courbon, [12]).

*II.4.6.3. Détermination du module de cisaillement par essai mécanique de traction dans le sens des fibres*

Le module de cisaillement a été déterminé par un essai inspiré de la norme NF EN 314-1 (1993, [5]). L'essai décrit par cette norme consiste à vérifier la performance du collage du contreplaqué par cisaillement d'une surface préparée par entaillage.

Nous avons effectué l'essai sur des éprouvettes de bois massif de dimensions 5×15×150mm<sup>3</sup> (T×R×L) dans lesquelles deux rainures ont été usinées dans le plan transversal, comme le montre la figure II-11.



*Figure II-11: Schéma des échantillons soumis à l'essai en cisaillement*

La surface testée en cisaillement se trouve donc dans le plan ligneux, ce qui va nous permettre de déterminer l'évolution de la cohésion entre fibres en fonction du traitement.

Nous avons traduit les résultats par le calcul de la résistance au cisaillement du plan ligneux, déterminée par la formule suivante :

$$f_v = \frac{F}{l \times b}$$

avec F la charge de rupture de l'éprouvette (N)

l la longueur de la surface de cisaillement (mm)

b la largeur de la surface de cisaillement (mm)

Dix éprouvettes de chaque type ont été testées, sur la machine d'essai universelle Instron 4467, équipée d'une cellule de charge de 100 kN.

#### *II.4.6.4. Détermination du module de compression par essai mécanique de compression*

##### II.4.6.4.1. Essai de compression axiale

L'essai de compression axiale a été mené selon la norme NF B 51-007 (1985, [1]). Elle consiste à déterminer la contrainte de rupture de compression parallèle au fil du bois. L'essai est conduit sur des éprouvettes de dimensions 20×20×60 mm<sup>3</sup> (R×T×L).

L'éprouvette est placée au centre du dispositif d'application de la charge, et soumise à un effort exercé de façon continue à vitesse constante jusqu'à rupture de l'éprouvette.

La contrainte de rupture en compression axiale  $C_H$  est déterminée selon la formule suivante :

$$C_H = \frac{P}{ab}$$

avec P la charge maximale (N)

a et b les dimensions de la section transversale de l'éprouvette (mm)

Trois éprouvettes de chaque type ont été testées, sur une machine d'essai universelle Instron 4206, équipée d'une cellule de charge de 100 kN.

##### II.4.6.4.2. Essai de compression cylindrique

Lors de l'essai de compression axiale, nous avons remarqué un fort écrasement des éprouvettes de bois assouplies.

L'essai de compression cylindrique a pour but de déterminer dans quelle mesure les éprouvettes assouplies sont susceptibles d'être densifiées dans le sens radial. Pour éviter l'écrasement du bois, et conserver une masse de bois comprimé constante, les éprouvettes, cylindriques, de dimensions 20×40mm (diamètre×longueur), ont été compressées dans un moule en acier. L'essai, inspiré de Bocquet (1997, [11]), est décrit par la figure II-12.



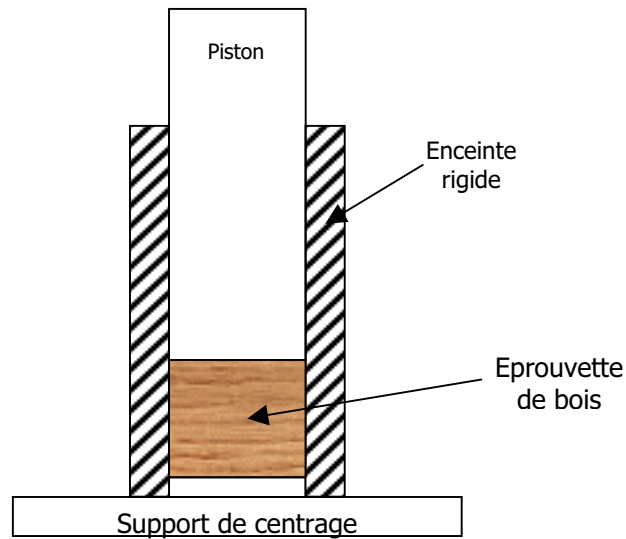


Figure II-12 : Principe de l'essai de compression cylindrique [11]

Le module d'élasticité des éprouvettes cylindriques a été calculé selon la formule suivante :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{Fl}{S\Delta l}$$

avec  $\sigma$  la contrainte de compression en MPa,

$\varepsilon$  la déformation,

F la force appliquée en N,

S la surface en mm<sup>2</sup>,

l la longueur de l'éprouvette en mm,

$\Delta l$  le déplacement en mm

dans la zone élastique définie sur la courbe ci-dessous.

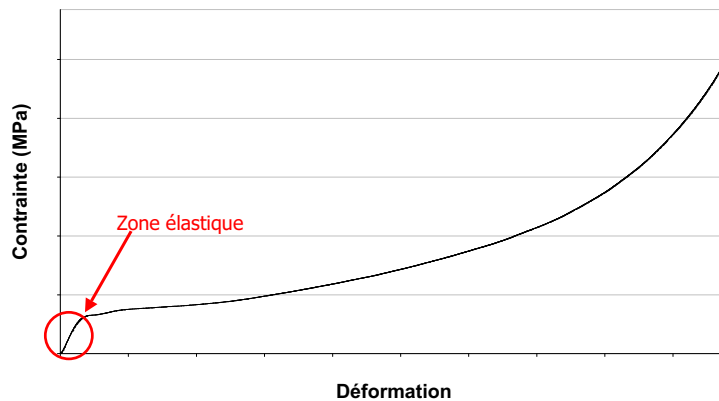


Figure II-13 : Zone élastique sur une courbe de compression

### *II.4.6.5. Détermination de la résistance à la pénétration par les essais de dureté Monnin et Brinell*

#### II.4.6.5.1. L'essai de dureté Monnin

L'essai de dureté Monnin a été mené selon la norme NF B 51-013 (1995, [3]). Elle consiste à déterminer la résistance à la pénétration sur la face radiale du bois, d'un cylindre de rayon donné, ici 15mm, appliqué suivant une génératrice, sous un effort connu. L'essai a été conduit sur des éprouvettes cubiques de 20mm de côté, au lieu des parallélépipèdes de section carrée de 20mm de côté et de longueur parallèle au sens du fil de 100mm préconisés par la norme.

La face radiale doit être amenée en contact avec une génératrice du cylindre d'empreinte, l'axe de ce dernier étant disposé perpendiculairement à l'axe longitudinal de l'éprouvette. La largeur de l'empreinte est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse.

On calcule pour chaque éprouvette la flèche de pénétration  $t$ , selon la formule suivante :

$$t = 15 - \frac{1}{2} \sqrt{900 - a^2}$$

avec  $a$  la largeur d'empreinte (mm).

Le chiffre de dureté Monnin  $N$  est égal à l'inverse de la flèche de pénétration :

$$N = \frac{1}{t}$$

Trois éprouvettes de chaque type ont été testées, sur une machine d'essai universelle Instron 4467 équipée d'une cellule de charge 100 kN.

#### II.4.6.5.2. L'essai de dureté Brinell

L'essai de dureté Brinell a été mené selon la norme NF B 53-646 EN1534 (2000, [6]). Elle consiste à déterminer la résistance au poinçonnement en appliquant un poinçon chargé sur le parement du spécimen d'essai. Le diamètre de l'empreinte résiduelle est utilisé pour évaluer la résistance au poinçonnement du spécimen d'essai.

L'essai est conduit sur des éprouvettes de dimensions  $50 \times 50 \times 5 \text{ mm}^3$  (L\*R\*T). Les poinçonnements sont effectués directement dans la zone centrale des éprouvettes. Une force est appliquée augmentant à une vitesse telle que la valeur nominale de 1 kN est atteinte après  $15 \pm 3 \text{ s}$ .

Elle est maintenue pendant  $25 \pm 5$  s, puis le poinçon est complètement retiré. Après 3mn d'attente, deux diamètres perpendiculaires (l'un dans le sens du fil, l'autre perpendiculairement au sens du fil) dont on fera la moyenne, sont mesurés.

Dans notre méthode d'essai, nous avons dû adapter la force appliquée. En effet, les échantillons assouplis, ne montrant plus aucune cohésion entre les fibres, se fractionnaient au cours de l'application de la charge. Nous avons donc appliqué une force de 50N seulement pour réaliser l'essai.

La dureté Brinell se calcule d'après la formule suivante :

$$HB = \frac{2F}{\pi D \left[ D - (D^2 - d^2)^{\frac{1}{2}} \right]}$$

avec HB : dureté Brinell (N.mm<sup>-2</sup>)

F : force nominale (N)

D : diamètre de la bille (mm)

d : diamètre de l'empreinte résiduelle (mm)

Cette formule est intégrée dans le logiciel d'acquisition qui nous fournit directement la valeur de dureté Brinell. Le diamètre d'empreinte est déduit de la flèche, calculée par la machine d'après le déplacement effectué lors de la remontée, à partir du moment où la force détectée est nulle.

Dix éprouvettes de chaque type ont été testées sur une machine d'essai universelle Instron 4467 équipée d'une cellule de charge de 1 kN.

## II.5. Bibliographie

- [1] **AFNOR** Norme NF B 51-007 « Essai de compression axiale » (1985)
- [2] **AFNOR** Norme NF B 51-008 « Essai de flexion statique – Détermination de la résistance à la flexion statique de petites éprouvettes sans défaut » (1987)
- [3] **AFNOR** Norme NF B 51-013 « Détermination de la dureté Monnin » (1995)
- [4] **AFNOR** Norme NF B 51-016 « Flexion statique – Détermination du module d'élasticité en flexion statique de petites éprouvettes sans défaut » (1987)
- [5] **AFNOR** Norme NF B 51-338-1 (EN314-1) « Qualité du collage – Partie 1 : Méthodes d'essai » (1993)
- [6] **AFNOR** Norme NF B 53-646 (EN1534) « Détermination de la résistance au poinçonnement (Brinell) » (2000)
- [7] **AFNOR** Norme NF ISO 7724-3 « Colorimétrie Partie 3 : calcul des différences de couleur » relative aux peintures et vernis (1988)
- [8] **AFNOR** Norme NF X 41-552 (EN113) « Méthode d'essai pour déterminer l'efficacité protectrice vis-à-vis des champignons basidiomycètes lignivores – détermination du seuil d'efficacité » relative aux produits de préservation du bois (1996)
- [9] **Avat F.**, « Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C : transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (1993)
- [10] **Bailon J. P., Dorlot J. M.**, « Des Matériaux », chapitre 1, Presses Internationales Polytechnique, Ecole Polytechnique de Montréal (2000)
- [11] **Bocquet J. F.**, « Modélisation des déformations locales du bois dans les assemblages broches et boulonnes », Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand (1997)
- [12] **Courbon J., Theillout J. N.**, « Résistance des matériaux – Formulaire », Sciences et Techniques de l'ingénieur

- [13] **Drumright R. E., Gruber P. R., Henton D. E.**, « Polylactic Acid Technology », *Advanced Materials* 12 n°23 1841–1846 (2000)
- [14] **Garlotta D.**, « A Literature Review of Poly(Lactic Acid) », *Journal of Polymers and the Environment* 9 n°2, 63–84 (2001)
- [15] **Hiltunen K., Seppälä J. V., Härkönen M.**, « Effect of Catalyst and Polymerization Conditions on the Preparation of Low Molecular Weight Lactic Acid Polymer », *Macromolecules* 30 373–379 (1997)
- [16] **Hyon S. H., Jamshidi K., Ikada Y.**, « Synthesis of polylactides with different molecular weights », *Biomaterials* 18 1503–1508 (1997)
- [17] **Mazet J. F.**, « Couleur et qualité des placages de chêne et étude de leur comportement photochimique », Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1 (1988)
- [18] **Minolta**, « Chromamètre CR-200 CR-231 », Notice d'utilisation Minolta version 2.0.
- [19] **Moon S. I., Lee C. W., Miyamoto M., Kimura Y.**, « Melt Polycondensation of L-Lactic Acid with Sn(II) Catalysts Activated by Various Proton Acids : A Direct Manufacturing Route to High Molecular Weight Poly(L-lactic acid) », *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry* 38 1673–1679 (2000)
- [20] **Rodriguez F.** « Principles of polymer systems », chapitres 4 et 5, Taylor & Francis (1996)
- [21] **Rouessac F.**, « Analyse chimique - Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes », Masson, Paris (1992)
- [22] **Shimadzu Corporation**, « Instruction manual FTIR-8400/8900 – User's system guide » (2000)
- [23] **Soulounganga P.**, « Etude de nouveaux traitements de protection du bois à base de polyglycérols », Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1 (2002)
- [24] **Thévenon M. F.**, « Développement de formulations de produits de préservation du bois de faible toxicité et à longue durée d'action – Application aux associations acide borique-tanins condensés et aux associations acide borique-protéines », Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1 (1999)

[25] **Trathnigg B.**, « Size-exclusion Chromatography of Polymers », Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), 8008–8034, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2000)



<i>Figure II-1 : Schéma de principe de l'appareil de GPC [25]</i>	<u>II-3</u>
<i>Figure II-2 : Courbe et table de notre calibration par les PEG</i>	<u>II-4</u>
<i>Figure II-3 : Modes de vibration d'un groupe AX<sub>2</sub>, + et – représentant les mouvements s'effectuant perpendiculairement au plan de la page [17]</i>	<u>II-5</u>
<i>Figure II-4 : Schéma de principe du spectromètre RMN</i>	<u>II-7</u>
<i>Figure II-5 : Système optique de la tête du mesure du chromamètre [18]</i>	<u>II-12</u>
<i>Figure II-6 : Schéma de l'espace L*a*b* [18]</i>	<u>II-12</u>
<i>Figure II-7 : Schéma de principe de l'essai de résistance fongique 1</i>	<u>II-16</u>
<i>Figure II-8 : Schéma de principe de l'essai de résistance fongique 2</i>	<u>II-17</u>
<i>Figure II-9 : Schéma de principe de l'analyseur thermomécanique</i>	<u>II-18</u>
<i>Figure II-10 : représentation schématique du microscope électronique à balayage [10]</i>	<u>II-19</u>
<i>Figure II-11: Schéma des échantillons soumis à l'essai en cisaillement</i>	<u>II-22</u>
<i>Figure II-12 : Principe de l'essai de compression cylindrique [11]</i>	<u>II-24</u>
<i>Figure II-13 : Zone élastique sur une courbe de compression</i>	<u>II-24</u>





## **RESULTATS ET DISCUSSION**



<b>III. RÉSULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>III-1</b>
III.1. MISE AU POINT DU COMPOSITE	III-1
<i>III.1.1. Préparation du produit d'imprégnation</i>	<i>III-1</i>
III.1.1.1. Conditions de polymérisation de l'acide lactique	III-1
III.1.1.2. Catalyse de la polymérisation de l'acide lactique	III-6
III.1.1.3. Trois systèmes de pré-polymères	III-7
III.1.1.4. Conservation du pré-polymère	III-10
<i>III.1.2. Procédé de fabrication du composite</i>	<i>III-10</i>
III.1.2.1. Imprégnation	III-11
III.1.2.2. Chauffage	III-11
III.1.2.3. Caractérisation	III-15
III.2. DESCRIPTION DU COMPOSITE	III-17
<i>III.2.1. Imprégnation</i>	<i>III-17</i>
<i>III.2.2. Effet du traitement</i>	<i>III-18</i>
III.2.2.1. Teneur résiduelle en polymère et masse volumique après chauffage	III-18
III.2.2.2. Gonflement	III-19
<i>III.2.3. Aspect du bois</i>	<i>III-20</i>
III.3. INTERACTIONS BOIS-BIOPOLYMERE	III-22
<i>III.3.1. Caractérisations chimiques</i>	<i>III-22</i>
III.3.1.1. Polymérisation in-situ	III-22
a. Polymérisation constatée par spectroscopie infra-rouge	III-22
b. Répartition de masse molaire du polymère extrait du bois	III-27
III.3.1.2. Hypothèse du greffage	III-31
a. Analyses FTIR et RMN	III-31
b. Perte de masse lors du lessivage à l'eau et de l'extraction au chloroforme	III-39
III.3.1.3. Localisation du produit dans le bois	III-49
III.3.1.4. Discussion	III-52
<i>III.3.2. Impact de la polymérisation sur les propriétés physiques du bois : ramollissement</i>	<i>III-53</i>
III.3.2.1. Description	III-53
III.3.2.2. Altération de la lamelle mitoyenne	III-55
III.3.2.3. Caractérisation mécanique du ramollissement	III-61
a. Comportement en flexion	III-61
b. Comportement en cisaillement	III-65
c. Dureté	III-66
III.3.2.4. Discussion	III-69
<i>III.3.3. Impact de la polymérisation sur les propriétés physiques du bois : coloration</i>	<i>III-72</i>
III.3.3.1. Description	III-72
III.3.3.2. Localisation du phénomène	III-75
a. Polymère	III-75
b. Cellulose	III-76
c. Lignine	III-77
d. Extractibles	III-78
III.3.3.3. Discussion	III-82
III.4. PERFORMANCES DU COMPOSITE	III-83
<i>III.4.1. Stabilité dimensionnelle</i>	<i>III-83</i>
<i>III.4.2. Résistance à l'attaque fongique</i>	<i>III-86</i>

<i>III.4.3. Performances mécaniques</i>	<i>III-88</i>
III.4.3.1. Comportement en flexion	III-88
III.4.3.2. Comportement en compression	III-90
III.4.3.3. Comportement en cisaillement	III-92
III.4.3.4. Dureté	III-94
a. Dureté Monnin	III-94
b. Dureté Brinell	III-95
<i>III.4.4. Discussion</i>	<i>III-96</i>
III.5. APPLICATIONS POTENTIELLES - PERSPECTIVES	III-97
<i>III.5.1. Densification du bois</i>	<i>III-98</i>
<i>III.5.2. Assouplissement intermédiaire du bois</i>	<i>III-102</i>
III.6. BIBLIOGRAPHIE	III-104

### III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### III.1. Mise au point du composite

La mise au point d'un matériau composite implique généralement l'association de deux matériaux, ou plus, dont l(es)un(s) constitue(nt) la matrice, et l(es)autre(s) le renfort. De nombreux travaux associant un bio-polymère en tant que matrice, renforcé par des fibres végétales, ont été rapportés. Il s'agit principalement d'insérer les renforts fibreux dans le processus de transformation habituel du polymère : par extrusion, injection ou thermoformage. L'approche est différente mais complémentaire dans d'autres publications qui relatent la fabrication de panneaux par pressage à chaud d'un matelas fibreux constitué de fibres végétales entremêlées de fibres de bio-polymère.

Nous avons choisi de considérer le bois massif, matériau poreux et hydrophile, comme la matrice du composite, renforcée par polymérisation in – situ de bio-polymère. Ce type d'approche a souvent eu pour objectif de stabiliser le bois d'un point de vue dimensionnel, pour son utilisation en extérieur, mais la fréquente toxicité du produit d'imprégnation employé, ainsi que la complexité des procédés nécessaires aux réactions chimiques mises en jeu, constituent généralement une limite au développement industriel. Notre objectif est d'améliorer les caractéristiques du bois, par son association à un matériau à faible impact sur l'environnement, par un procédé classique et le moins onéreux possible.

##### III.1.1. Préparation du produit d'imprégnation

###### *III.1.1.1. Conditions de polymérisation de l'acide lactique*

Le produit prêt à être introduit dans le bois doit répondre à deux contraintes : sa viscosité doit être suffisamment faible pour pouvoir pénétrer dans les cellules du bois, et la réaction de polymérisation doit être facilitée. Ceci implique que ce monomère, initialement en solution aqueuse, soit déshydraté, la polymérisation éventuellement amorcée, mais suffisamment peu avancée pour que la viscosité du produit soit acceptable.

Les deux paramètres qui influent directement sur la polymérisation de l'acide lactique, dans les conditions expérimentales décrites dans le chapitre II.1.1. sont la température et la durée de chauffage. Les températures classiques de polymérisation de l'acide lactique citées dans la littérature sont comprises entre 140 et 220°C pour des durées de réactions comprises entre 2 et 72h. Notre intention n'étant pas d'obtenir un polymère de forte masse molaire, nous avons fait varier la température de 120 à 180°C et la durée de chauffage de 1 à 4h.

Le dosage des fonctions acides, dont les conditions de réalisation sont détaillées dans le chapitre II.2.1, nous donne indirectement une information sur le degré de polymérisation de l'acide lactique. Plus la quantité d'acide est importante, moins la polymérisation est avancée. Le tableau III-1 indique la concentration en fonctions acides mesurée dans une solution aqueuse de produit, en fonction des conditions de polymérisation, chaque produit obtenu ayant été dissout dans le même volume d'eau. Le dosage d'une solution d'acide lactique non polymérisé donne  $C_{AL} = 7,40 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Durée de chauffage (mn)	Température de polymérisation (°C)				
	∅	120	140	160	180
∅	740				
60		579	474	293	42
120		429	236	15	3,0
180		353	31	7,0	2,0
240		270	17	5,5	1,0

Tableau III-1 : Concentration acide ( $10^3 \text{ mol.L}^{-1}$ ) des solutions aqueuses de produits issus de la polymérisation en masse non catalysée, sous vide

La figure III-1 illustre les résultats référencés dans le tableau III-1 :

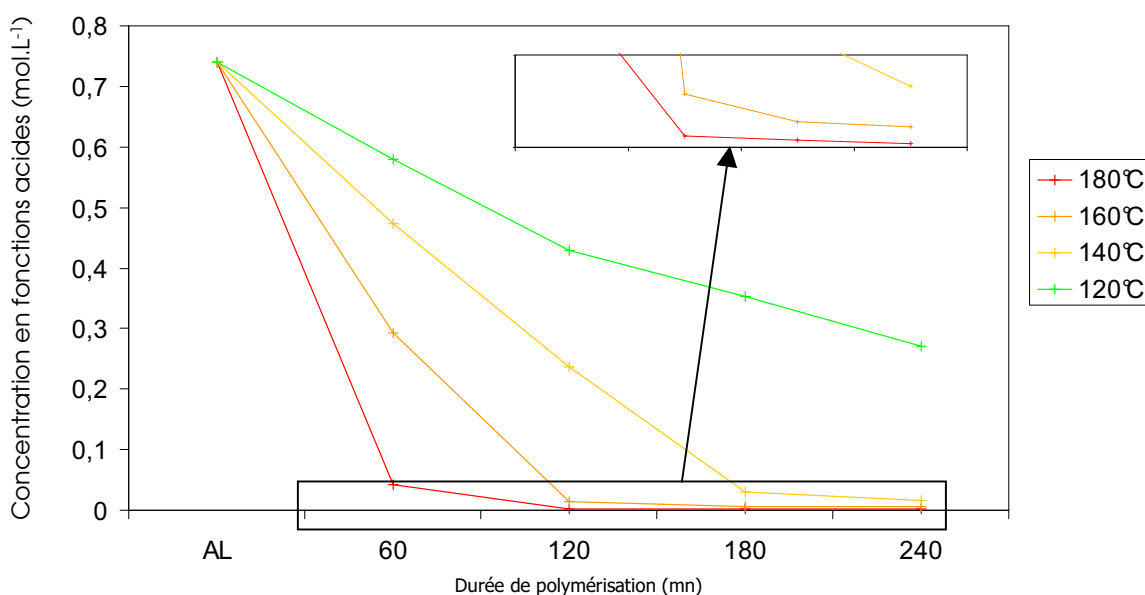


Figure III-1 : Concentration acide des solutions aqueuses de produits issus de la polymérisation en masse non catalysée, sous vide

La température joue le rôle d'activateur de la polymérisation. En effet, la concentration en fonctions acides semble atteindre un seuil dès 120mn de chauffage à 180°C, alors qu'à 140°C par exemple, 240mn ne suffisent pas pour atteindre ce seuil. La température de polymérisation de l'acide lactique la plus basse citée dans la littérature est 140°C. Nous constatons cependant que 120°C suffisent pour amorcer la réaction. Dans l'optique d'une adaptation industrielle du procédé, nous devons chercher à limiter la durée de préparation du pré-polymère d'imprégnation.

Pour compléter la mesure de la concentration en fonctions acides, nous avons déterminé la répartition de masse molaire des polymères synthétisés sous vide, par chromatographie par perméation de gel. Le tableau III-2 indique la répartition de masse molaire de certains de ces polymères. Le pic majoritaire est souligné, les pics minoritaires sont en italique. Les DP indiqués sont théoriques, les différences entre masses molaires mesurées et masses molaires théoriques provenant de l'incertitude de calibration.

Température (°C)	Durée de polymérisation (mn)	Répartition de masse molaire				
		DP = 6 ( $M_w = 450 \text{ g.mol}^{-1}$ )	DP = 5 ( $M_w = 378 \text{ g.mol}^{-1}$ )	DP = 4 ( $M_w = 306 \text{ g.mol}^{-1}$ )	DP = 3 ( $M_w = 234 \text{ g.mol}^{-1}$ )	DP = 2 ( $M_w = 162 \text{ g.mol}^{-1}$ )
120	60				245	<u>128</u>
120	120		355		<u>269</u>	
120	180		<u>344</u>		257	<u>198</u>
120	240	<u>434</u>		316	227	
140	60			307	248	<u>125</u>
160	60		<u>361</u>			122
180	60	<u>483</u>				120

Tableau III-2 : Répartition de masse molaire des polymères d'acide lactique polycondensés sous vide

La figure III-2 représente le chromatogramme d'un polymère synthétisé sous vide, à 120°C pendant 60 minutes.

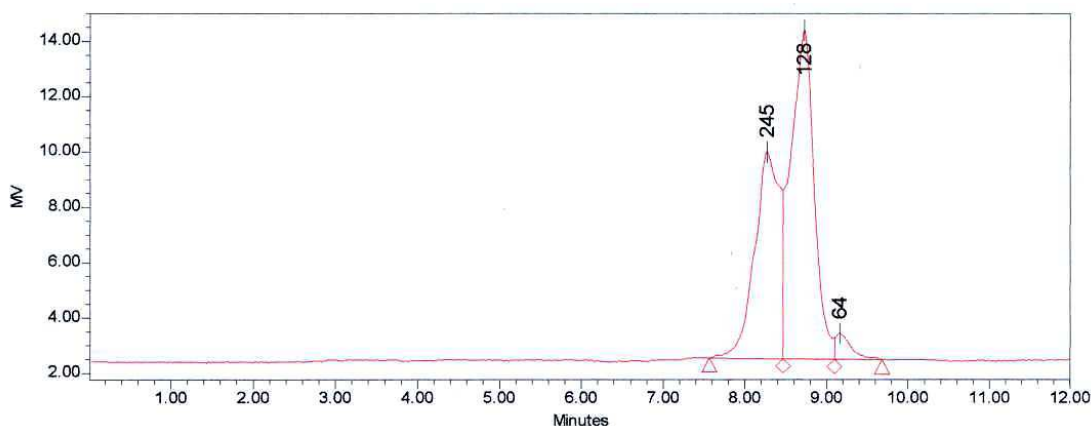


Figure III-2 : Chromatogramme GPC d'un polymère {120°C/60mn}

La diminution de la concentration en fonctions acides ne se traduit pas par une forte augmentation de la masse molaire. Or, chaque monomère comportant une fonction acide, la formation d'oligomères de degré de polymérisation moyen  $n$  devrait diviser la concentration en fonctions acides par  $n-1$ . Ce n'est pas le cas ici. En effet, la concentration en fonctions acides d'un polymère préparé à 120°C pendant 60mn, de DP 2, est 14 fois supérieure à celle d'un polymère chauffé à 180°C pendant 60mn, de DP 6. Ceci semble dû à l'évaporation d'une partie de l'acide lactique lors de la déshydratation à pression réduite.



La masse molaire du PLA commercial doit atteindre au moins 70000 g.mol<sup>-1</sup> pour que ses propriétés physiques soient acceptables, pour des applications dans le domaine de la plasturgie (Moon, 2000 [20]). Dans notre cas de figure, nous comparerons, dans les chapitres suivants, les modifications des caractéristiques du bois selon la masse molaire du produit atteinte dans le bois.

Le pré-polymère d'acide lactique imprégné dans le bois devra être capable de poursuivre sa polymérisation sous l'action de la chaleur. C'est pourquoi nous avons d'abord vérifié la possibilité d'augmenter la masse molaire de ces pré-polymères par un second chauffage, ici d'une durée de 60 minutes, toujours sous pression réduite. Nous avons également envisagé l'utilisation d'un catalyseur chimique pour faciliter et accélérer la polymérisation. La nature des catalyseurs sera détaillée dans le chapitre suivant. Pour cet essai, c'est l'acide sulfurique qui a été utilisé.

Le tableau III-3 comporte les masses molaires, mesurées en GPC, des pré-polymères ayant subi un second chauffage à 120°C, avec ou sans catalyseur chimique, en référence au pré-polymère de départ.

Polymère de départ	Catalyseur chimique	Répartition de masse molaire								
		DP = 40 (M <sub>w</sub> = 2898 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 37 (M <sub>w</sub> = 2682 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 36 (M <sub>w</sub> = 2608 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 29 (M <sub>w</sub> = 2106 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 6 (M <sub>w</sub> = 450 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 5 (M <sub>w</sub> = 378 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 4 (M <sub>w</sub> = 306 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 3 (M <sub>w</sub> = 234 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 2 (M <sub>w</sub> = 162 g.mol <sup>-1</sup> )
{120°C-60mn} référence										
{120°C-60mn}	non						375	300	245	185
{120°C-60mn}	oui	<u>2872</u>								155
{140°C-60mn} référence										
{140°C-60mn}	non							307	248	168
{140°C-60mn}	oui		<u>2667</u>					<u>305</u>	232	121
{160°C-60mn} référence										
{160°C-60mn}	non						<u>361</u>			122
{160°C-60mn}	oui				<u>2127</u>		<u>376</u>	315	250	126
{180°C-60mn} référence										
{180°C-60mn}	non					<u>483</u>				120
{180°C-60mn}	oui			<u>2608</u>		<u>457</u>				120
										122

Tableau III-3 : Répartition de masse molaire des pré-polymères après un second chauffage sous vide, avec et sans catalyseur chimique

Après une heure de second chauffage à 120°C, sans catalyseur chimique, sous vide, le degré de polymérisation des pré-polymères ne varie pas. En revanche, avec catalyseur, il atteint environ la même valeur quelle que soit la masse molaire des pré-polymères de départ. Ainsi, on atteint un degré de polymérisation d'environ 40 dans chaque cas. Il n'est donc pas nécessaire d'imprégner le bois d'un pré-polymère de masse molaire un peu plus élevée comme le produit obtenu selon le traitement {180°C/60mn}. D'autant plus que ce pré-polymère est solide à température ambiante. L'imprégnation devrait être effectuée à chaud, ce qui compliquerait le procédé. Le suivi de la viscosité de certains polymères en fonction de la température figure en annexe 1.

Nous devons toutefois valider la polymérisation du produit dans des conditions normales de pression. Pour cela, nous avons chauffé le pré-polymère {120°C/60mn}, additionné d'acide sulfurique, en étuve, puis mesuré sa masse molaire. La répartition de masse molaire de ces polymères figure dans le tableau III-4.

Type de polymère	Température du second chauffage (°C)	Conditions de polymérisation	Répartition de masse molaire								
			DP = 40 ( $M_w = 2989$ g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 29 ( $M_w = 2106$ g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 17 ( $M_w = 1242$ g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 6 ( $M_w = 450$ g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 5 ( $M_w = 378$ g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 3 ( $M_w = 234$ g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 2 ( $M_w = 162$ g.mol <sup>-1</sup> )		
{120°C-60mn} <sub>référence</sub>									245		<u>128</u>
{120°C-60mn}	120 <sub>60mn</sub>	Pression réduite	<u>2872</u>							155	122
{120°C-60mn}	120 <sub>60mn</sub>	Pression atm.			<u>1263</u>			363	242	174	
{120°C-60mn}	120 <sub>60mn</sub> /103 <sub>48h</sub>	Pression atm.		<u>2136</u>		424				186	120

*Tableau III-4 : Répartition de masse molaire de pré-polymères après un second chauffage sous pression atmosphérique, avec catalyse chimique, en comparaison au pré-polymère de référence, et à celui-ci après un second chauffage sous vide*

La masse molaire du pré-polymère après un second chauffage à 120°C est considérablement moins élevée si la polymérisation est menée sous pression normale. C'est alors la durée du second chauffage qui permettra d'atteindre un degré de polymérisation plus élevé. En effet, poursuivre le second chauffage à 103°C, après la première heure effectuée à 120°C, permet de provoquer l'élimination d'eau, ce qui conduit la réaction dans le sens de la polymérisation. Ainsi, la masse molaire maximale obtenue après une heure de chauffage à 120°C suivie de 48h de chauffage à 103°C est de 2136 g.mol<sup>-1</sup>, ce qui se rapproche de la masse molaire maximale obtenue après une heure de chauffage sous vide, qui est de 2872g.mol<sup>-1</sup>.

**En résumé**, ayant ainsi validé la possibilité d'obtenir des masses molaires élevées par un second chauffage sous pression normale en présence de catalyseur, nous choisissons :

✓ d'imprégner le bois d'un pré-polymère d'acide lactique polycondensé sous vide à 120°C pendant 60 minutes, sans catalyseur. La viscosité de ce pré-polymère à 25°C est d'environ 750cP, sa masse volumique d'environ 1220kg.m<sup>-3</sup>. Dans la suite du texte, nous appellerons ce pré-polymère « PP ».

✓ d'ajouter au PP un catalyseur avant imprégnation du bois. Le bois imprégné de ce mélange sera ensuite chauffé sous pression normale selon un cycle de température que nous déterminerons dans le chapitre III.1.2.2.

III.1.1.2. Catalyse de la polymérisation de l'acide lactique

Industriellement, la fabrication de PLA de forte masse molaire n'est pas menée par polycondensation directe d'acide lactique du fait de la difficulté à déplacer l'équilibre de déshydratation dans le sens de l'estérification ou de la formation de PLA de masse molaire suffisamment élevée (Moon, 2000 [20]). Pour pallier cet obstacle, de nombreux travaux de recherche ont été menés sur la polycondensation directe de l'acide lactique, afin de conduire à un polymère de forte masse molaire. Les différents paramètres étudiés sont classiquement la température, la durée de réaction et l'association d'un catalyseur chimique. Dans notre cas, l'objectif est de parvenir à obtenir une masse molaire importante dans le bois, tout en limitant les durée et température de chauffage. C'est pourquoi nous devons étudier les conditions d'ajout d'un catalyseur chimique.

Ainsi, la température et la durée de réaction étant des paramètres que nous devons fixer de façon à ne pas provoquer de trop fortes modifications de la structure ligneuse, nous avons étudié l'efficacité de plusieurs catalyseurs chimiques cités dans la littérature, selon les quantités et température proposées. Le tableau III-5 présente les catalyseurs utilisés :

Catalyseur	Formule	Type
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide protonique très fort
Octanoate d'étain II ou [Sn(II)oct]	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Sn	Acide de Lewis
Dilaurate de dibutylétain ou DBTL	C <sub>32</sub> H <sub>64</sub> O <sub>4</sub> Sn	Acide de Lewis
Acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	Acide faible
Acide chlorhydrique	HCl	Acide fort
Trioxyde d'Antimoine	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acide de Lewis
Acide phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Acide protonique faible

Tableau III-5 : Liste des catalyseurs testés (Hiltunen, 1997 [9])

Le tableau III-6 indique la masse molaire des polymères d'acide lactique obtenus par chauffage sous vide pendant 60 minutes, dans l'ordre des masses molaires maximales décroissantes :

Catalyseur	Quantité de catalyseur (m/m)	T (°C)	Répartition de masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )								
			DP = 42 (M <sub>w</sub> = 3042 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 40 (M <sub>w</sub> = 2898 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 24 (M <sub>w</sub> = 1746 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 6 (M <sub>w</sub> = 450 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 5 (M <sub>w</sub> = 378 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 4 (M <sub>w</sub> = 306 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 3 (M <sub>w</sub> = 234 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 2 (M <sub>w</sub> = 162 g.mol <sup>-1</sup> )	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,6	140	<b>3018</b>						218	151	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,6	120		2872						155	122
[Sn(II)oct]	5	150			<b>1795</b>						117
[Sn(II)oct]	5	120				449					129
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	140				448					126
[Sn(II)oct]	10	120				447					122
CH <sub>3</sub> COOH	2	120				435		331		237	
DBTL	2	120					365		285		
HCl	0,6	120							309	242	
CH <sub>3</sub> COOH	0,6	120							291		
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0,6	120								228	72
											3

Tableau III-6 : Répartition de masse molaire des polymères d'acide lactique obtenus par chauffage sous vide d'un échantillon de PP additionné de catalyseur

L'acide sulfurique est décrit dans la littérature comme un catalyseur très efficace de la polycondensation de l'acide lactique, dès une faible quantité, et pour de faibles températures de polymérisation. L'éthylhexanoate d'étain II, ou octanoate d'étain II, donne des polymères d'assez forte masse molaire, notamment à température et pourcentage élevés (Hiltunen, 1997 [10]).

Nous constatons en effet que l'acide sulfurique et l'octanoate d'étain sont les deux catalyseurs qui permettent d'obtenir les degrés de polymérisation les plus élevés. L'acide sulfurique est efficace même à faibles concentration et température. L'octanoate d'étain semble requérir une température et une concentration plus élevées.

**En résumé**, conformément aux données relevées dans la littérature, nous constatons que l'octanoate d'étain et l'acide sulfurique sont les catalyseurs les plus efficaces. Ils conduisent en effet aux plus fortes masses molaires. Nous les avons donc retenus. Dans la suite du texte, nous appellerons « PPAS » le PP additionné de 0,6%<sub>m</sub> d'acide sulfurique, et « PPET » le PP additionné de 5%<sub>m</sub> d'octanoate d'étain.

Nous devons préciser que l'octanoate d'étain précipite dans le PP, ce qui complique la préparation du mélange. Une agitation mécanique pendant quelques heures est nécessaire pour obtenir un polymère fluide.

### *III.1.1.3. Trois systèmes de pré-polymères*

Pour compléter la caractérisation des trois systèmes de traitements, nous avons préparés trois polymères : PP, PPAS et PPET dans les proportions et conditions définies ci-dessus, et nous les avons soumis à un chauffage prolongé à 103°C sous pression normale, en étuve ventilée, jusqu'à masse constante. Les polymères secs obtenus, sous forme solide, ont été broyés en fine poudre. Nous avons procédé à une analyse RMN du <sup>13</sup>C de ces trois systèmes, selon la méthode CPMAS, décrite dans le chapitre II.2.5. La figure III-4 représente les spectres des PP, PPAS et PPET.

Nous nous sommes basés sur les résultats de Espartero et al. (1996, [6]) pour l'attribution des déplacements chimiques. Leurs travaux ont consisté à attribuer les différents carbones de la structure chimique de monomères, dimères, trimères, tétramères et polymères d'acide lactique.

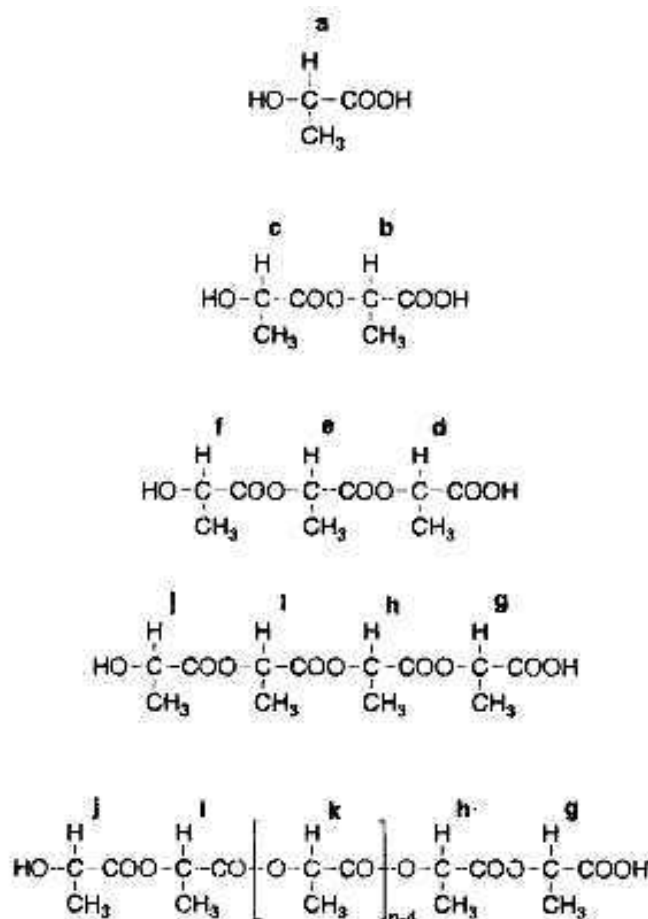


Figure III-3 : Définition des atomes de carbone analysés par Espartero et al. [6]

Le tableau III-7 indique les déplacements chimiques des groupes CO, CH et CH<sub>3</sub> des oligomères et polymères représentés sur la figure III-3 :

	monomère	dimère		trimère			tétramère				polymère
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	
δ(CO)	176,31	171,97	174,36	171,52	170,00	174,28	171,43	169,52	169,94	174,28	169,44
δ(CH)	66,04	68,53	65,89	68,15	69,24	65,83	68,07	68,88	69,40	65,80	68,95
δ(CH <sub>3</sub> )	20,67	16,94	20,57	16,82	16,70	20,57	16,82	16,70	16,70	20,57	16,70

Tableau III-7 : Attribution des groupes CO, CH et CH<sub>3</sub> définis sur la figure III-4 d'après Espartero et al. [6]

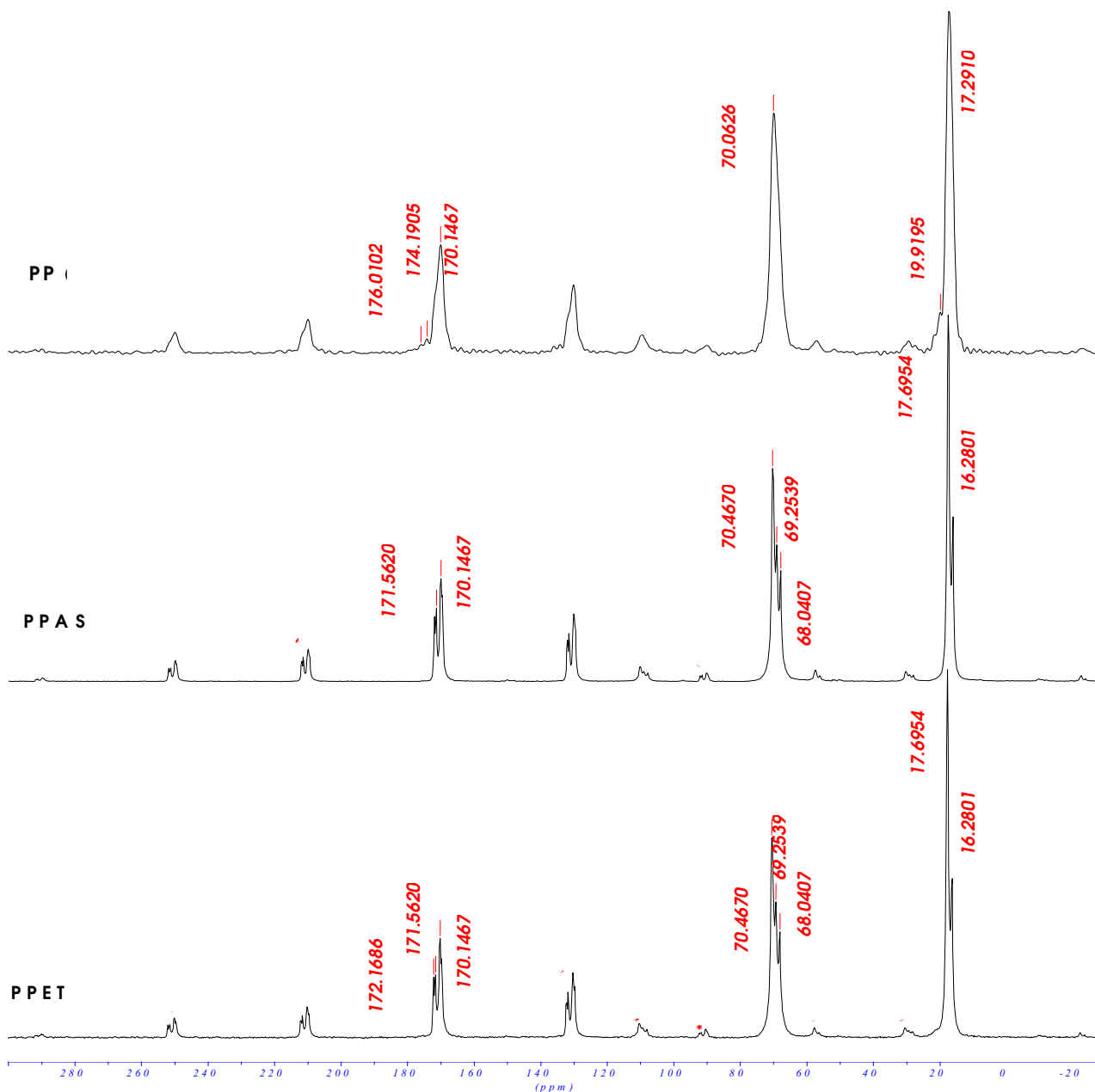


Figure III-4 : Spectres RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  des PP (a), PPAS (b) et PPET (c)

Le polymère PP présente une structure moins bien organisée que les PPAS et PPET, traduite par un spectre moins bien résolu, hétérogène, et dont les largeurs de pics sont plus grandes. D'autre part, deux pics à 176,01 et 174,19 ppm indiquent respectivement la présence de monomères et de petits oligomères. En effet, Espartero et al. attribuent ce dernier pic aux atomes de carbone de bouts de chaînes. Sur les spectres des PPAS et PPET, ce pic n'est pas visible, ce implique que le nombre d'extrémités de chaînes est beaucoup plus faible, donc la polymérisation plus avancée.

De la même façon, nous observons un large épaulement à 19,91 ppm sur le spectre du PP, pouvant correspondre aux carbones de monomères ou de bouts de chaînes de petits oligomères. La polymérisation est, logiquement, plus avancée en présence de catalyseur.

Les spectres des PPAS et PPET sont en tous points comparables, ce qui laisse entendre que les catalyses par l'acide sulfurique et l'octanoate d'étain permettent d'obtenir des polymères identiques. Dans la zone des 170 ppm, chacun présente quatre pics très distincts dont le plus intense pourrait correspondre aux carbones (CO) sur les chaînes d'oligomères. De même, dans la zone des 70 ppm, chacun présente trois pics très distincts, et deux pics distincts dans la zone des 17 ppm. Le rapport de ces deux derniers pics, équivalent dans les deux cas (PPAS et PPET), indique un degré de polymérisation proche entre les deux polymères.

#### III.1.1.4. Conservation du pré-polymère

Pour un usage industriel, le pré-polymère doit répondre à des exigences de stockage et de conservation optimales. Nous avons effectué un contrôle de la répartition de masse molaire du PP, stocké à température ambiante, ou congelé, en récipient fermé pendant plusieurs mois.

Le tableau III-8 indique la répartition de masse molaire du PP dans le temps :

Conditions de stockage		Répartition de masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )		
Durée	Température (°C)	DP = 4 (M <sub>w</sub> = 306 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 3 (M <sub>w</sub> = 234 g.mol <sup>-1</sup> )	DP = 2 (M <sub>w</sub> = 162 g.mol <sup>-1</sup> )
0			<u>229</u>	
29 jours	25		<u>237</u>	168
60 jours	25	319	<u>248</u>	146
2 ans	25		<u>226</u>	156
29 jours	-10		<u>243</u>	160
60 jours	-10		<u>236</u>	157

*Tableau III-8 : Répartition de masse molaire du PP dans le temps*

La répartition de masse molaire du PP varie de façon négligeable, même après 2 ans de conservation à température ambiante. D'autre part, la congélation n'altère pas le produit.

#### III.1.2. Procédé de fabrication du composite

Nous avons détaillé ci-dessus l'étape préliminaire de préparation du PP, ainsi que ses propriétés structurales. Nous devons maintenant déterminer les conditions dans lesquelles nous nous attacherons à provoquer la polymérisation in-situ.

### *III.1.2.1. Imprégnation*

En fonction de l'essence et des dimensions des échantillons de bois soumis à l'imprégnation, nous avons mis en œuvre différents procédés. Tous les échantillons sont ramenés à l'état anhydre par chauffage à 103°C en étuve ventilée jusqu'à stabilisation de leur masse, selon les spécifications de la norme NF B 51-004, exigeant une variation de moins de 0,5% de la masse dans un intervalle de 4h de séchage [1]. L'étape de séchage permettra de faciliter l'imprégnation, et nous donne la masse anhydre de l'éprouvette nécessaire au calcul du taux d'imprégnation.

Les éprouvettes de hêtre et d'aubier de pin sylvestre ont été plongées dans le PP, PPAS ou PPET, puis soumises au vide. La pénétration du produit dans le bois ne nécessite pas systématiquement de mise sous pression. Pour des éprouvettes de dimensions moyennes, comme par exemple celles usinées pour les essais de compression axiale, de dimensions 20×20×80 mm<sup>3</sup>, une pression de 2 bars est appliquée en alternance avec des sessions de vide.

La durée de la mise sous vide est déterminée par le taux d'imprégnation des éprouvettes, défini dans le chapitre II.4.1., correspondant au pourcentage de prise de masse de l'échantillon entre l'imprégnation et l'état anhydre. Ce taux a été suivi sur quelques éprouvettes à différents stades de l'imprégnation. Pour atteindre un taux d'imprégnation de T = 100% au minimum pour l'aubier de pin sylvestre, et T = 50% pour le hêtre, il suffit en général d'accomplir deux cycles de vide / pression atmosphérique de 2h / 2h.

### *III.1.2.2. Chauffage*

L'analyse thermomécanique caractérise l'évolution de l'imprégnation qui influe sur la dureté du système. Nous avons utilisé cette méthode pour optimiser les température et durée de chauffage du bois imprégné. Nous avons étudié le comportement d'échantillons témoins, et imprégnés de PP, PPAS et PPET, soumis en TMA à un essai de flexion trois points sous température contrôlée variant ici de 25 à 225°C, à raison de 2°C.mn<sup>-1</sup>. Les échantillons analysés sont constitués d'une languette de placage de hêtre de 0,4mm d'épaisseur plongée dans le polymère à tester. Le produit pénètre très rapidement dans le bois, et l'on teste ainsi le comportement du hêtre imprégné.

La figure III-5 ci-dessous représente les thermogrammes obtenus.



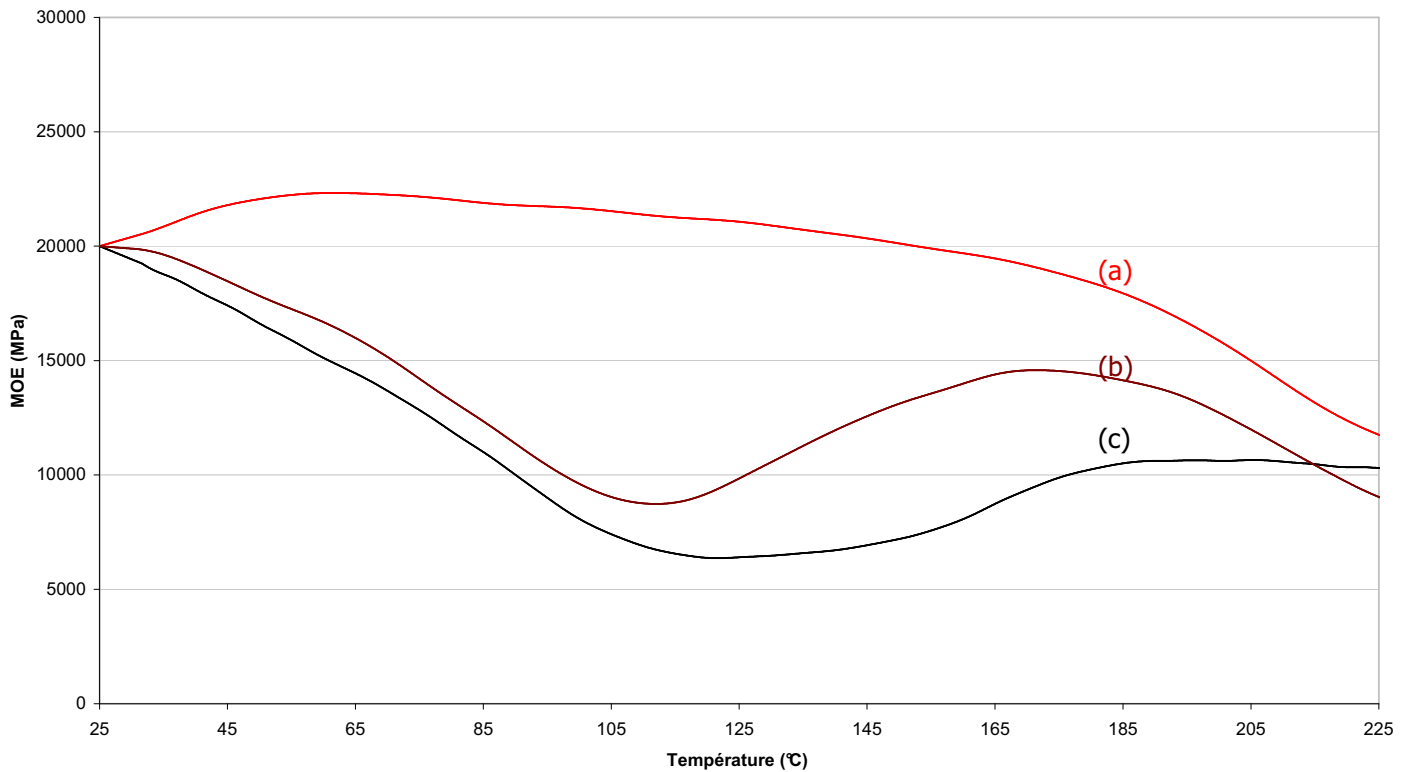


Figure III-5 : Thermogrammes d'échantillons de hêtre témoin (a), imprégné de PPAS (b) et imprégné de PP (c)

L'accroissement attendu du module d'Young, pouvant être considéré comme correspondant au durcissement du matériau, dû à la polymérisation impliquant le durcissement du polymère dans le bois, est ici précédé d'une forte diminution jusqu'à 115°C pour le PP et 120°C pour le PPAS. Ce comportement du module traduit un ramollissement conséquent du matériau. En effet, dans le cas du PPET, le module d'Young diminue jusqu'à ce que le cylindre d'appui arrive en butée sur le support métallique d'essai, et ce dès une charge appliquée correspondant à la charge dynamique minimale applicable par l'appareil. Les suivis de MOE des échantillons en attestent et figurent en annexe 2.

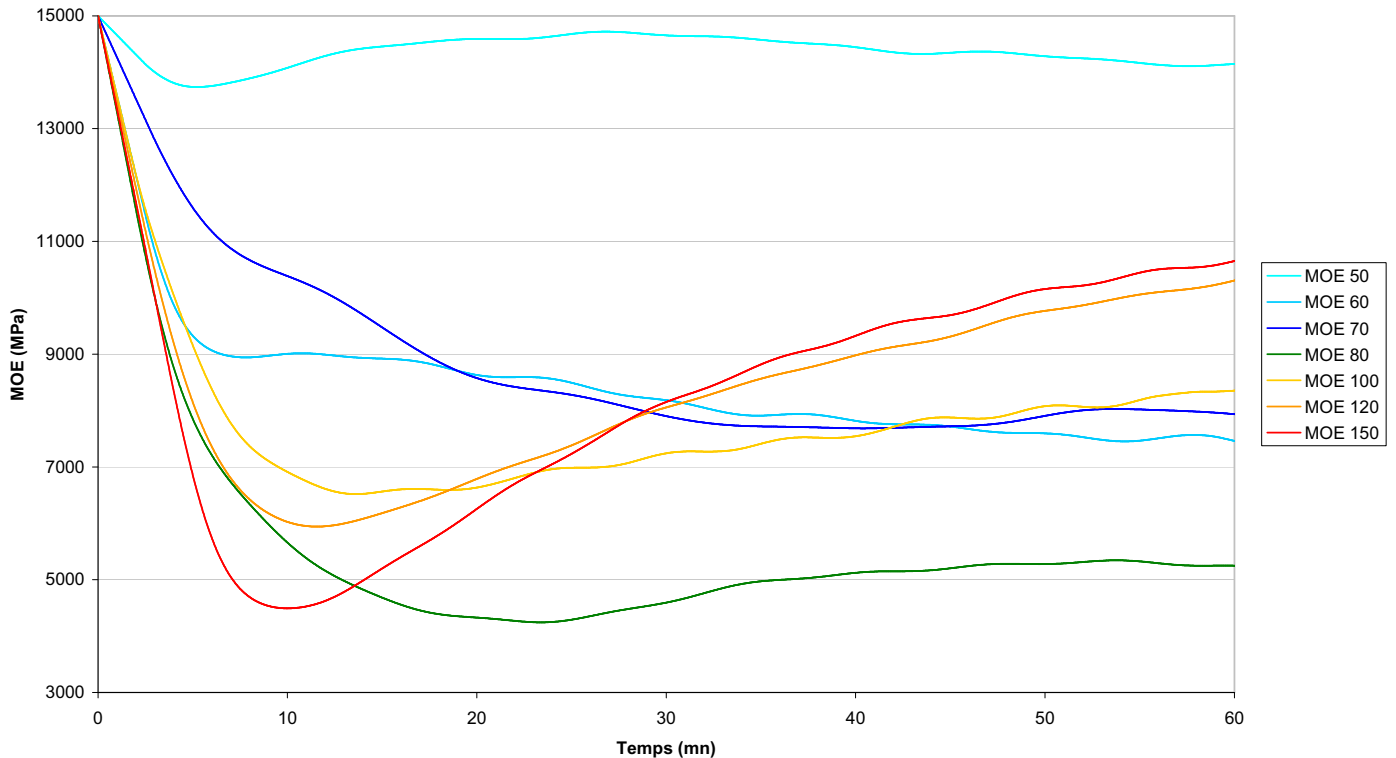
Nous constatons donc un ramollissement régulier du matériau entre 25 et 115°C, dû à l'imprégnation et/ou à une éventuelle interaction entre le polymère et le bois, puisque les échantillons témoins ne subissent qu'une faible variation de module sur cette plage de température.

Puis, entre 115/120°C et 180°C environ, le module augmente, plus significativement et plus vite dans le cas d'une imprégnation par le PPAS. Ce durcissement pourrait résulter d'une polymérisation du polymère dans le bois, puisque les échantillons témoins ne présentent qu'une faible diminution de module dans cette plage de température.

A partir de 180/200°C, on observe une rupture de pente du MOE du témoin qui pourrait s'expliquer par la dégradation du bois. Le MOE de l'échantillon PPAS montre la même décroissance. Nous avons vu dans la partie bibliographique que la température de fusion du PLA commercial se

situé aux environs de 180°C. La dégradation du bois, et la fusion du polymère semblent donc deux explications possibles.

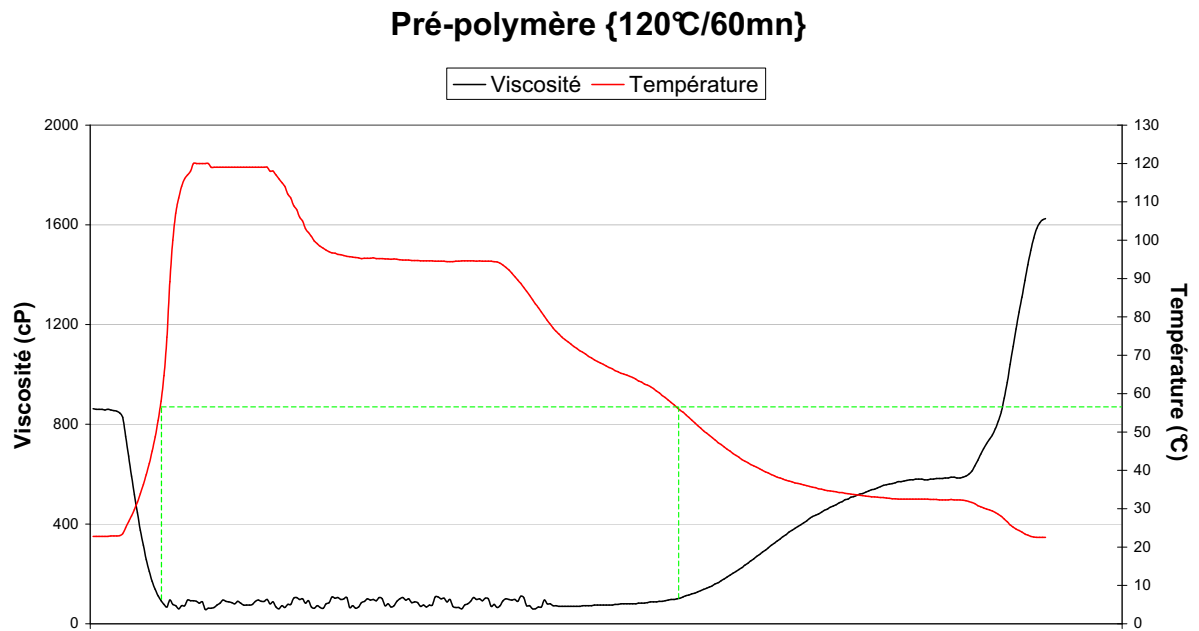
D'après les constatations ci-dessus, certains phénomènes semblent se produire dans une certaine plage de températures. De façon à déterminer ces températures plus précisément, nous avons soumis des échantillons imprégnés à plusieurs isothermes. La figure III-6 représente les isothermes appliqués à 50, 60, 70, 80, 100, 120 et 150°C.



*Figure III-6 : Thermogrammes d'échantillons de hêtre imprégnés de PPAS soumis à des isothermes à 50, 60, 70, 80, 100, 120, et 150°C*

La figure III-6 illustre deux phénomènes physiques. Le premier consiste en une diminution significative du MOE à partir de 60°C. Le second correspond à une augmentation consécutive qui ne se produit qu'à partir de 80°C et plus significativement à partir de 100°C.

Il est possible d'attribuer la diminution du module à l'action de la température sur la viscosité du pré-polymère imprégné. En effet, nous observons sur la figure III-7, qui représente l'évolution de la viscosité du pré-polymère en fonction de la température, que la viscosité minimale du pré-polymère est atteinte à une température de l'ordre de 55 à 60°C.



*Figure III-7 : Evolution de la viscosité du pré-polymère en fonction de la température*

A partir de 80°C, la perte de module observée sur la figure III-6 est encore amplifiée et s'accélère avec la température. En effet, la valeur minimale du module est atteinte en 23mn à 80°C, en 14mn à 100°C, en 12mn à 120°C et en 10mn à 150°C.

La croissance consécutive du MOE aux alentours de 100°C, correspond à un durcissement du matériau qui pourrait provenir de la polymérisation du pré-polymère. Nous constatons que cet accroissement est de la même ampleur à 120 et 150°C.

Les thermogrammes ci-dessus nous laissent envisager deux états physiques possibles du bois imprégné chauffé : un état intermédiaire, caractérisé par un module d'Young fortement altéré, et un état stabilisé, après chauffage prolongé, caractérisé par un accroissement régulier du module jusqu'à stabilisation.

Nous décidons donc de caractériser ces deux états en soumettant une partie des échantillons à un chauffage court destiné à atteindre la valeur minimale du module d'Young, et l'autre partie à un chauffage consécutif prolongé.

Le choix de la température du chauffage court repose sur la nécessité de trouver un équilibre entre l'obligation de chauffer pour déclencher la polymérisation de l'acide lactique, et le besoin d'éviter d'éventuelles dégradations des constituants du bois (Moraes, 2004 [21], Avat, 1993 [3]). Nous constatons sur la figure III-6 que 120°C entraînent une rapide et forte décroissance du module d'Young, et suffisent pour provoquer le durcissement consécutif. En effet, la pente d'accroissement du

module après ramollissement est identique à partir de 120°C, qui semble constituer une température « pallier ». Même si certaines modifications du comportement visco-élastique du bois interviennent dès 50°C, aucune réelle dégradation des constituants du bois ne se produit en-dessous de 180°C. Toutefois, nous décidons de nous affranchir dans la plus grande mesure de tout risque de dégradation. Ainsi, nous fixons 120°C comme température maximale de chauffage du bois imprégné.

La figure III-6 nous indique également le temps de chauffage nécessaire à l'obtention de la valeur minimale du module. A 120°C, sur des éprouvettes de dimensions : 5×20×0,4 mm<sup>3</sup>, la durée du chauffage court peut être fixée à 12mn. Cependant, la dimension des échantillons doit être prise en compte. Ainsi, nous avons constaté que le chauffage, d'une durée de 60mn à 120°C, d'échantillons de dimensions 5×15×50 mm<sup>3</sup> permet d'atteindre un fort ramollissement du bois. Nous fixons donc la durée du chauffage court à 60 mn.

Dans le cas du chauffage prolongé, toujours dans l'optique de nous affranchir le plus possible de toute influence de la température sur le bois, nous décidons de ramener la température à 103°C. Ainsi, d'après la figure III-6, l'accroissement du module d'Young est plus lent mais effectif. Nous avons constaté, lors du chauffage prolongé d'échantillons de dimensions 5×15×50 mm<sup>3</sup> en étuve, une perte de masse, qui peut correspondre, entre autres, à une élimination d'eau due à la réaction de polymérisation.

**En résumé**, le cycle de chauffage du bois imprégné se décomposera en deux parties :

- ✓ un chauffage court de tous les échantillons à 120°C pendant 60 mn.
- ✓ un chauffage prolongé sur une partie des échantillons précédents à 103°C jusqu'à stabilisation de leur masse, ce qui nécessite environ une semaine.

Dans la suite du texte, l'abréviation « CC » signifiera chauffage court correspondant à 120°C/60 mn, et « CP » le chauffage prolongé correspondant au cycle 120-103°C/60 mn-1 semaine, soit CC + 103°C/1 semaine.

### *III.1.2.3. Caractérisation*

Les échantillons de hêtre et d'aubier de pin sylvestre ayant subi les six types de traitements : « PP CC », « PP CP », « PPAS CC », « PPAS CP », « PPET CC », « PPET CP », sont ensuite soumis à une batterie d'essais physiques, chimiques et mécaniques, de façon à déterminer leurs caractéristiques, toujours en comparaison au bois vierge.

Après une description du matériau composite en matière de taux d'imprégnation, teneur résiduelle en polymère, masse volumique après chauffage, et aspect, nous caractériserons les interactions qui se produisent entre les deux matériaux constitutifs : bois et biopolymère. Cela

reviendra à déterminer si le polymère a effectivement poursuivi sa polymérisation dans le bois, et si un greffage des chaînes d'oligomères peut être constaté. Pour cela, nous avons effectué des analyses FTIR et GPC sur des polymères extraits, par le chloroforme et/ou l'eau, du bois imprégné. L'observation microscopique des échantillons permettra de déterminer la localisation du polymère dans la structure lignocellulosique. Nous chercherons de plus à comprendre les deux phénomènes particuliers qui interviennent lors de la fabrication du composite : le noircissement du bois, et son ramollissement.

Nous évaluerons ensuite les performances du composite en termes de stabilité dimensionnelle, de résistance à l'attaque fongique, et de comportement aux sollicitations mécaniques. Dans le cadre de la caractérisation mécanique, nous distinguerons deux types d'applications potentielles : un usage structurel nécessitant de déterminer les valeurs de modules et contraintes en flexion, compression et cisaillement ; et un usage du composite en tant que bois densifié pour une utilisation éventuelle en parqueterie.

Enfin, nous nous attacherons à valoriser les deux états du matériau que sont l'état densifié et l'état ramolli, en vue d'application potentiellement transposables à l'industrie.

## III.2. Description du composite

### III.2.1. Imprégnation

Le tableau III-9 indique le taux d'imprégnation, calculé selon la formule donnée dans le chapitre II.4.1., d'éprouvettes d'aubier de pin sylvestre et de hêtre de dimensions  $20 \times 20 \times 45 \text{ mm}^3$  (radial  $\times$  tangentiel  $\times$  longitudinal), plongées dans le PP, PPAS ou PPET, et imprégnées à cœur par deux cycles de vide / pression atmosphérique. Nous avons également mesuré leur gonflement par rapport à l'état anhydre.

Essence de bois	Masse volumique anhydre ( $\text{kg.m}^{-3}$ )		Taux d'imprégnation (%)						Gonflement dû à l'imprégnation (%)					
	Moy.	ET	PP		PPAS		PPET		PP		PPAS		PPET	
			Moy.	ET	Moy.	ET	Moy.	ET	Moy.	ET	Moy.	ET	Moy.	ET
Aubier de pin sylvestre	<b>518</b>	14,5	<b>122</b>	7,2	<b>122</b>	3,2	<b>118</b>	12,7	<b>0,7</b>	0,3	<b>1,6</b>	0,3	<b>1,1</b>	0,4
Hêtre	<b>738</b>	23,3	<b>69</b>	6,0	<b>72</b>	5,0	<b>70</b>	4,5	<b>1,0</b>	0,5	<b>2,0</b>	0,5	<b>1,9</b>	1,4

Tableau III-9 : Gonflement des échantillons imprégnés, par rapport au taux d'imprégnation

Le gonflement des échantillons engendré par l'imprégnation de pré-polymère est compris entre 0,5 et 2%. Compte tenu des taux d'imprégnation très importants, on peut en conclure que le produit est contenu majoritairement dans les lumens des cellules de bois.

Le taux d'imprégnation est inférieur dans le hêtre du fait de sa plus faible porosité. Son gonflement est en revanche plus élevé du fait de la plus grande proportion de matière lignocellulosique, qui favorise une pénétration du produit dans les parois.

La formule suivante donne une approximation de la porosité du bois :

$$Porosité = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_{ml}}\right) \times 100 \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} \rho_0 \text{ la masse volumique anhydre du bois} \\ \rho_{ml} \text{ la masse volumique de la matière ligneuse} = 1530 \text{ kg.m}^{-3}. \end{array}$$

Le tableau III-10 indique la porosité des échantillons anhydres, le rapport du volume occupé par le polymère sur le volume de l'échantillon anhydre, ainsi que le rapport du volume occupé par le polymère sur le volume de vide disponible :

$$V_{P/0} = \frac{m_P}{\rho_P \times V_0} \times 100 \quad \quad \quad V_{P/v} = \frac{m_P}{\rho_P \times V_0} \times \frac{1}{Porosité} \times 100$$

avec  $m_P$  et  $\rho_P$  les masse et masse volumique du pré-polymère, et  $V_0$  le volume anhydre de l'échantillon de bois.

Essence de bois	Masse volumique anhydre ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	Porosité (%)	$V_{\text{polymère}}/V_{\text{anhydre}}$ (%)	$V_{\text{polymère}}/V_{\text{vide}}$ (%)
Aubier de pin sylvestre	518	66	51	<b>76</b>
Hêtre	738	52	42	<b>81</b>

Tableau III-10 : Volume occupé par le polymère par rapport au volume de vide disponible

Nous constatons que les taux d'imprégnation atteints ci-dessus, environ 120% pour l'aubier de pin sylvestre et 70% pour le hêtre, permettent de remplir à 76 et 81% respectivement, le volume de vide disponible dans le bois. Nous nous attacherons à nous approcher de ces taux d'imprégnation dans les essais suivants.

### III.2.2. Effet du traitement

#### III.2.2.1. Teneur résiduelle en polymère et masse volumique après chauffage

A chaque étape de chauffage, la masse et le volume des échantillons sont relevés de façon à déterminer la teneur en polymère résiduelle et la masse volumique des composites.

Le tableau III-11 et la figure III-8 présentent les valeurs de masse volumique et de teneur résiduelle en polymère des composites après chauffages court et prolongé :

			Teneur en polymère résiduel (%)		Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	
			Moy.	ET	Moy.	ET
Aubier de pin sylvestre	PP	CC	<b>113</b>	7,1	<b>917</b>	28,9
		CP	<b>88</b>	5,5	<b>813</b>	21,6
	PPAS	CC	<b>111</b>	4,7	<b>866</b>	18,0
		CP	<b>88</b>	2,4	<b>769</b>	13,5
	PPET	CC	<b>104</b>	11,8	<b>853</b>	32,2
		CP	<b>83</b>	9,4	<b>787</b>	32,8
Hêtre	PP	CC	<b>63</b>	5,5	<b>938</b>	5,9
		CP	<b>49</b>	4,1	<b>864</b>	6,2
	PPAS	CC	<b>65</b>	4,6	<b>954</b>	10,1
		CP	<b>52</b>	3,4	<b>897</b>	14,5
	PPET	CC	<b>59</b>	4,2	<b>931</b>	10,9
		CP	<b>44</b>	3,1	<b>906</b>	14,5

*Tableau III-11: Teneur en polymère résiduel, et masse volumique des composites après chauffages court et prolongé*

Nous constatons que le chauffage des échantillons provoque une forte diminution de la teneur en polymère résiduel. Ceci peut s'expliquer par l'avancement de la réaction de polymérisation, qui libère des molécules d'eau, provoquant ainsi la perte de masse des échantillons. Nous constatons de plus qu'une très faible partie du polymère s'échappe du bois, du fait de la diminution de viscosité du produit due à la température.

La perte de masse, conséquence directe de la perte d'eau due à la réaction de polymérisation, est de la même ampleur pour chacun des systèmes de traitement. Nous avons pourtant mesuré une masse molaire nettement supérieure lors d'une polymérisation sous vide hors du bois en présence de catalyseur, par rapport à la masse molaire atteinte sans catalyseur. La figure III-8 ne traduit pourtant pas une telle différence. La catalyse de la polymérisation dans le bois semble donc conduire à des

masses molaires équivalentes à celles obtenues sans catalyse. Nous confirmerons cette supposition dans la suite du texte.

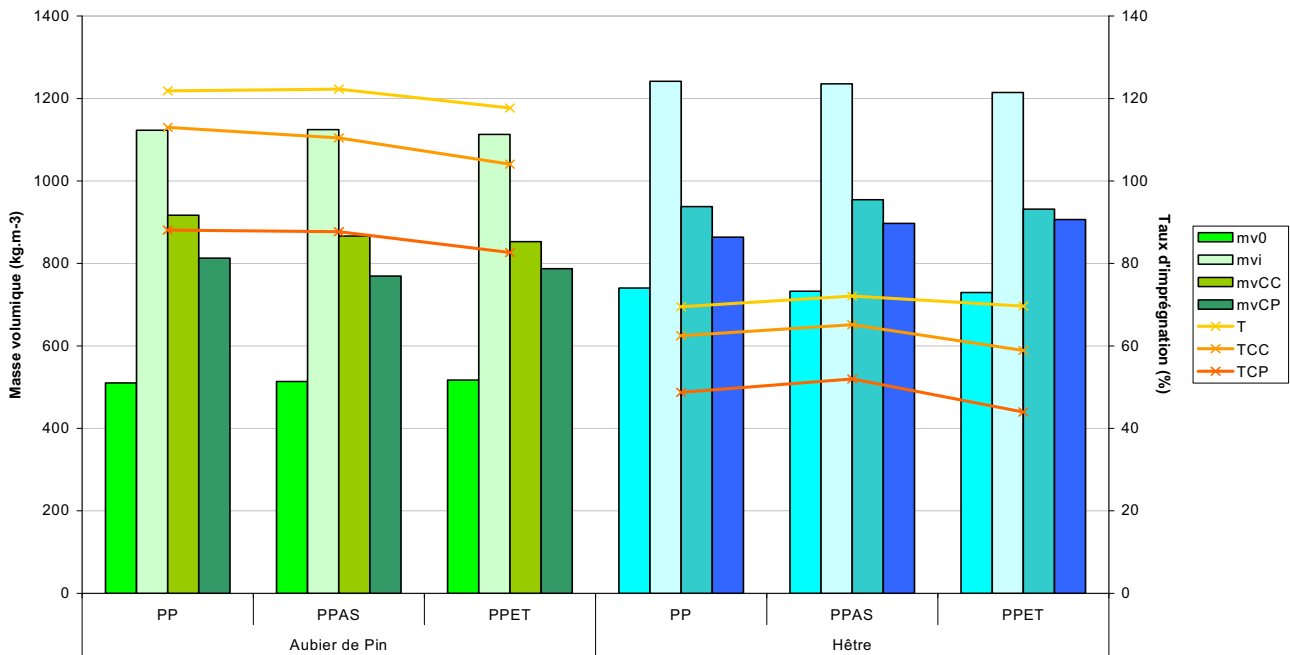


Figure III-8 : Masse volumique du bois anhydre ( $mv_0$ ), imprégné ( $mvi$ ) et chauffé ( $mv_{CC}$  et  $mv_{CP}$ ) ; taux d'imprégnation du bois avant ( $T$ ) et après chauffage ( $T_{CC}$  et  $T_{CP}$ )

### III.2.2.2. Gonflement

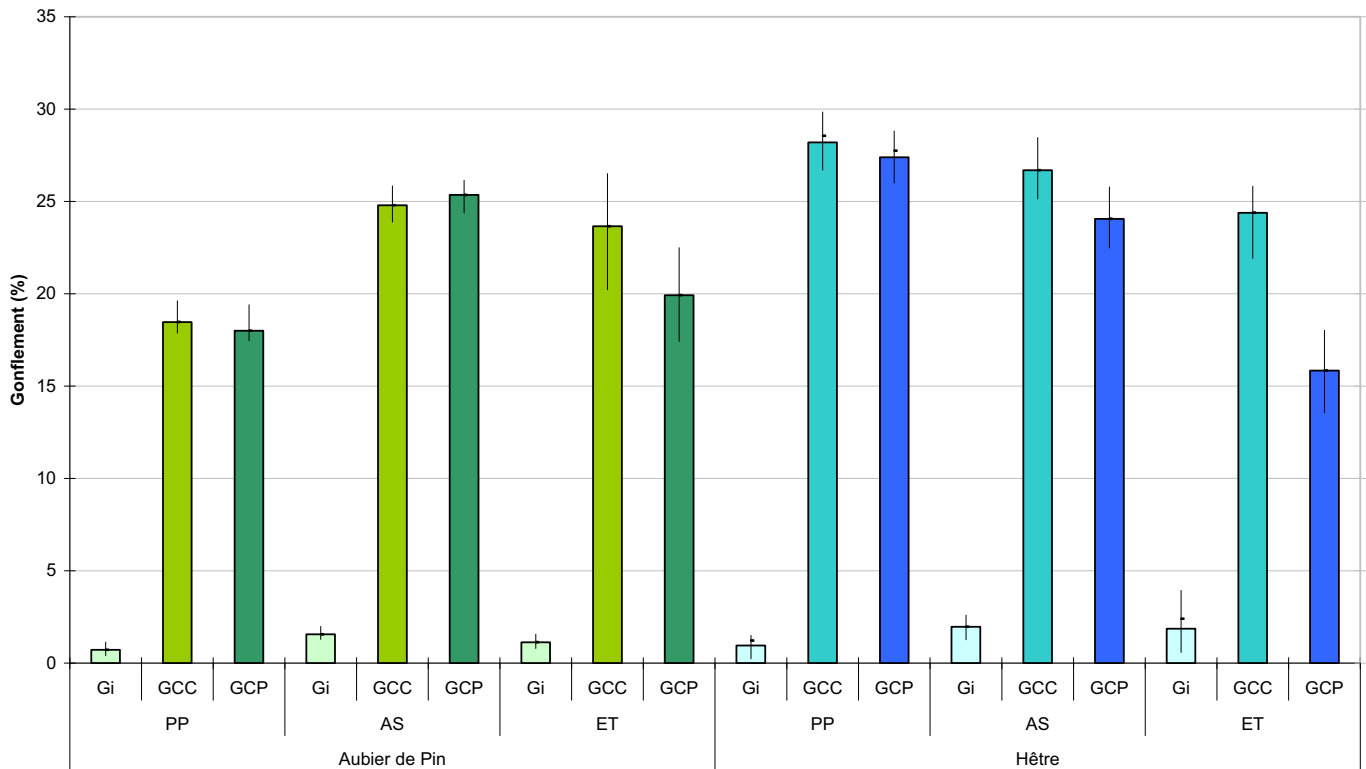
C'est après chauffage que se produit un gonflement très significatif du bois imprégné. Le tableau III-12 indique le gonflement des échantillons selon les trois types de produits, après chauffages court et prolongé.

Essence de bois		Gonflement dû au chauffage court après imprégnation (%)					
		PP		PPAS		PPET	
		Moy.	ET	Moy.	ET	Moy.	ET
Aubier de pin sylvestre	CC	<b>18,5</b>	0,7	<b>24,8</b>	0,7	<b>23,7</b>	2,5
	CP	<b>18,0</b>	0,8	<b>25,3</b>	0,6	<b>19,9</b>	1,8
Hêtre	CC	<b>28,2</b>	1,2	<b>26,7</b>	1,6	<b>24,4</b>	1,5
	CP	<b>27,4</b>	1,1	<b>24,1</b>	1,4	<b>15,8</b>	1,7

Tableau III-12: gonflement des échantillons imprégnés après chauffages court et prolongé

Le gonflement dû d'abord à l'imprégnation puis au chauffage des échantillons, sont reportés dans la figure III-9 ci-dessous.





*Figure III-9 :  $G_i$  = gonflement dû à l'imprégnation du bois,  $G_{CC}$  = gonflement des éprouvettes imprégnées après chauffage court,  $G_{CP}$  = gonflement des éprouvettes imprégnées après chauffage prolongé*

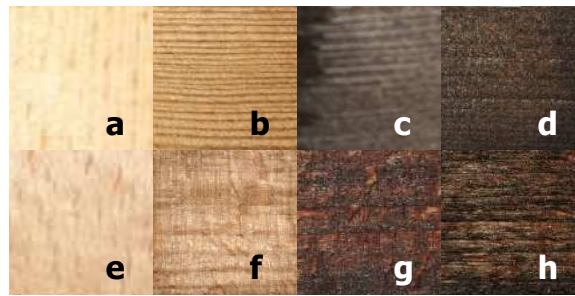
La figure III-9 illustre le fort gonflement provoqué par le chauffage. Comparativement au taux d'imprégnation, le gonflement du hêtre est un peu plus important que celui de l'aubier de pin. Cela explique la moindre augmentation de masse volumique du hêtre, par rapport au pin. Et nous pouvons supposer que le produit, qui se trouvait dans les lumens avant chauffage, a ensuite investi les parois cellulaires lors du chauffage court, causant un plus fort gonflement du hêtre dont les parois sont plus épaisses. La littérature donne de plus des valeurs de retraits et gonflements plus importants dans le cas du hêtre que de l'aubier de pin. Dans le cas d'un traitement par le PPET, on note un fort retrait entre les chauffages court et prolongé, qui n'est pas aussi prononcé dans les autres cas (PP et PPAS).

**En résumé**, les composites dans leur état final, c'est à dire après chauffage prolongé, montrent une augmentation significative de leur masse volumique, accompagnée d'un fort gonflement.

### III.2.3. Aspect du bois

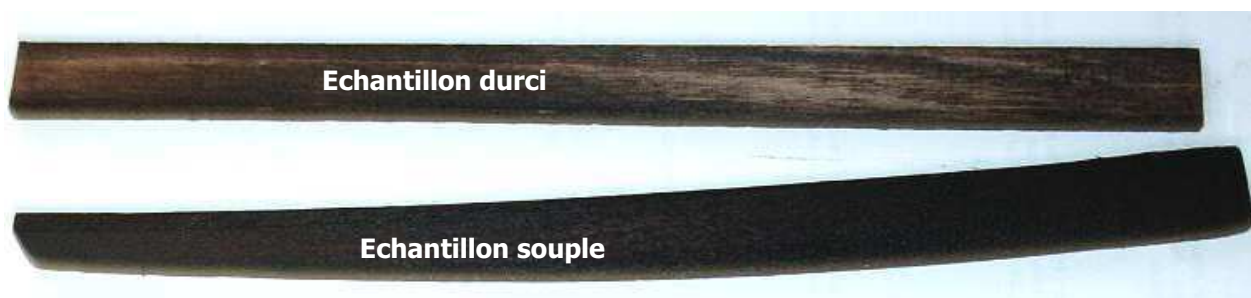
Le chauffage du bois imprégné, quels que soient l'essence et le catalyseur utilisés, provoque un fort noircissement, dès le début du chauffage, notamment dans le cas d'échantillons traités de PPAS et PPET.

Les photographies ci-dessous représentent des échantillons de pin sylvestre et de hêtre vierges (respectivement a et e), et traités par le PP (b et f), le PPAS (c et g) et le PPET (d et h).



*Figure III-10 : illustration du noircissement du bois après chauffage d'échantillons de bois imprégnés*

Le noircissement du bois s'accompagne d'une forte modification de sa dureté. Les échantillons sont très souples en surface, et autorisent une forte déformation selon la normale au plan transversal. Les échantillons, assouplis après chauffage court, sont durcis par un chauffage prolongé. La photographie ci-dessous illustre les deux états.



*Figure III-11 : échantillons de hêtre imprégnés de PPET après chauffage prolongé (dessus) et court (dessous)*

Noircissement et assouplissement ne sont constatés qu'en présence de catalyseur.

**En résumé**, nous fabriquons, par imprégnation et chauffage, des composites qui se trouvent dans deux états physiques différents en fonction de la durée du chauffage. Après chauffage court, les échantillons se trouvent dans un état intermédiaire : ils présentent une forte capacité à se déformer, leur dureté de surface est fortement altérée. Les mêmes échantillons soumis à un chauffage prolongé, donc dans leur état final, retrouvent au moins leur dureté initiale, constatée au toucher.

Dans les deux cas, le bois imprégné de PPAS et PPET est fortement noirci par le chauffage.

### III.3. Interactions bois-biopolymère

#### III.3.1. Caractérisations chimiques

##### III.3.1.1. Polymérisation *in-situ*

Nous avons montré la polymérisation du pré-polymère dans le bois par deux approches complémentaires. Dans un premier temps, nous avons réalisé les spectres FTIR d'échantillons d'aubier de pin sylvestre dans les états intermédiaire et final, en comparaison, d'une part, au spectre de l'aubier de pin sylvestre vierge, et d'autre part, au spectre des différents polymères obtenus par chauffage hors du bois.

Dans un second temps, nous avons extrait le pré-polymère des échantillons, dans les états intermédiaire et final, par deux méthodes complémentaires : un délavage à l'eau, et une extraction au chloroforme, dans le but d'analyser les extraits, par dosage acido-basique et GPC.

##### a. Polymérisation constatée par spectroscopie infra-rouge

La figure III-12 représente les spectres FTIR de l'acide lactique en solution aqueuse déshydratée (a), du pré-polymère de référence (b) et des PP CC (c) et PP CP (d). Les attributions des bandes sont répertoriées dans le tableau III-13.

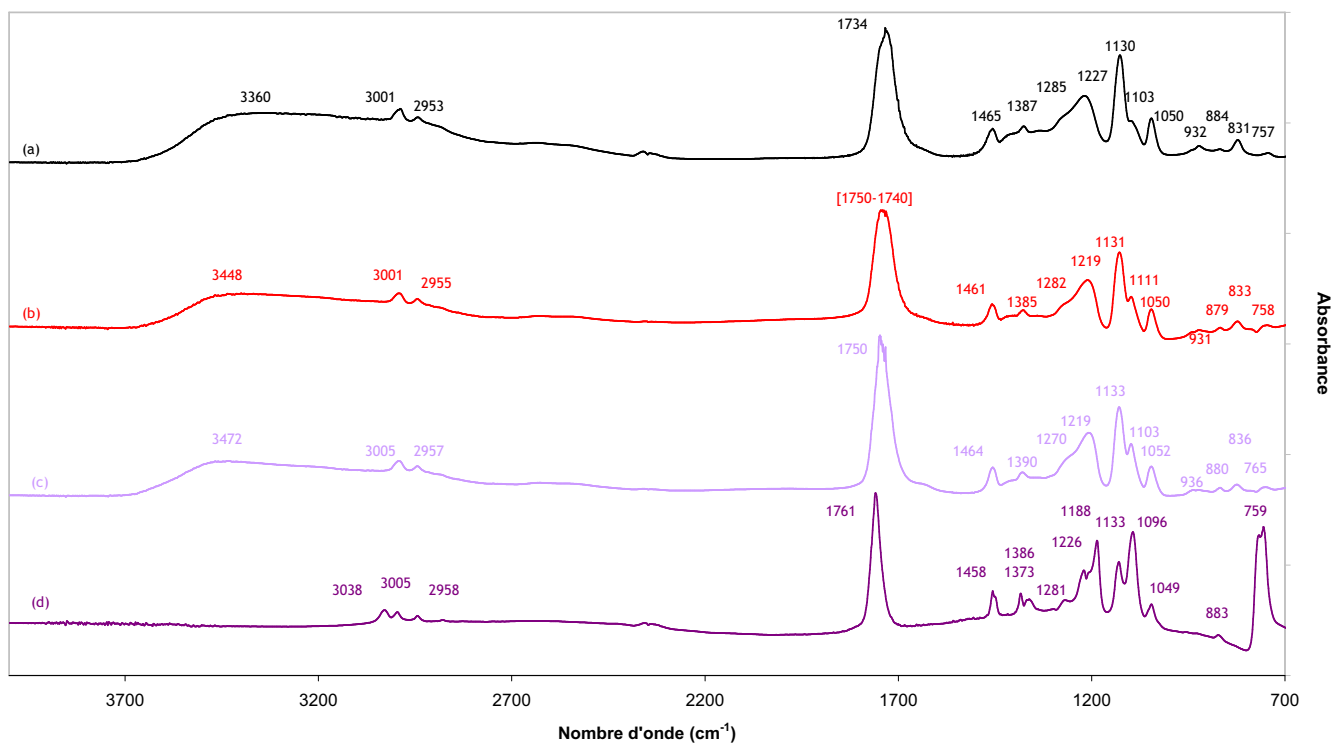


Figure III-12 : Spectres FTIR de l'acide lactique déshydraté (a), du pré-polymère PP (b), après chauffage court PP CC (c) et après chauffage prolongé PP CP (d)

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attributions des bandes d'absorption
[3360 – 3472]	Elongations des groupes OH libres [8]
[3001 – 3005]	Elongations asymétriques des groupes CH [8] - $\text{CH}_3$ [13]
[2953 – 2958]	Elongations symétriques des groupes CH [8] - $\text{CH}_3$ [13]
<b>[1734 – 1761]</b>	Elongations des groupements carbonyles (C=O) [8]
[1465 – 1458]	Déformations asymétriques en cisaillement des groupements $\text{CH}_3$ [13]
[1387 – 1390]	Déformations symétriques en cisaillement des groupes CH [8] - $\text{CH}_3$ [13]
[1270 - 1285 <sup>e</sup> ]	Déformation des groupes (C=O) [8] - CH [13]
[1219 – 1227]	Elongations antisymétriques des groupements COC [8] - $\text{CH}_3$ [13]
[1130 – 1133]	Déformations antisymétriques $\text{CH}_3$ [13]
[1096 – 1111]	Elongations symétriques des groupements COC [13]
[1049 – 1052]	Elongations des groupements C- $\text{CH}_3$ [13]
[931 – 936]	Elongations des groupements C-C [8]
[879 – 884]	Elongations des groupements C-COO [13]
[757 – 765]	Déformation en cisaillement C=O [13]

Tableau III-13 : Attributions des bandes d'absorption observées sur la figure III-13, avec a = large bande et e = épaulement

La forte intensité des bandes en 759 et 1188, ainsi que l'apparition de la bande en 3038 sur le spectre du PP CP (d) sont dus à la préparation de l'échantillon. En effet, le spectre a été réalisé sur un échantillon de polymère dissout dans le chloroforme, contrairement aux spectres de l'acide lactique, du PP et du PPCC, liquides, établis sans dilution dans un solvant. Les spectres de polymères établis sur échantillons dissous dans le chloroforme figurent en annexe 3. Mises à part les bandes citées ci-dessus, nous observons que la bande des groupements carbonyles se situe à  $1734 \text{ cm}^{-1}$  pour l'acide lactique, et se déplace jusqu'à  $1761 \text{ cm}^{-1}$  au fur et à mesure de la polymérisation du pré-polymère. Le pré-polymère (b) montre une bande plus large qui indique la présence d'acides et d'esters, puis les fonctions acides disparaissent lors du chauffage : cf. (c) et (d).

La figure III-13 représente les spectres FTIR du PP et des PPAS CC et PPAS CP. Les attributions des bandes observées sur la figure III-13 sont reportées dans le tableau III-13 :

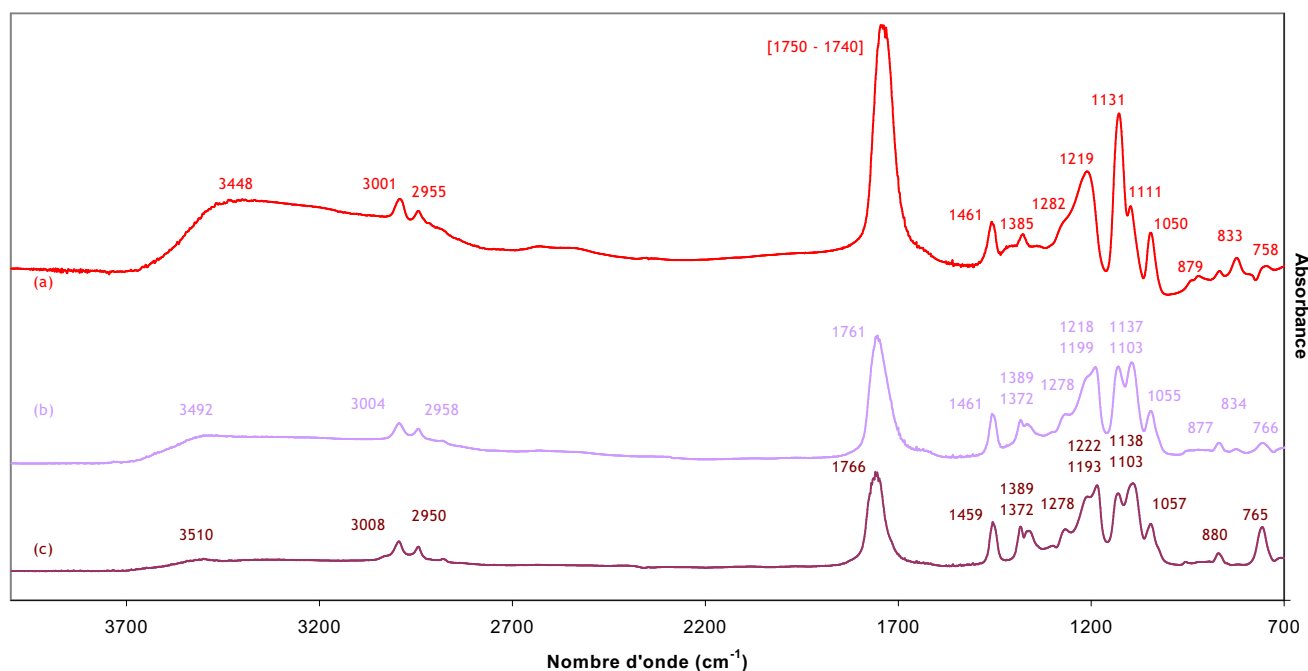


Figure III-13 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de pré-polymère (a), du PPAS CC (b) et du PPAS CP (c)

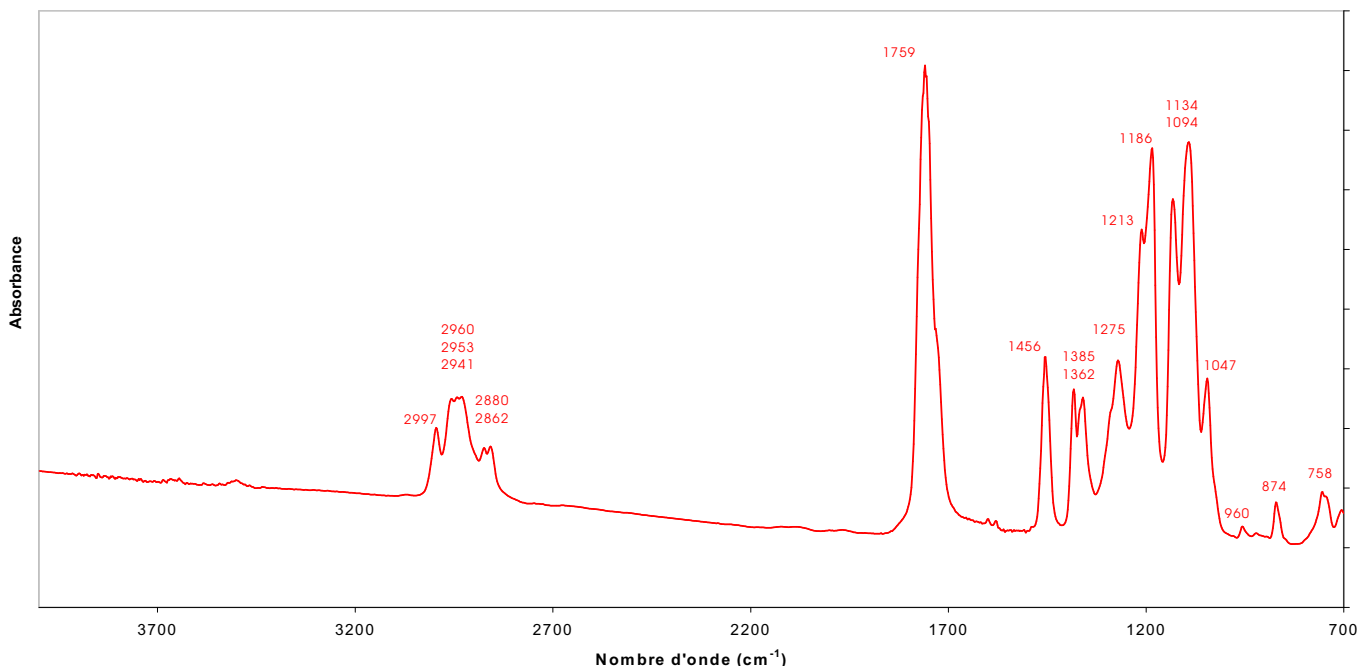
La polymérisation du pré-polymère est mise en évidence par :

- la position de la bande représentant les groupements carbonyles située en  $1761\text{ cm}^{-1}$  pour le PPAS CC (b) et en  $1766\text{ cm}^{-1}$  pour le PPAS CP (c). Cette bande représente les groupements esters dans ces deux cas alors que, dans le cas du PP (a), c'est un mélange de fonctions acides et de fonctions esters qui est représenté, la bande, large, étant située entre  $1750$  et  $1740\text{ cm}^{-1}$ .

- l'augmentation de l'intensité des bandes en  $[877-880]$  et  $[758-766]\text{ cm}^{-1}$ . En effet, celles-ci représentent les groupements esters (déformations et élongations). De plus, Younes et Cohn (1988, [30]) prétendent que deux bandes autour de  $755\text{ cm}^{-1}$  et  $870\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées respectivement aux phases cristalline et amorphe du PLA. De la même façon, l'inversion du rapport d'intensité entre les bandes en  $[1130-1133]$  et  $[1096-1111]\text{ cm}^{-1}$ , due à l'augmentation de l'intensité de cette dernière, s'explique par la création d'esters lors de la polymérisation.

Les observations sont les mêmes dans le cas d'un pré-polymère PPET CC et CP. Les spectres et attributions sont reportés dans l'annexe 4.

Le spectre du PLA commercial, effectué sur un film obtenu par casting, figure ci-dessous :



*Figure III-14 : Spectre FTIR du PLA commercial*

On retrouve bien, dans le cas du PLA commercial, les bandes en  $874$  et  $760\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que la position de la bande en  $1761\text{ cm}^{-1}$ , principales caractéristiques de la polymérisation.

La figure III-15 représente les spectres FTIR d'un échantillon d'aubier de pin sylvestre témoin (a), imprégné de PPAS, chauffé CC (b), et du PPAS CC seul déjà présenté ci-dessus (c).

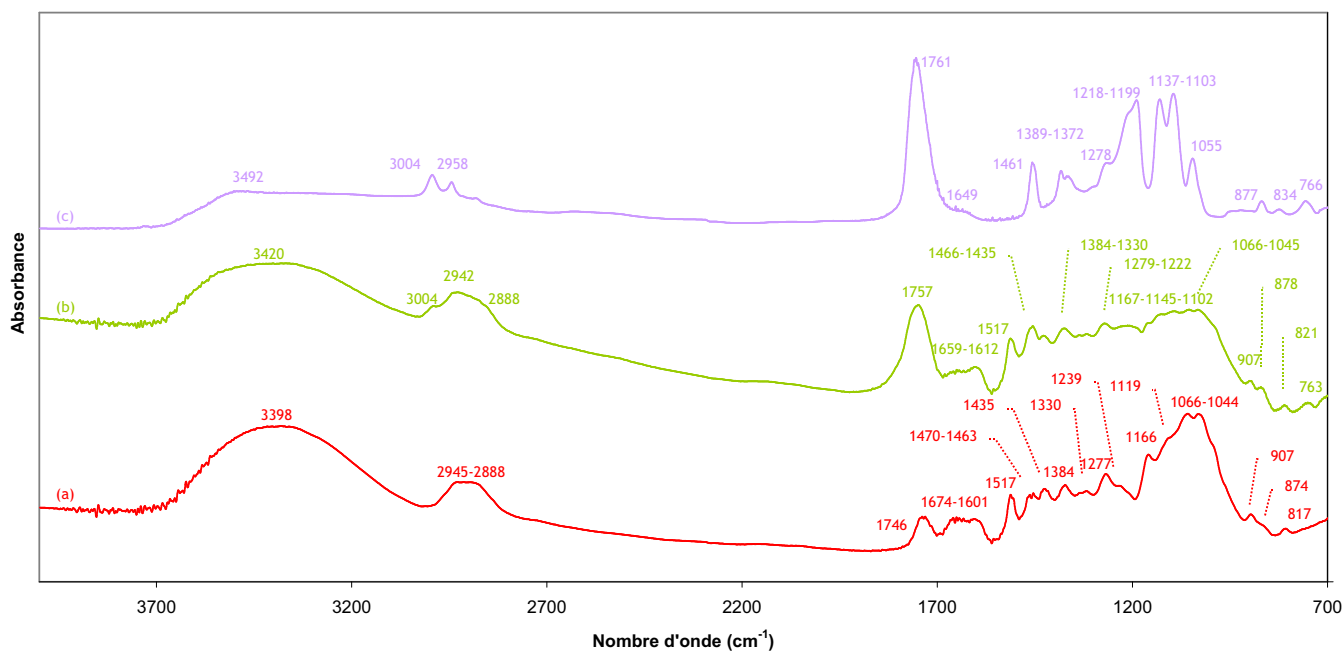


Figure III-15 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon d'aubier de pin sylvestre vierge (a), de ce même bois imprégné de PPAS chauffé en étuve CC (b), et du PPAS CC (c)

La figure III-16 représente les spectres infra-rouge d'un échantillon d'aubier de pin sylvestre vierge (a), de ce même bois imprégné de PPAS, chauffé CP (b), et du PPAS CP seul (c).

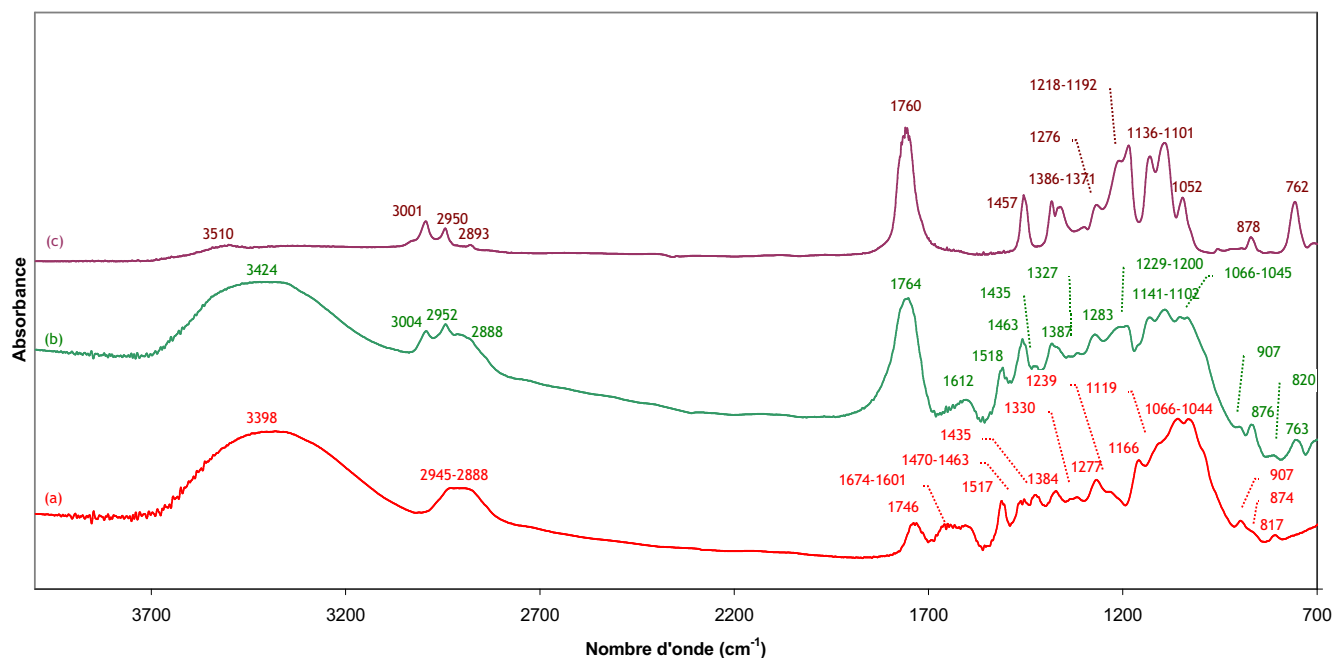


Figure III-16 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de pin sylvestre vierge (a), de ce même bois imprégné de PPAS chauffé CP (b), et du PPAS CP (c)

Le tableau III-14 indique les attributions des bandes d'absorption du bois

<b>Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attributions des bandes d'absorption</b>
3398 <sup>a</sup>	Elongations des groupes (O-H) dans la lignine et la cellulose
2945	Elongations des groupes (-CH) dans la lignine
2888 <sup>e</sup>	Elongations des groupes (C-H) aliphatiques dans la cellulose
1746	Elongations des groupements (C=O) dans la lignine
1674 <sup>a</sup>	Elongations (C=O) des cétones conjuguées (1680 cm <sup>-1</sup> ) et déformations (H-O-H) (1638 cm <sup>-1</sup> ) dans la cellulose
1601	Déformations des groupes (C=C) dans les cycles aromatiques
1517	Elongations des groupements (C=O) dans la lignine
1470-1463	Déformations des groupements (CH <sub>2</sub> ) et (CH <sub>3</sub> )
1435	Cisaillement des groupements (CH <sub>2</sub> ) principalement et (CH <sub>3</sub> ) des lignines
1384	Déformations symétrique des (C-H) dans la cellulose et déformations symétriques des (CH <sub>3</sub> ) (lignines)
1330	Déformations des (CH <sub>2</sub> ) et (O-H) dans la cellulose, et déformations des groupes (CH <sub>2</sub> ) et (OH)
1277	Elongations des groupes (C-O) principalement dans les lignines (cycle guaiacycle) et les mannanes
1239 <sup>e</sup>	Elongations des groupes (C-O) dans les lignines
1166	Elongations antisymétriques (C-O-C) dans la cellulose
1119 <sup>e</sup>	Elongations des groupes (C-O) et (O-H) dans la cellulose
1066	Elongations des groupes (C-O) dans la cellulose
1044	Elongations symétriques des groupes (C-O-C)
907	Elongations (C-C) des cycles glucosidiques dans les liaisons β des groupements polysaccharidiques dans la cellulose
874 <sup>e</sup>	Déformations des (C-H) aromatiques dans la lignine
817	Déformations des (C-C) dans les cycles de valence des groupes mannanes

*Tableau III-14 : Attributions des bandes d'absorption observées sur les spectres FTIR d'un échantillon d'aubier de pin sylvestre vierge (a) [8, 7, 13, 23]*

Nous remarquons sur les figures III-15 et III-16 que le bois imprégné comporte certaines bandes caractéristiques du pré-polymère qui n'apparaissent pas sur le spectre du bois vierge. Ce sont les bandes autour de 3000 – 2950 – 1760 – 1100 - 875 – 760 cm<sup>-1</sup>. D'autre part, on observe un écrasement de la bande OH sur le spectre des échantillons de bois imprégnés (b).

Le spectre du pin imprégné de PPAS chauffé CC (b) est une superposition des spectres du pin vierge (a) et du PPAS CC (c). En effet, les bandes centrées en 3004, 1466, 878 et 763 cm<sup>-1</sup> se dessinent, alors que l'intensité de la bande carbonyles en 1757 cm<sup>-1</sup> augmente. On note également une diminution d'intensité entre 1160 et 1040 cm<sup>-1</sup>. Ceci peut s'expliquer par le fait que la superposition des bandes du polymère et du bois, nombreuses dans cette zone, altère la résolution du spectre.

Les trois bandes, en 763, 878 et 1757 cm<sup>-1</sup>, principales caractéristiques de la polymérisation du pré-polymère, n'apparaissent pas sur le spectre infra-rouge du pin vierge. En revanche, elles sont présentes sur le spectre du pin imprégné puis chauffé CC. Nous avons ainsi la démonstration de la polymérisation du pré-polymère dans le bois, et ce, dès un chauffage court.

La superposition du spectre du pin vierge (a) et de celui du PPAS CP (c) est encore plus flagrante à la lecture du spectre du pin imprégné PPAS chauffé CP (b). L'intensité des bandes en 876 et 763 cm<sup>-1</sup> est plus élevée que dans le cas d'un chauffage court. On note de nouveau la diminution d'intensité des bandes entre 1160 et 1040 cm<sup>-1</sup>.

Les observations sont identiques dans le cas d'une catalyse par l'octanoate d'étain, à quelques différences près : les spectres infra-rouges figurent en annexe 4.

**En résumé**, l'augmentation de l'intensité de la bande autour de  $1760\text{ cm}^{-1}$ , et l'apparition des bandes caractéristiques de la polymérisation du polymère autour de  $880$  et  $765\text{ cm}^{-1}$  sont les principaux signes de polymérisation du polymère in-situ.

b. Répartition de masse molaire du polymère extrait du bois

Dans le but de déterminer la répartition de masse molaire des polymères formés dans le bois, et ainsi avoir confirmation du fait que la polymérisation du pré-polymère a bien eu lieu in-situ, nous avons effectué une extraction au chloroforme des échantillons composites d'après la méthode détaillée dans le chapitre II.4.3.

Le tableau III-15 indique la répartition de masse molaire des polymères extraits du bois par extraction au chloroforme. La répartition de masse molaire ci-dessous est constituée des pics relevés sur les chromatogrammes.

			Répartition de masse molaire du produit extrait du bois (g.mol <sup>-1</sup> )
			Par extraction au chloroforme
Aubier de Pin sylvestre	PP	CC	>294 - 238 - 164
		CP	19629 - 7606 - 4841 - 2319 - 296 - 195 - 111
	PPAS	CC	43254 - 13511 - >315 - 235 - 161
		CP	17651 - 493 - 113
	PPET	CC	39935 - 18206 - 7294 - 3315 - 385 - 236 - 161
		CP	26327 - 17112 - 7730 - 1260 - 344 - 213 - 120
Hêtre	PP	CC	>316 - 243 - 166
		CP	34479 - 6879 - 5441 - 2658 - 281 - 198 - 111
	PPAS	CC	>301 - 238 - 161
		CP	25049 - 5135 - 2535 - 407 - 197 - 113
	PPET	CC	24778 - 15975 - 6777 - 278 - 216 - 117
		CP	19210 - 8086 - 336 - 203 - 112

Tableau III-15 : Répartition de masse molaire des extraits du bois par extraction au chloroforme



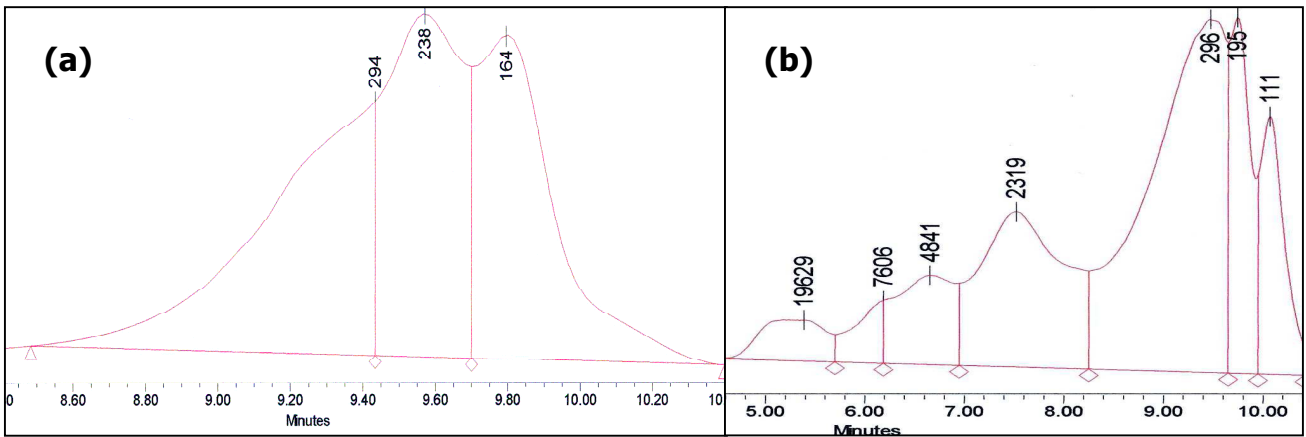


Figure III-17 : Répartition de masse molaire du polymère extrait de l'aubier de pin sylvestre PPCC (a) et PPCP (b)

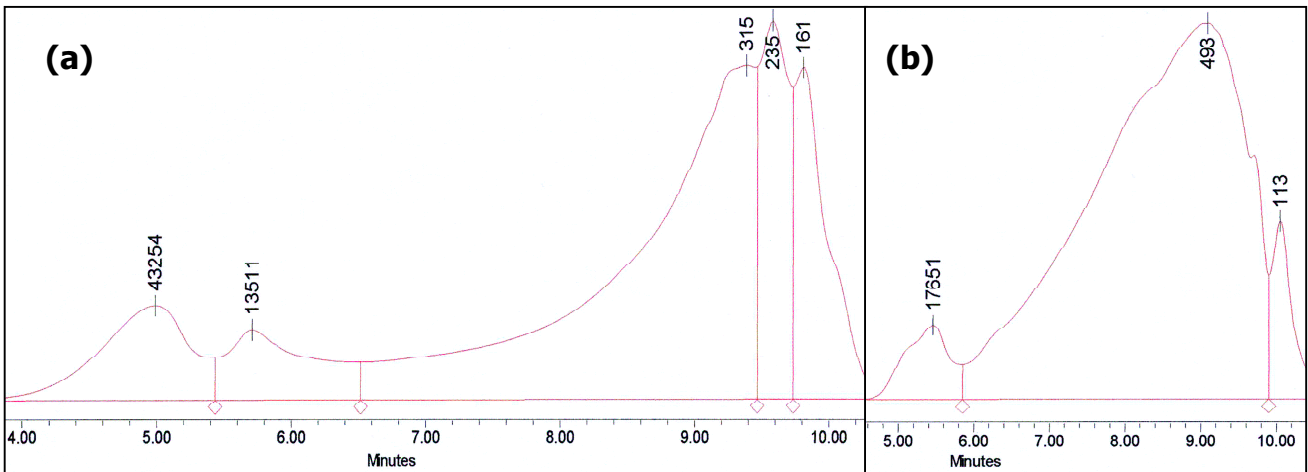


Figure III-18 : Répartition de masse molaire du polymère extrait de l'aubier de pin sylvestre PPAS CC (a) et PPAS CP (b)

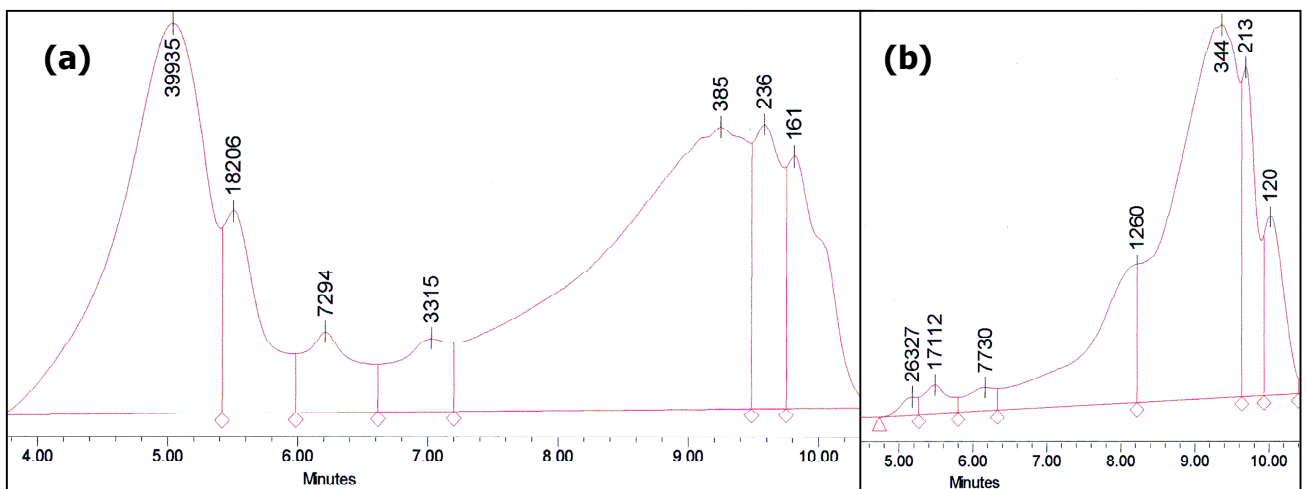


Figure III-19 : Répartition de masse molaire du polymère extrait de l'aubier de pin sylvestre PPET CC (a) et PEPT CP (b)

En comparaison, les chromatogrammes ci-dessous indiquent la répartition de masse molaire des PP CC, PPAS CC et PPET CC chauffés sous vide hors du bois :

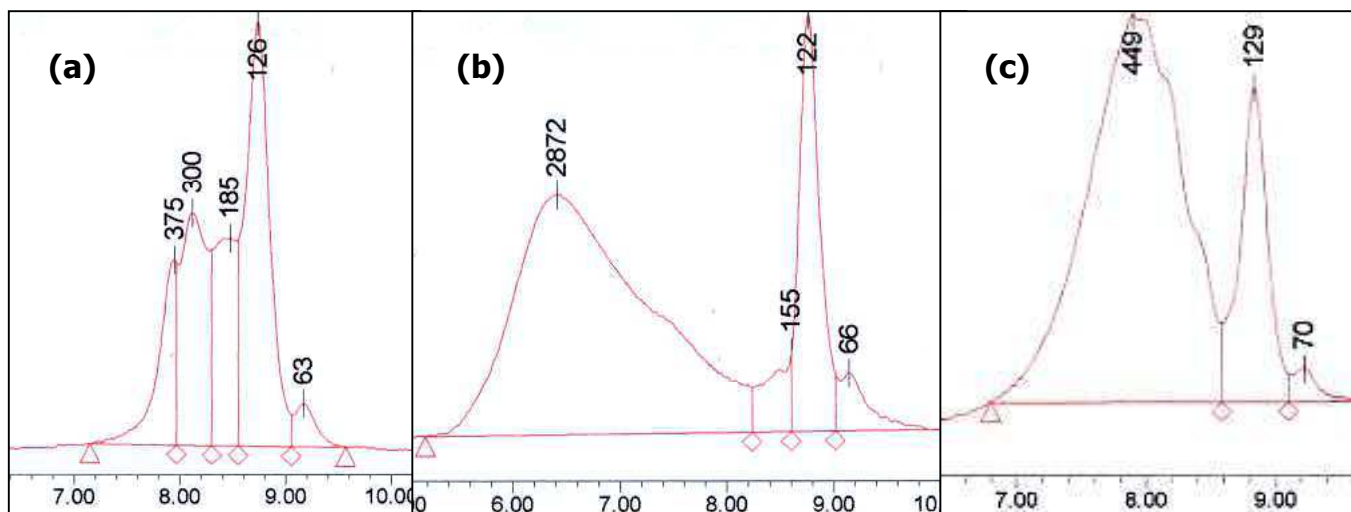


Figure III-20 : Répartition de masse molaire des PPCC (a), PPAS CC (b) et PPET CC (c) polymérisés sous vide

Sur les figures III-17, 18 et 19, nous constatons la présence de pics correspondant à de fortes masses molaires sur tous les chromatogrammes, en dehors de celui du PP CC. Ces pics n'existent pas lorsque le PP a polymérisé hors du bois (cf. figure III-20). La masse molaire maximale obtenue hors du bois dans le cas du PP CC est de  $375 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $2872 \text{ g.mol}^{-1}$  pour le PPAS CC, et  $449 \text{ g.mol}^{-1}$  pour le PPET CC. Les valeurs de masses molaires attribuées aux pics apparaissant avant 6mn30s ne sont qu'approximatives, car dépassent sensiblement la limite supérieure de la gamme de calibration. Concernant l'attribution de ces pics, nous pouvons écarter les résidus d'oligomères d'acide lactique. En effet, ces masses semblent peu vraisemblables, en comparaison à la masse molaire du PLA commercial que nous avons mesurée à  $11200 \text{ g.mol}^{-1}$ . Le chromatogramme GPC du PLA commercial figure en annexe 5. Ces valeurs de masses molaires élevées pourraient correspondre à des constituants du bois dégradés lors du chauffage, notamment en présence de catalyseur.

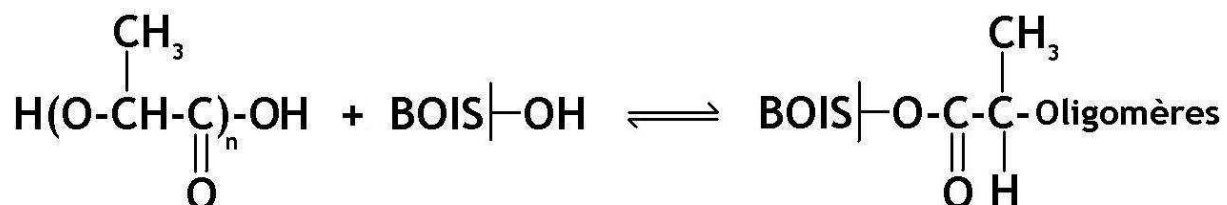
En faisant abstraction des pics qui apparaissent avant 6mn30s environ, nous pouvons constater un début de polymérisation du polymère dans le bois lors du chauffage court. En effet, la masse molaire maximale du PP d'imprégnation est de  $245 \text{ g.mol}^{-1}$ . La masse molaire maximale dans le bois est un peu plus élevée en présence de catalyseur ( $315 \text{ g.mol}^{-1}$  pour le PPAS CC et  $385 \text{ g.mol}^{-1}$  pour le PPET CC contre  $294 \text{ g.mol}^{-1}$  pour le PPCC). Dans les trois cas, les pics sont très larges, ce qui démontre une très large plage de masses molaires, pouvant varier globalement de  $300$  à  $3000 \text{ g.mol}^{-1}$  en présence de catalyseur.

Le chauffage prolongé indique une poursuite de la polymérisation. On atteint  $296 \text{ g.mol}^{-1}$  sans catalyseur,  $1260 \text{ g.mol}^{-1}$  dans le cas du PPET CP, et un très large pic culminant à  $493 \text{ g.mol}^{-1}$  dans le cas du PPAS CP, englobant des masses de  $500$  à  $10000 \text{ g.mol}^{-1}$ .

***En résumé***, la polymérisation du pré-polymère dans le bois débute dès le chauffage court et se poursuit lors du chauffage prolongé. Les masses molaires obtenues dans le bois sont inférieures à celles obtenues sous vide, mais la répartition des masses témoigne d'une très large dispersion. Nous constatons d'autre part que des composés de fortes masses molaires, ne semblant pas correspondre à celle du polymère, sont extraits du bois notamment après chauffage court en présence de catalyseur. Cette observation est manifestement en corrélation avec le ramollissement de ces échantillons, déjà constaté. La quantité de ces extractibles diminue de façon significative dans les extraits d'échantillons soumis au chauffage prolongé. D'autre part, une nette différence est observable entre les deux procédés catalysés : dans le cas du PPET CC, la teneur en ces extraits de forte masse apparaît bien plus importante que dans le cas du PPAS CC.

### III.3.1.2. Hypothèse du greffage

D'après les éléments bibliographiques concernant les différentes possibilités de greffage de molécules sur le bois, nous pouvons envisager que le greffage des molécules d'acide lactique sur le bois s'effectue de la façon suivante :



Du fait de l'équilibre chimique de la réaction d'estérification, le greffage n'est pas assuré. S'il se produit, le greffage s'établit sous forme de liaisons esters, le même type de liaisons qu'entre les unités d'acide lactique dans les polymères de PLA. Il ne sera donc pas facile à observer.

L'extraction par le chloroforme du polymère imprégné dans le bois, ne permettra d'extraire que les oligomères non greffés. Les échantillons d'aubier de pin sylvestre, soumis à l'extraction au soxhlet, se présentent sous forme divisée, en fines lamelles de bois. La durée de l'extraction est de 80h, la température du chloroforme de 40 à 60°C. Ce sont donc des conditions sévères qui nous permettent d'envisager une extraction totale des oligomères non greffés. Nous allons alors comparer d'une part les spectres FTIR d'échantillons d'aubier de pin sylvestre traités, et extraits au chloroforme, et d'autre part les spectres des polymères extraits du bois en comparaison à ceux des polymères synthétisés par chauffage hors du bois. Une analyse RMN du  $^{13}\text{C}$  selon la méthode CPMAS permettra d'approfondir les hypothèses.

#### a. Analyses FTIR et RMN

Pour déterminer si les oligomères d'acide lactique se sont greffés sur les groupes hydroxyles du bois, nous avons analysé d'une part les spectres FTIR d'échantillons d'aubier de pin sylvestre ayant subi une extraction par le chloroforme, et d'autre part, les spectres des polymères extraits par le chloroforme.

La figure III-21 ci-dessous représente les spectres FTIR d'aubier de pin sylvestre, imprégné de PPAS, après chauffage court, avant (a) et après extraction au chloroforme (b), ainsi que les spectres du polymère extrait par le chloroforme (d) en comparaison au PPAS CC (c).

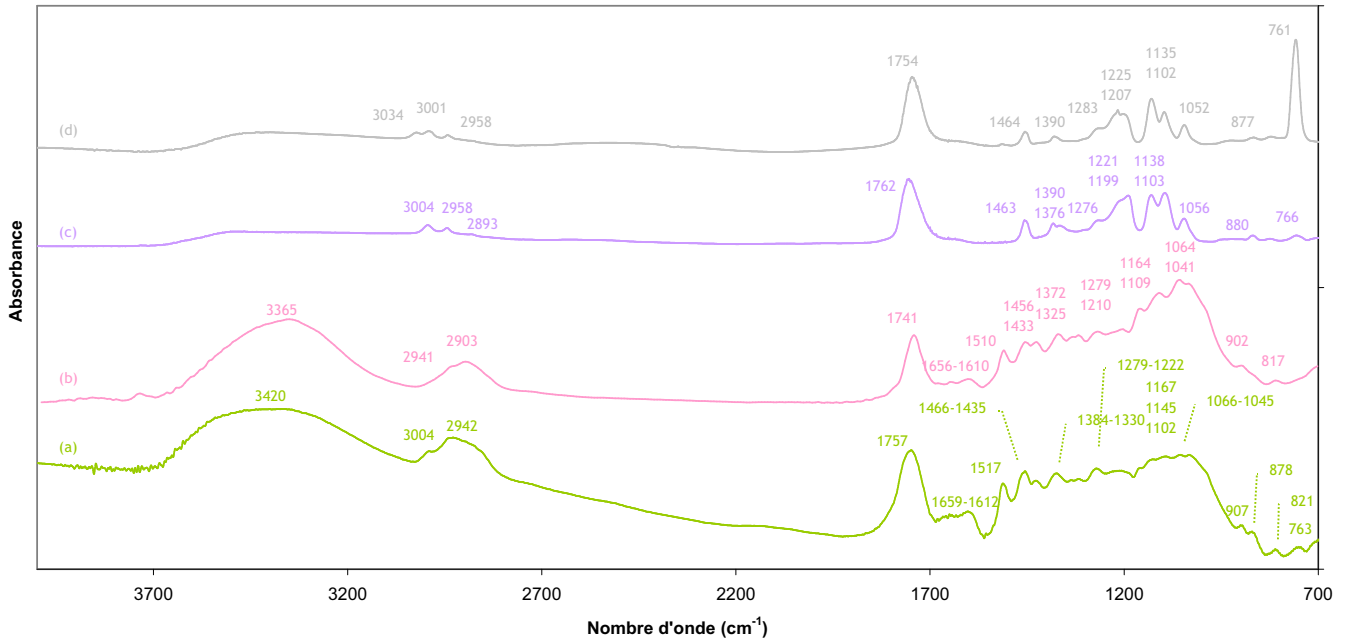


Figure III-21 : Spectres FTIR d'aubier de pin sylvestre imprégné de PPAS chauffé CC (a), imprégné de PPAS chauffé CC après extraction au chloroforme (b), de PPAS CC (c) et du polymère extrait du bois par le chloroforme (d)

La figure III-22 ci-dessous représente les spectres FTIR d'aubier de pin sylvestre imprégné de PPAS chauffé CP avant (a) et après extraction au chloroforme (b), ainsi que les spectres du polymère extrait par le chloroforme (d) en comparaison au PPAS CP (c).

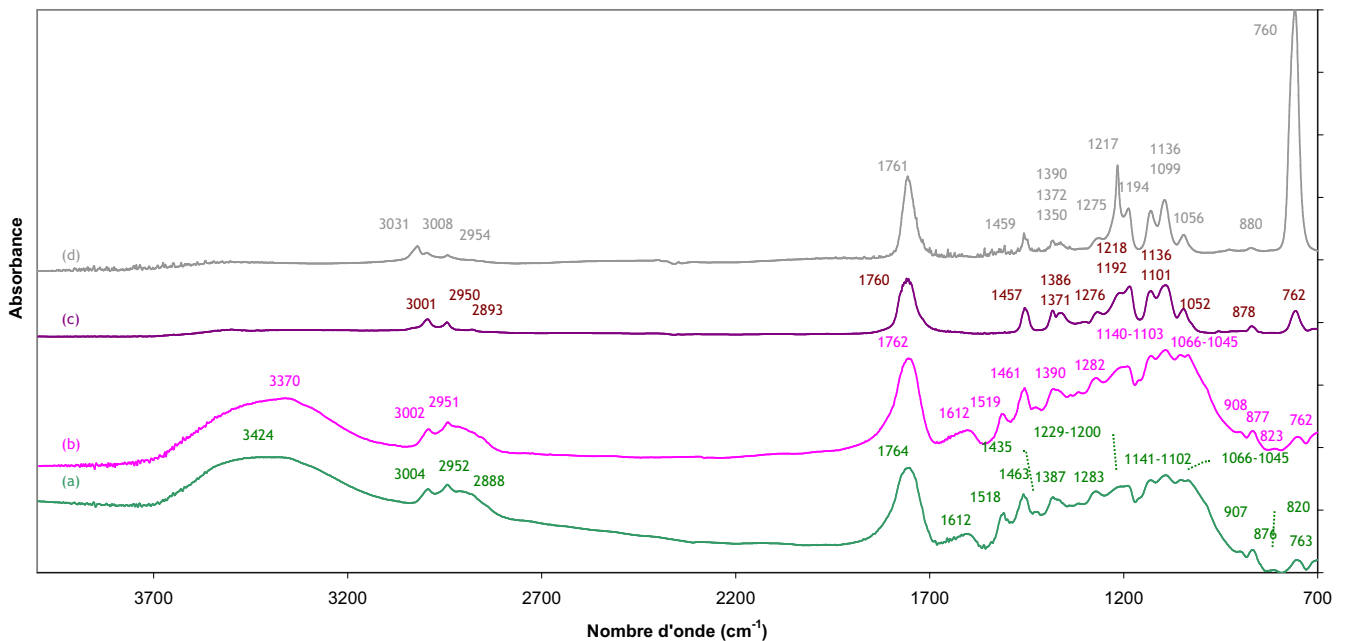


Figure III-22 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de pin sylvestre imprégné de PPAS chauffé CP (a), après extraction au chloroforme (b), du PPAS CP (c) et du produit extrait du pin par le chloroforme (d)

Sur la figure III-21, la comparaison des spectres du bois imprégné avant et après extraction au chloroforme (a) et (b) nous permet de constater la disparition des bandes en 878 et 763  $\text{cm}^{-1}$  notamment, qui caractérisaient le PP polymérisé in-situ. L'atténuation des bandes entre 1160 et 1040  $\text{cm}^{-1}$  observé sur les échantillons imprégnés n'est plus apparente sur le spectre du bois extrait. Mise à part la bande en 1741  $\text{cm}^{-1}$ , plus intense que sur le spectre du pin vierge, le spectre du pin extrait (b) correspond en tous points à celui du pin vierge. Cette bande représente les oligomères de faible masse molaire, qui ne sont pas solubles dans le chloroforme, et donc non lessivés.

Le spectre du produit extrait (d) est identique à celui du polymère préparé hors du bois (c). Seule la bande large à [1762-1754]  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux groupes carbonyles (acides et esters), peut indiquer que la polymérisation est moins avancée dans le bois. En effet, le maximum de groupes se situe à 1754  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas du polymère extrait du bois, et à 1762  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas du pré-polymère chauffé hors du bois, ce qui indique que la proportion d'esters formés dans le bois est plus faible. En revanche, cette bande correspond bien à la bande en 1757  $\text{cm}^{-1}$  observée sur le spectre du bois traité (a).

Le pic observé à 761  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre de l'extrait vient du chloroforme utilisé pour la préparation de l'échantillon.

Après chauffage court, nous pouvons ainsi constater que la totalité des oligomères solubles dans le chloroforme est extraite, ce qui infirme l'hypothèse du greffage.

Sur la figure III-22 les spectres de l'aubier de pin sylvestre traité obtenus avant et après extraction au chloroforme sont identiques. Cela semble indiquer que tout le PPAS, polymérisé in-situ, n'a pas été extrait. On retrouve en effet les bandes en 877 et 762  $\text{cm}^{-1}$ , et l'intensité relative de la bande [1762-1764]  $\text{cm}^{-1}$  est constante. La présence du polymère dans le bois est ainsi clairement mise en évidence. Ceci pourrait s'expliquer par deux hypothèses : un greffage chimique, ou un « accrochage » physique, dû à la disposition des chaînes de polymère dans la structure ligno-cellulosique.

Les spectres du produit extrait du bois (d) et du pré-polymère chauffé hors du bois (c) sont ici tout à fait identiques : on retrouve les fractions de forte masse molaire dans l'extrait. La polymérisation est ainsi confirmée.

Les spectres des échantillons de pin imprégnés de PPET avant et après extraction au chloroforme sont semblables à ceux des échantillons imprégnés de PPAS, et figurent en annexe 6.

Le greffage des oligomères n'est possible que sur les fonctions hydroxyles du bois. La cellulose, qui est le constituant qui en contient le plus, constitue un modèle qui nous permet de nous affranchir de l'hétérogénéité du bois. En cas de persistance de la bande esters sur la cellulose utilisée comme milieu de polymérisation, puis extraite, l'hypothèse d'un « accrochage » physique ne sera plus valide.

Nous avons ainsi préparé des mélanges de cellulose micro-cristalline (CMC) et de pré-polymère additionné ou pas de catalyseur, dans une proportion massique cellulose : polymère de 1 : 4. Les mélanges ont été chauffés CC et CP sous pression normale, en étuve ventilée. Les mélanges CC sont ensuite soumis à une agitation magnétique dans le chloroforme, régulièrement renouvelé, pendant plusieurs heures. La cellulose est alors filtrée et le polymère extrait récupéré par filtration.

Les spectres ci-dessous sont ceux de la cellulose micro-cristalline témoin (a), et de la cellulose extraite des mélanges cellulose/PP CC (b), cellulose/PPAS CC (c) et cellulose/PPET CC (d) :

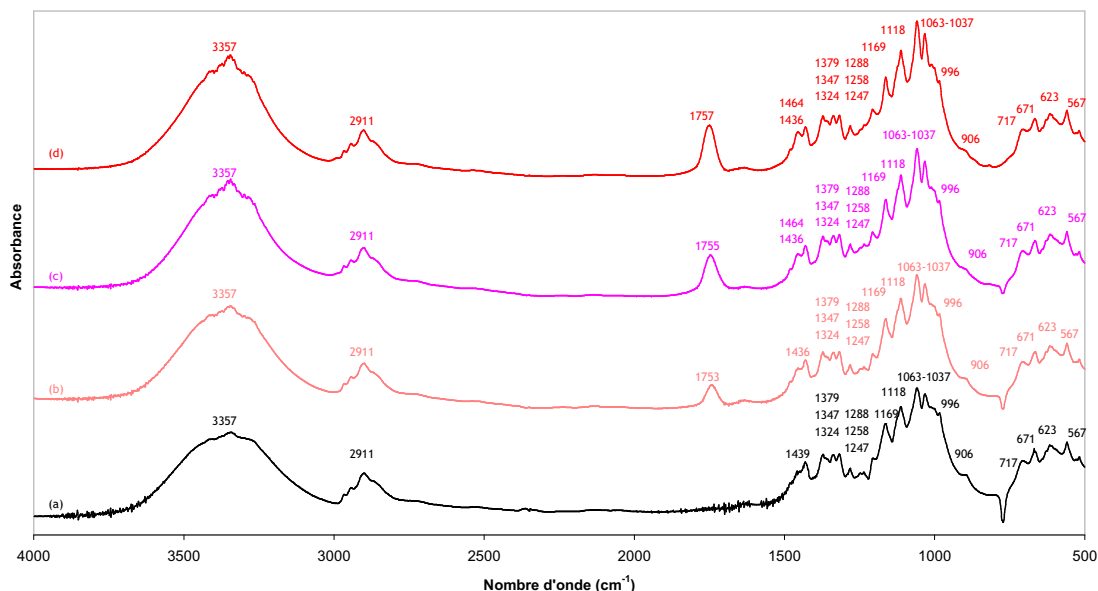


Figure III-23 : Spectre FTIR de la cellulose micro-cristalline témoin (a), et de la cellulose extraite des mélanges cellulose/PP CC (b), cellulose/PPAS CC (c), et cellulose/PPET CC (d)

Le tableau III-16 regroupe les attributions des principales bandes FTIR de la cellulose :

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attributions des bandes d'absorption
[3360]	Elongations des groupes (O-H)
[2910]	Elongations des groupes (-CH)
[1435]	Déformation des CH asymétriques
[1380]	Déformations symétrique des CH symétriques
[1350]	Déformations des OH dans le plan
[1325]	Déformations des CH <sub>2</sub>
[1170]	Vibrations asymétriques des COC
[1120]	Elongations antisymétriques des cycles glycosidiques
[1060]	Elongations des groupes (C-O)
[1040]	Elongations des groupes (C-O)
[995]	Elongations des cycles glucosidiques et déformations des C <sub>1</sub> -H

Tableau III-16 : Attributions des bandes FTIR de la cellulose d'après [23]

Nous observons, de nouveau, la bande en  $[1755-1760]$   $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres de la cellulose extraite des trois systèmes, qui indique la présence d'oligomères de petites masses molaires non solubles par le chloroforme. En revanche, de la même façon que l'aubier de pin sylvestre imprégné, extrait après chauffage court (cf. figure III-21), les bandes en  $765$  et  $870$   $\text{cm}^{-1}$  du polymère n'apparaissent plus sur les spectres de la cellulose extraite, ce qui indique que le polymère a été extrait.

Nous avons ensuite effectué des analyses RMN  $^{13}\text{C}$  sur les mélanges cellulose/polymère comparativement à la cellulose micro-cristalline (CMC) témoin. La figure III-26 représente les spectres de la cellulose (a), et des mélanges cellulose/PP CP (b), cellulose/PPAS CP (c) et cellulose/PPET CP (d) :

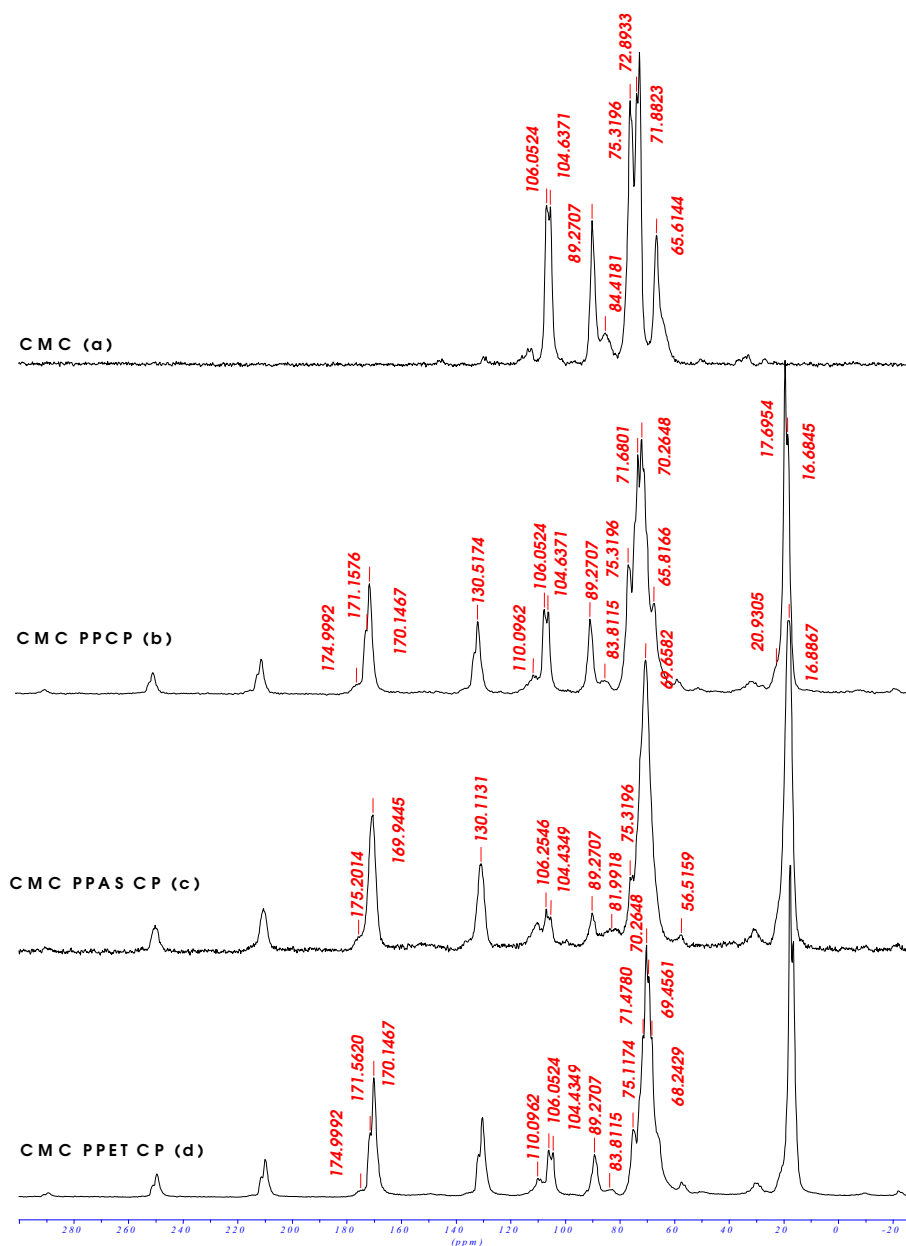
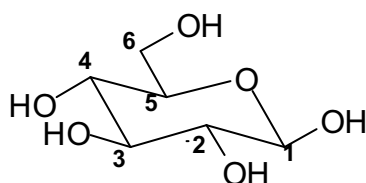


Figure III-24 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de la cellulose (a), et des mélanges cellulose/PP CP (b), cellulose/PPAS CP (c) et cellulose/PPET CP (d)



Le tableau III-17 indique les déplacements chimiques de la cellulose, d'après Margutti et al. (2002, [18]) et Mansfield et Meder (2003, [17]).



$\delta(C_1)$	[106 – 104] ppm
$\delta(C_4 \text{ cristallin})$	89,27 ppm
$\delta(C_4 \text{ amorphe})$	84,42 ppm
$\delta(C_2)$	
$\delta(C_3)$	[75-72] ppm
$\delta(C_5)$	
$\delta(C_6 \text{ cristallin})$	65,61 ppm
$\delta(C_6 \text{ amorphe})$	Epaulement vers 60 ppm

Tableau III-17 : Attributions des pics du spectre de la cellulose micro-cristalline, d'après [17] et [18]

Sur les spectres des trois mélanges apparaissent, en superposition avec les pics de la cellulose, les pics des polymères, déjà définis dans le chapitre III.1.1.3.

Le spectre cellulose/PP CP est mieux résolu que celui du PPCP seul, ce qui semble indiquer une meilleure organisation du polymère lorsque la polycondensation s'effectue en présence de cellulose.

D'autre part, en dehors d'une atténuation de l'intensité des pics en [89-84] ppm correspondant aux carbones en  $C_4$  et en [106-104] ppm correspondant aux carbones en  $C_1$  en présence d'octanoate d'étain, les spectres des mélanges cellulose/PP CP et cellulose/PPET CP sont tout à fait identiques. Comparativement aux spectres des polymères seuls analysés dans le chapitre III.1.1.3., le rapport des pics à 16/17 ppm indique une polymérisation moins avancée en présence de cellulose.

Le spectre cellulose/PPAS CP est le moins bien résolu. L'intensité des pics en [89-84] ppm cités ci-dessus est encore atténuée, et le rapport cristallin/amorphe s'équilibre. Ainsi, en présence de catalyseur, nous observons ainsi une amorphisation de la cellulose impliquant une dégradation du matériau.

Sur les spectres des trois mélanges apparaît un épaulement important à 175 ppm. L'acide lactique apparaîtrait à 176 ppm avec une meilleure définition. Il s'agirait donc plutôt d'une interaction entre les monomères et la cellulose, par liaisons hydrogène par exemple.

La répartition de masse molaire des polymères extraits des mélanges cellulose/polymère par le chloroforme a été déterminée par GPC. Les chromatogrammes obtenus sont présentés ci-dessous :

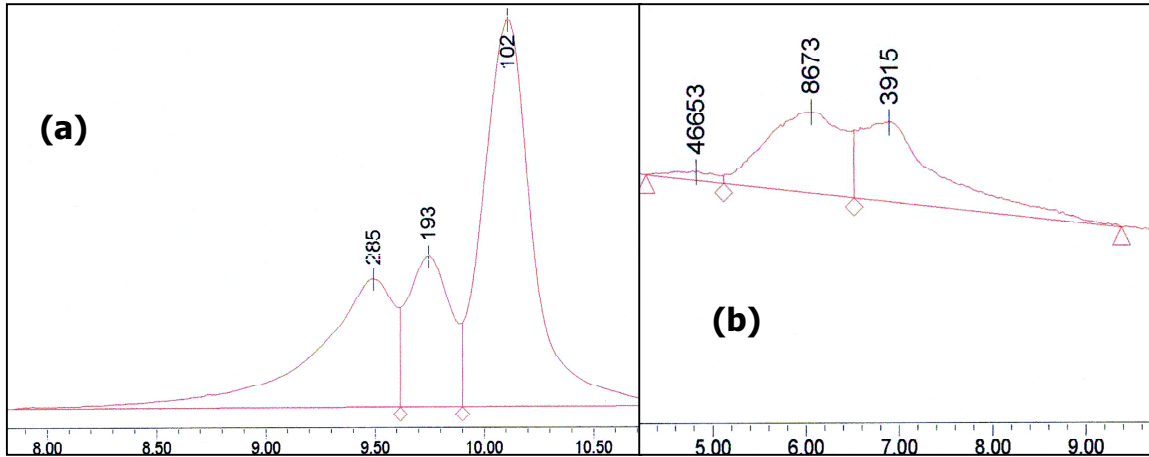


Figure III-25 : Répartition de masse molaire du polymère extrait des mélanges cellulose/PP CC (a) et CP (b)

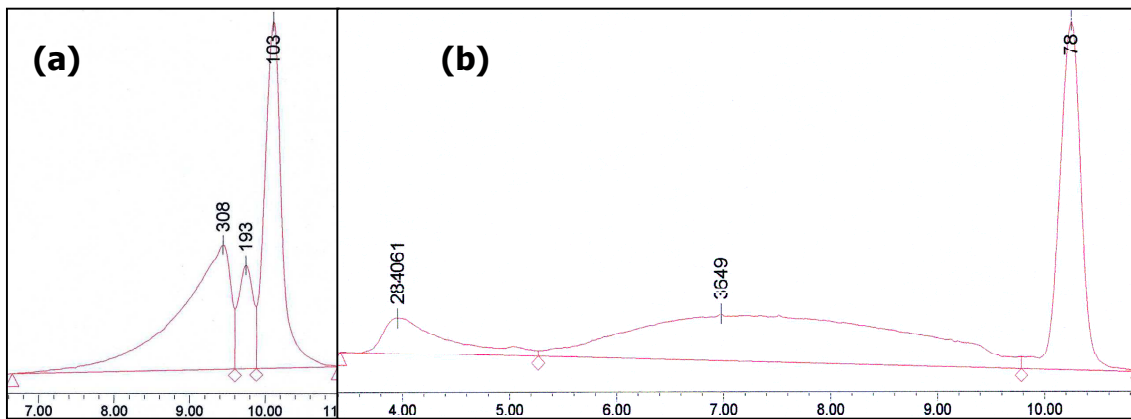


Figure III-26 : Répartition de masse molaire du polymère extrait des mélanges cellulose/PPAS CC (a) et CP (b)

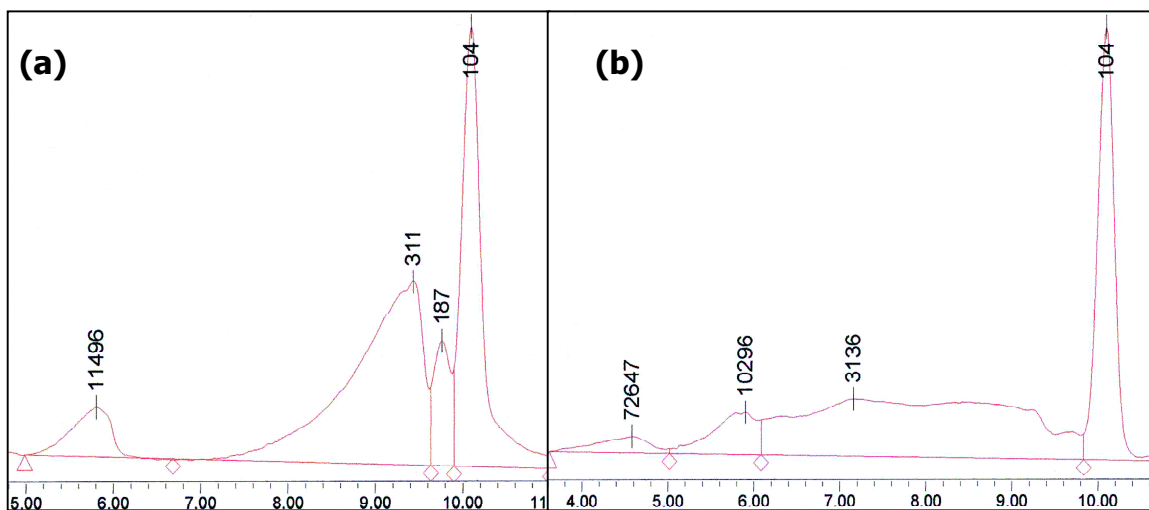


Figure III-27 : Répartition de masse molaire du polymère extrait des mélanges cellulose/PPET CC (a) et CP (b)

D'après la courbe d'étalonnage de la colonne de GPC, qui figure dans le chapitre II.2.2., les masses molaires correspondant à des temps de rétention inférieurs à 4mn30 ne doivent pas être considérées comme précises.

Nous constatons sur les trois figures ci-dessus une forte évolution de la répartition de masse molaire des polymères lors du chauffage prolongé. En effet, la masse molaire maximale atteinte lors du chauffage court, en dehors du cas du PPET, est d'environ 300 g.mol<sup>-1</sup>, ce qui correspond aux valeurs obtenues par extraction de bois imprégné au soxhlet. Nous trouvons en revanche une masse molaire maximale de 11500 g.mol<sup>-1</sup> dans le cas du PPET CC. Rappelons que nous avons mesuré la masse molaire du PLA commercial à 11000 g.mol<sup>-1</sup>. Ainsi, il semble peu vraisemblable qu'un chauffage court, même en présence d'octanoate d'étain, permette au pré-polymère d'atteindre une masse molaire aussi élevée. On peut donc imaginer une dégradation de la cellulose.

La répartition de masse molaire des polymères extraits des mélanges après chauffage prolongé présente une plage de masses extrêmement large. Ces masses sont beaucoup plus élevées que celles des polymères chauffés hors du bois.

Toutes ces constatations semblent indiquer une hydrolyse de la cellulose en présence de catalyseur. Or, le fait que les fragments de cellulose hydrolysée puissent être entraînés par le chloroforme implique une liaison covalente entre ces fragments et les oligomères d'acide lactique.

**En résumé**, la difficulté à extraire le polymère du bois divisé dans un premier temps, puis de la cellulose micro-cristalline dans un second temps, sous des conditions d'extraction sévères indique la possibilité d'un greffage. En revanche, l'analyse des spectres RMN <sup>13</sup>C des mélanges cellulose/polymères montre clairement, outre une hydrolyse de la cellulose par l'acide sulfurique après chauffage prolongé, et l'octanoate d'étain dès le chauffage court bien que d'ampleur limitée, une interaction entre les deux matériaux par l'apparition d'un épaulement à 175 ppm. La répartition de masse molaire des polymères extraits des mélanges par le chloroforme confirme une dégradation de la cellulose et une réaction probable entre cette dernière et les oligomères d'acide lactique.

b. Perte de masse lors du lessivage à l'eau et de l'extraction au chloroforme

Le lessivage à l'eau, effectué selon le protocole décrit dans le chapitre II.4.2., d'une durée d'une semaine, doit nous permettre de déterminer dans quelle mesure le polymère semble fixé sur le bois. Le cycle de lessivage est constitué de 4 périodes. La première, d'une durée de 7h, lors de laquelle interviennent deux changements d'eau, est suivie de 16h de séchage à l'air libre. Les trois périodes suivantes, d'une durée de 8, puis 16 et 48h, sont chacune ponctuées par un changement d'eau. La dimension des échantillons soumis au lessivage est 5×15×25 mm<sup>3</sup>.

Le tableau III-18 et la figure III-28 indiquent le pourcentage de perte de matière, déterminée selon la formule suivante :  $P(\%) = \frac{(m - m_{10})}{(m - m_0)} \times 100$

avec  $m$  la masse de l'échantillon traité mesurée avant lessivage

$m_{10}$  la masse de l'échantillon traité lessivé et séché après lessivage

$m_0$  la masse anhydre de l'échantillon non traité.

NB : Nous avons également soumis des échantillons témoins au même cycle de lessivage. La perte de masse de l'aubier de pin sylvestre témoin est de 1,0%, celle du hêtre témoin est de 1,1%. La perte de matière des éprouvettes imprégnées correspond à la perte de masse ramenée à la teneur résiduelle en polymère avant lessivage. Les pertes de matière n'ont pas été corrigées en référence à la perte de masse des échantillons témoins.

Référence de l'échantillon			Teneur résiduelle en polymère avant lessivage (%)	Teneur résiduelle en polymère après lessivage (%)	Perte de produit P (%)	
			$TR = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$	$TR = \frac{m_{10} - m_0}{m_0} \times 100$	Moy.	ET
Aubier de Pin sylvestre	PP	CC	104,8	5,1	<b>95,2</b>	0,9
		CP	98,1	86,1	<b>12,7</b>	2,8
	PPAS	CC	83,6	-2,5	<b>103,8</b>	7,4
		CP	49,7	44,8	<b>9,9</b>	0,8
	PPET	CC	85,1	5,5	<b>93,4</b>	1,9
		CP	56,6	46,3	<b>19,1</b>	8,4
Hêtre	PP	CC	79,2	5,7	<b>92,9</b>	0,2
		CP	62,6	52,6	<b>16,0</b>	0,9
	PPAS	CC	77,8	1,7	<b>97,7</b>	1,6
		CP	64,1	48,4	<b>24,5</b>	1,4
	PPET	CC	74,8	-8,6	<b>111,2</b>	5,2
		CP	59,5	50,9	<b>14,4</b>	0,2

Tableau III-18 : Perte de produit des éprouvettes soumises au lessivage à l'eau

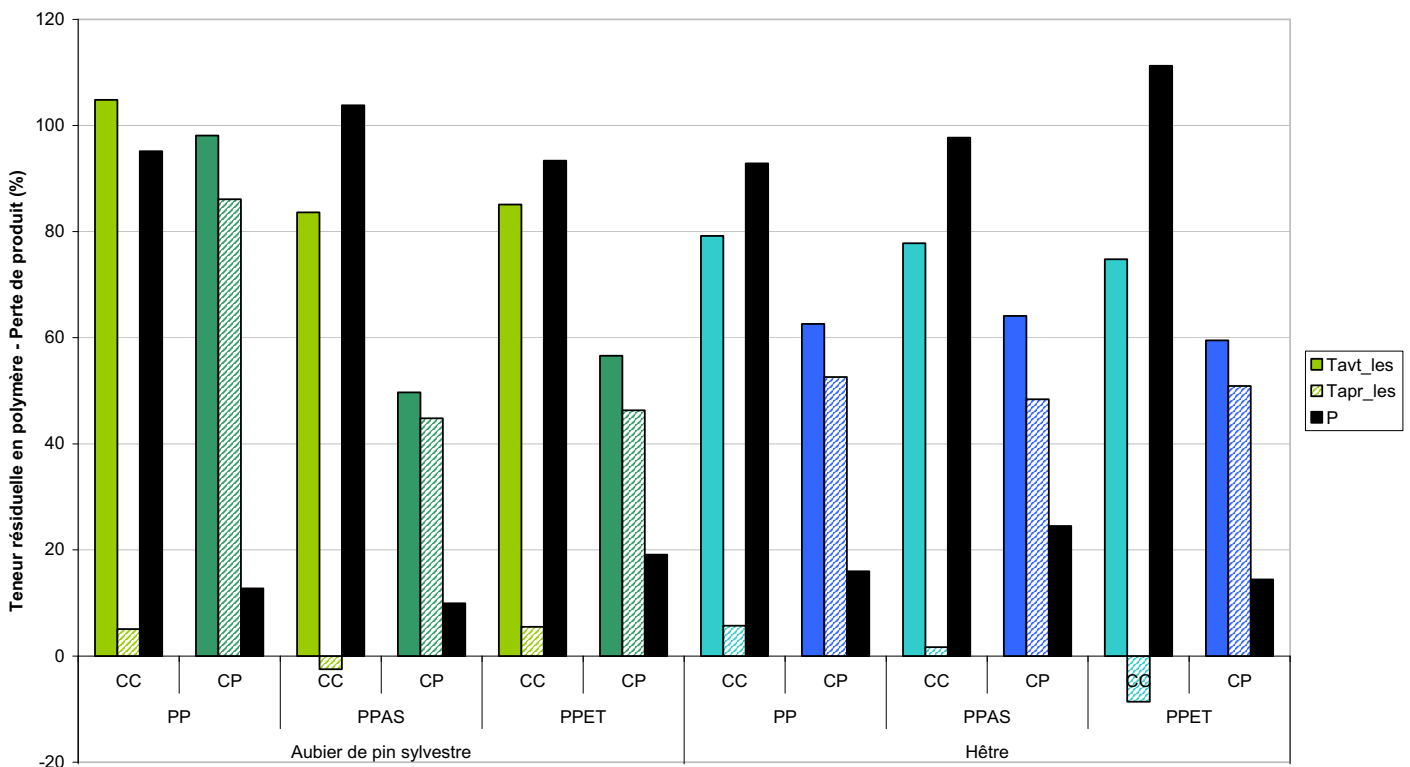


Figure III-28 : Teneur résiduelle en polymère avant et après lessivage, et perte de produit des éprouvettes soumises au lessivage à l'eau (P)

La quantité de produit d'imprégnation extraite du bois par lessivage à l'eau, quels que soient le catalyseur utilisé et l'essence de bois, est quasiment totale dans le cas du chauffage court.

Dans le cas du chauffage en étuve prolongé, la perte de produit est comprise entre 10 et 25%. Il semble donc que les chaînes d'oligomères formées dans le bois soient plus difficiles à extraire, ce qui s'explique soit par une question de solubilité, soit par la réaction d'une partie des chaînes avec le bois.

Cette perte de produit des échantillons dans leur état final est un désavantage important dans l'optique d'une utilisation en l'extérieur. Nous nous attacherons toutefois à déterminer si les caractéristiques des composites dans leur état final sont altérées par un lessivage à l'eau. Pour cela, certains essais de caractérisations physique et mécanique seront effectués sur des échantillons lessivés, de façon à déterminer leur comportement, en comparaison au bois témoin.

Nous constatons en outre que les échantillons dans l'état intermédiaire lessivés perdent leur caractère assoupli.

L'eau utilisée pour le délavage des éprouvettes est récupérée, à chaque changement. Un dosage acido-basique permet de mesurer l'acidité de chacun de ces échantillons d'eau, conservés séparément.

Les concentrations en acide des eaux de lessivage, par période de macération figurent dans le tableau III-19 :

		Concentration en acide dans les eaux de lessivage ( $10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> )					
		1 <sup>ère</sup> période de macération	2 <sup>ème</sup> période de macération	3 <sup>ème</sup> période de macération	4 <sup>ème</sup> période de macération		
Aubier de pin sylvestre	Témoin	1,5	3,0	1,5	1,5		
	PP	CC	85	150	140	84	
		CP	3,0	3,0	1,5	7,5	
	PPAS	CC	140	150	110	110	
		CP	1,5	1,5	1,5	9,0	
	PPET	CC	65	120	100	110	
		CP	1,5	11	7,5	33	
	Hêtre	Témoin	1,5	1,5	1,5	1,5	
		PP	CC	72	110	110	96
			CP	1,5	3,0	1,5	6,8
PPAS		CC	57	110	100	120	
		CP	1,5	3,0	11	54	
PPET		CC	53	100	100	110	
		CP	1,5	1,5	1,5	12	

Tableau III-19 : Concentration en acide des eaux de lessivage, par période de macération

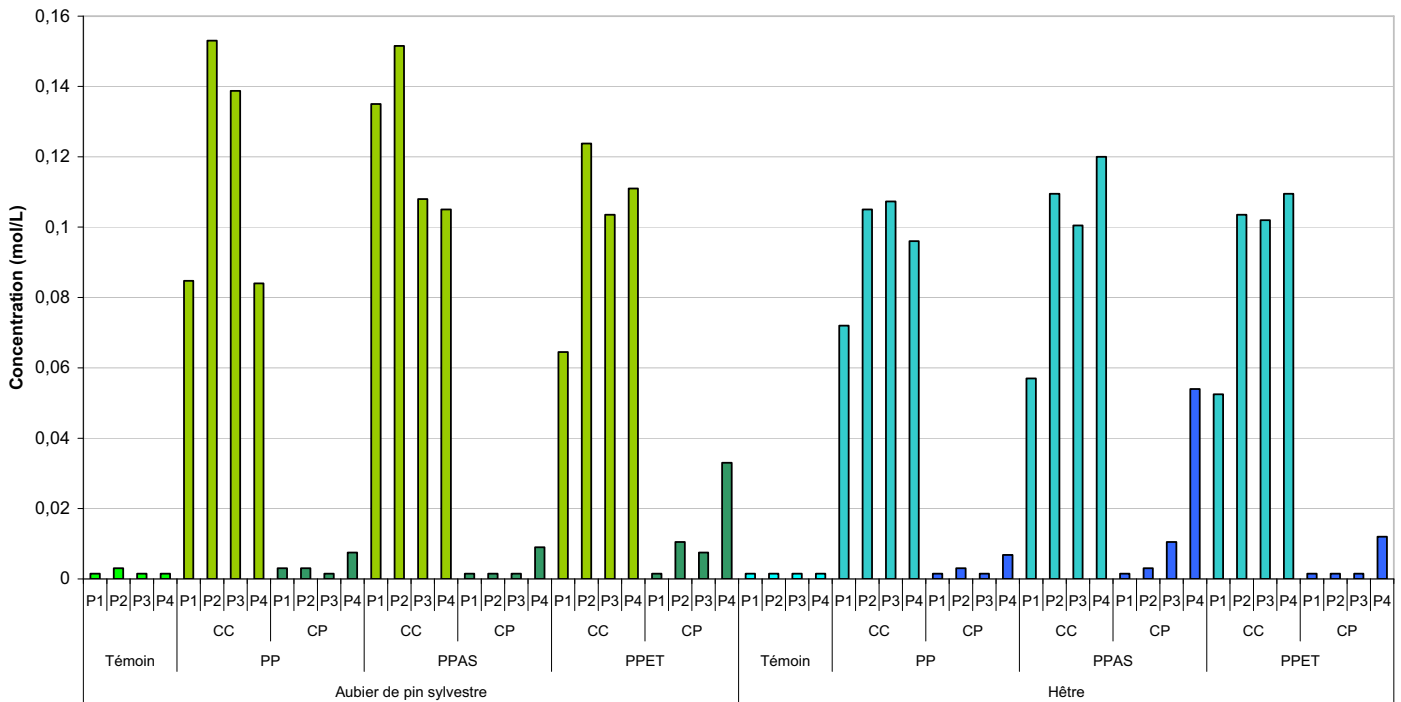


Figure III-29 : représentation de la concentration en acide des eaux de lessivage par période de macération

La perte de produit des échantillons, traduite par la concentration en fonctions acides, s'effectue de façon assez régulière dans le cas d'un chauffage court. En revanche, la concentration acide des eaux de macération des échantillons soumis à un chauffage prolongé n'évolue pas de façon homogène. L'eau issue de la dernière période se révèle la plus acide.

Les échantillons soumis à un chauffage prolongé sont susceptibles de contenir des chaînes de polymère plus longues, ce qui expliquerait la moindre acidité de l'eau. On peut également envisager que le chauffage prolongé permette aux oligomères de se lier au bois. La libération d'acide proviendrait alors de l'hydrolyse des chaînes provoquée par l'eau sur une longue période. La taille des macromolécules pourrait également rendre leur extraction plus difficile, sans que celles-ci soient obligatoirement greffées sur le bois.

Pour mesurer plus précisément la quantité de produit lessivée par rapport à la quantité de produit lessivable, nous avons calculé l'extrait sec des eaux de lessivage à 103°C. L'extrait sec nous a permis de déterminer la quantité de produit présente dans l'eau, que nous avons comparée à la quantité théorique de produit dans l'eau déduite de la perte de masse des échantillons de polymère soumis au lessivage. Ces données sont reportées dans le tableau III-20 et la figure III-30.

		Extrait sec à 103°C (10 <sup>-2</sup> %)				
		P1	P2	P3	P4	
Aubier de pin sylvestre	Témoin	6,2	4,4	4,7	6,1	
	PP	CC	14,9	14,0	16,8	17,1
		CP	6,8	6,3	6,0	13,6
	PPAS	CC	20,4	34,2	24,2	28,3
		CP	0,0	2,0	6,1	12,2
	PPET	CC	16,2	28,2	30,3	30,3
		CP	2,0	8,1	8,1	16,1
	Hêtre	Témoin	2,5	3,5	2,9	3,3
PP		CC	16,0	15,4	13,5	15,3
		CP	3,8	3,9	4,6	10,6
PPAS		CC	15,0	25,1	20,1	50,2
		CP	5,0	10,1	10,1	30,3
PPET		CC	15,0	25,0	25,1	40,1
		CP	0,0	10,0	10,1	20,1
Pré-polymère seul		PP	CC	30,0	2,9	2,1
	CP		67,8	17,3	15,6	4,7
	PPAS	CC	44,0	8,4	2,7	1,0
		CP	3,1	8,8	6,6	16,6
	PPET	CC	40,9	8,5	2,3	1,0
		CP	5,8	35,9	13,0	20,3

*Tableau III-20 : Extrait sec des eaux de macération des 4 périodes, après lessivage des échantillons de bois imprégnés et du pré-polymère seul*

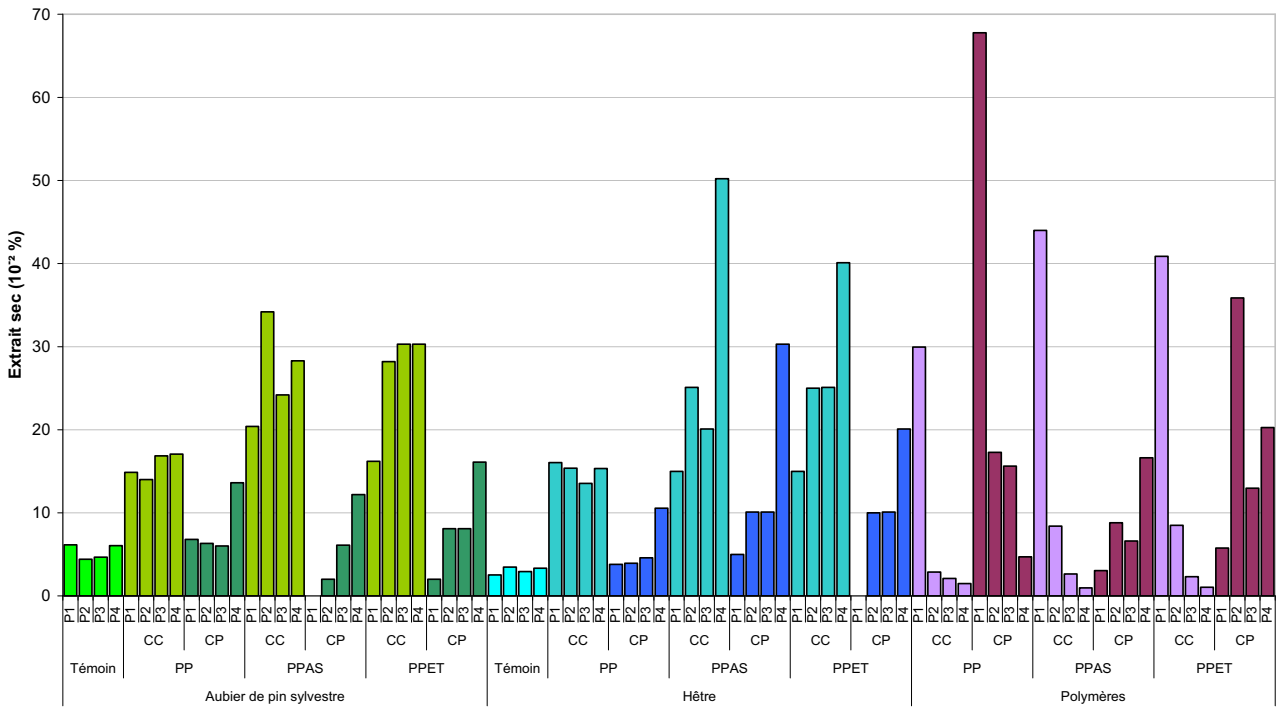


Figure III-30 : Extrait sec des eaux de délavage des échantillons traités, par période de macération

Nous constatons sur la figure III-30 que les oligomères CC se dissolvent en grande partie dans l'eau, dès la première période de lessivage. Le PPCP, de faible degré de polymérisation, montre le même comportement. En revanche, les PPAS CP et PPET CP ne commencent à libérer de la matière dans l'eau qu'en fin de lessivage.

Ainsi, l'extrait sec des eaux de lessivage des échantillons de bois et de polymère ayant subi un chauffage prolongé, hormis le PPCP, évolue de la même façon au cours du cycle de lessivage. Dans le cas du chauffage court, le comportement n'est pas le même dans le bois, et hors du bois.

Le tableau III-21 indique les masses molaires des polymères passés dans l'eau lors du délavage, récupérés par extraction liquide/liquide décrite dans le chapitre II.4.2.3.

			Répartition de masse molaire du produit extrait du bois (g.mol <sup>-1</sup> )			
			P1	P2	P3	P4
Aubier de Pin sylvestre	PP	CC	190	419	513	548
		CP	(44894)	(8258)	0	(665)
	PPAS	CC	(32404-16806)-440-207	(30558-15065)-423-210	1260-775-326-210	(29374)-429-219
		CP	0	502-188	456-184	426-203
	PPET	CC	304-186	339-184	350-183	341-198
		CP	0	0	506-184	(16489)-434-175

Tableau III-21: Répartition de masse molaire des polymères extraits du bois par lessivage à l'eau



D'après le tableau III-21, dans le cas du chauffage court, sans catalyseur, nous constatons que les polymères extraits sont de masse molaire croissante en fonction de la période de lessivage. Les petites masses sont ainsi extraites en premier, puis les masses un peu plus élevées sont lessivées dans l'eau.

Dans le cas d'une catalyse par l'octanoate d'étain, les masses molaires sont plus élevées. La masse molaire maximale des polymères extraits augmente jusqu'à la troisième période.

Dans le cas d'une catalyse par l'acide sulfurique, c'est encore lors de la troisième période que les masses les plus importantes sont lessivées. Elles sont plus élevées que dans le cas de l'octanoate d'étain :  $1260 \text{ g.mol}^{-1}$ . D'autre part, des pics fortement minoritaires, correspondant à de fortes masses molaires comprises entre  $15000$  et  $35000 \text{ g.mol}^{-1}$  apparaissent. Ils figurent entre parenthèses, en italique dans le tableau III-21.

Après un chauffage prolongé, sans catalyseur, hormis les pics minoritaires qui apparaissent à  $44894$  et  $8258$  et  $665 \text{ g.mol}^{-1}$ , le polymère ne semble pas lessivé.

En présence d'octanoate d'étain, le polymère n'est lessivé qu'à partir de la troisième période, alors qu'il l'est dès la deuxième période en présence d'acide sulfurique.

Les répartitions de masses molaires obtenues sont cohérentes avec les résultats précédents. Lors du chauffage court, la polymérisation commence mais un lessivage à l'eau permet de délayer la totalité du polymère, constitué de faibles masses molaires, présentant des fonctions acides. Lors du chauffage prolongé, la polymérisation se poursuit. La perte de masse par lessivage est plus faible que celle observée lors du chauffage court. L'acidité de l'eau est fortement inférieure.

Le tableau III-22 ci-dessous comporte la masse de polymère contenue dans l'eau d'après les valeurs d'extrait sec ( $m_1$ ) ; la masse de polymère contenue initialement dans les échantillons avant lessivage ( $m_2$ ) ; la perte de masse des échantillons lors du lessivage ( $m_3$ ) ; et le pourcentage de polymère perdu contenu dans l'eau, calculé selon la formule suivante :

$$P = \frac{m_1}{m_3} \times 100$$

			Masse de polymère dans l'eau selon l'extrait sec $m_1$ (g)	Masse de polymère contenue dans les éprouvettes $m_2$ (g)	Perte de masse lors du lessivage $m_3$ (g)	Pourcentage de produit perdu contenu dans l'eau (%)
Aubier de pin sylvestre	PP	CC	1,3	6,4	6,1	20,5
		CP	0,6	5,4	0,7	93,5
	PPAS	CC	2,0	4,9	5,1	39,1
		CP	0,3	2,9	0,3	94,5
	PPET	CC	1,9	4,9	4,6	40,3
		CP	0,5	3,7	0,7	74,9
Hêtre	PP	CC	1,3	5,6	5,2	24,1
		CP	0,4	5,5	0,7	57,9
	PPAS	CC	1,9	5,4	5,3	35,8
		CP	0,9	4,6	1,1	79,0
	PPET	CC	1,8	5,3	5,9	31,0
		CP	0,5	4,0	0,6	93,6
Pré-polymère seul	PP	CC	1,1	3,1	3,1	35,7
		CP	2,8	3,7	3,7	76,1
	PPAS	CC	1,7	2,9	2,9	57,0
		CP	3,2	3,2	0,5	92,4
	PEPT	CC	1,6	3,1	3,1	51,2
		CP	2,6	3,3	1,7	60,6

Tableau III-22 : Pourcentage de produit perdu par rapport à la perte de masse des échantillons

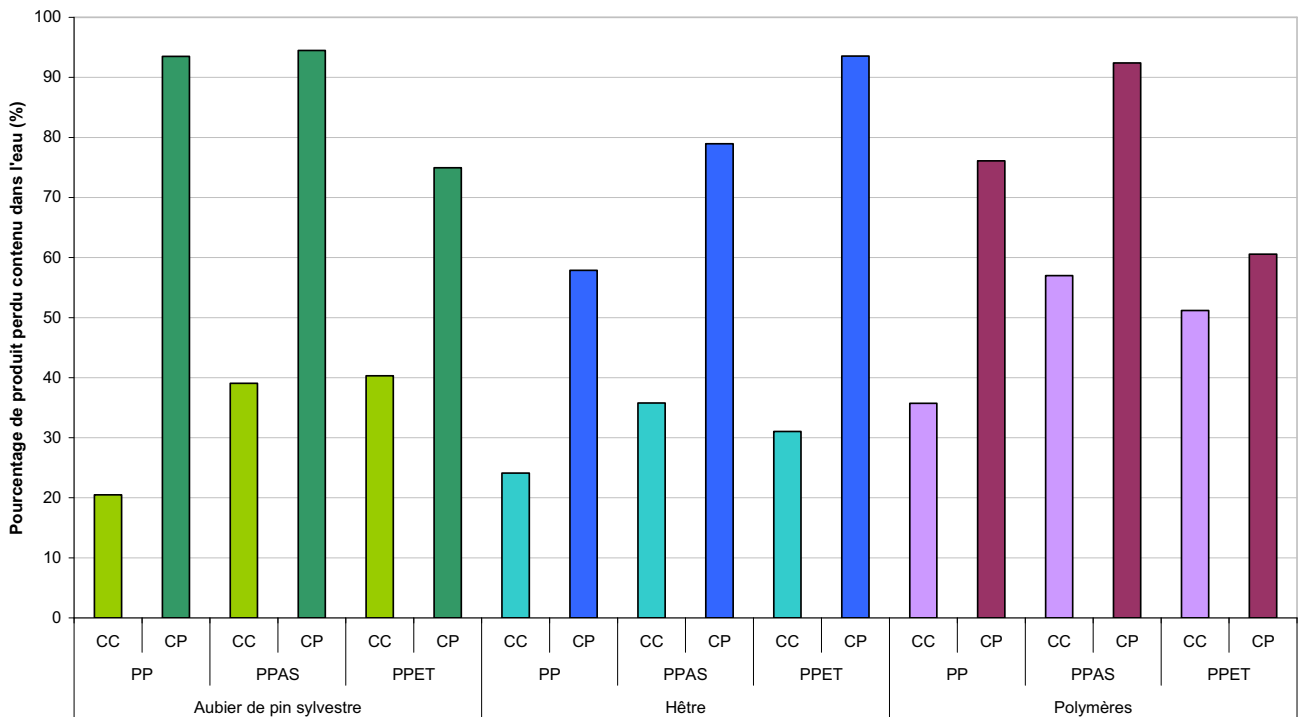


Figure III-31 : Pourcentage de produit perdu contenu dans l'eau

Dans le cas des polymères ayant subi un chauffage prolongé dans et hors du bois, 60 à 95% de la masse perdue se retrouvent dans l'extrait sec. En revanche, dans le cas des polymères ayant subi un chauffage court, seulement 35 à 60% de la masse perdue se retrouvent dans l'extrait sec. Les 75% restant pourraient correspondre à une fraction volatile du matériau qui serait corrélée à la masse molaire des polymères lessivés. Ainsi, en présence de catalyseur, impliquant un degré de polymérisation plus élevé, la fraction volatile correspondant aux plus faibles masses est moins importante.

La perte de masse des échantillons soumis à l'extraction au soxhlet par le chloroforme a également été mesurée. Le tableau III-23 indique le pourcentage de perte de produit d'échantillons imprégnés sous forme divisée. La teneur résiduelle en polymère est relevée à l'issue du chauffage court ou prolongé, avant extraction. La perte de masse des échantillons témoins est de 0,5% dans le cas de l'aubier de pin sylvestre et de 1,3% pour le hêtre.

Référence de l'échantillon			Teneur résiduelle en polymère avant extraction T (%)	Perte de produit P (%)	Référence de l'échantillon			Teneur résiduelle en polymère avant extraction T (%)	Perte de produit P (%)
Aubier de Pin sylvestre	PP	CC	54,2	<b>87,9</b>	Hêtre	PP	CC	44,6	<b>86,3</b>
		CP	31,2	<b>49,4</b>			CP	29,0	<b>49,5</b>
	PPAS	CC	61,3	<b>105,7</b>		PPAS	CC	47,1	<b>89,2</b>
		CP	47,0	<b>51,4</b>			CP	32,5	<b>51,2</b>
	PPET	CC	40,5	<b>96,4</b>		PPET	CC	41,8	<b>103,8</b>
		CP	44,0	<b>53,4</b>			CP	29,6	<b>53,5</b>

Tableau III-23 : teneur résiduelle en polymère avant extraction et perte de produit

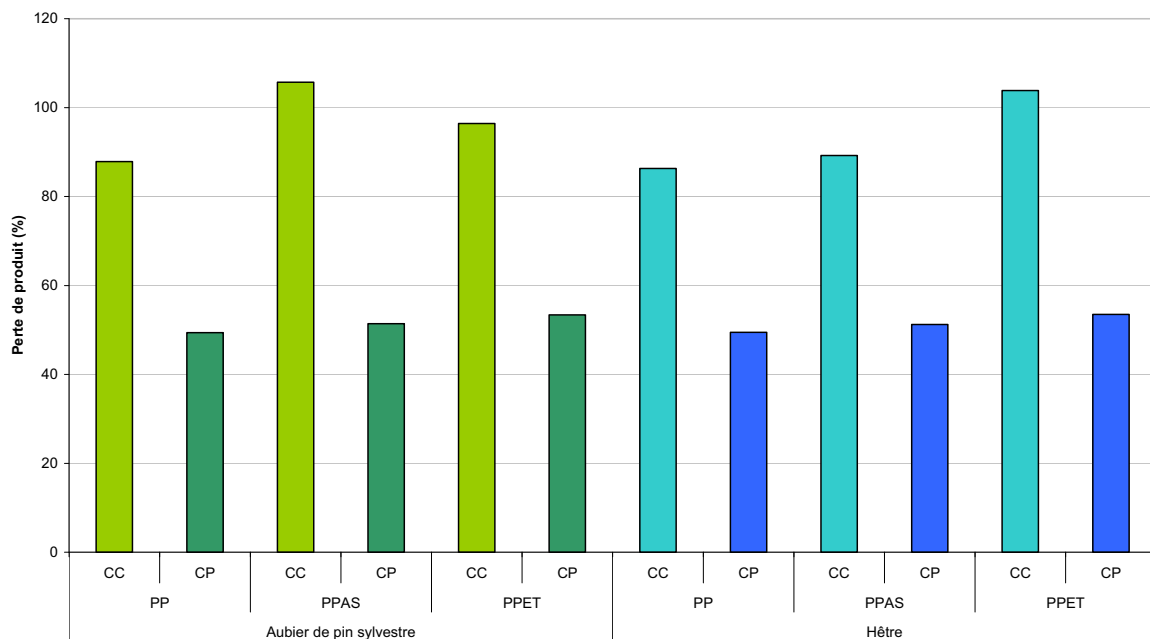


Figure III-32 : Perte de produit des échantillons imprégnés chauffés soumis à l'extraction au chloroforme

La totalité du polymère imprégné dans les échantillons soumis à un chauffage court a été extraite par le chloroforme. En ce qui concerne les échantillons soumis à un chauffage prolongé, 50% seulement du polymère a été extrait. Le chloroforme est souvent cité dans la littérature comme le solvant le plus efficace du PLA commercial. Nous avons en outre vérifié la solubilité des échantillons de polymère synthétisés au laboratoire. Ainsi, sous des conditions d'extraction sévères, il semble que 50% du polymère ne puisse pas être extrait du bois.

D'autre part, l'ajout d'un catalyseur chimique au pré-polymère avant imprégnation avait pour but de faciliter la polymérisation in-situ. Nous avons vu que les masses molaires atteintes dans le bois en présence de catalyseur ne sont pas clairement plus élevées, mais leur répartition est beaucoup plus large. Or, nous observons que le pourcentage de produit extrait est sensiblement identique lorsque le pré-polymère n'est pas additionné de catalyseur.

Pour confirmer l'hypothèse que 50% du polymère soit effectivement greffés sur le bois par chauffage prolongé, nous avons renouvelé l'extraction sur des échantillons dont le taux d'imprégnation est bien inférieur à celui des échantillons ci-dessus, ayant subi un chauffage prolongé. Le tableau III-24 précise les taux d'imprégnation et pourcentage de perte de produit :

Référence de l'échantillon		Teneur résiduelle en polymère avant extraction (%)	Teneur résiduelle en polymère après extraction (%)	Perte de produit P (%)
Aubier de pin sylvestre	PP CP	16,6	-4,3	<b>125,2</b>
	PPAS CP	18,1	3,8	<b>85,5</b>
	PPET CP	15,4	3,4	<b>84,0</b>

*Tableau III-24 : Pourcentage de perte de produit par extraction au chloroforme d'échantillons faiblement imprégnés*

La perte de produit est totale sans catalyseur. Mais en présence d'acide sulfurique ou d'octanoate d'étain, 15% de produit ne sont pas extraits par le chloroforme. Si un greffage chimique s'était produit sur le bois, la perte de produit mesurée par extraction au chloroforme serait constante quel que soit le taux d'imprégnation initial. Nous pouvons donc penser que dans les conditions de température et de durée de polymérisation dans lesquelles nous nous plaçons, il ne se produit pas de greffage chimique. En revanche, il semble que 15% du polymère, retenus physiquement dans le bois, ne soient pas lessivables.

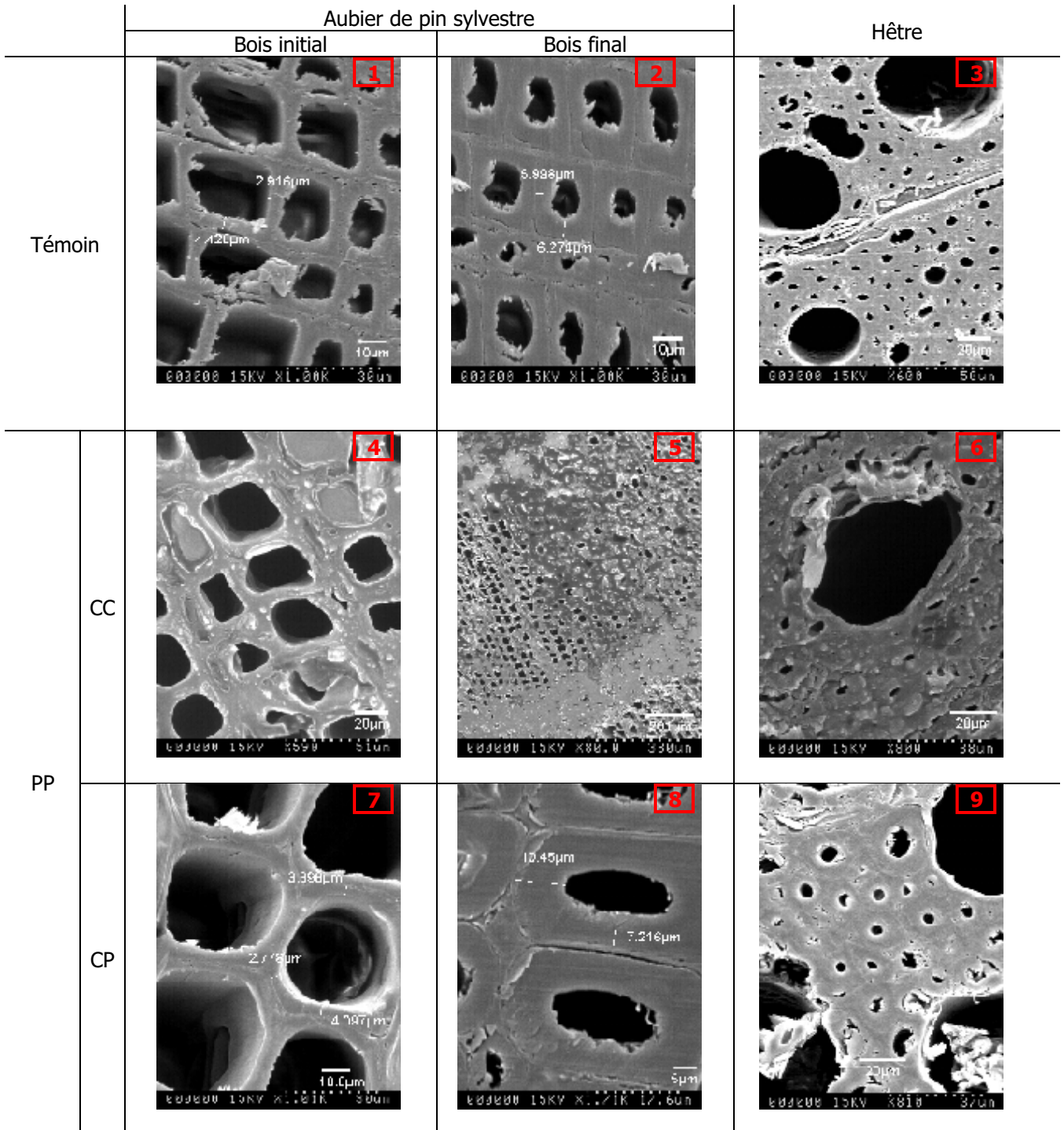
**En résumé,** l'analyse des eaux de délavage, en matière d'acidité et d'extrait sec, ainsi que les valeurs de masses molaires mesurées, indiquent que seuls les oligomères de petite masse sont lessivés par l'eau ; dès le début du cycle dans le cas du chauffage court, seulement en fin de cycle dans le cas du chauffage prolongé, ce qui semble indiquer la nécessité d'hydrolyser les chaînes d'oligomères de plus forte masse. Ainsi, au terme des quatre périodes de lessivage normalisées, on mesure seulement 10 à 20% de perte de produit.

En revanche, dans le cas d'une extraction par le chloroforme, les oligomères de toutes masses molaires sont extraits (cf. chapitre III.3.1.1.b.). La quantité importante de polymère non lessivé correspond vraisemblablement à une fraction piégée physiquement dans la structure lignocellulosique.

III.3.1.3. Localisation du produit dans le bois

La pénétration du produit dans le bois est validée par le calcul de la prise de masse. Pour déterminer la localisation du produit dans la structure ligneuse, nous avons effectué des observations microscopiques au moyen d'un Microscope Electronique à Balayage.

Chaque comparaison est effectuée sur des éprouvettes provenant du même échantillon.



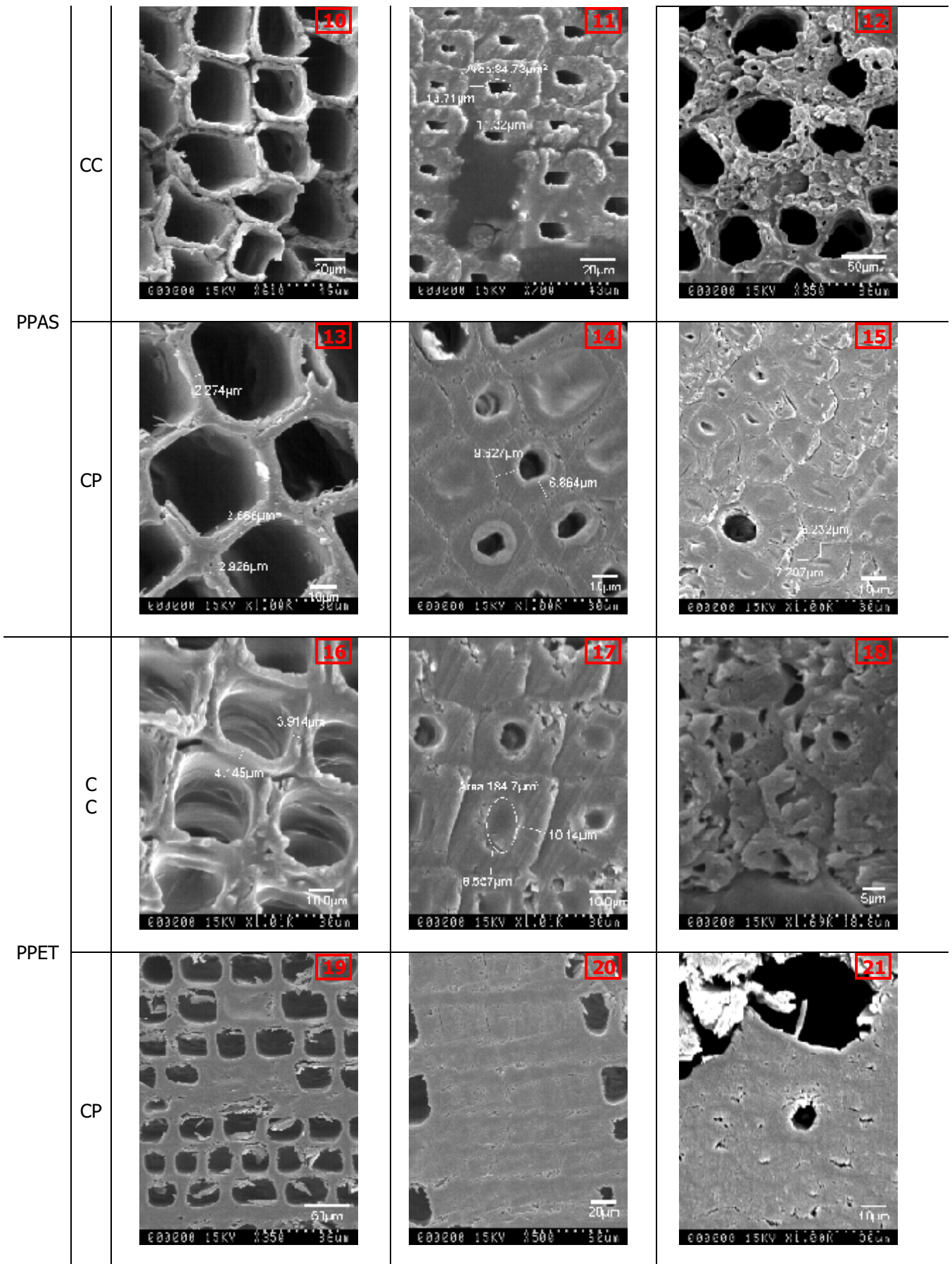


Tableau III-25 : Photographies MEB de coupes transversales d'aubier de pin sylvestre et de hêtre traités

Sur les échantillons se trouvant dans l'état intermédiaire (4,5,6 ; 10,11,12 ; 16,17,18), nous ne pouvons pas conclure quant à la présence de produit dans le lumen. En effet, à ce stade de chauffage, le polymère n'est pas encore durci, et le vide nécessaire à la métallisation en premier lieu, puis à l'observation microscopique, a pu extraire une certaine quantité de produit des vides cellulaires.

En présence de catalyseur, après chauffage court (10,11,12 ; 16,17,18), les coupes transversales mettent en évidence la décohésion des fibres entre elles. En effet, la coupe, effectuée au microtome, et la manipulation des échantillons suffisent à faire glisser les éléments ligneux les uns sur les autres, selon un plan.

En ce qui concerne les échantillons dans leur état final (7,8,9 ; 13,14,15 ; 19,20,21), nous observons un gonflement des parois, difficilement quantifiable, si ce n'est par la forte diminution des vides cellulaires. Ceux-ci ne sont pas remplis de produit, mais les parois cellulaires les combrent. Le gonflement des parois, d'après les mesures effectuées par le logiciel d'acquisition du MEB, ne valide pas entièrement le phénomène puisque ce n'est jamais exactement la même cellule qui est mesurée avant et après traitement. On trouve toutefois 30 à 70% de gonflement des parois des cellules des échantillons de pin traités par rapport aux témoins, aussi bien dans le bois initial que final.

**En résumé**, nous pouvons valider, par observation des coupes transversales d'échantillons dans l'état final, que le produit ne polymérise pas dans le lumen des cellules. Le gonflement des parois, qui explique le gonflement des échantillons relevé précédemment, confirme la localisation des chaînes d'oligomères. D'autre part, le glissement des fibres les unes sur les autres semble montrer une dégradation de la lamelle mitoyenne.



#### *III.3.1.4. Discussion*

Cette partie était destinée à étudier les interactions possibles entre les oligomères d'acide lactique et le bois.

Nous avons d'abord validé et caractérisé le procédé d'élaboration du composite. En effet, nous pouvons affirmer que les conditions de chauffage du bois imprégné fixées permettent de déclencher la polycondensation des oligomères dans les parois du bois. Toutefois, la répartition de masse molaire des oligomères extraits est constituée de larges plages de masses, en comparaison à la répartition de masse des polymères polycondensés seuls sous vide.

Le délavage des composites selon un cycle normalisé d'une semaine lors duquel plusieurs changements d'eau sont effectués, extrait la totalité du polymère contenu dans les composites dans l'état intermédiaire, mais moins de 20% du polymère contenu dans les composites dans l'état final. De plus, seuls les oligomères de petite masse molaire sont extraits.

Une extraction par le chloroforme, solvant très efficace du PLA, permet d'extraire les oligomères de toutes masses, mais 50% du polymère contenu dans les composites dans l'état final ne sont pas extraits, après 60h d'extraction à chaud.

Toutes ces constatations permettent de penser qu'une partie du polymère est piégée physiquement dans le bois. Dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placés, nous n'avons pas pu valider l'hypothèse d'un greffage chimique. D'autre part, l'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  de mélanges cellulose/polymères révèle des réactions complexes susceptibles de se produire, comme une hydrolyse de la cellulose par l'acide sulfurique par exemple.

L'observation microscopique de coupes transversales de composites indique la pénétration des oligomères dans la paroi et révèle un glissement des cellules les unes sur les autres. Le chapitre suivant sera consacré au ramollissement des échantillons dans l'état intermédiaire.

### III.3.2. Impact de la polymérisation sur les propriétés physiques du bois : ramollissement

#### III.3.2.1. Description

Nous avons déjà observé un glissement des fibres entre elles, sur des photographies de plans transversaux d'échantillons dans l'état intermédiaire :

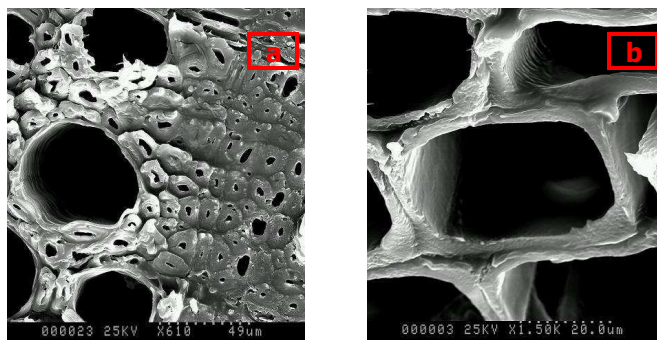


Figure III-33 : coupe transversale de hêtre PPAS CC (a), et de bois initial d'aubier de pin sylvestre PPAS CC (b)

Les photographies ci-dessous représentent des trachéides de pin sylvestre, simplement désolidarisées manuellement d'un échantillon de bois, ainsi que des glissements de plans les uns sur les autres.

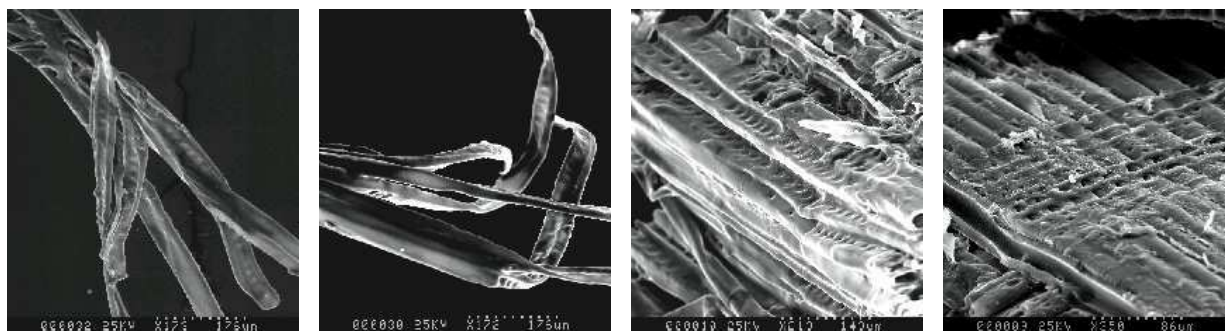


Figure III-34 : pin sylvestre PPAS CC

Les fibres sont intactes. Les parois ne sont pas arrachées comme on pourrait s'y attendre sur un échantillon témoin.

La décohésion des fibres est observée plus spécifiquement en présence de catalyseur. Les thermogrammes obtenus par analyse thermomécanique indiquent toutefois une diminution du module d'Young équivalente dans le cas d'une imprégnation par PP ou PPAS. En revanche, la déflexion des échantillons imprégnés lors de l'essai dynamique de flexion trois points en TMA est beaucoup plus importante dans le cas du PPAS. La figure III-35 ci-dessous représente le module d'Young d'échantillons de placage de hêtre témoin (a), imprégné de PP (b), et imprégné de PPAS (c), soumis à une température de 120°C pendant quelques minutes entre deux longues plages à 25°C (d). Nous avons volontairement choisi une durée de chauffage courte, du fait du faible volume des échantillons. La figure III-36 représente la déformation des mêmes échantillons au court du même essai.

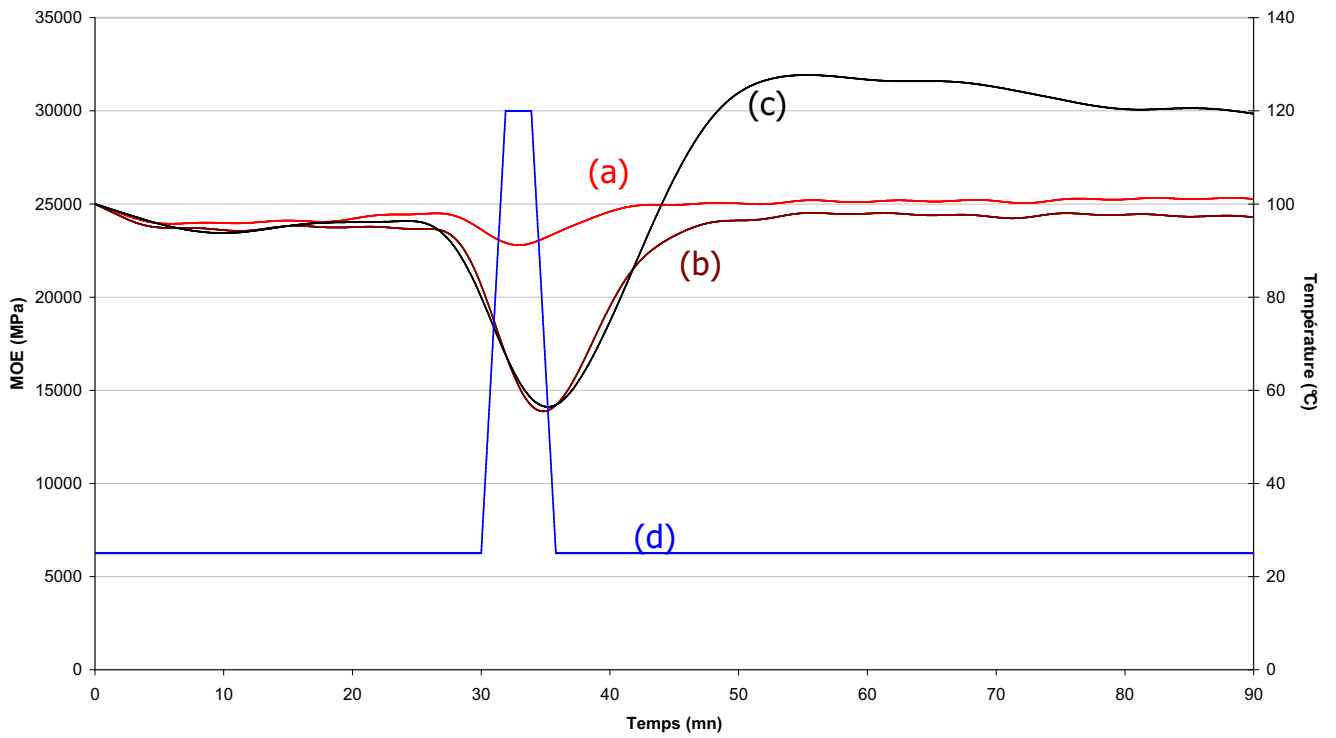


Figure III-35 : Module d'Young d'échantillons de placage vierge (a), et imprégnés de PP (b) et de PPAS (c) soumis à une consigne de température (d)

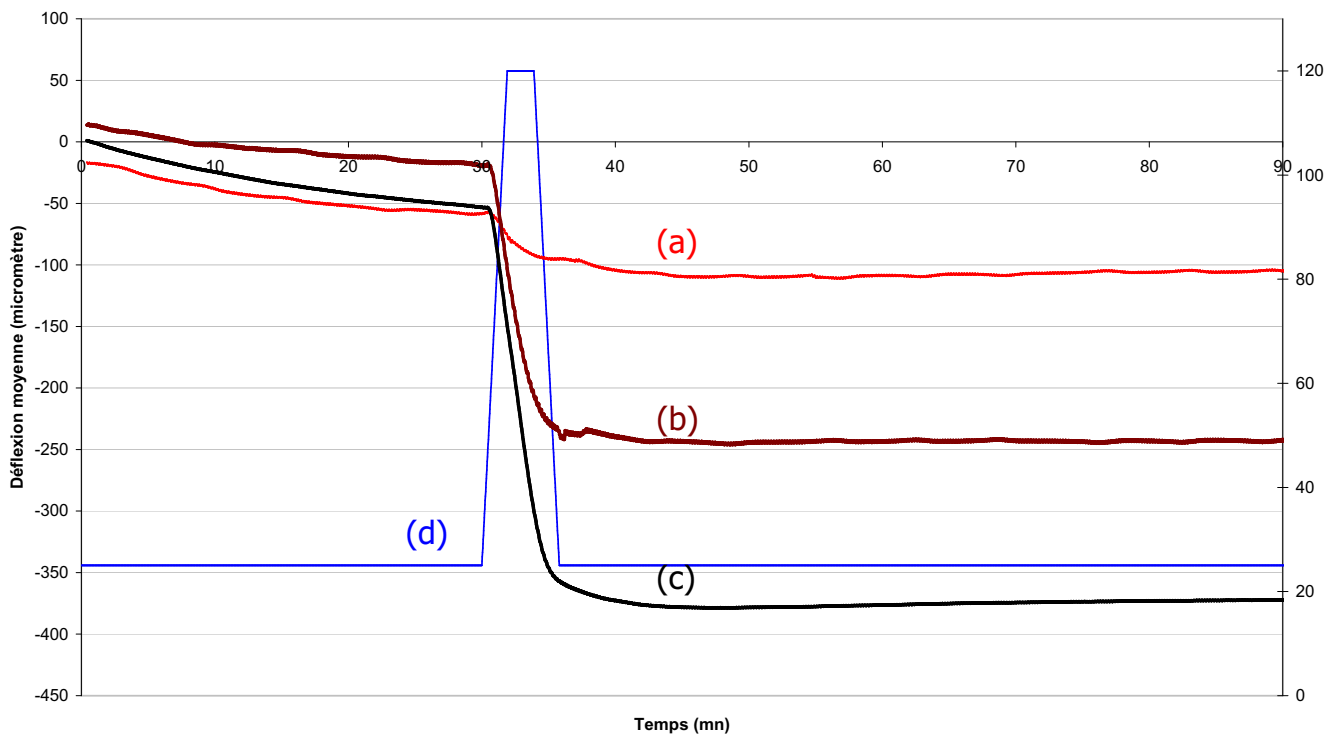


Figure III-36 : Déflexion d'échantillons de placage vierge (a), et imprégnés de PP (b) et de PPAS (c) soumis à une consigne de température (d)

Nous constatons que le module d'Young des échantillons témoins varie peu lors de la période de chauffage. De la même façon, la déformation de l'éprouvette, traduite par la déflexion, est faible en comparaison aux éprouvettes imprégnées.

La déformation élastique permet de déduire le module d'Young des échantillons. Le module d'Young des languettes imprégnées de PP et PPAS présente exactement le même comportement lors du chauffage. Mais au retour à température ambiante, il revient à la valeur de module initiale dans le cas du PP, alors qu'il la dépasse dans le cas du PPAS. Ceci peut s'expliquer par le fait que le catalyseur accélère la réaction de polymérisation et entraîne une plus grande viscosité du produit.

On observe également une déformation plastique, donc permanente. Dans le cas des échantillons imprégnés de PP, cette déformation est bien moindre que celle des échantillons imprégnés de PPAS.

Il semble donc que l'évolution du module d'Young traduise un ramollissement dû essentiellement au passage du polymère des lumens aux parois cellulaires, déclenché par la température. Alors que la déformation permanente serait la représentation de la décohésion des fibres entre elles, observée par microscopie sur des échantillons imprégnés de polymère additionnés de catalyseurs, entraînant la déformation de l'échantillon.

Ainsi, les observations ci-dessus semblent indiquer que c'est la cohésion des fibres qui est altérée et provoque le ramollissement du bois. Cette cohésion est assurée par la lamelle mitoyenne, essentiellement constituée de lignine.

#### *III.3.2.2. Altération de la lamelle mitoyenne*

De manière à appréhender l'impact du polymère chauffé sur la lignine des échantillons, nous avons préparé des mélanges lignine/polymères selon les deux cycles de chauffage. La lignine, de type calcium lignosulfonate a été fournie par Lignotech Iberica. Les mélanges, de rapport massique lignine : polymère (PP, PPAS, PPET) = 1 :4, chauffés (CC et CP), sont ensuite soumis à une longue agitation dans le chloroforme, puis filtrés sur papier filtre et/ou à 0,45 µm. C'est ainsi le polymère extrait du mélange par le chloroforme que nous avons récupéré, et dont nous avons analysé le spectre infra-rouge.

La figure III-37 ci-dessous représente le spectre infra-rouge de la lignine (a), celui du PPCC extrait du mélange par le chloroforme et filtré à 0,45 µm (b) et celui du PPCC de référence (c).

Sur la figure III-38 se trouvent le spectre infra-rouge de la lignine (a), celui du PPCP extrait du mélange par le chloroforme et filtré sur papier filtre (b) et celui du PPCP de référence (c). Le spectre du polymère extrait du mélange, filtré à 0,45 µm, correspond en tous points à celui du chloroforme seul.

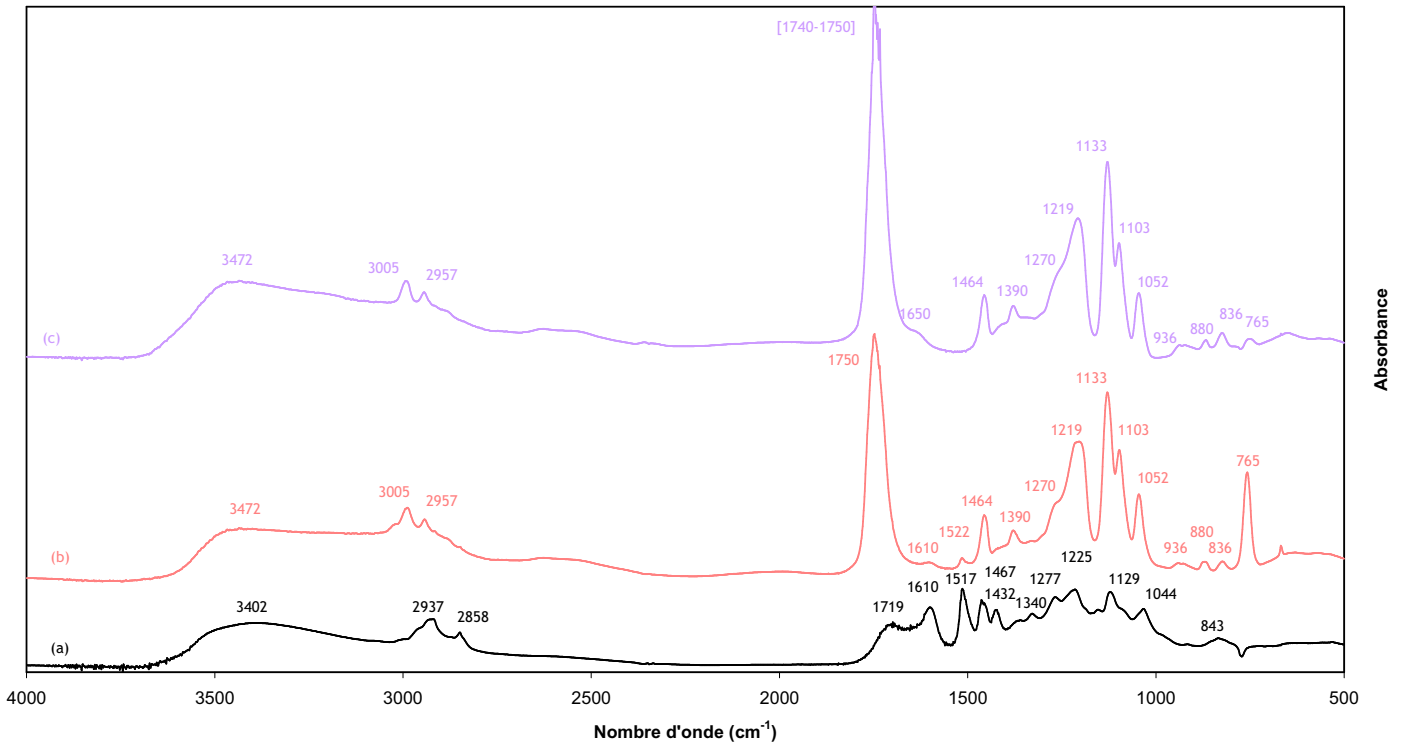


Figure III-37 : spectres FTIR de la lignine (a), du PPCC extrait du mélange par le chloroforme filtré à 0,45 $\mu\text{m}$  (b), et du PPCC de référence (c)

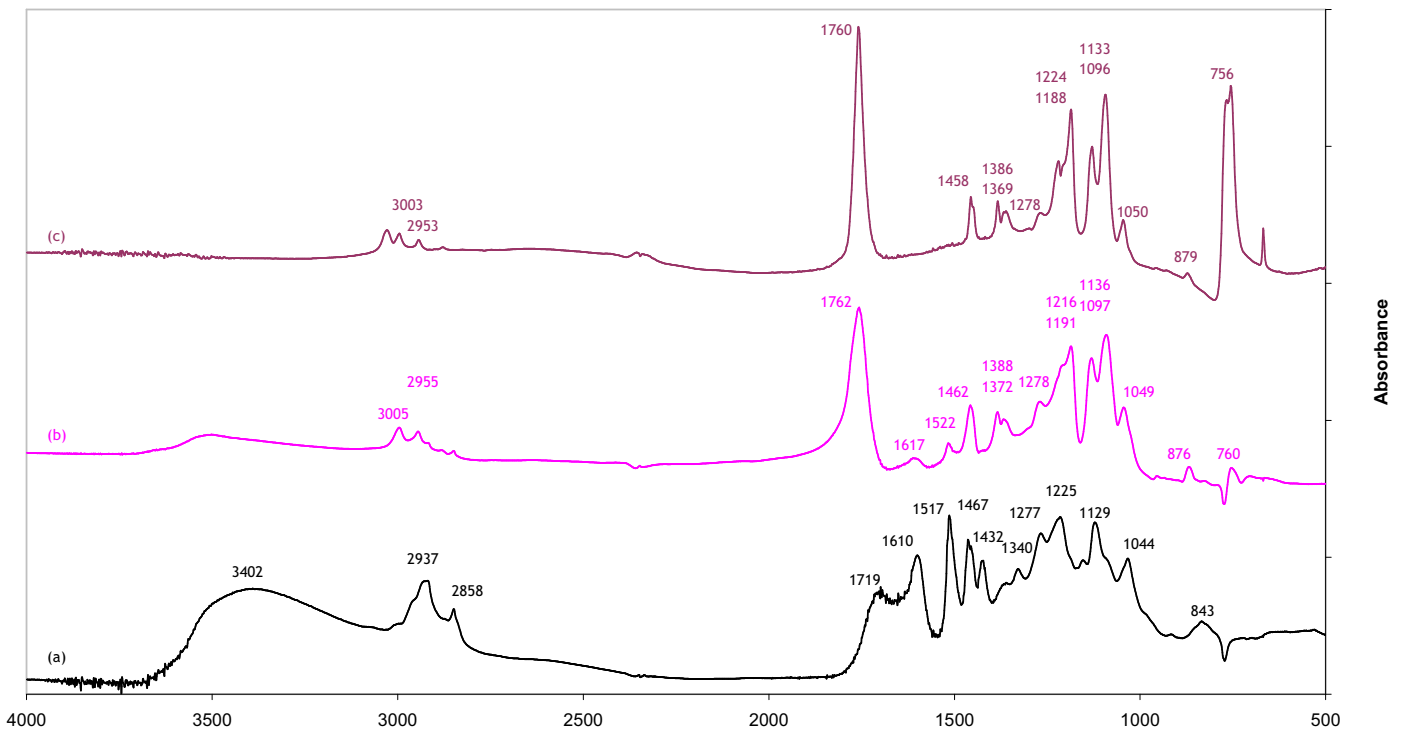


Figure III-38 : Spectres FTIR de la lignine (a), du PPCP extrait du mélange par le chloroforme filtré sur papier filtre (b), et du PPCP de référence (c)

Le tableau III-26 ci-dessous indique les attributions des bandes d'absorption infra-rouge de la lignine, d'après Pandey (1999, [23]).

<b>Nombre d'onde (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Attributions des bandes d'absorption</b>
3402 <sup>a</sup>	Elongations des groupes (O-H)
2937	Elongations des groupes (-CH)
2858	Elongations des groupes (C-H)
1719	Elongations des groupements (C=O)
<b>1610</b>	Elongations (C=O) et élongations des cycles aromatiques
<b>1517</b>	Elongations des cycles aromatiques
1467	Déformations (CH)
1432	Déformations (CH) dans le plan, et élongations de l'anneau aromatique
1340	(C-O) de l'anneau syringyle
1277	(C-O) de l'anneau guaiacycle
1225	(C-O) de l'anneau guaiacycle
1129	(C-H) guaiacycle et syringyle
1044	(C-O) des alcools primaires, (CH) guaiacycles

*Tableau III-26 : Attributions des bandes d'absorption infra-rouge de la lignine de feuillu [3, 22]*

Nous pouvons constater sur les figures ci-dessus la présence des bandes à 1610 et 1517  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux cycles aromatiques de la lignine, sur les spectres du polymère extrait du mélange par le chloroforme pourtant filtré. Ceci semble confirmer une dégradation de la lignine dans le polymère.

Les observations sont exactement les mêmes dans le cas des PPAS et PPET.

D'autre part, le mélange obtenu par chauffage court présente un aspect très différent de celui des mélanges cellulose/polymères. En effet, on obtient un produit visqueux, collant et très noirci. De la même façon, après chauffage prolongé, le mélange présente l'aspect d'un solide translucide brun. Dans les deux cas, la lignine semble solubilisée dans le polymère.

Lors de l'extraction, dans les conditions dans lesquelles nous l'avons menée, il est impossible de récupérer la lignine en poudre lors de la filtration. En effet, un produit très visqueux et collant s'est formé, composé de polymère et de lignine solubilisée.

Les figures III-39, III-40 et III-41 représentent la répartition de masse molaire des polymères extraits des mélanges lignine/polymères :

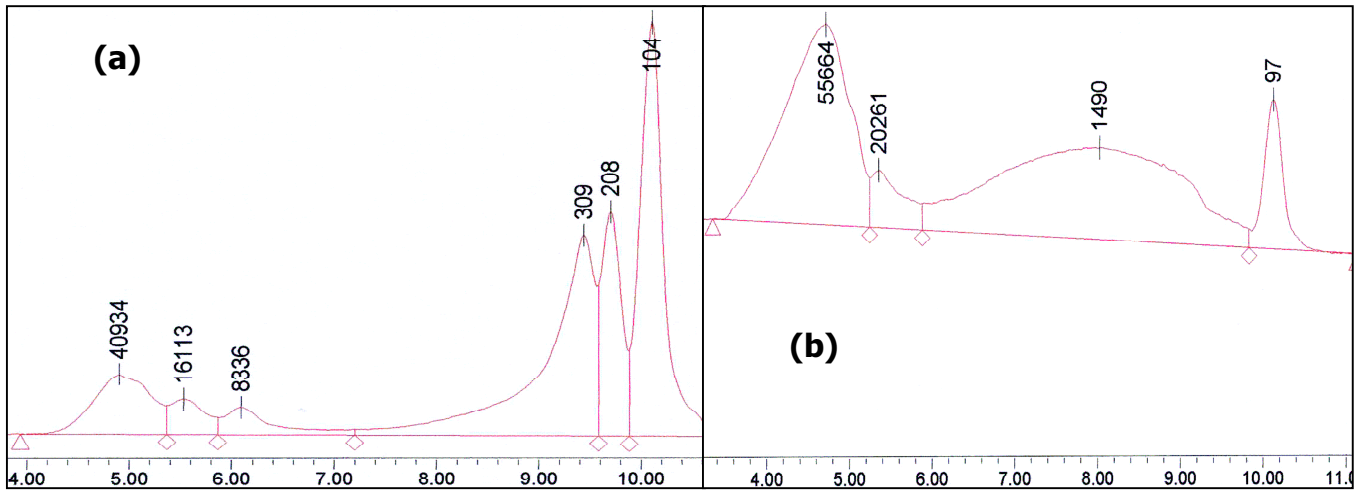


Figure III-39 : répartition de masse molaire des polymères extraits des mélanges lignine/PP CC (a) et CP (b)

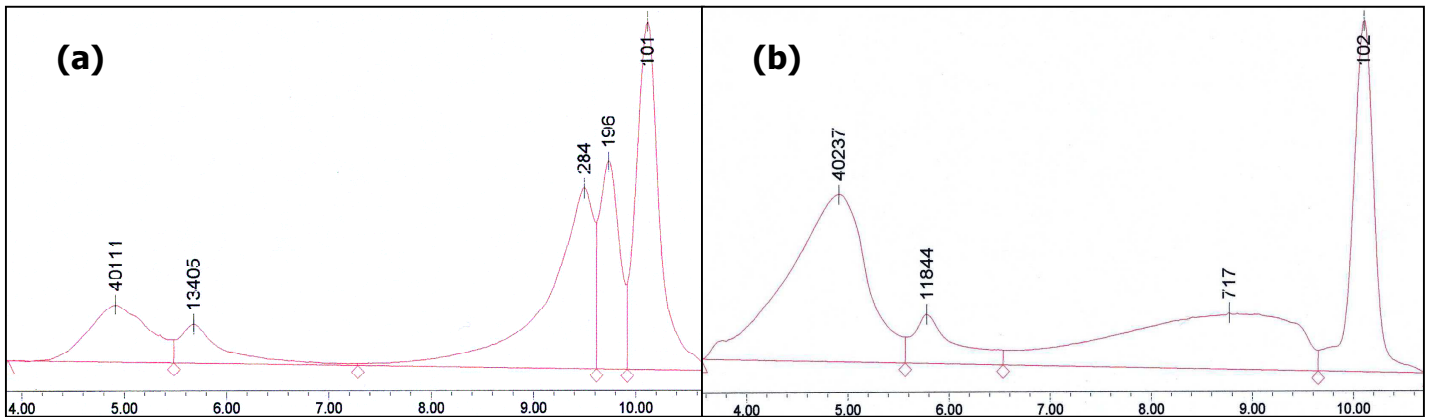


Figure III-40 : Répartition de masse molaire des polymères extraits des mélanges lignine/PPAS CC (a) et CP (b)

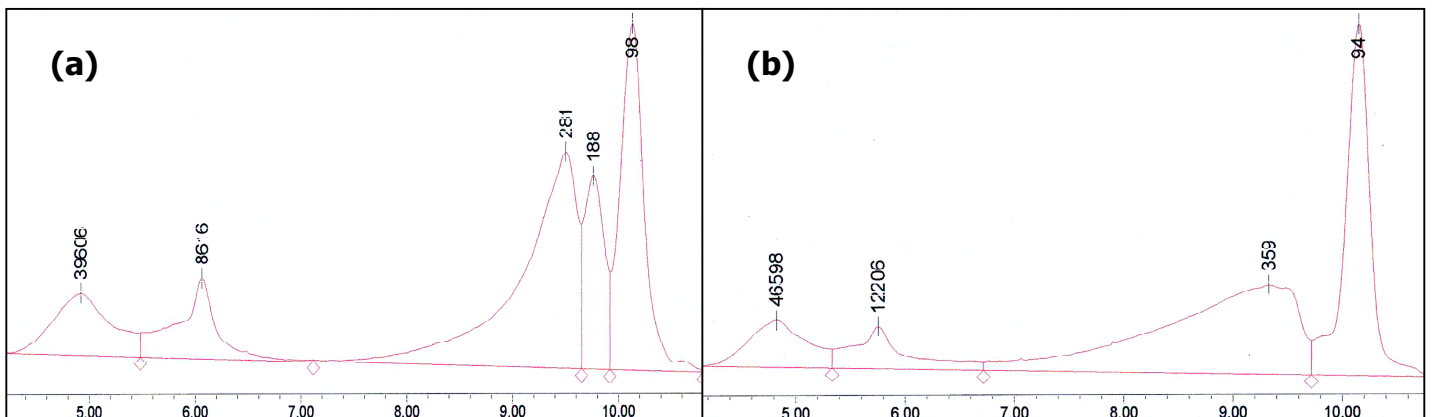


Figure III-41 : répartition de masse molaire des polymères extraits des mélanges lignine/PPET CC (a) et CP (b)

Nous constatons une fois de plus la présence de fortes masses molaires. Après un chauffage court, en présence ou pas de catalyseur, des masses de 10000, 15000 et 40000 g.mol<sup>-1</sup> sont présentes dans le polymère extrait.

Sur les mêmes chromatogrammes apparaissent les masses molaires correspondant aux polymères : environ 200 et 300 g.mol<sup>-1</sup>. Nous pouvons signaler de nouveau qu'en présence de lignine, comme dans le bois (cf. chapitre III.3.1.1.b.), la polymérisation du polymère n'est pas améliorée de façon évidente par le catalyseur.

La répartition de masse molaire des polymères extraits des mélanges CP présente un groupe de masses très large, sortant entre 6 et 10 mn, alors que les pics de très fortes masses molaires sont toujours présents.

Pour préciser le type d'interaction susceptible de se produire entre la lignine et les oligomères, nous avons effectué une analyse RMN <sup>13</sup>C des mélanges lignine/polymères. Le tableau III-27 indique les attributions des principaux pics selon Kishimoto et al. (2003, [12]) et Balakshin et al. (2005, [4]).

Déplacement chimique (ppm)	Attribution
[168-175]	Esters aliphatiques C=O
147,9	C <sub>4</sub> des unités guaiacyles
114,9	C <sub>5</sub> des unités guaiacyles
107,7	C <sub>2</sub> des unités guaiacyles
55,7	OCH <sub>3</sub> aromatiques

*Tableau III-27 : Attributions des principaux déplacements chimiques des spectres RMN <sup>13</sup>C de la lignine*

La figure III-42 représente les spectres de la lignine témoin (a) et des mélanges lignine/PP CP (b), lignine/PPAS CP (c) et lignine/PPET CP (d) :



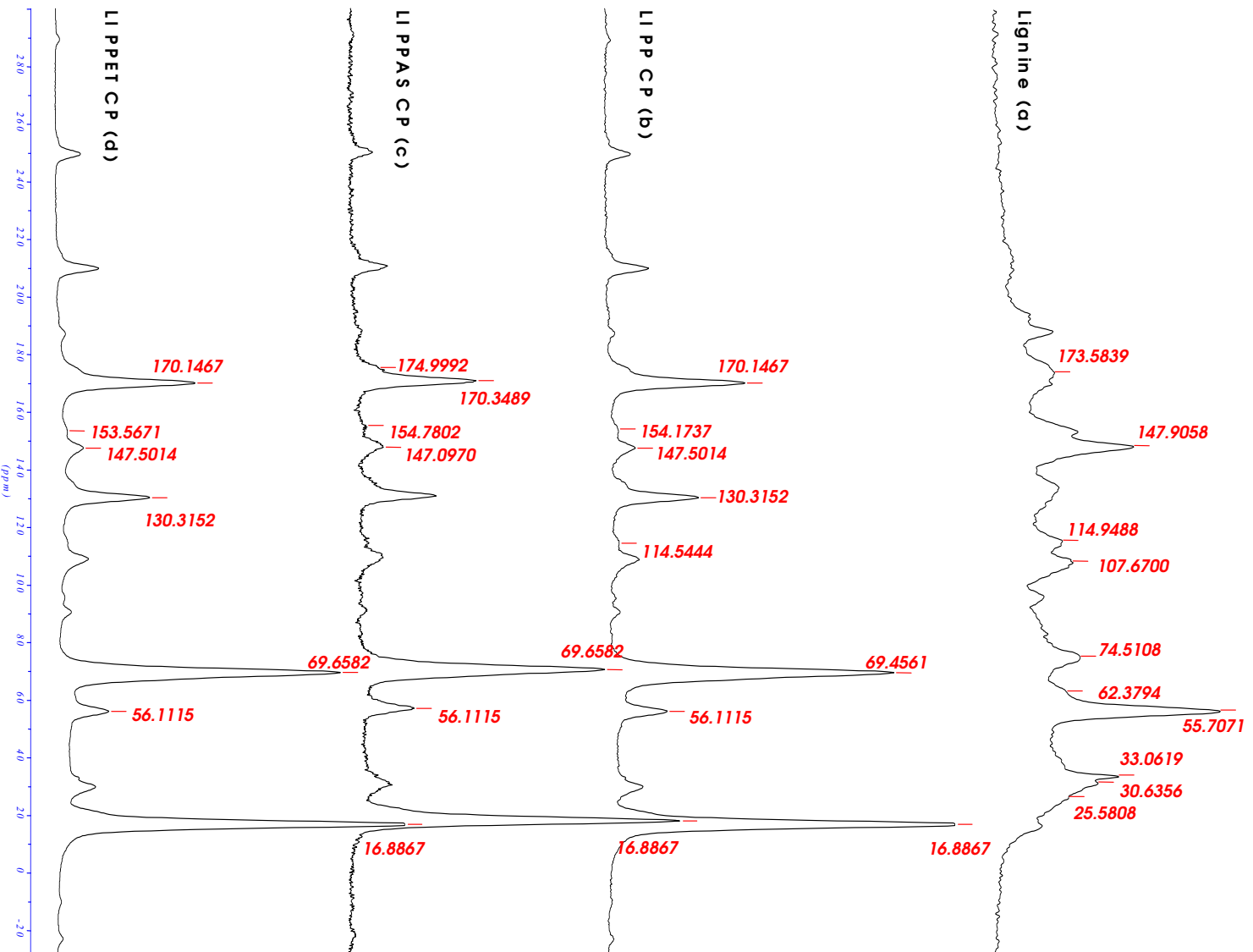


Figure III-42 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de la lignine (a) et des mélanges lignine/PP CP (b), Lignine/PPAS CP (c) et lignine/PPET CP (d)

Les spectres des trois mélanges sont tout à fait identiques, ce qui implique que les trois traitements interagissent de la même façon avec la lignine.

Le rapport entre les pics en 147,9 et 154 ppm, correspondant aux déplacements chimiques de la lignine, fortement modifié par les traitements, ainsi que la disparition des pics en 114 et 74,5 ppm, pourraient traduire une dégradation de la lignine par hydrolyse acide.

D'autre part, l'épaulement en 175 ppm que nous avons déjà observé sur les spectres des mélanges cellulose/polymères apparaît de la même façon sur les spectres des mélanges lignine/polymères.

***En résumé***, l'observation des spectres FTIR, et les fortes masses molaires obtenues, nous laissent penser que la lignine est dégradée par le polymère, contenant ou pas un catalyseur. La dégradation de la lignine, constituant principal de la lamelle mitoyenne, constitue une explication probable de l'altération de la cohésion entre les fibres de bois. La caractérisation mécanique montrera que le phénomène est plus marqué en présence de catalyseur.

### III.3.2.3. Caractérisation mécanique du ramollissement

#### a. Comportement en flexion

L'essai en flexion permet de déterminer les module et contrainte de rupture du matériau. Nous avons effectué deux types d'essai dont les principes sont détaillés dans le chapitre II.4.6.1. et 2. L'essai de flexion trois points nous donne la valeur de contrainte de rupture en flexion. Cependant, l'assouplissement du bois en surface constitue une limite d'interprétation des valeurs de module de rupture.

En effet, il se produit au niveau de l'interface entre le cylindre d'application de la charge et la surface du bois, un phénomène de matage. Le cylindre s'enfonce sur une épaisseur de bois variable sans déplacement de l'échantillon et sans effort. Le tableau III-28 et la figure III-43 indiquent les valeurs moyennes de contraintes de rupture du matériau.

Echantillon		Teneur résiduelle en polymère (%)	Contrainte de rupture (MPa)	
			Moy.	ET
Aubier de Pin sylvestre	Témoin		<b>169,8</b>	11,9
	PP CC	77,5	<b>75,5</b>	15,3
	PPAS CC	125,6	<b>14,2</b>	10,6
	PPET CC	72,0	<b>28,4</b>	16,5
Hêtre	Témoin		<b>120,2</b>	32,3
	PP CC	91,1	<b>76,6</b>	8,5
	PPAS CC	119,4	<b>15,3</b>	7,6
	PPET CC	84,0	<b>6,3</b>	8,8

*Tableau III-28 : valeurs moyennes de contraintes de rupture du matériau soumis à un chauffage court*

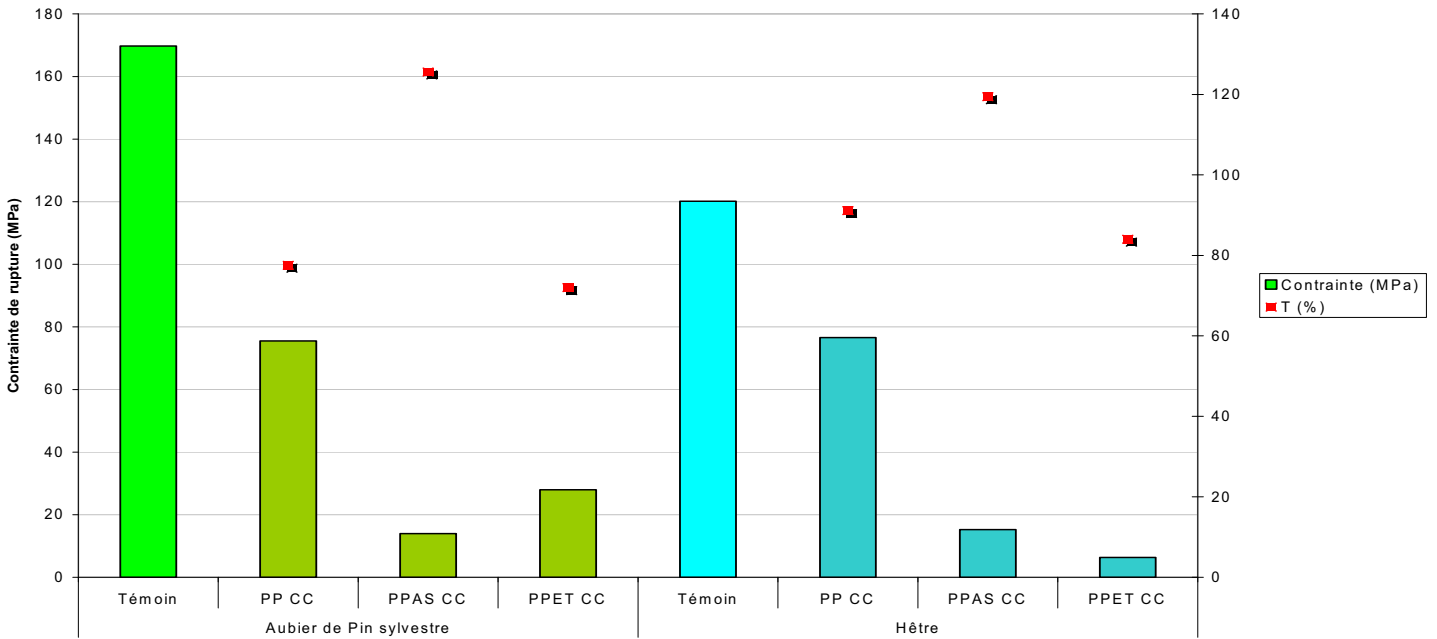


Figure III-43 : contrainte de rupture en flexion du matériau dans l'état intermédiaire

Nous constatons une nette diminution de la contrainte de rupture des échantillons imprégnés soumis à un chauffage court, d'autant plus forte en présence de catalyseur.

Sur les courbes de ruptures, on n'observe pas de rupture franche du matériau mais un effondrement progressif. Il s'agit alors, non pas d'une rupture en traction, mais d'une rupture en compression. La figure III-44 ci-dessous illustre la rupture d'échantillons de bois traités de PPAS CC et PPET CC.

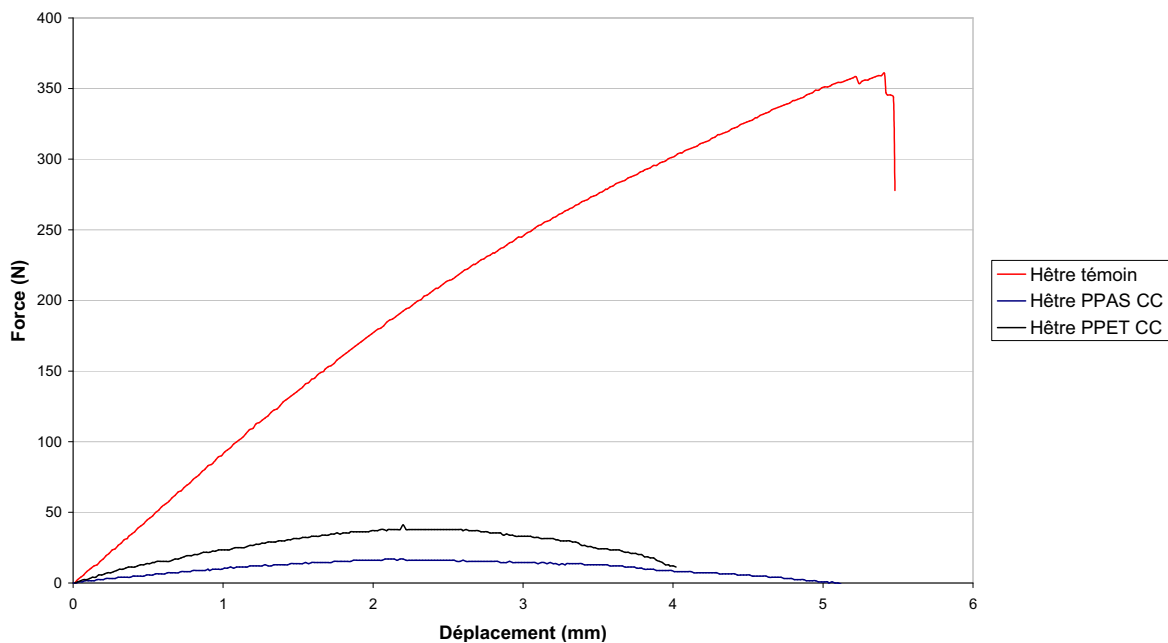


Figure III-44 : courbe de rupture force/déplacement d'échantillons de hêtre traités en comparaison au hêtre témoin

Ayant remarqué que les échantillons soumis au chauffage court perdent leur caractère assoupli après lessivage, nous avons effectué l'essai de flexion 3 points sur des échantillons de hêtre et d'aubier de pin sylvestre ramollis lessivés. La figure III-45 représente la contrainte de rupture des différents échantillons :

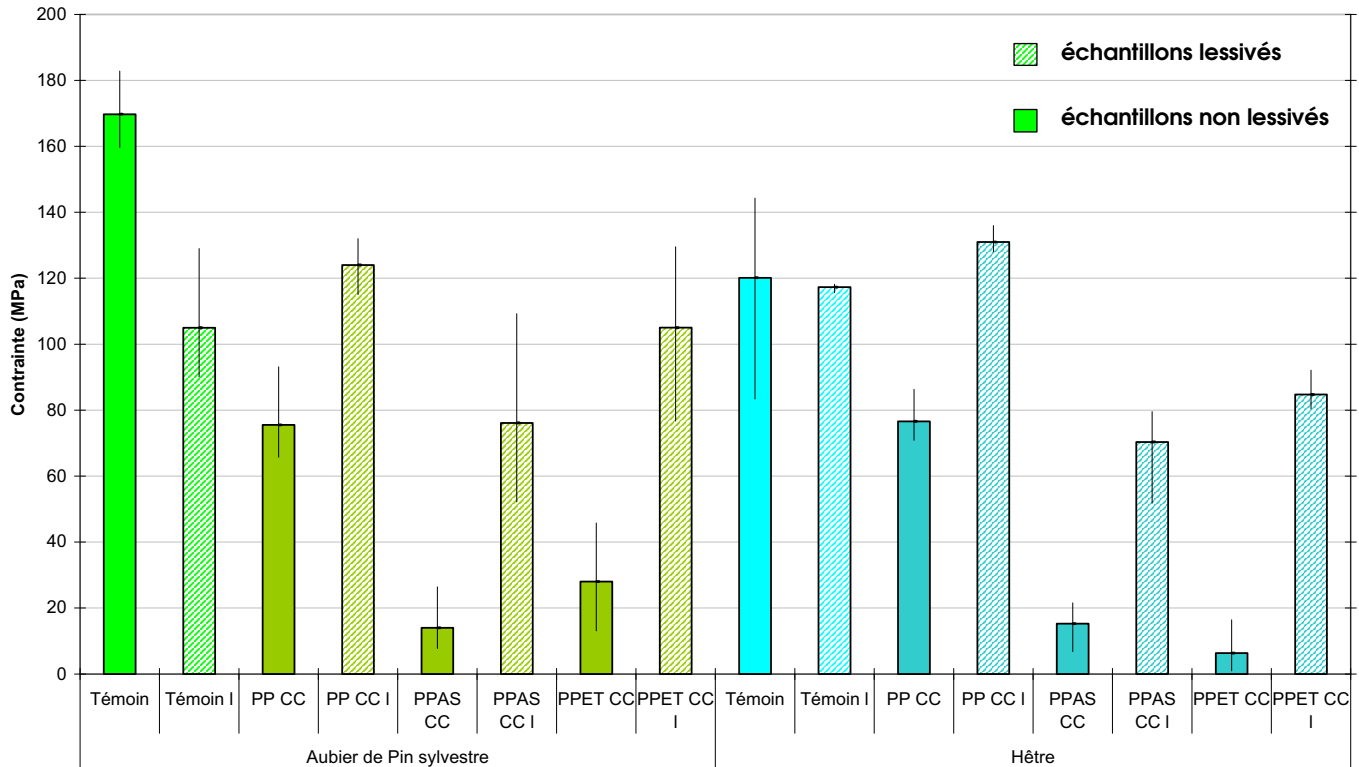
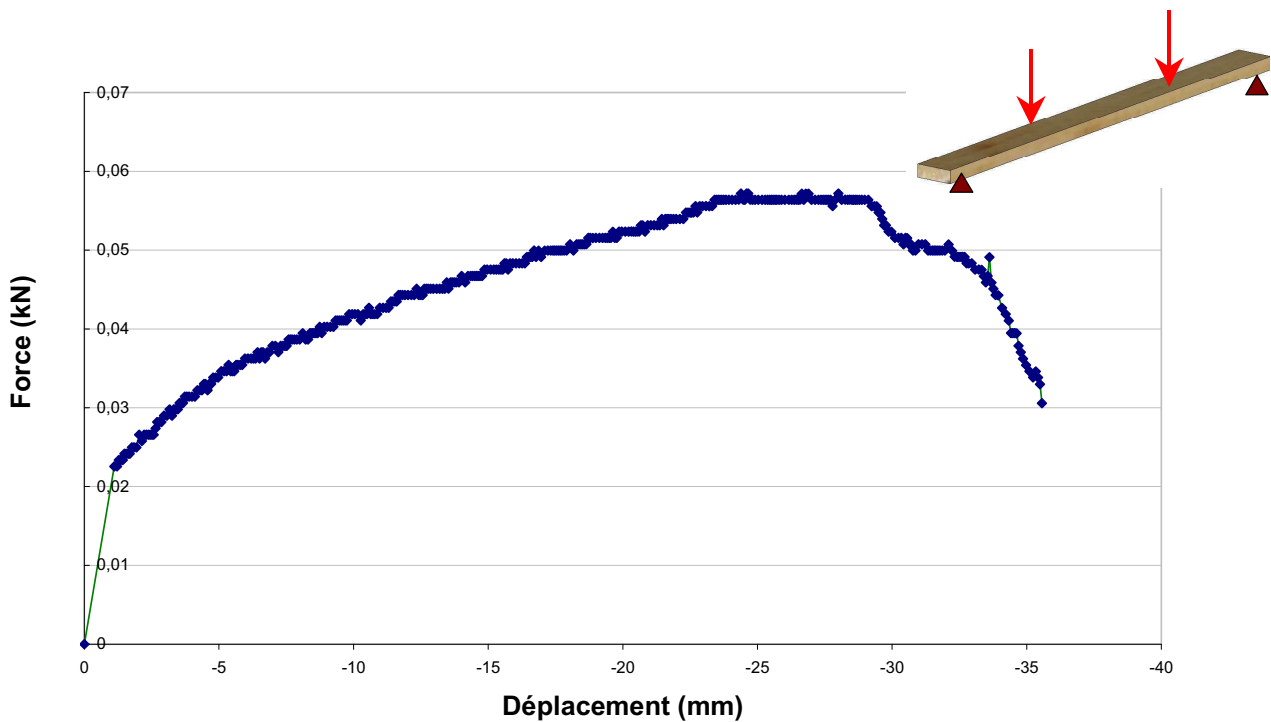


Figure III-45 : Contrainte de rupture des échantillons d'aubier de pin sylvestre et de hêtre, soumis au chauffage court puis lessivés

Nous constatons que les valeurs de contrainte de rupture sont considérablement plus élevées après lessivage qu'avant. Les contraintes de rupture des échantillons PPCC lessivés atteignent environ les valeurs de celles des échantillons témoins lessivés. En revanche, les échantillons PPAS et PPET CC retrouvent une certaine rigidité, mais pas leur rigidité de départ, ce qui semble indiquer une dégradation du matériau. Ainsi la part de polymère qui a été extraite par le lessivage à l'eau était vraisemblablement en partie responsable de la modification de propriétés mécaniques.

Pour s'affranchir du phénomène de matage, nous avons utilisé un système d'analyse d'images qui permet de suivre le déplacement de cibles déposées sur les éprouvettes d'essai, donc d'aboutir à la mesure de la déformation sans contact, au cours d'un essai de flexion quatre points.

La figure ci-dessous représente la courbe de rupture force/déplacement d'un échantillon de hêtre PPAS CC :



*Figure III-46 : Courbe de rupture d'un échantillon de hêtre PPAS CC soumis à l'effort de flexion 4 points*

Le phénomène de matage n'influence pas le calcul dans cet essai puisque la déformation de l'éprouvette est totalement calculée par l'observation des cibles dont le mouvement est enregistré par la caméra. Les valeurs de force appliquée par le vérin sont fournies par la machine d'essai. Et la juxtaposition de ces données permet d'accéder aux courbes de rupture, dont la figure III-46 est un exemple.

Affranchis du matage, nous constatons toutefois que cette courbe ne comporte pas de partie complètement linéaire sur laquelle nous pourrions définir un module.

Cela signifie que le matériau obtenu par le traitement présente un comportement plastique tout au long de l'essai. Ainsi, nous ne pourrions pas déterminer de valeur de module fiable sur un matériau présentant ces caractéristiques. Les valeurs de contrainte en flexion trois points seront les seules données de comparaison.

Les mêmes difficultés ont été observées sur des essais en compression, selon l'essai normalisé de compression axiale qui permet de déterminer la contrainte de rupture en compression parallèle au fil du bois, à l'humidité H de l'échantillon. La méthode utilisée est décrite dans la partie expérimentale au chapitre II.4.6.4.

D'importantes déformations se produisent sur les échantillons testés, localisées aux points d'appui. Ainsi, la rigidité du matériau n'est pas suffisante pour déterminer le module puisqu'il n'y a pas de transmission d'effort. Le comportement du matériau est plastique, et non plus élastique.

La figure III-49 ci-dessous représente un exemple de courbe de rupture force/déplacement d'éprouvettes de pin sylvestre imprégné de PPAS CC en comparaison au Pin vierge.

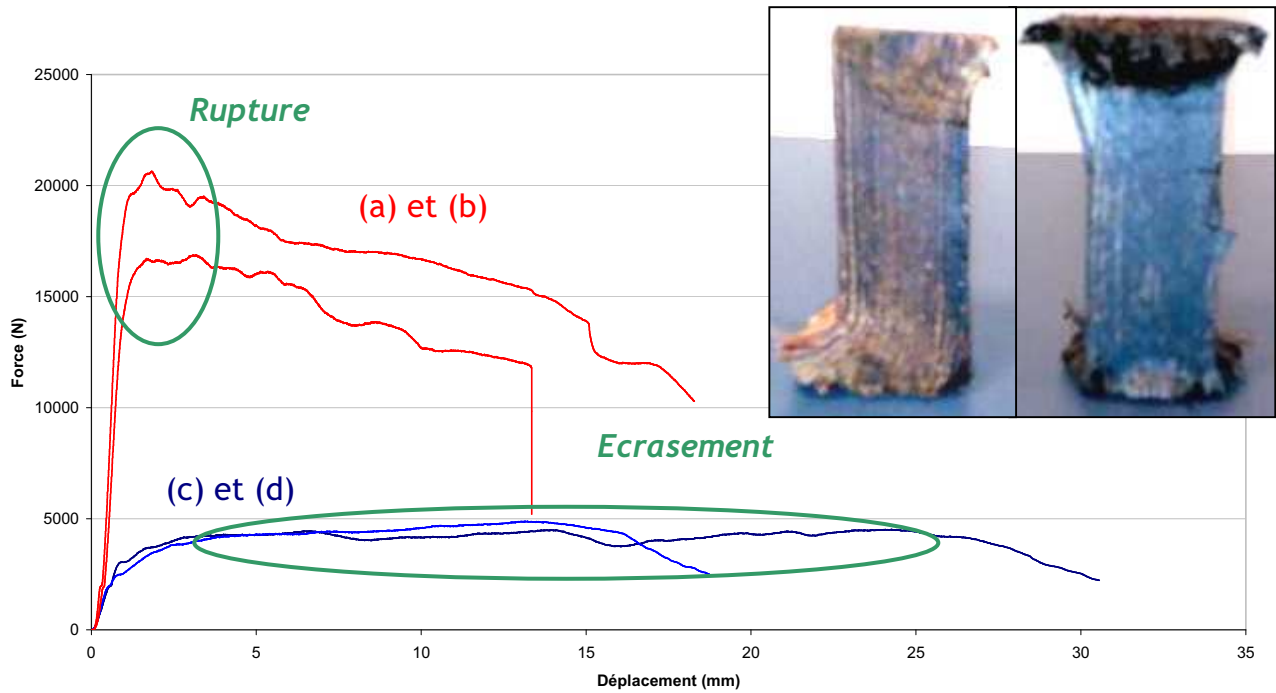


Figure III-47 : Courbes de rupture en compression axiale, avec (a) et (b) les éprouvettes de pin sylvestre vierges et (c) et (d) les éprouvettes de pin sylvestre imprégnées de PPAS CC.

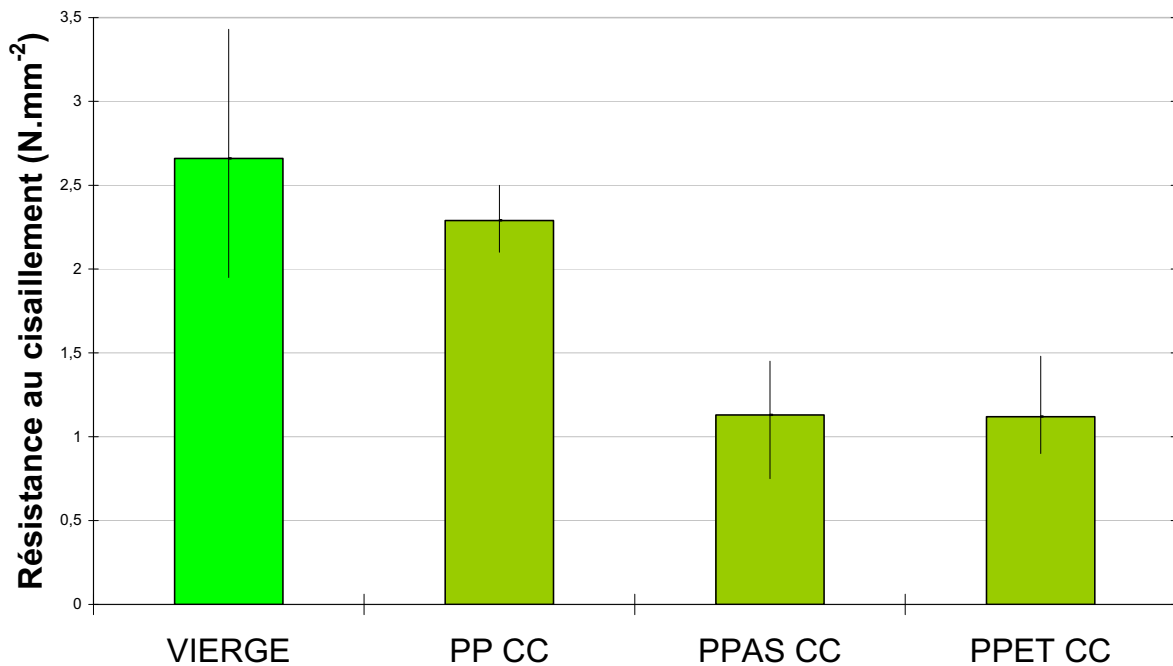
#### b. Comportement en cisaillement

Pour mettre en évidence la décohésion des fibres, nous avons mis en œuvre un essai inspiré de la norme d'essai en cisaillement relative au joints de collage [2]. L'objectif de cet essai est de quantifier la perte de résistance au cisaillement sur un plan ligneux. Nous l'avons réalisé sur des échantillons d'aubier de pin sylvestre dans lesquels deux rainures ont été usinées, de façon à ce que l'effort en traction soit réparti sur la surface de cisaillement, correspondant au plan radial de l'éprouvette.

Le tableau III-29 et la figure III-48 indiquent les valeurs de résistance au cisaillement d'échantillons de bois imprégnés soumis au chauffage court.

		$f_v$ (N.mm <sup>-2</sup> )	
		Moy.	ET
Aubier de Pin sylvestre	Témoin	<b>2,66</b>	0,45
	PP CC	<b>2,29</b>	0,15
	PPAS CC	<b>1,13</b>	0,26
	PPET CC	<b>1,12</b>	0,25

Tableau III-29 : Résistance au cisaillement d'échantillons soumis au chauffage court



*Figure III-48 : Résistance au cisaillement d'échantillons imprégnés soumis au chauffage court*

Nous constatons de nouveau une grande différence de comportement entre les échantillons imprégnés de PP et ceux imprégnés de PPAS et PPET. Les catalyseurs semblent encore une fois accentuer la fragilisation de la cohésion entre les fibres.

### c. Dureté

Pour caractériser la dureté de surface des échantillons traités, nous avons effectué deux essais mécaniques complémentaires : les essais de dureté Monnin et Brinell.

Le premier, effectué spécifiquement sur le matériau bois, consiste à déterminer la résistance à la pénétration sur la face radiale d'un échantillon, d'un cylindre de rayon donné, appliqué suivant une génératrice, sous un effort connu.

Le second, effectué sur tous types de matériaux, consiste à imprimer une bille de diamètre connu, sur la face libre d'une éprouvette, sous une charge donnée, et de mesurer le diamètre de l'empreinte laissée sur la surface après enlèvement de la charge, de façon à en déduire la valeur de dureté HB qui constitue la résistance au poinçonnement.

- Essai de dureté Monnin

Le tableau III-30 indique les valeurs moyennes de dureté Monnin d'échantillons de bois imprégné et soumis au chauffage court.

		Teneur résiduelle en polymère (%)	Dureté Monnin N (mm <sup>-1</sup> )	
			Moy	ET
Aubier de Pin sylvestre	Témoin	163,3	<b>3,7</b>	3,2
	PP CC		<b>0,25</b>	0,07
	PPAS CC		<b>1,8</b>	1,7
	PPET CC		<b>1,3</b>	0,8
Hêtre	Témoin	42,8	<b>11,9</b>	4,0
	PP CC		<b>2,7</b>	1,1
	PPAS CC		<b>5,3</b>	0,44
	PPET CC		<b>1,5</b>	0,3

Tableau III-30 : Dureté Monnin après chauffage court

La figure III-49 illustre les résultats compilés dans le tableau III-30 :

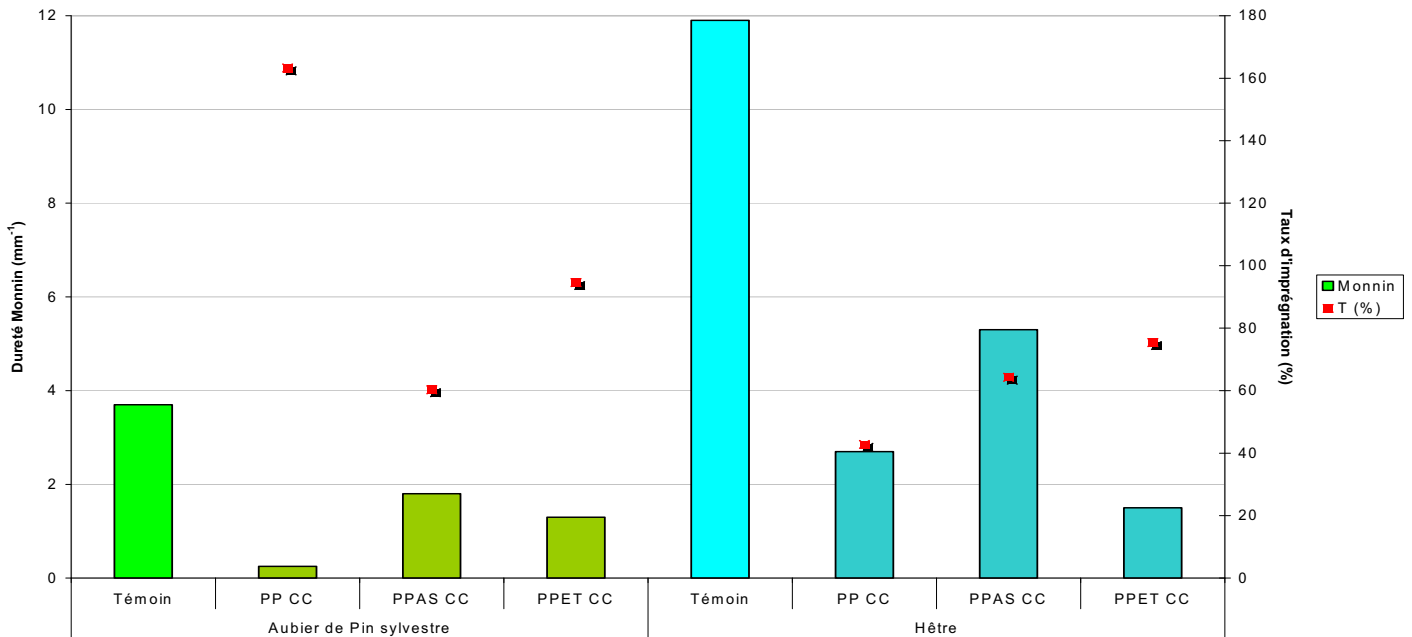


Figure III-49 : Dureté Monnin, état intermédiaire

Le ramollissement en surface du bois, dû au chauffage court après imprégnation, est mis en évidence par les valeurs de dureté Monnin rapportées ci-dessus. On constate une corrélation entre le taux d'imprégnation et la valeur de dureté. L'aubier de pin imprégné PP montre par exemple une dureté très faible qui s'explique en partie par un taux d'imprégnation de 160%.



- Essai de dureté Brinell

Le tableau III-31 indique les valeurs moyennes de dureté Brinell d'échantillons de bois imprégnés soumis au chauffage court.

		Taux d'imprégnation (%)	Dureté Brinell N (mm <sup>-1</sup> )	
			Moy	ET
Aubier de Pin sylvestre	Témoin		<b>1,6</b>	0,3
	PP CC	69,2	<b>0,7</b>	0,2
	PPAS CC	93,9	<b>0,2</b>	0,1
	PPET CC	98,6	<b>0,1</b>	0,0
Hêtre	Témoin		<b>4,3</b>	1,1
	PP CC	66,9	<b>1,6</b>	0,7
	PPAS CC	72,8	<b>0,6</b>	0,3
	PPET CC	78,1	<b>0,1</b>	0,0

Tableau III-31 : Dureté Brinell après chauffage court

La figure III-50 illustre les résultats compilés dans le tableau III-31 :

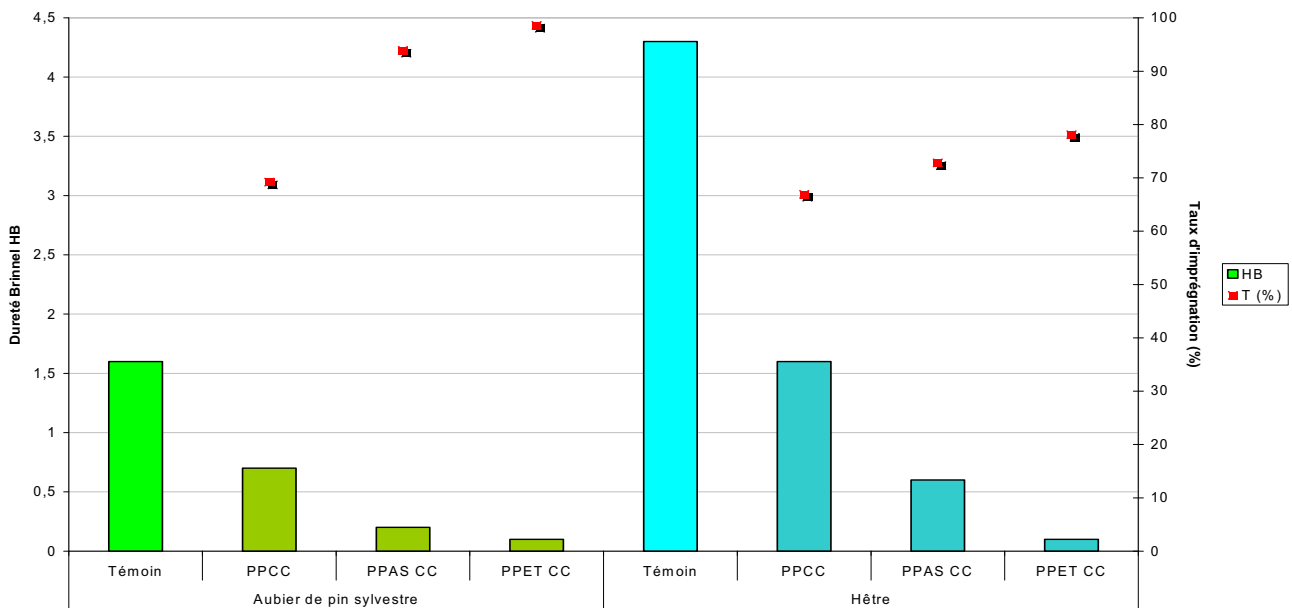


Figure III-50 : Dureté Brinell état intermédiaire

Nous constatons de nouveau une forte diminution de la dureté Brinell des échantillons dans l'état intermédiaire. Cependant, le catalyseur ne semble pas provoquer le même comportement du matériau que dans l'essai de dureté Monnin. On peut supposer que l'enfoncement du cylindre sur la face de l'échantillon provoque un écrasement par compression des fibres. Alors que la pénétration de la bille suscite un écartement des fibres par glissement les unes sur les autres. Ainsi la dureté Monnin est tributaire, à la fois de la teneur résiduelle en polymère, et de la proportion de bois initial et final dans l'échantillon, alors que la dureté Brinell traduit la décohesion des fibres.

#### *III.3.2.4. Discussion*

L'objectif de cette partie était, d'une part, d'expliquer les mécanismes physico-chimiques responsables du ramollissement du bois observé lors de la fabrication des composites, et d'autre part, de caractériser ce phénomène, de façon à pouvoir envisager des applications éventuelles.

Nous avons distingué le ramollissement du bois traduit par le module d'Young mesuré en TMA, vraisemblablement dû à l'imprégnation des oligomères dans les parois des cellules, du ramollissement traduit par une forte déformation, que l'on peut attribuer à un glissement des fibres les unes sur les autres.

Nous avons montré, par analyses chimiques (FTIR, RMN et GPC), une dégradation effective d'une lignine modèle, de type lignosulfonate. Ces analyses nous permettent d'envisager, sans la démontrer, la dégradation de la lignine du bois, constituant principal de la lamelle mitoyenne. Les oligomères interagissent de plus avec la lignine modèle pour former un composé visqueux et collant, dont on ne peut séparer les constituants, lignine et oligomères, que très difficilement.

Physiquement, nous pouvons supposer qu'une partie des oligomères d'acide lactique réagit avec une partie de la lignine constitutive de la lamelle mitoyenne, et forme une interface visqueuse entre les fibres, autorisant un glissement facile entre elles. Le délavage emporte les oligomères intercalés entre les parois et la lamelle mitoyenne, ce qui explique la rigidité retrouvée des échantillons lessivés.

D'autre part, si aucune distinction ne peut être faite entre les traitements PP et PPAS/ET du point de vue des analyses chimiques effectuées, les essais mécaniques mettent en évidence une différence très nette de comportement entre les composites de type PP, et les composites de type PPAS ou PPET. Au toucher, le ramollissement n'est d'ailleurs constaté qu'en présence de catalyseur. Nous avons mesuré une masse molaire moyenne des pré-polymères polycondensés dans le bois en présence de catalyseur, équivalente à celle obtenue sans catalyse. Nous pouvons alors envisager que les catalyseurs réagissent avec les constituants du bois lors du chauffage court, à défaut de catalyser la polymérisation, et provoquent ainsi des dégradations de la structure du bois conduisant au ramollissement.

Ce ramollissement du bois se traduisant principalement par un glissement des fibres entre elles, ce qui démontre une altération de la lamelle mitoyenne, nous avons axés nos analyses sur la lignine. Mais tous les constituants du bois sont susceptibles de subir une dégradation. Kurek et Gaudard ont ainsi montré des modifications physicochimiques de la paroi cellulaire de farine d'épicéa par des oxydes de manganèse formés en présence d'oxalate. L'analyse microscopique des trachéides oxydées met en évidence un lissage de la face intérieure de la paroi cellulaire dû à l'élimination de

monomères et de dimères guaiacyles, et la perte de masse des arabinoses et glucoses (Hames B. R., 1998 [9] ; Kurek et Gaudard, 2000 [14]). Le traitement de copeaux de peuplier par l'acide oxalique conduit également à des modifications de la paroi cellulaire, par dépolymérisation des xylanes couplée à une possible condensation de la lignine (Meyer-Pinson et al., 2004 [19]).

Certains traitements acides, notamment en présence d'acides sulfurique ou trifluoroacétique, sont également la cause de clivages des liaisons glycosidiques (Karlsson et al., 2004 [11]). L'étude de l'effet de l'acide sulfurique dilué sur de la paille de maïs a mis en évidence une hydrolyse des hémicelluloses et une solubilisation de la lignine, mais l'augmentation du temps de réaction provoque la formation de composés de lignine condensée de faible solubilité (Liu et Wyman, 2004 [16]). Ces études confortent nos observations et l'hypothèse de la dégradation de la lignine du bois par nos traitements. Mais l'analyse devra être poursuivie sur les autres constituants lignocellulosiques comme les hémicelluloses par exemple.

Le traitement d'échantillons de bois par l'acide sulfurique ou l'octanoate d'étain dilués en proportions massiques 0,6% dans l'eau, et 5% dans l'éthanol respectivement, ne conduit en outre à aucun ramollissement. L'acide lactique semble ainsi jouer un rôle prépondérant dans le ramollissement du matériau.

L'association de l'acide lactique, sous forme de monomères ou d'oligomères, avec le bois massif n'a pas été rapportée jusqu'à aujourd'hui. En revanche, plusieurs études ont été menées à partir d'autres acides carboxyliques. L'acide acétique est par exemple responsable de la solubilisation, la délignification ou la dégradation du bois, notamment la cellulose et les hémicelluloses, et de la formation de sucres hémicellulosiques et de furfural, sous des conditions de températures moyennes (de 115 à 130°C), en présence de 0,15 à 0,45% d'acide chlorhydrique (Parajó et al., 1995 [25]). Ce traitement provoque en une seule étape la délignification du bois et la dégradation des hémicelluloses. Vázquez et al. montrent l'importance de la concentration en acide acétique sur la délignification de pin maritime, qui se produit par hydrolyse des liaisons aryl ethers (Vázquez et al., 1997 [29]). L'acide acétique se révèle toutefois moins agressif vis à vis des structures que la méthode conventionnelle d'acidolyse par le dioxane aqueux-HCl (Lachenal et al., 2004 [15]). La délignification de paille de riz, d'échantillons de bouleau ou de sapin a également été accomplie par Pan et Sano par l'acide acétique, en présence d'acides sulfurique ou chlorhydrique, en proportion 0,32 et 0,1% respectivement (Pan et Sano, 1999 [22]). Sato et al. ont, pour leur part, développé une méthode directe de production d'acétate de cellulose par délignification à l'acide acétique, en présence de 0,32% d'acide sulfurique, suivie d'une estérification en présence d'anhydride acétique (Sato et al., 2003 [26]).

Enfin, la caractérisation mécanique d'échantillons de dimensions moyennes permet d'envisager des applications diverses. Ainsi, le caractère plastique du matériau conféré par le polymère serait valorisable pour la mise en forme du matériau dans l'état intermédiaire, qui pourrait

être suivi d'un chauffage prolongé pour figer la déformation. De la même façon, la dureté altérée des composites dans l'état intermédiaire pourrait faciliter une densification de surface.

La principale limite à une application industrielle réside dans la coloration importante du bois, dont nous tenterons de déterminer les causes dans le chapitre suivant.

### III.3.3. Impact de la polymérisation sur les propriétés physiques du bois : coloration

#### III.3.3.1. Description

Le chauffage du bois imprégné, quels que soient l'essence et le catalyseur utilisés, provoque un fort noircissement, dès le début du chauffage, notamment dans le cas d'échantillons traités par les PPAS et PPET.

Les photographies ci-dessous représentent les trois faces d'échantillons de bois de dimensions  $20 \times 20 \times 20 \text{ m}^3$  avant et après traitement.

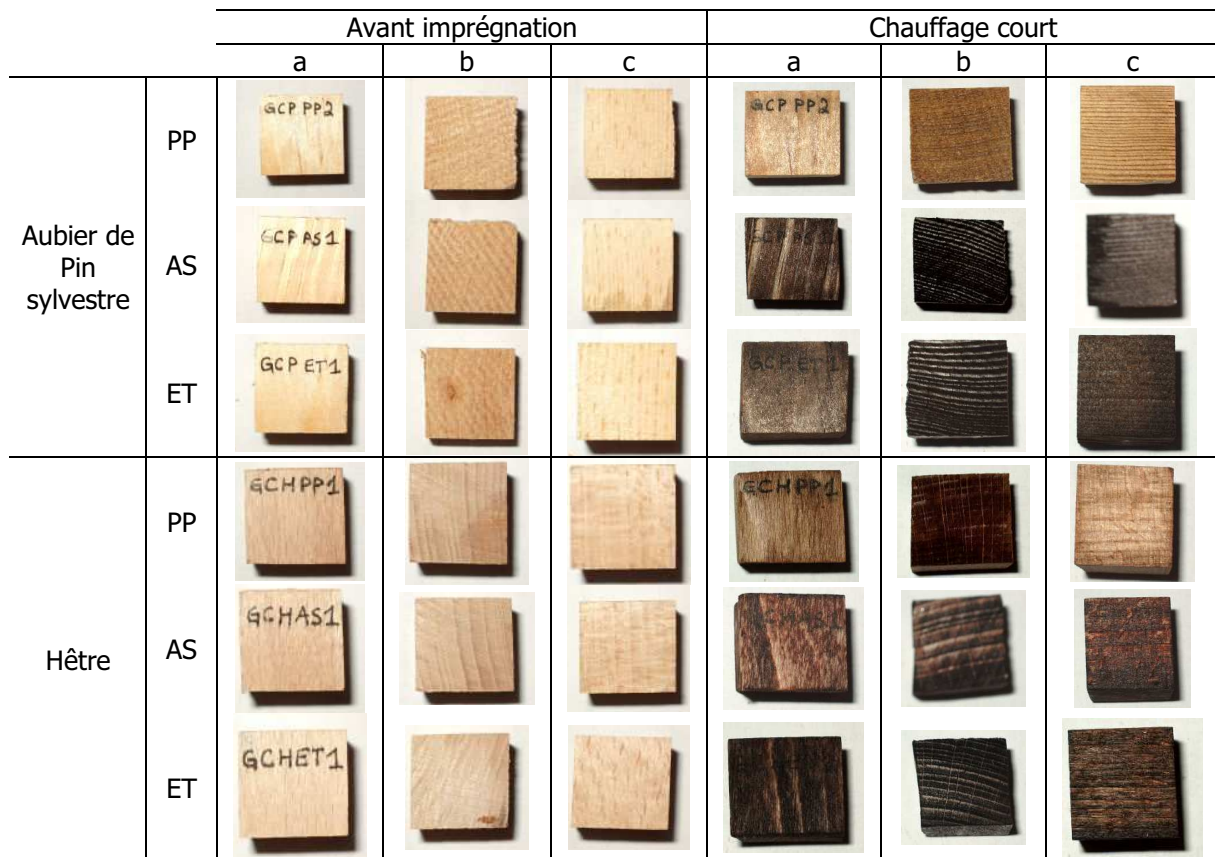


Figure III-51 : Illustration du noircissement du bois après chauffage court sur les trois faces (a, b, c : tangentielle, transversale, radiale) d'échantillons de bois imprégnés

Le prolongement du chauffage jusqu'à masse constante affirme le noircissement du bois. C'est ce qu'illustre la figure III-52 :

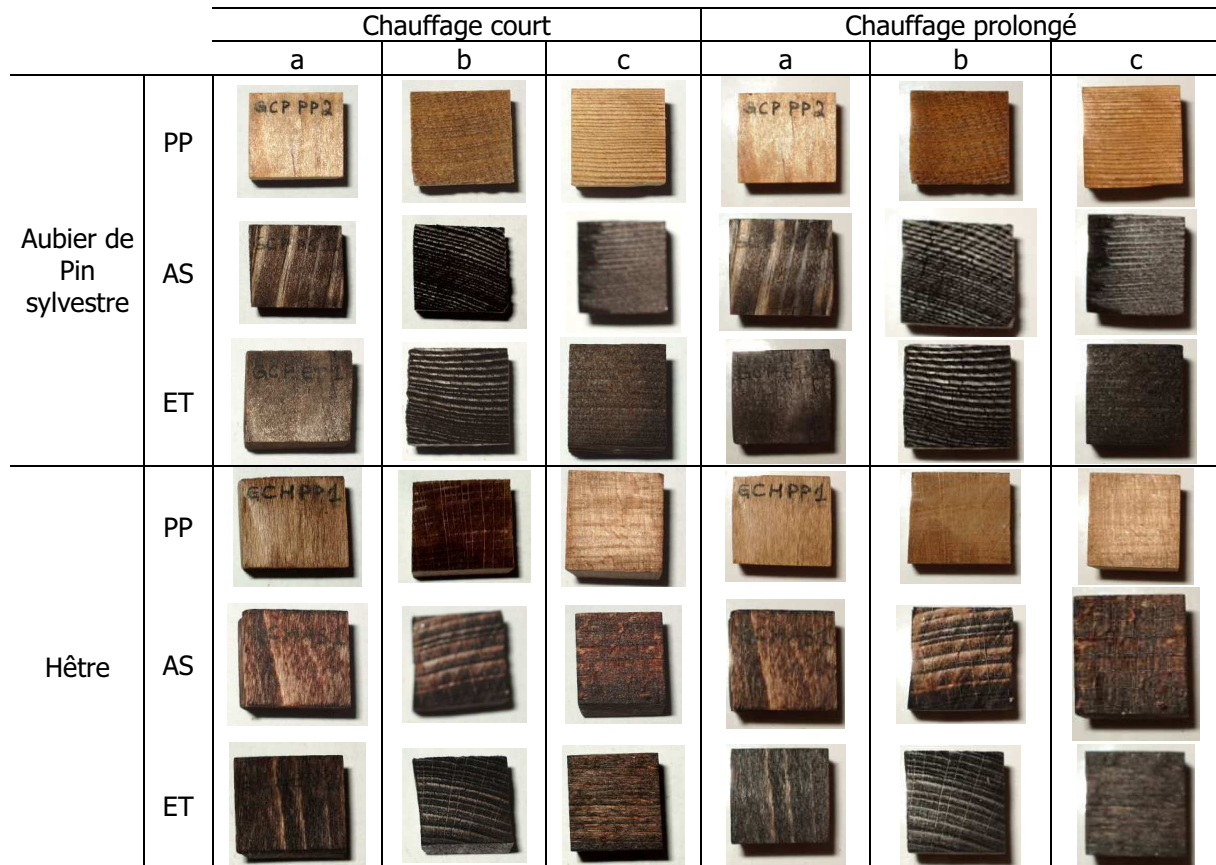


Figure III-52 : Illustration du noircissement du bois après chauffage prolongé sur les trois faces a, b, c (tangentielle, transversale, radiale) d'échantillons de bois imprégnés

La caractérisation du phénomène de coloration du bois imprégné chauffé a été réalisée au moyen d'un chromamètre d'après la méthode décrite dans le chapitre II.4.4.1. Des éprouvettes d'aubier de pin sylvestre et de hêtre, de dimensions  $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ , ont été imprégnées des trois types de traitement et chauffées en étuve ventilée réglée à  $120^\circ\text{C}$  au cours de la première heure puis à  $103^\circ\text{C}$  pendant une centaine d'heures.

La figure III-53 représente les 35 premières heures de suivi de la différence totale de couleur lors du chauffage d'une mesure effectuée sur 122 heures. Nous observons que le noircissement des échantillons ne se produit pas de la même façon pour les trois produits. En effet, dans le cas d'une imprégnation de PP sans catalyseur, l'amplitude de différence de couleur est plus faible que dans le cas d'une imprégnation de PPAS ou PPET. Dans ces deux derniers cas, on observe également un noircissement plus rapide, démontré par la pente à l'origine. C'est au cours de la première heure à  $120^\circ\text{C}$  que la couleur change le plus, pour se stabiliser vers 5h de chauffage.

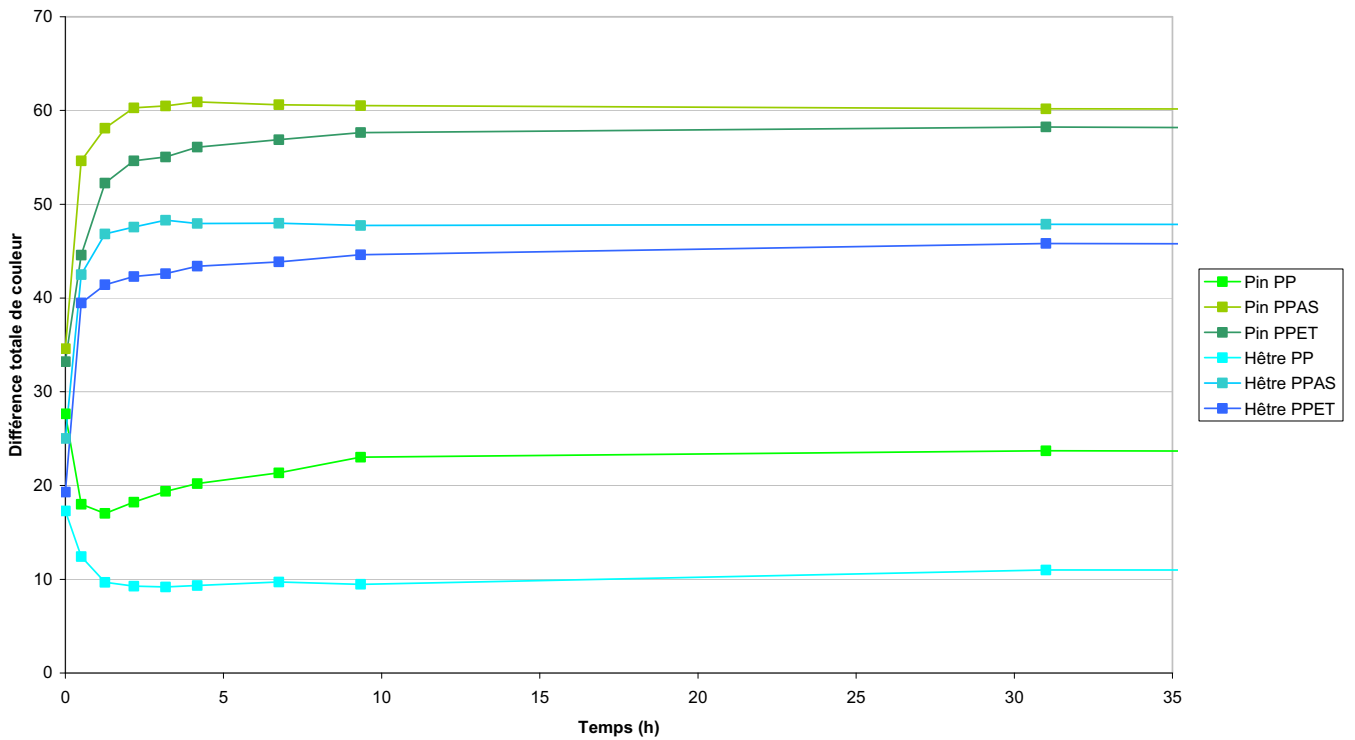


Figure III-53 : Suivi de la différence totale de couleur dans le temps, pendant chauffage

Une autre manière d'illustrer la coloration des composites consiste à exprimer la variation des coordonnées a en fonction de b :

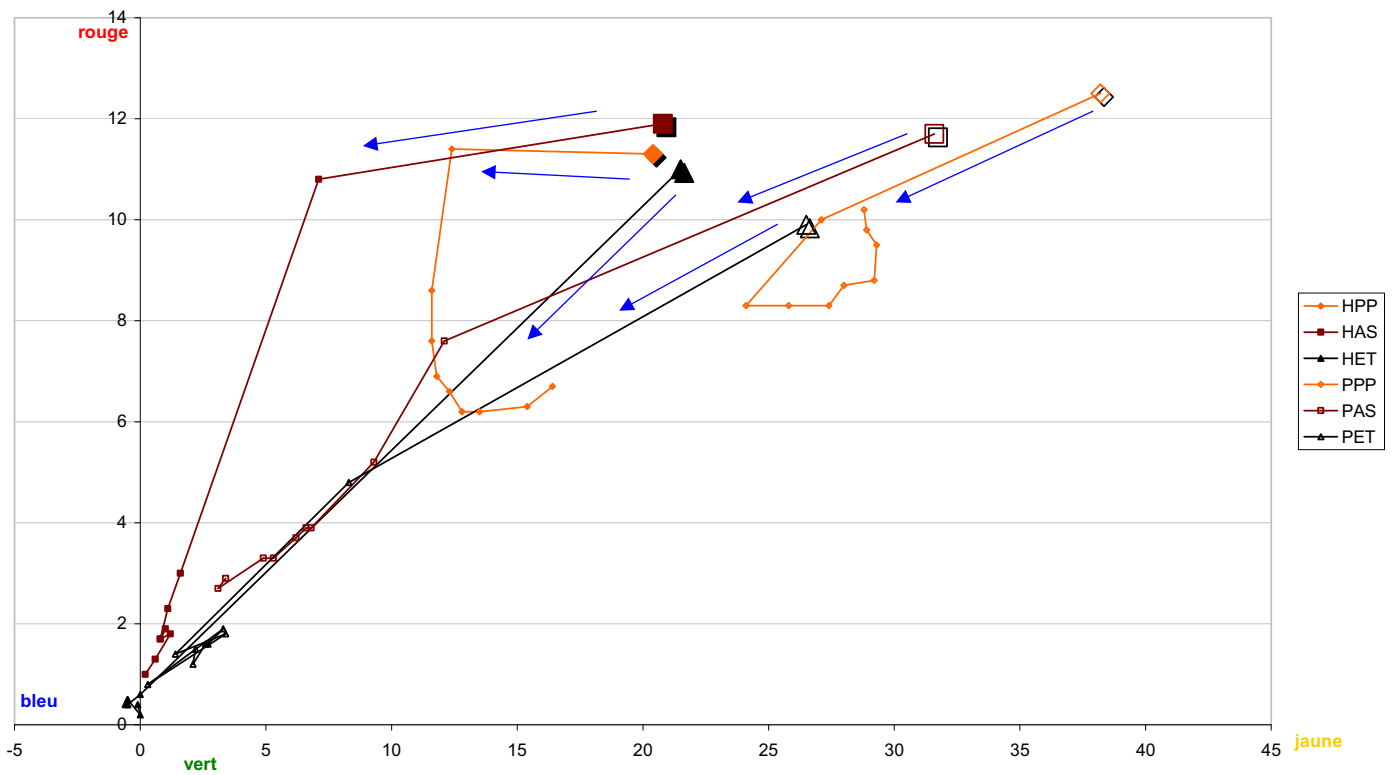


Figure III-54 : Evolution de la variation de couleur dans le temps, le point de départ est surligné

La variation de couleur se produit donc principalement lors des premières minutes de chauffage. De plus, la présence de catalyseur semble influencer fortement la coloration.

### III.3.3.2. Localisation du phénomène

Pour comprendre le noircissement du bois, nous devons déterminer entre quels matériaux se produisent les interactions responsables de la coloration.

Les constituants susceptibles de noircir sont d'une part le polymère, et d'autre part les constituants du bois, cellulose, lignine ou extractibles. Les facteurs susceptibles d'engendrer la coloration sont la pureté de l'acide lactique utilisé (proportion en isomères L) ; l'acidité du polymère, liée à la masse molaire ; et la présence de catalyseur.

Pour déterminer l'influence de chacun de ces paramètres, nous avons effectué plusieurs combinaisons. Nous avons utilisé, en guise de cellulose, des échantillons de cartouche d'extraction. La lignine, de type calcium lignosulfonate, nous a été fournie par Lignotec Iberica. Pour pouvoir tester l'influence des extractibles sur la coloration, nous avons extrait au soxhlet à l'acétone des échantillons d'aubier de pin sylvestre et de hêtre séparément. Nous avons conservé les extraits dans l'acétone utilisée pour l'extraction.

Les deux essences, imprégnées de PPAS et PPET présentent la même coloration, dès la première heure de chauffage. Dès lors, chaque constituant, disposé dans une coupelle en aluminium, a été soumis à un chauffage court à 120°C en étuve ventilée, ramenée ensuite à 103°C. La mesure de la couleur sur ce type d'échantillon n'est pas possible, nous avons donc effectué des observations visuelles.

#### a. Polymère

La littérature fait souvent référence au noircissement du PLA lors de sa fabrication industrielle. Divers produits et procédés existent pour pallier ce problème. Nous avons donc commencé par envisager l'influence du polymère sur la coloration du composite. Les photographies ci-dessous illustrent la coloration du polymère.

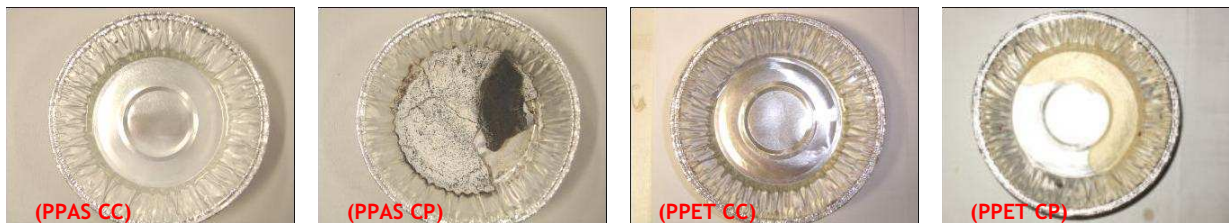


Figure III-55 : Photographies des PPAS CC et CP, et des PPET CC et CP



Nous constatons le noircissement du seul PPAS CP. Ce noircissement peut être évité par la préparation de PP à partir d'acide lactique d'indice de pureté élevé (fourni par l'entreprise Galactic). C'est ce que montre la figure III-56 :

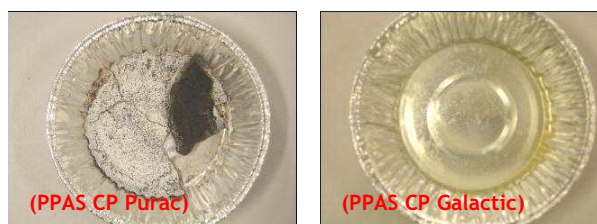


Figure III-56 : Photographies du PPAS CP à base d'acide lactique Purac, et du PPAS CP à base d'acide lactique Galactic

Nous en déduisons que le pré-polymère additionné de catalyseur présente un noircissement évitable s'il n'est pas associé au bois. De plus, le noircissement du bois se produit dès les premières minutes de chauffage, ce qui n'est pas le cas pour le pré-polymère seul.

**En résumé**, le noircissement du polymère, qui peut être contré par l'utilisation d'acide lactique pur, ne semble pas être responsable directement du noircissement du bois qui se produit dès le début du chauffage en étuve. Tous les mélanges effectués dans la suite du texte seront constitués d'acide lactique pur.

#### b. Cellulose

Les échantillons de cartouches de cellulose ont été déposés dans le pré-polymère et chauffés en étuve ventilée. Les photographies ci-dessous illustrent leur coloration.

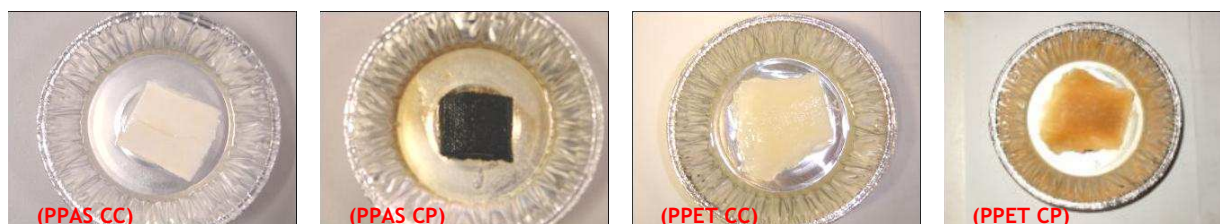


Figure III-57 : Photographies de la cellulose déposée dans les PPAS CC et CP, et les PPET CC et CP, à base d'acide lactique Galactic

Nous constatons que dans le cas d'un chauffage prolongé dans le pré-polymère additionné de catalyseur, le polymère ne noircit pas, mais la cellulose présente une coloration très forte avec l'acide sulfurique, et moins prononcée avec l'octanoate d'étain. La qualité de l'acide lactique semble ne pas éviter la coloration de la cellulose.

La coloration semble due à une réaction entre la cellulose, l'acide lactique et le catalyseur. En effet, les échantillons de cellulose déposés dans l'acide lactique en solution aqueuse ou le PP sans ajout de catalyseur ne noircissent pas.

**En résumé**, on constate un noircissement de la cellulose qui n'intervient que lors d'un chauffage prolongé en présence de catalyseur. Sa coloration n'explique donc pas entièrement le noircissement du bois qui se produit dès le début du chauffage. En revanche, ces observations sont cohérentes avec les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  analysés dans le chapitre III.3.1.2. qui indiquaient une dégradation de la cellulose après chauffage prolongé, dans le cas d'une catalyse par l'acide sulfurique, et dans une moindre mesure avec l'octanoate d'étain.

### c. Lignine

La lignine en poudre a été mélangée au PP d'indice de pureté élevé et chauffée en étuve ventilée. Les photographies ci-dessous illustrent sa coloration.

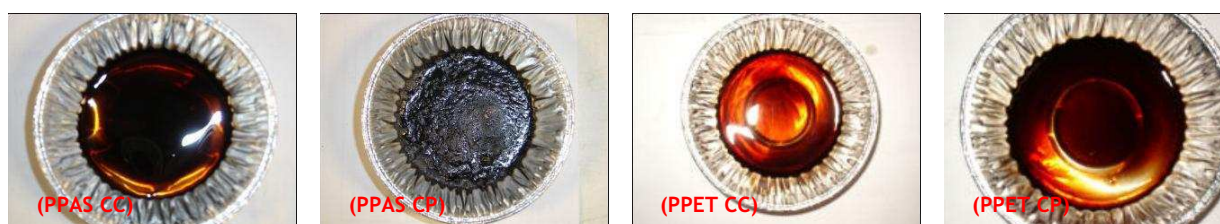


Figure III-58 : Photographies des mélanges lignine/PPAS CC et CP, et lignine/PPET CC et CP, à base d'acide lactique Galactique

La coloration de la lignine est très forte lorsqu'elle est mélangée au PPAS. Elle se produit dès le début du chauffage. Mélangée au PPET, la lignine présente une coloration relative si l'on prend en compte sa couleur, déjà brune, avant mélange. Dans l'acide lactique non polymérisé, en solution aqueuse, la coloration de la lignine est tout à fait comparable.

De façon à déterminer l'influence du catalyseur sur la coloration de la lignine, nous l'avons mélangée à de l'acide lactique seul.

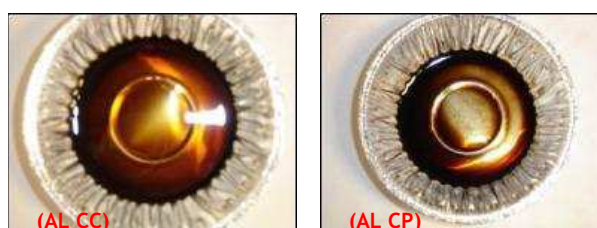


Figure III-59 : Photographies des mélanges lignine/ AL CC et CP d'indice de pureté élevé

Il semble donc que le noircissement de la lignine soit dû, entre autres, à l'acidité de la solution aqueuse de monomères.

**En résumé**, le noircissement de la lignine apparaît dès le début du chauffage, avec ou sans catalyseur, et semble corrélé à l'acidité du produit d'imprégnation. L'analyse des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des mélanges lignine/polymère avait effectivement validé une dégradation de la lignine avec et sans catalyseur.

d. Extractibles

Quelques grammes d'acétone contenant les extraits d'aubier de pin sylvestre et de hêtre sont déposés dans la coupelle. Une fois l'acétone évaporée, les extraits sont recouverts de pré-polymère et chauffés en étuve.

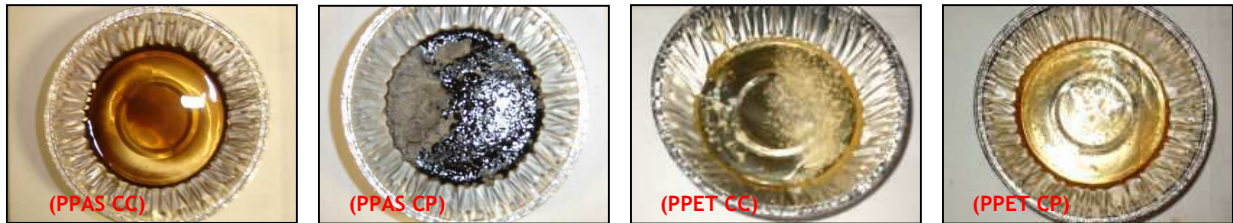


Figure III-60 : Photographies des mélanges extraits d'aubier de pin sylvestre/PPAS CC et CP, et PPET CC et CP, à base d'acide lactique Galactique

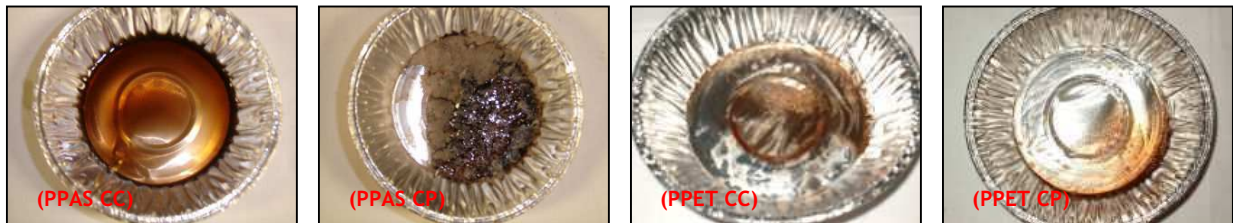


Figure III-61 : Photographies des mélanges extraits de hêtre/PPAS CC et CP, et PPET CC et CP, à base d'acide lactique Galactique

Nous pouvons remarquer que les extraits ne noircissent pas lorsqu'ils sont mélangés au pré-polymère additionné d'octanoate d'étain. Pour déterminer l'influence de l'acidité du polymère, nous avons renouvelé l'essai en mélangeant les extraits avec une solution aqueuse d'acide lactique pur additionné d'acide sulfurique. Les constatations sont identiques. En revanche, aucune coloration ne se produit dans l'acide lactique sans catalyseur.

**En résumé**, la coloration des extraits du bois n'apparaît qu'en présence d'acide sulfurique, dès un chauffage court.

Le tableau III-32 résume toutes les combinaisons effectuées.

	PP		PPAS				PPET					
	Gr. 1		Gr. 2		Gr. 1		Gr. 2		Gr. 1		Gr. 2	
	CC	CP	CC	CP	CC	CP	CC	CP	CC	CP	CC	CP
Aubier de pin sylvestre	0	0	0	0	X	X	X	X	X	X	X	X
Hêtre	0	0	0	0	X	X	X	X	X	X	X	X
Pré-polymère	0	0	0	0	0	X	0	0	0	0	0	0
Cellulose	0	0	0	0	0	X	0	X	0	X	0	X
Lignine	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X	X	(X)	(X)	(X)	(X)
Extractibles Aubier de pin sylvestre	0	0	0	0	X	X	X	X	0	0	0	0
Hêtre	0	0	0	0	X	X	X	X	0	0	0	0

Tableau III-32 : tableau récapitulatif du noircissement des différents constituants du composite. X indique le noircissement, (X) indique un noircissement relatif, Gr 1 constitue l'acide lactique de faible indice de pureté, Gr 2 l'acide lactique pur

La coloration de chacun des constituants du bois semble fortement corrélée avec les dégradations mises en évidence par spectroscopie RMN. La figure III-62 représente les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  d'aulier de pin sylvestre témoin (a), imprégné de PP CC (b), PPAS CC (c) et PPET CC (d) :

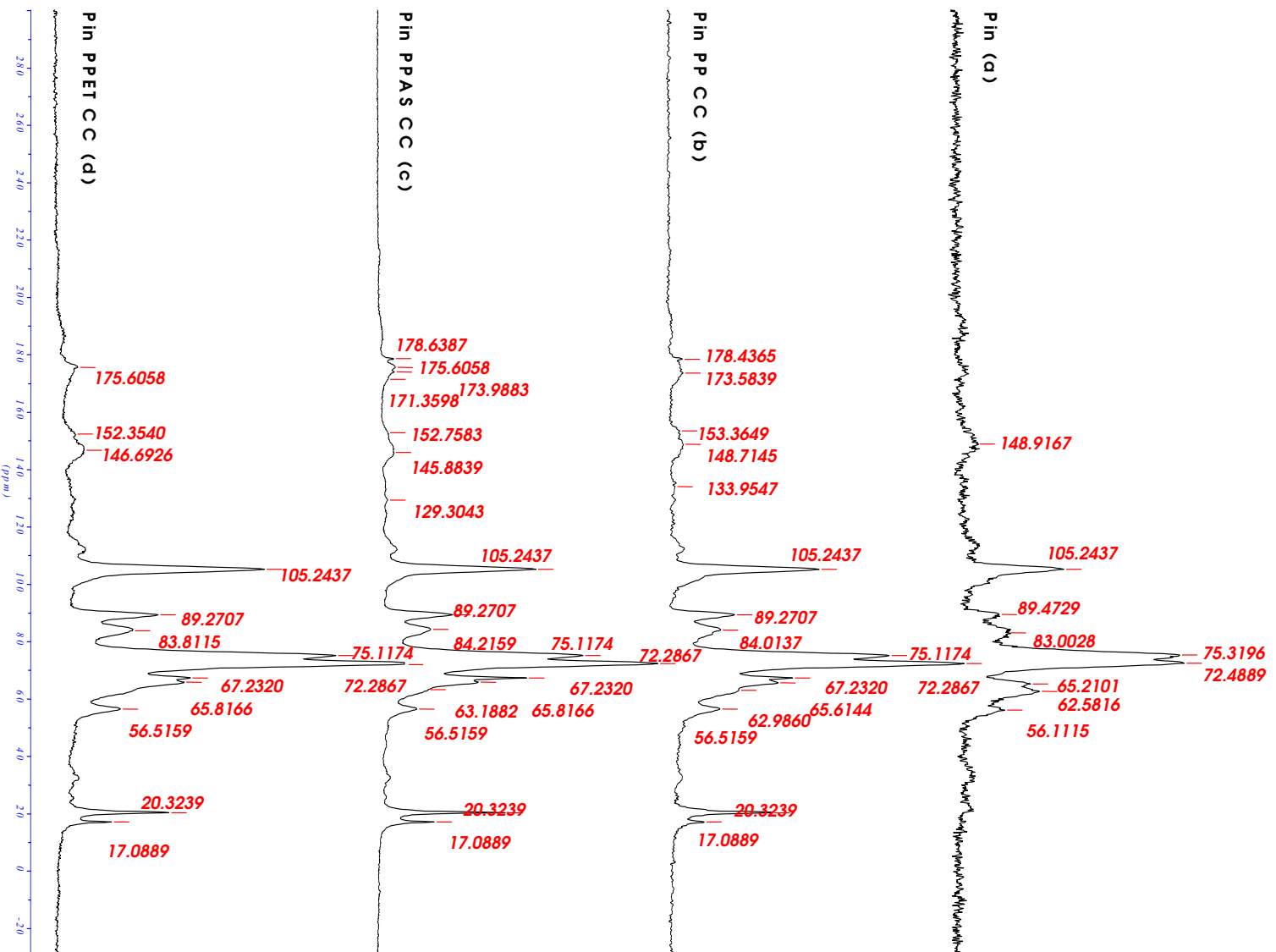


Figure III-62 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  d'aulier de pin sylvestre témoin (a), imprégné de PP CC (b), PPAS CC (c) et PPET CC (d)

Comme on peut le constater sur les spectres ci-dessus, le chauffage court ne provoque pas de dégradation de la cellulose du bois. En effet, le rapport entre cellulose cristalline et amorphe (89 – 84 ppm) dans les mélanges est constant. D'autre part, les déplacements chimiques correspondant aux polymères sont parfaitement superposables dans les trois cas. On peut donc penser que la lignine, dont les déplacements chimiques sont difficilement observables sur cette figure, doit être responsable de la coloration du bois dès le chauffage court. Les spectres ci-dessous correspondent au chauffage prolongé :

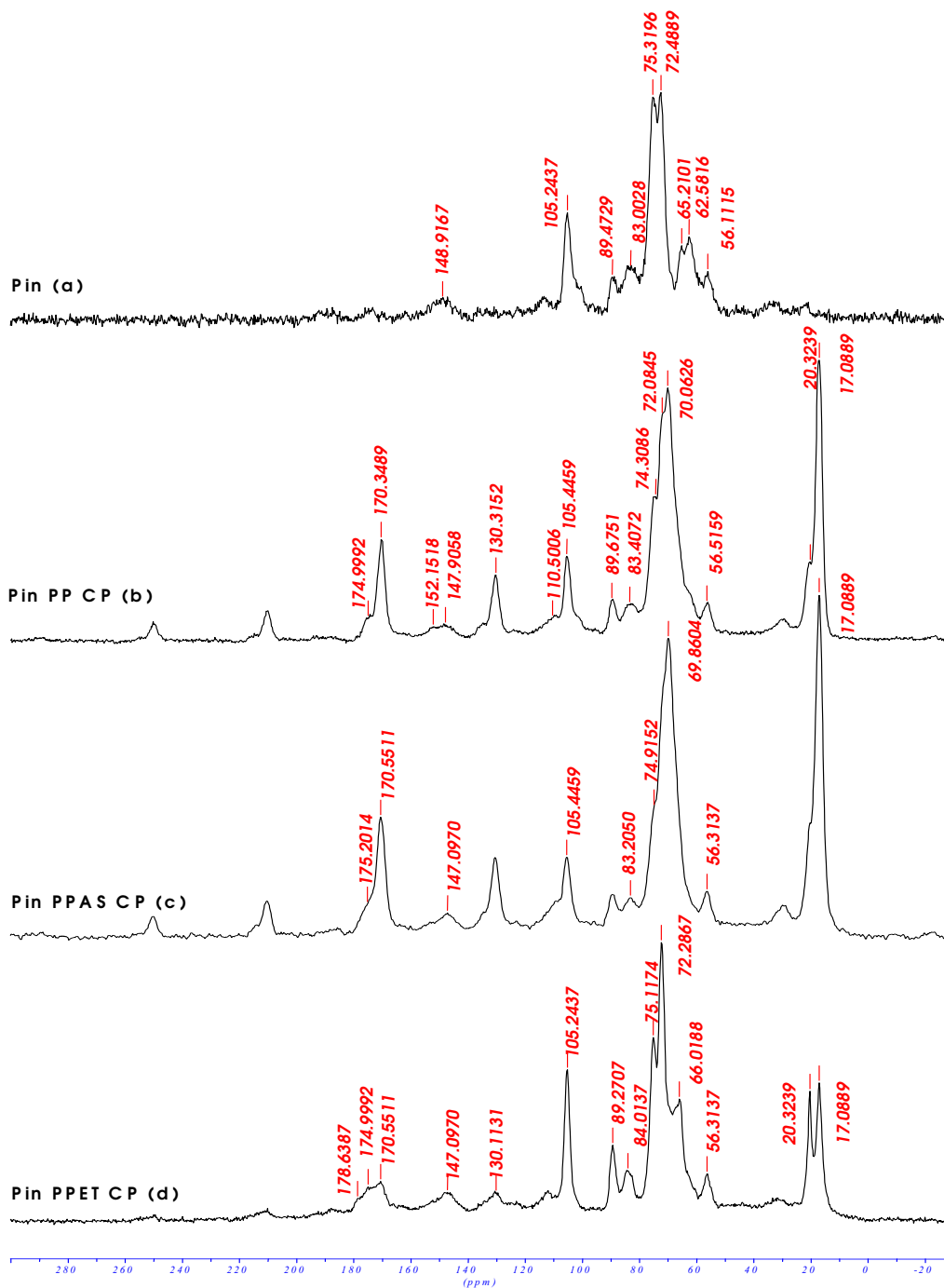


Figure III-63 : Spectres RMN <sup>13</sup>C d'aubier de pin sylvestre témoin (a), imprégné de PP CP (b), PPAS CP (c) et PPET CP (d)

Les spectres du pin imprégné de PP et PPAS CP sont identiques. Le rapport cellulose amorphe/cristalline a évolué vers une amorphisation. Une dégradation de la cellulose se confirme donc après chauffage prolongé.

D'autre part, nous pouvons remarquer que le pin imprégné de PPET CP est plus semblable au pin imprégné de PPET CC, qu'aux deux autres traitements CP. En effet, on retrouve les déplacements chimiques correspondants aux monomères d'acide lactique (20 et 105 ppm notamment). L'échantillon analysé a vraisemblablement évolué entre sa fabrication et l'acquisition de son spectre. Ceci semble indiquer que le traitement du bois par le PPET n'est pas durable dans le temps. En plus de sa capacité à faire passer l'étain en phase organique, l'octanoate d'étain est en outre un plastifiant qui n'est pas éliminé lors de la catalyse. On peut donc envisager qu'il joue un rôle important dans le comportement des composites dans le temps.

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du hêtre traité figurent en annexe 7.

### *III.3.3.3. Discussion*

Les observations effectuées dans cette partie, confrontées aux analyses RMN, semblent désigner la lignine comme principal acteur de la coloration rapide du bois lors du chauffage.

Les deux phénomènes que sont le ramollissement et le noircissement sont fortement corrélés. En effet, le PP ne provoque qu'un ramollissement relatif, et un léger brunissement.

Le PPAS altère fortement la cohésion entre les fibres par dégradation de la lignine, et provoque un noircissement très prononcé du bois et de chacun de ses constituants séparément.

Le PPET provoque un ramollissement encore plus important, comme le montrent les résultats TMA, et un noircissement au moins équivalent. Mais la coloration des constituants du bois séparément est pourtant très relative.

Or, le traitement d'échantillons de bois par l'acide sulfurique ou l'octanoate d'étain dilués respectivement en proportions massiques 0,6% dans l'eau, et 5% dans l'éthanol, n'entraîne qu'un léger noircissement, hétérogène, par chauffage court, dans le cas de l'acide sulfurique ; et aucune coloration par l'octanoate d'étain.

La coloration du bois semble donc difficilement évitable. Il est alors important de déterminer l'influence d'une catalyse de la polymérisation sur les performances des composites pour valider ou infirmer sa nécessité.

### III.4. Performances du composite

#### III.4.1. Stabilité dimensionnelle

L'efficacité du traitement appliqué au bois a été quantifiée par l'essai d'ASE décrit dans le chapitre II.4.4.2. Le tableau III-33 et la figure III-64 indiquent les valeurs d'ASE déduites des mesures de volume des différents types d'échantillons. Y figurent aussi la teneur en polymère résiduel des échantillons traités T (%), et le gonflement S (%) dû au conditionnement.

L'humidité d'équilibre des échantillons témoins est d'environ 40% pour les échantillons de hêtre et 85% pour les échantillons d'aulxier de pin sylvestre.

Essence	Traitement	Taux d'imprégnation avant conditionnement T (%)	Gonflement S (%)	Efficacité Anti Gonflement ASE (%)		
				Moy.	ET	
Aubier de pin sylvestre	Témoin		14,5			
	PP	CC	94,8	0,9	<b>93,6</b>	0,6
		CP	61,4	4,3	<b>70,2</b>	4,8
	PPAS	CC	118,2	3,0	<b>79,5</b>	0,7
		CP	70,6	4,8	<b>67,1</b>	8,2
	PPET	CC	92,9	2,4	<b>83,6</b>	11,4
		CP	69,1	3,9	<b>72,9</b>	3,4
	Hêtre	Témoin		17,0		
PP		CC	61,7	0,7	<b>96,1</b>	2,1
		CP	49,1	5,5	<b>67,6</b>	5,9
PPAS		CC	67,1	3,8	<b>77,5</b>	10,1
		CP	47,7	7,1	<b>58,4</b>	8,1
PPET		CC	52,8	3,5	<b>79,3</b>	8,6
		CP	44,9	7,0	<b>58,8</b>	3,2

Tableau III-33 : Valeurs d'ASE d'échantillons traités

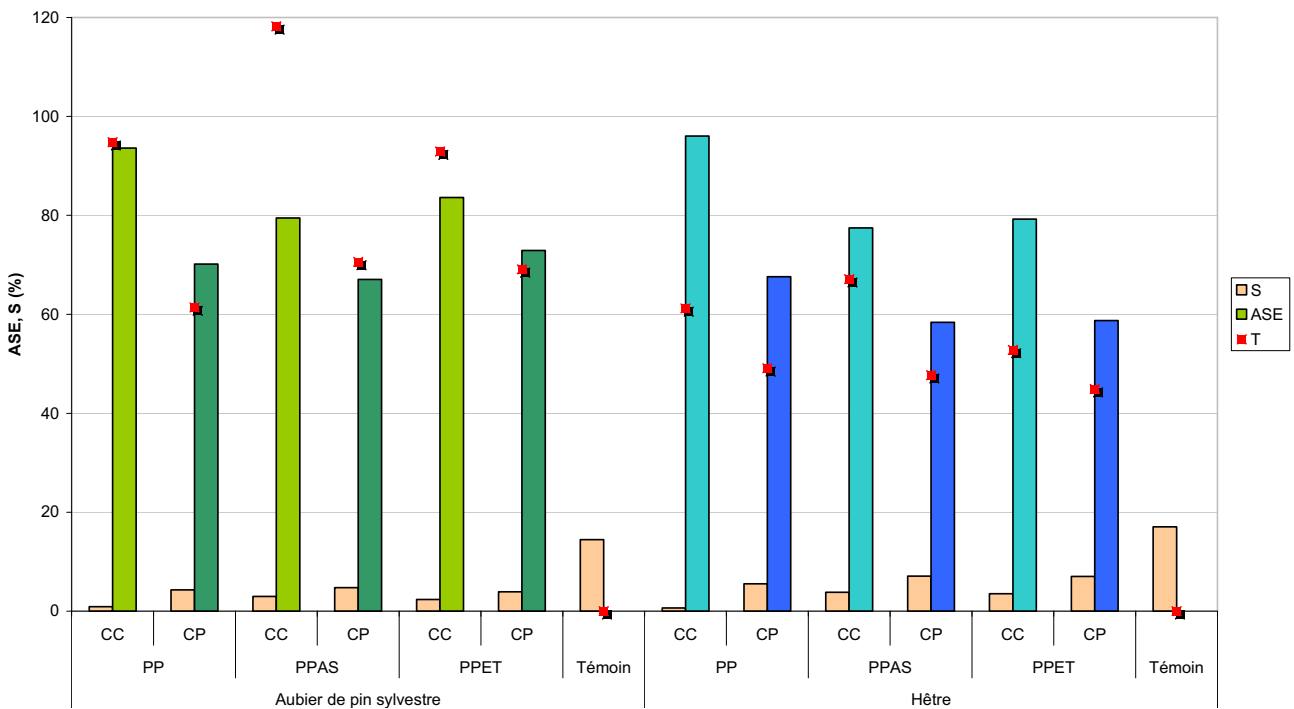


Figure III-64 : ASE, gonflement, et teneur résiduelle en polymère d'échantillons traités



Nous constatons que pour les deux essences et les trois types de traitements, l'efficacité anti gonflement est meilleure après un chauffage court. De façon générale, pour une durée de chauffage donnée, l'ASE est inversement proportionnelle au degré de polymérisation supposé dans le bois. En effet, pour les deux essences,  $ASE_{PP} > ASE_{PPET} > ASE_{PPAS}$ , alors que les degrés de polymérisation des polymères chauffés hors du bois mesurés précédemment répondent au classement inverse :  $DP_{PP} < DP_{ET} < DP_{AS}$ . Sans pouvoir affirmer que des chaînes de polymères sont greffées sur les groupements hydroxyles du bois, qui constituent les points d'accroche de l'eau contenue dans l'air humide, nous pouvons toutefois supposer que les oligomères d'acide lactique se sont disposés dans les parois cellulaires, autour des microfibrilles de cellulose. Le fort gonflement que nous avons mesuré après chauffage court confirme cette hypothèse. Ainsi l'eau dispose de moins d'espace disponible, ce qui explique le moindre gonflement par rapport aux témoins.

Ce sont les composites dans leur état final, c'est à dire ayant subi un chauffage prolongé, qui sont susceptibles d'être utilisés en extérieur. Leur capacité à présenter des dimensions constantes sous atmosphère humide est quantifiée par leur valeur d'ASE, comprise entre 60 et 70%. Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, notamment dans le chapitre I.1.3.3., les procédés classiques de stabilisation du bois permettent d'obtenir une valeur d'ASE d'environ 70%. Nos traitements confèrent donc une bonne stabilité dimensionnelle au bois.

Nous avons vu dans le chapitre III.3.1.2 que les échantillons traités subissent une perte de masse significative lors d'un délavage à l'eau. Les composites qui seront mis en œuvre dans des conditions d'humidité importante subiront un lessivage du produit. Nous avons vérifié que leur stabilité dimensionnelle n'en sera pas affectée. Pour cela, nous avons soumis des échantillons imprégnés à un lessivage à l'eau selon le protocole décrit dans le chapitre II.4.2., puis à un conditionnement en atmosphère saturée de façon à déterminer leur résistance au gonflement.

Essence	Traitement	Gonflement S (%)	Efficacité Anti Gonflement ASE (%)		
			Moy.	ET	
Aubier de pin sylvestre	Témoin	13,4		5,0	
	PP	CC	9,4	<b>44,4</b>	6,6
		CP	7,0	<b>58,8</b>	2,3
	PPAS	CC	9,3	<b>44,9</b>	2,3
		CP	2,8	<b>83,5</b>	7,4
	PPET	CC	6,8	<b>59,7</b>	2,4
		CP	3,4	<b>80,1</b>	6,1
	Hêtre	Témoin	15,3		4,3
PP		CC	10,7	<b>36,7</b>	11,3
		CP	4,9	<b>71,3</b>	24,9
PPAS		CC	11,3	<b>33,1</b>	5,5
		CP	4,7	<b>72,4</b>	32,2
PPET		CC	14,3	<b>15,4</b>	2,0
		CP	6,6	<b>61,2</b>	3,3

*Tableau III-34 : gonflement et ASE des échantillons soumis à un lessivage à l'eau avant l'essai d'ASE*

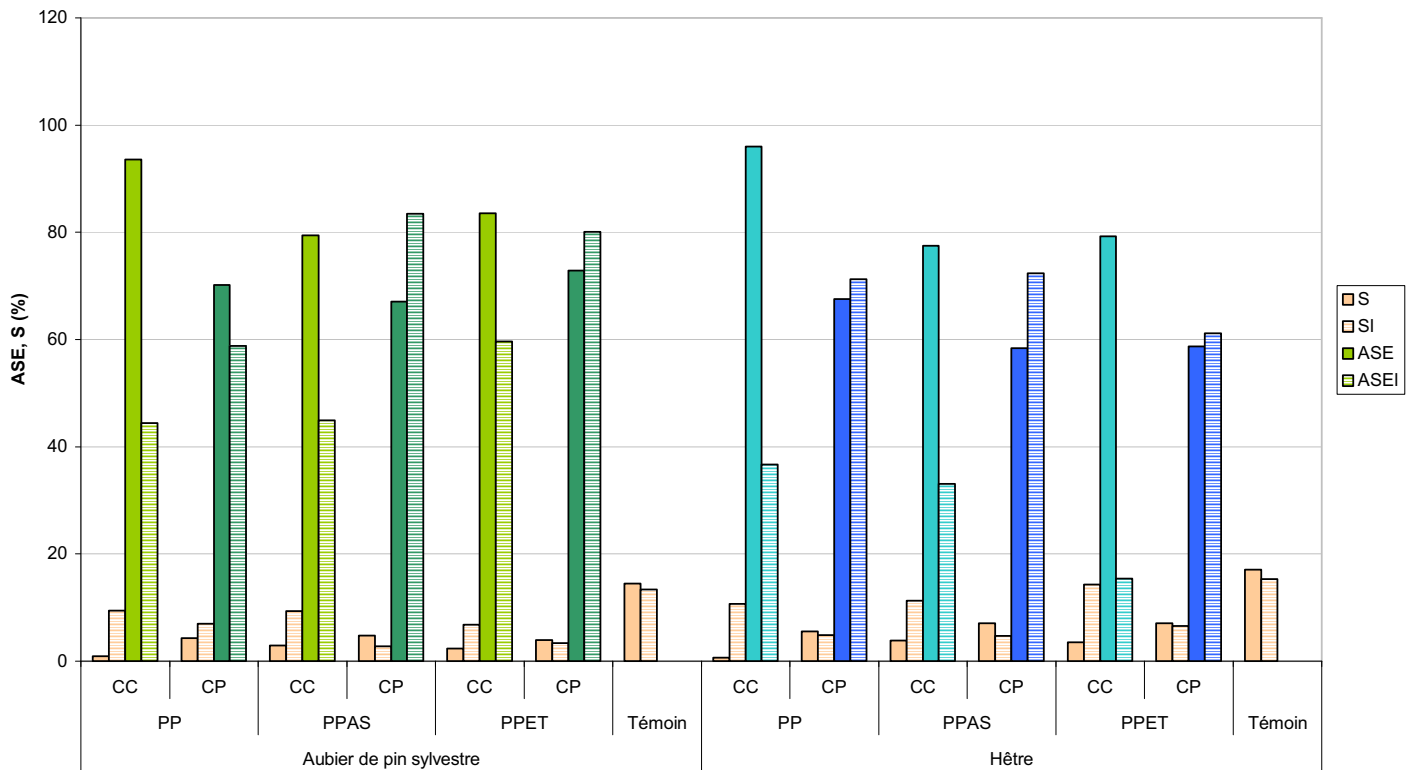


Figure III-65 : ASE et gonflement d'échantillons imprégnés avant et après lessivage à l'eau (ASE, ASEI, S, SI), teneur résiduelle en polymère des échantillons non lessivés T et des échantillons lessivés, avant lessivage T1

Les échantillons imprégnés ayant subi un chauffage court ont perdu beaucoup de produit lors du lessivage à l'eau ( $P_{\text{moy}} = 67$  et  $77\%$  pour les échantillons de hêtre et de pin traités CC respectivement). Leur gonflement est largement supérieur à celui des échantillons qui n'ont pas été lessivés. En revanche, même après lessivage, les échantillons ayant subi un chauffage prolongé présentent un gonflement équivalent à celui des éprouvettes non lessivées.

Une part importante du polymère imprégné est extraite du bois par lessivage dans le cas du chauffage court. Les sites sont ainsi libérés et l'eau peut pénétrer dans les parois des cellules. L'ASE s'en trouve donc largement diminuée. L'éventualité d'interactions entre une partie des oligomères et les groupements hydroxyles du bois pourrait expliquer les 20 à 60% d'ASE obtenus malgré le lessivage.

Dans cet essai, les échantillons soumis à un chauffage prolongé perdent en moyenne 12 et 11% (pour les échantillons de hêtre et de pin traités CP respectivement) de produit par lessivage. Cette perte n'altère pas l'ASE. Nous pouvons envisager que cela soit dû à la longueur des chaînes d'oligomères qui occupent tous les sites disponibles. Ainsi, la perte de produit correspondrait à des chaînes en excès non liées au bois, saturé de produit lors de l'imprégnation.

**En résumé**, nous constatons une très bonne efficacité anti-gonflement du traitement. En effet, la perte de masse due au lessivage à l'eau, ne cause pas de diminution de la résistance au gonflement dans le cas du chauffage prolongé.

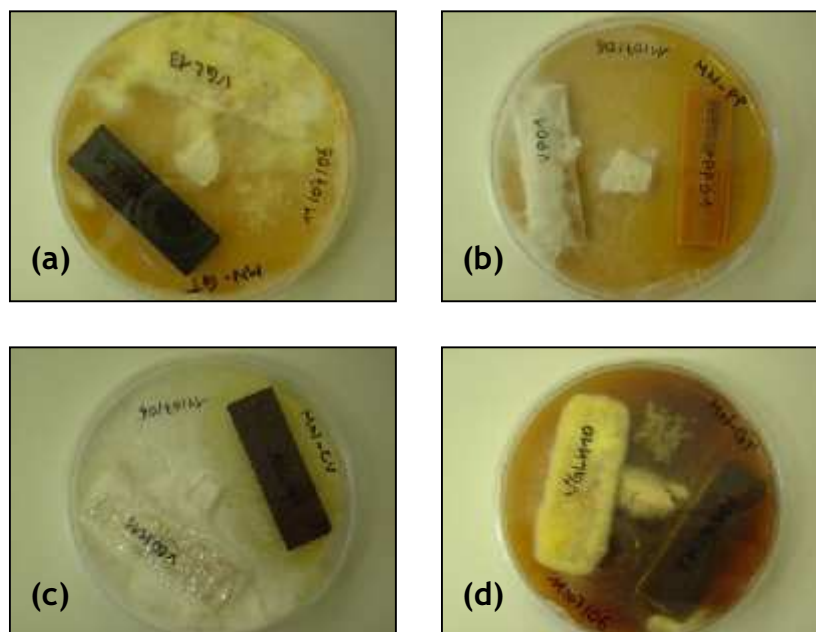
### III.4.2. Résistance à l'attaque fongique

Pour compléter la caractérisation physico-chimique des bois imprégnés, nous avons mis en œuvre l'essai de résistance à l'attaque fongique. Des échantillons témoins, et dans les états intermédiaire et final, avec et sans catalyseur, avant et après chauffage, d'aubier de pin sylvestre et de hêtre, ont été soumis à l'attaque de deux champignons lignivores.

Lors d'une première série d'essai nous avons constaté que :

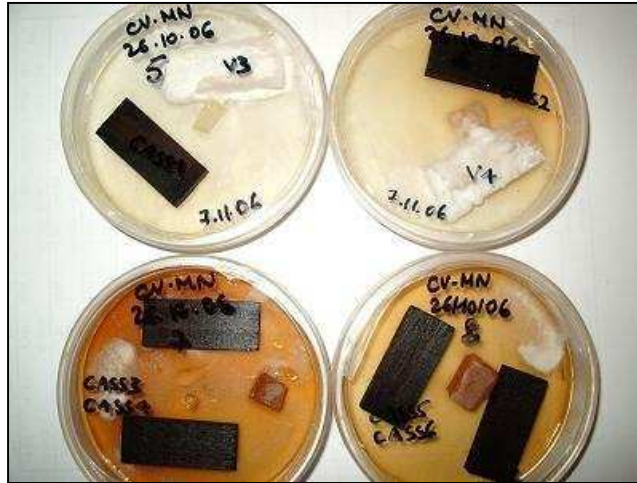
- ✓ le produit contenu dans les éprouvettes dans l'état intermédiaire se répand très facilement dans le milieu de culture, annihilant le développement du champignon.
- ✓ les éprouvettes dans l'état final, et les éprouvettes témoins ont absorbé une partie du milieu nutritif, faussant considérablement les valeurs de perte de masse.
- ✓ les témoins de virulence des échantillons d'aubier de pin sylvestre montraient une perte de masse inférieure à 1%. Ceci étant probablement dû à la présence de résine dans les canaux.
- ✓ la stabilisation des éprouvettes dans l'état intermédiaire en termes d'humidité, obtenue par conditionnement, avant et après l'essai, s'est révélée très délicate.

Nous constatons une très faible attaque fongique de toutes les éprouvettes traitées. Les photographies ci-dessous permettent de comparer les éprouvettes témoins, fortement attaquées, aux éprouvettes traitées, sur et autour desquelles les champignons ne se développent pas.



*Figure III-66 : Echantillons d'aubier de pin sylvestre soumis à l'attaque de Gloeophyllum trabeum (a) et de Poria placenta (b), et échantillons de hêtre soumis à l'attaque de Coriolus versicolor (c) et de Gloeophyllum trabeum (d)*

Nous avons alors renouvelé l'essai sur des échantillons de hêtre imprégnés, dans l'état final, et lessivés. La perte de masse des témoins de virulence n'est pas représentative. Nous nous contenterons d'observations visuelles.



*Figure III-67 : Culture de Coriolus versicolor sur des échantillons de hêtre imprégnés PPAS CP, non lessivés, en comparaison aux témoins*

Seuls les échantillons témoins sont attaqués. Lorsque la boîte de Pétri ne contient que des échantillons traités, le champignon ne se développe pas.

Les échantillons lessivés ont été lavés des plus faibles masses, donc des molécules acides. Nous constatons qu'ils n'ont clairement pas été attaqués.



*Figure III-68 : Culture de Coriolus versicolor sur des échantillons de hêtre imprégnés PP CP lessivés, en comparaison aux témoins*

NB : Dans les travaux de développement futurs, pour valider la bonne résistance fongique des composites, un nouvel essai respectant la norme EN 113 et non pas la procédure accélérée devrait être mené.

### III.4.3. Performances mécaniques

#### III.4.3.1. Comportement en flexion

Nous avons déterminé la contrainte de rupture en flexion par essai de flexion trois points. Le tableau III-35 et la figure III-69 indiquent les valeurs moyennes de contrainte de rupture d'échantillons de bois imprégnés de PP, PPAS et PPET soumis à un chauffage prolongé.

Echantillon		Taux d'imprégnation (%)	Contrainte de rupture (MPa)	
			Moy.	ET
Aubier de Pin sylvestre	Témoin		<b>169,8</b>	11,9
	PP CP	55,0	<b>146,3</b>	5,4
	PPAS CP	70,9	<b>171,2</b>	21,4
	PPET CP	39,2	<b>181,1</b>	21,4
Hêtre	Témoin		<b>120,2</b>	19,3
	PP CP	76,7	<b>142,1</b>	9,2
	PPAS CP	83,2	<b>50,0</b>	3,7
	PPET CP	61,3	<b>86,1</b>	30,4

Tableau III-35 : Contrainte de rupture du matériau soumis à un chauffage prolongé

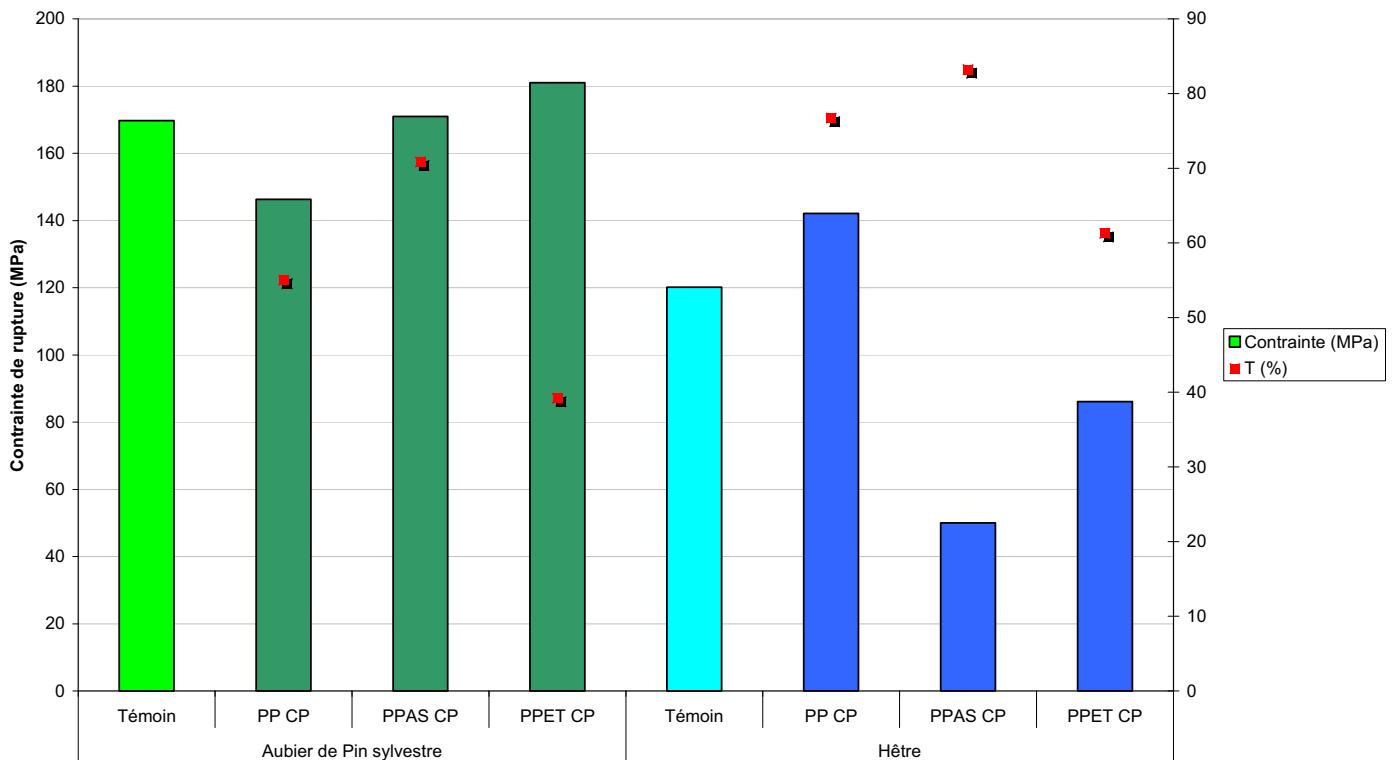


Figure III-69 : Contrainte de rupture du matériau soumis à un chauffage prolongé

Contrairement au phénomène observé dans le cas des éprouvettes soumises à un chauffage court, le comportement des deux essences est ici différent. En effet, les éprouvettes d'aubier de pin sylvestre imprégnées de PPAS CP et PPET CP présentent une contrainte de rupture équivalente à celle des éprouvettes témoin. En revanche, les échantillons de hêtre PPAS CP et PPET CP montrent une contrainte de rupture diminuée de moitié.

Sans catalyseur, on observe l'effet inverse, la contrainte du pin imprégné est inférieure à celle du témoin, alors que la contrainte du hêtre imprégné est supérieure à celle du témoin.

En ce qui concerne la rupture du matériau, la figure III-70 ci-dessous montre une rupture franche.

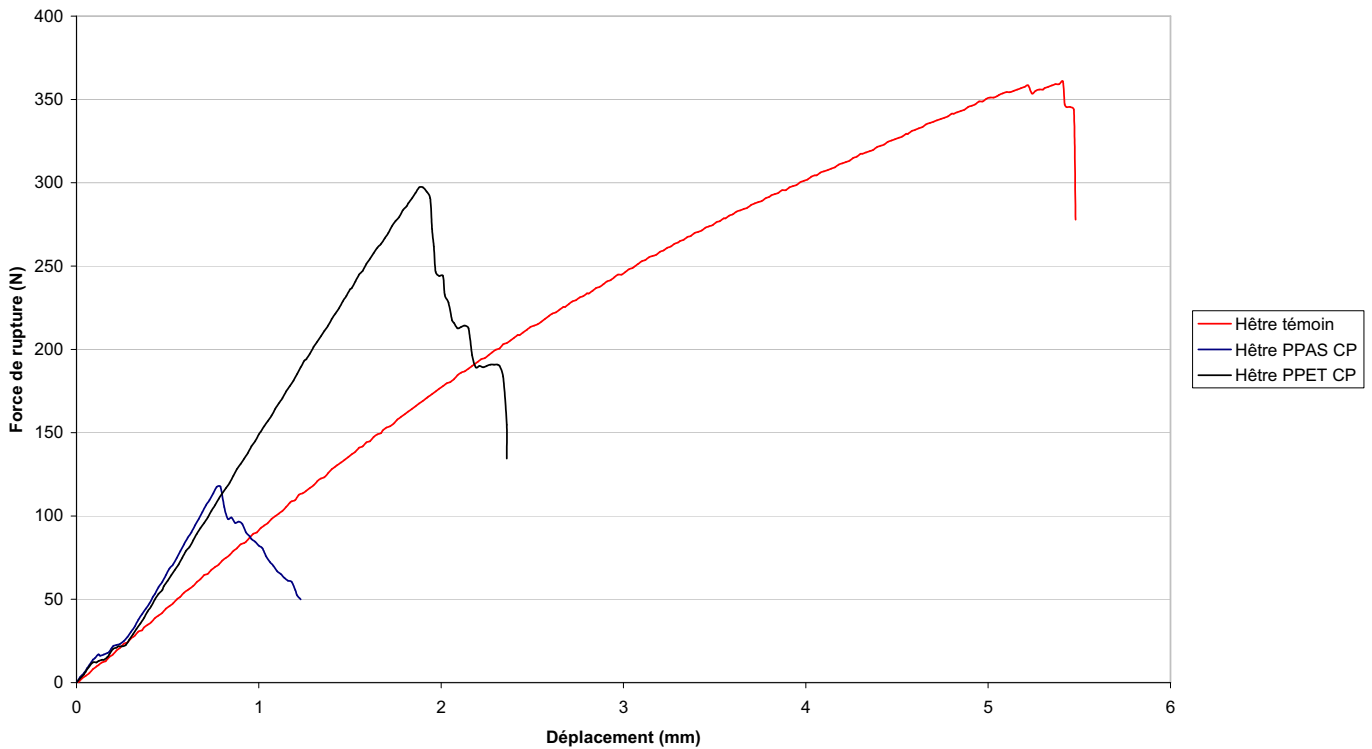


Figure III-70 : Courbe de rupture force/déplacement d'échantillons de bois imprégnés de PPAS et PPET CP en comparaison au témoin

Il semble que le chauffage prolongé en présence de catalyseur confère au hêtre un caractère plus fragile alors que le comportement de l'aubier de pin sylvestre est faiblement influencé.

Nous avons effectué l'essai de flexion sur des échantillons soumis au chauffage court, puis lessivé. De la même façon, l'essai a été mis en œuvre sur des échantillons soumis au chauffage prolongé, puis lessivés.

La figure III-71 représente la contrainte de rupture en flexion des différents échantillons :

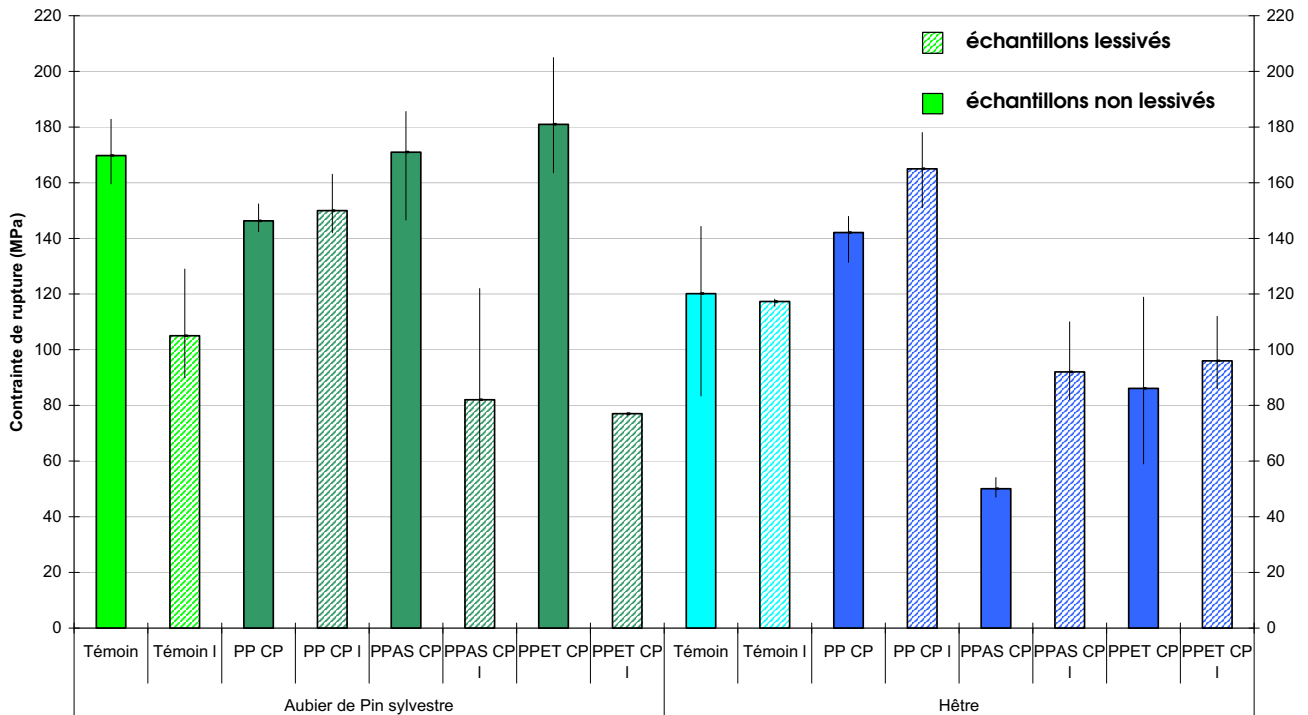


Figure III-71 : Contrainte de rupture en flexion d'échantillons soumis au chauffage prolongé, puis lessivés

Nous constatons que dans le cas du hêtre et de l'aubier de pin sylvestre PPCP, le lessivage n'altère pas la contrainte de rupture du matériau. En revanche, dans le cas de l'aubier de pin sylvestre, en présence de catalyseur, nous constatons une forte diminution.

L'influence des catalyseurs sur la dégradation de l'aubier de pin semble donc plus importante.

#### III.4.3.2. Comportement en compression

Sur le matériau dans l'état final, la rupture en compression est franche et rapide, comme le montre la figure III-72. La pente à l'origine des deux types d'échantillons est assez proche, ce qui implique un module de rupture équivalent, mais alors que le bois vierge s'écrase, le bois traité montre une rupture franche qui se produit à une force maximale élevée.

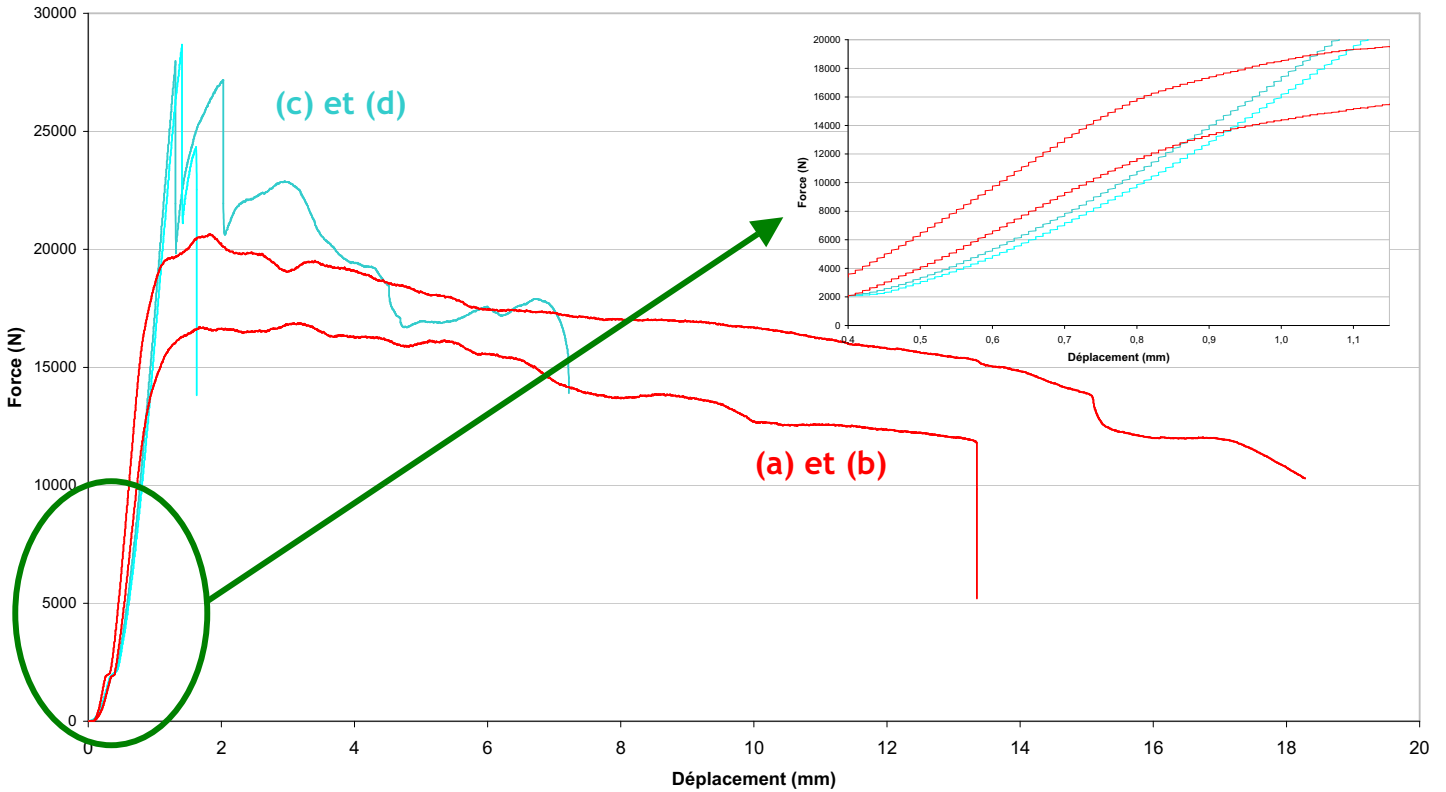


Figure III-72 : comportement en compression axiale, avec (a) et (b) les éprouvettes de pin sylvestre vierges et (c) et (d) les éprouvettes de pin sylvestre imprégnées de PPAS CP

En complément de la valeur de contrainte de rupture en compression du matériau, nous pouvons déterminer la force maximale et la durée d'essai correspondante. Le tableau III-36 et la figure III-73 compilent les valeurs de contrainte de rupture, de taux d'imprégnation et de durée d'essai.

		T (%)	<b>C<sub>H</sub> (MPa)</b>		<b>F<sub>max</sub> (kN)</b>		<b>Durée d'atteinte de F<sub>max</sub> (mn)</b>	
		Moy.	<b>Moy.</b>	ET	Moy.	ET	Moy.	ET
Aubier de Pin sylvestre	Témoin		<b>46,8</b>	7,7	18,8	2,7	1,0	0,2
	PP CP	54,3	<b>65,9</b>	7,4	29,9	2,7	0,5	0,1
	PPAS CP	65,7	<b>63,6</b>	7,8	26,9	1,4	0,4	0,0
	PPET CP	47,4	<b>53,9</b>	16,2	23,7	7,0	0,4	0,1
Hêtre	Témoin		<b>72,1</b>	3,2	28,8	1,2	0,7	0,1
	PP CP	51,0	<b>96,9</b>	7,4	45,8	3,9	0,7	0,2
	PPAS CP	50,1	<b>106,8</b>	7,5	48,5	3,9	0,6	0,0
	PPET CP	44,2	<b>91,7</b>	1,7	42,1	1,1	0,5	0,0

Tableau III-36 : Caractéristiques des échantillons soumis à l'essai de compression axiale



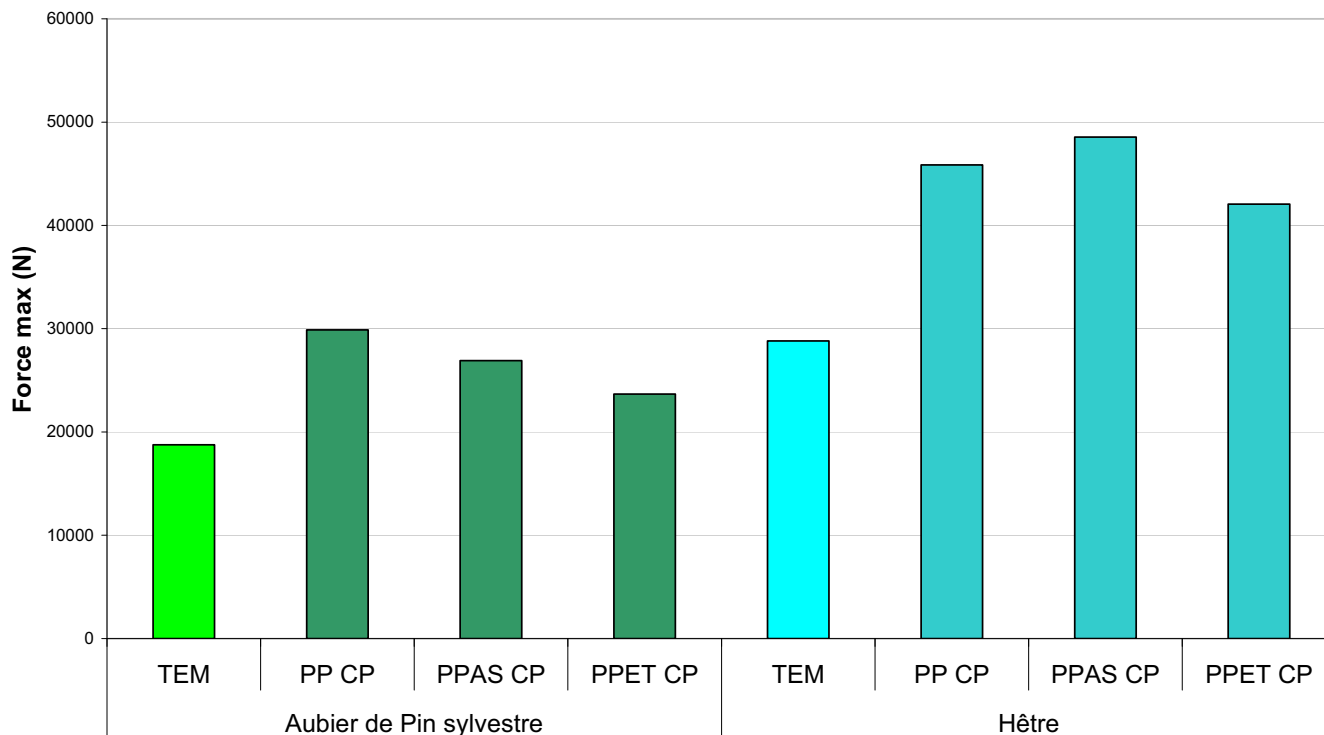


Figure III-73 : Déplacement maximal, durée de l'essai jusqu'à Force max, Force maximale, état final

Nous observons sur les courbes de rupture que le comportement du bois traité est identique à celui du bois témoin dans la partie linéaire élastique. Au-delà de la force maximale, le bois témoin présente un comportement ductile, contrairement au bois traité qui garde un comportement fragile.

Après rupture, le bois témoin présente un comportement non linéaire (« plastification » au sens mécanique), alors que le bois traité ne « plastifie » pas.

Mais au sens de la norme, la rupture est effective dès que la force appliquée maximale est atteinte.

Le comportement des échantillons traités est de nouveau dépendant de l'essence de bois. Si la force maximale des échantillons traités est supérieure à celle du bois témoins pour les deux essences, le déplacement maximal des échantillons traités est supérieur à celui des témoins dans le cas du hêtre, inférieur dans le cas du pin.

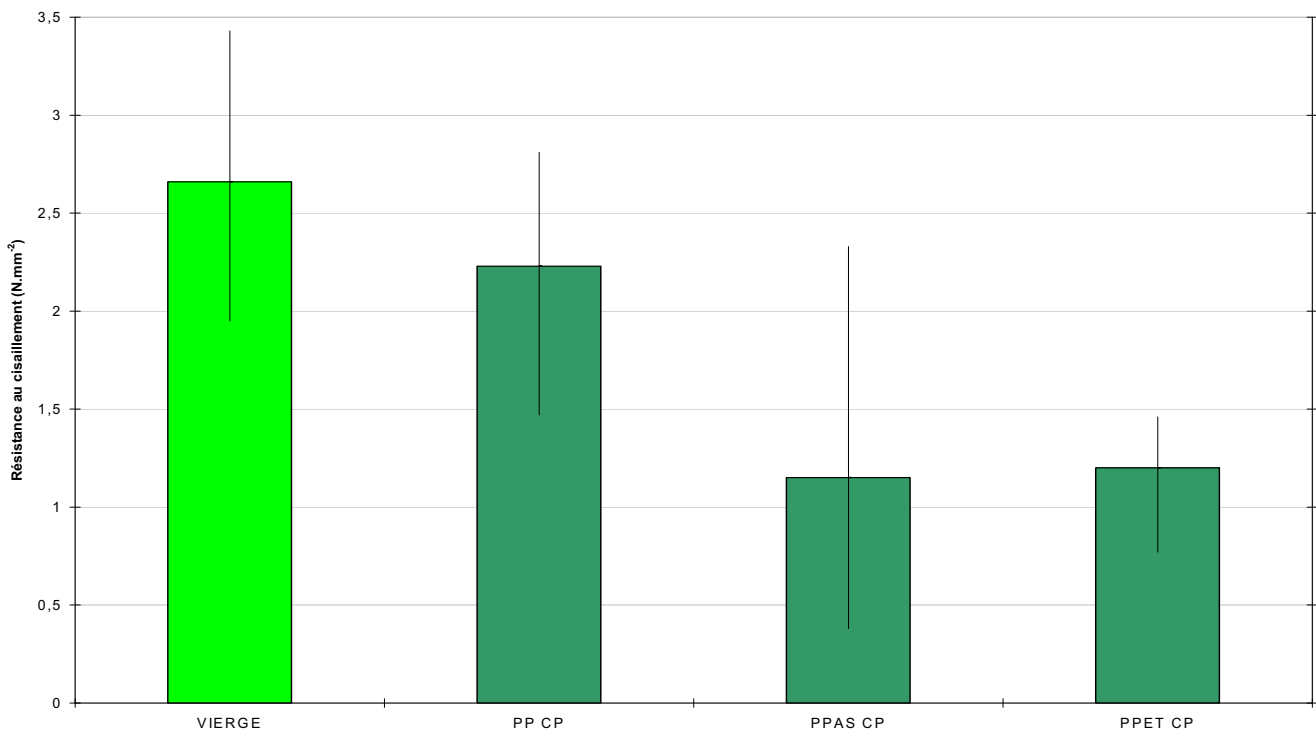
#### III.4.3.3. Comportement en cisaillement

Les valeurs de résistance au cisaillement des échantillons imprégnés soumis à un chauffage prolongé sont sensiblement identiques à celles des échantillons soumis au chauffage court, avec un écart type plus élevé.

Le tableau III-37 et la figure III-74 indiquent les valeurs de résistance au cisaillement d'échantillons soumis au chauffage prolongé.

		T (%)	$f_v$ (N.mm <sup>-2</sup> )	
		Moy.	Moy.	ET
Aubier de Pin sylvestre	Témoin	0	<b>2,66</b>	7,7
	PP CP	51,3	<b>2,23</b>	0,68
	PPAS CP	102,9	<b>1,15</b>	0,6
	PPET CP	96,2	<b>1,20</b>	0,28

*Tableau III-37 : Résistance au cisaillement d'échantillons imprégnés soumis au chauffage prolongé*



*Figure III-74 : Résistance au cisaillement d'échantillons soumis au chauffage prolongé*

Alors que la résistance à la flexion est peu altérée par le traitement et que la résistance à la compression est améliorée, nous constatons que la résistance au cisaillement, déjà fortement diminuée par le chauffage court, n'est pas compensée par le chauffage prolongé. La dégradation de la lamelle mitoyenne ne semble pas compensée par la polycondensation du polymère.

III.4.3.4. Dureté

a. Dureté Monnin

De la même façon que dans le paragraphe III.3.2.3.c., le tableau III-38 et la figure III-75 indiquent les valeurs de dureté Monnin des échantillons de bois traités après chauffage prolongé.

		Taux d'imprégnation (%)	Dureté Monnin N (mm <sup>-1</sup> )	
			Moy.	ET
Aubier de Pin sylvestre	Témoin		<b>3,7</b>	3,2
	PP CP	122,8	<b>1,3</b>	0,2
	PPAS CP	64,6	<b>7,8</b>	1,4
	PPET CP	48,6	<b>5,2</b>	1,5
Hêtre	Témoin		<b>11,9</b>	4,0
	PP CP	36,4	<b>15,3</b>	3,1
	PPAS CP	44,7	<b>19,4</b>	7,9
	PPET CP	45,3	<b>19,3</b>	2,7

Tableau III-38 : Dureté Monnin état final

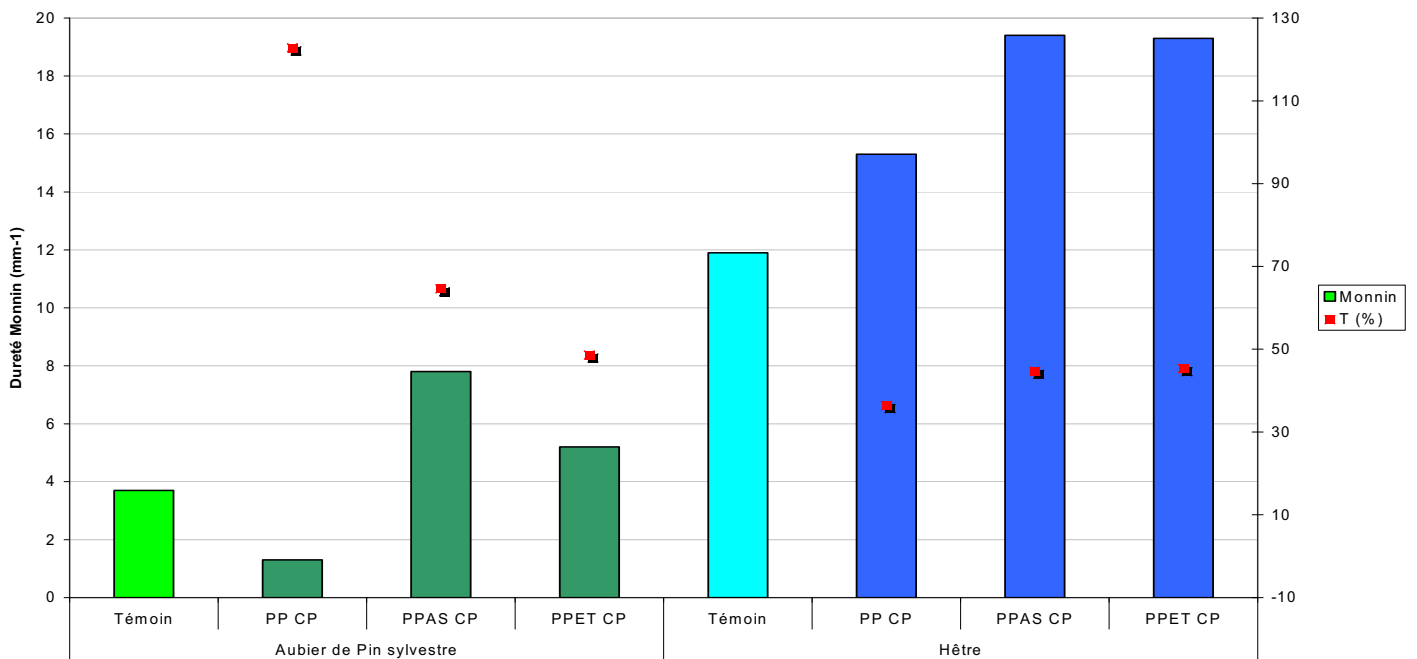


Figure III-75 : Dureté Monnin état final

La densification du bois, due au chauffage prolongé après imprégnation est mise en évidence par les valeurs de dureté Monnin rapportées ci-dessus.

b. Dureté Brinell

Le tableau III-39 et la figure III-76 indiquent les valeurs de dureté Brinell d'échantillons imprégnés soumis au chauffage prolongé.

		Taux d'imprégnation (%)	Dureté Brinell (HB)		Classe de dureté
			Moy.	ET	
Aubier de Pin sylvestre	Témoin		<b>1,6</b>	0,3	<b>A</b>
	PP CP	47,2	<b>1,9</b>	0,6	<b>A</b>
	PPAS CP	70,2	<b>2,3</b>	0,5	<b>B</b>
	PPET CP	75,2	<b>0,4</b>	0,1	<b>A</b>
Hêtre	Témoin		<b>4,3</b>	1,1	<b>D</b>
	PP CP	52,1	<b>5,2</b>	1,8	<b>D</b>
	PPAS CP	47,6	<b>4,6</b>	2,3	<b>D</b>
	PPET CP	55,4	<b>1,1</b>	0,2	<b>A</b>

Tableau III-39 : Dureté Brinell état final

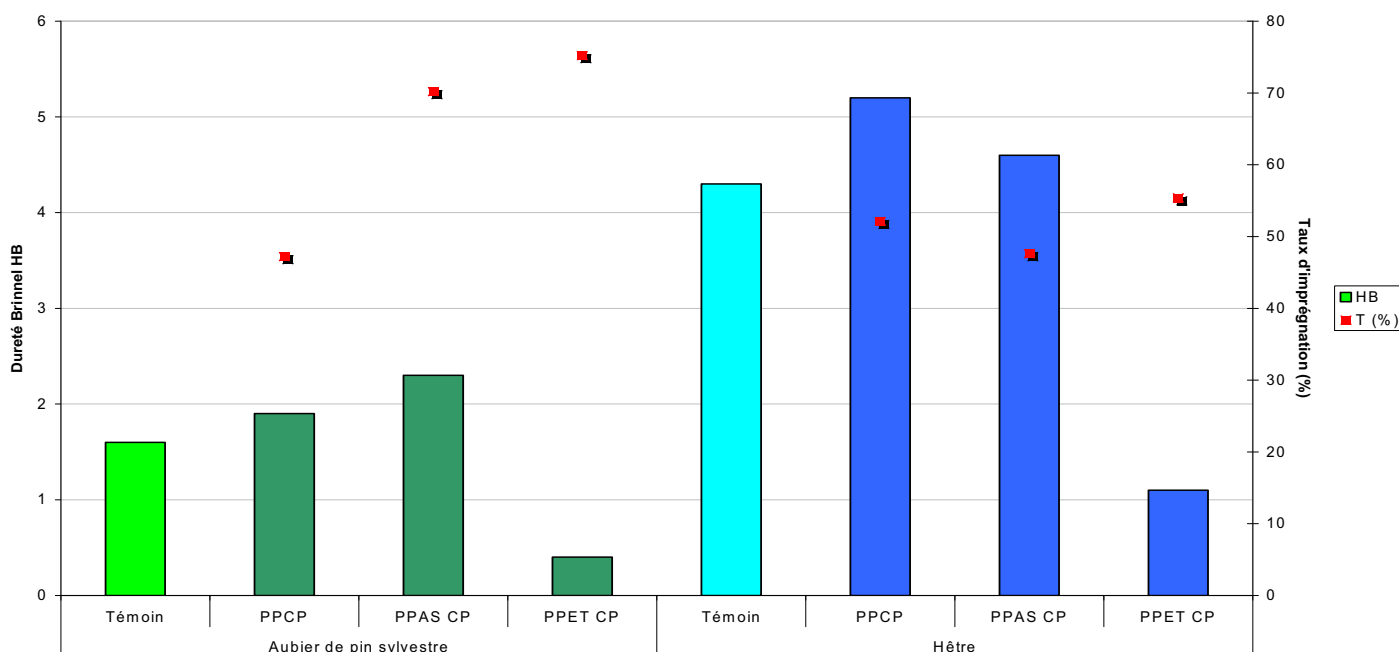


Figure III-76 : Dureté Brinell état final

La résistance au poinçonnement des éprouvettes dans l'état final est meilleure que celle des témoins, exception faite des échantillons PPET dont la valeur de dureté Brinell est fortement diminuée. Ceci semble dû au conditionnement des éprouvettes dans la salle d'essai (20°C/65%) qui a provoqué, dans le cas d'une catalyse par l'octanoate d'étain, un nouveau ramollissement des échantillons. Cette constatation a déjà été faite par analyse RMN <sup>13</sup>C dans le chapitre III.3.3.2.

#### III.4.4. Discussion

Nous avons montré une amélioration considérable de la stabilité dimensionnelle du bois, de l'ordre de 70%, et observé une résistance à l'attaque fongique prometteuse. Malheureusement, ces bonnes propriétés sont contrebalancées par un délavage du produit d'environ de 10 à 20% (cf. chapitre III.3.1.2.b.) qui peut conduire à un affaiblissement de certaines propriétés comme la résistance à la flexion de l'aubier de pin sylvestre. Ceci constitue un handicap majeur mais on peut penser qu'une adaptation des conditions de fabrication des composites pourrait suffire à limiter ce problème.

Les propriétés mécaniques en flexion et compression sont faiblement influencées par le traitement. En revanche, la dureté du matériau est fortement améliorée. Seule la résistance au cisaillement est nettement altérée, ce qui résulte vraisemblablement de la dégradation de la lignine lors du chauffage, dont la solidité n'est pas remplacée à profit par le polymère polycondensé.

Dans tous les cas, nous constatons que la catalyse de la polycondensation du polymère dans le bois ne conduit pas à des performances significativement meilleures. Au contraire, la résistance au cisaillement est plus élevée sans catalyseur. En effet, le traitement « PPCP » améliore les performances des composites, tout en évitant la coloration.

Le ramollissement du bois dans l'état intermédiaire, et la possibilité de lui rendre sa rigidité initiale par un chauffage prolongé, constituent une base intéressante pour diverses applications, dans lesquelles on recherche la possibilité de mettre en forme le matériau, comme le cintrage, le matricage, et dans une certaine limite l'extrusion.

Un deuxième aspect peut être valorisé : l'amélioration des propriétés de surface par densification des couches superficielles du bois. C'est l'objet du chapitre suivant.

### III.5. Applications potentielles - Perspectives

Le matériau que nous avons synthétisé présente des propriétés susceptibles d'être valorisées dans divers domaines industriels. Nous avons ainsi montré qu'un premier traitement thermique du bois imprégné, de courte durée, mené au-dessus de 100-120°C, rend le matériau composite très souple. Selon la même contrainte, les déformations appliquées au composite sont bien supérieures à celles que l'on peut imposer à du bois vierge. Cet état intermédiaire se maintient à température ambiante, ce qui présente l'avantage d'une mise en forme possible à froid. Puis si l'on applique une seconde phase de traitement thermique, mené à 103°C, le matériau retrouve sa rigidité initiale.

La figure III-77 synthétise les différentes étapes de fabrication d'un matériau sous plusieurs états physiques possibles.

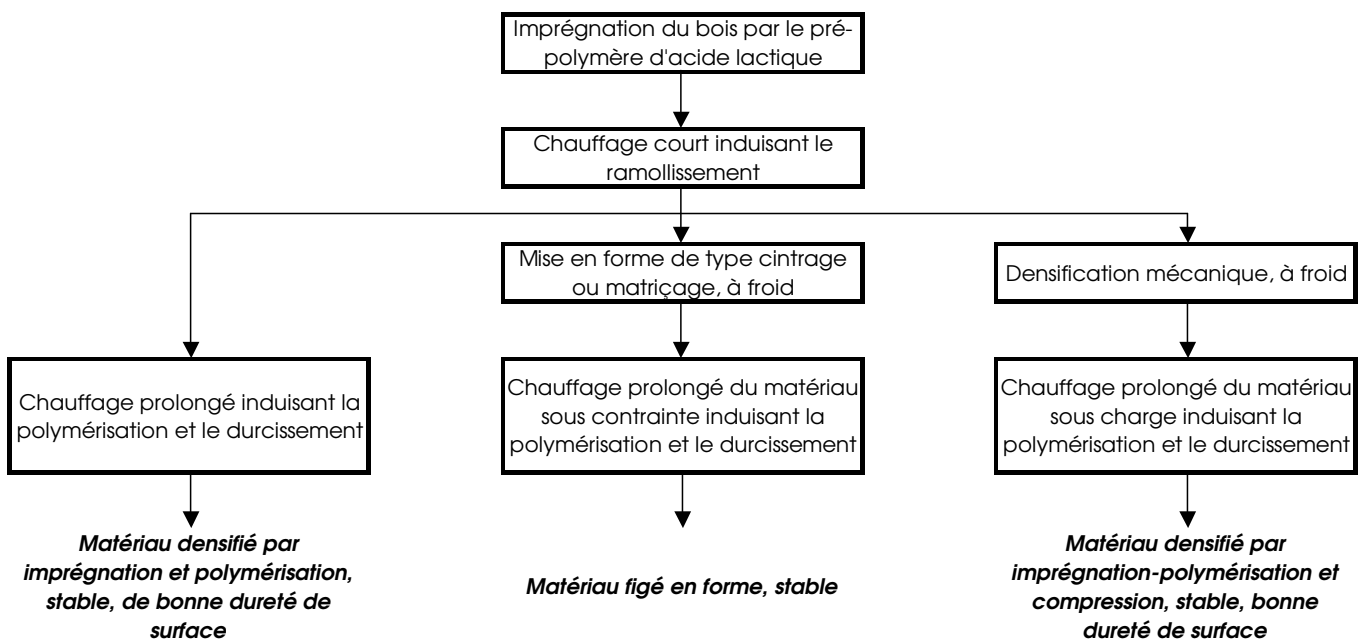


Figure III-77 : Schéma de synthèse de la fabrication potentielle de composites à base de bois et d'acide lactique pré-polymérisé

✓ La polymérisation de l'acide lactique dans les parois du bois peut être réalisée par chauffage prolongé. On obtient de cette façon un matériau densifié, qui présente une très bonne stabilité dimensionnelle, et une dureté de surface augmentée.

✓ Lors d'une première étape de chauffage court, nous avons constaté que des réactions chimiques se produisent entre les oligomères d'acide lactique, les éventuels catalyseurs chimiques, et les constituants lignocellulosiques. Ces réactions entraînent la formation d'une interface visqueuse entre les fibres de bois, qui n'évolue que lors d'un chauffage consécutif.

→ L'application d'une contrainte en compression sur un tel matériau, suivie d'un chauffage prolongé, permettrait une densification d'autant plus importante, qui induirait de bonnes caractéristiques de dureté, et de stabilité.

→ De la même façon, une mise en forme de type cintrage ou matriçage, suivie d'un chauffage prolongé, conduirait à un matériau mis en forme, stable.

Nous avons mené des essais préliminaires dans le but de développer certaines pistes de développements futurs, valorisant la densification ou la mise en forme du bois.

### **III.5.1. Densification du bois**

La densification du bois est une des voies à explorer pour des applications dans lesquelles on recherche des propriétés de surface particulières comme la dureté, la résistance à l'abrasion, ... Dans cet objectif, nous avons effectué un essai de compression sur des éprouvettes cylindriques dans le sens radial, selon le procédé décrit dans le chapitre II.4.6.4., de façon à tester des échantillons dans une configuration de type « parquet » ou revêtement de surface. Le moule en acier permet de contenir la matière lors de l'application de la charge. L'essai a été réalisé sur des échantillons de hêtre et de résineux tournés autour de l'axe radial. Ces échantillons ont été imprégnés de PP et de PPAS, et ont subi un chauffage court à 120°C de façon à induire le ramollissement du bois. Une partie des éprouvettes a permis le calcul des modules, l'autre partie est destinée à l'essai de densification décrit plus bas.

Les modules de compression dans la direction radiale ont été calculés à partir des courbes de contrainte/déformation, et figurent à titre indicatif sur la figure ci-dessous. Comme nous pouvons l'observer dans la zone élastique, le module de compression est clairement dépendant du type de traitement appliqué. En effet, à contrainte égale, la déformation des échantillons PPAS est 4 à 5 fois supérieure à celle du témoin.

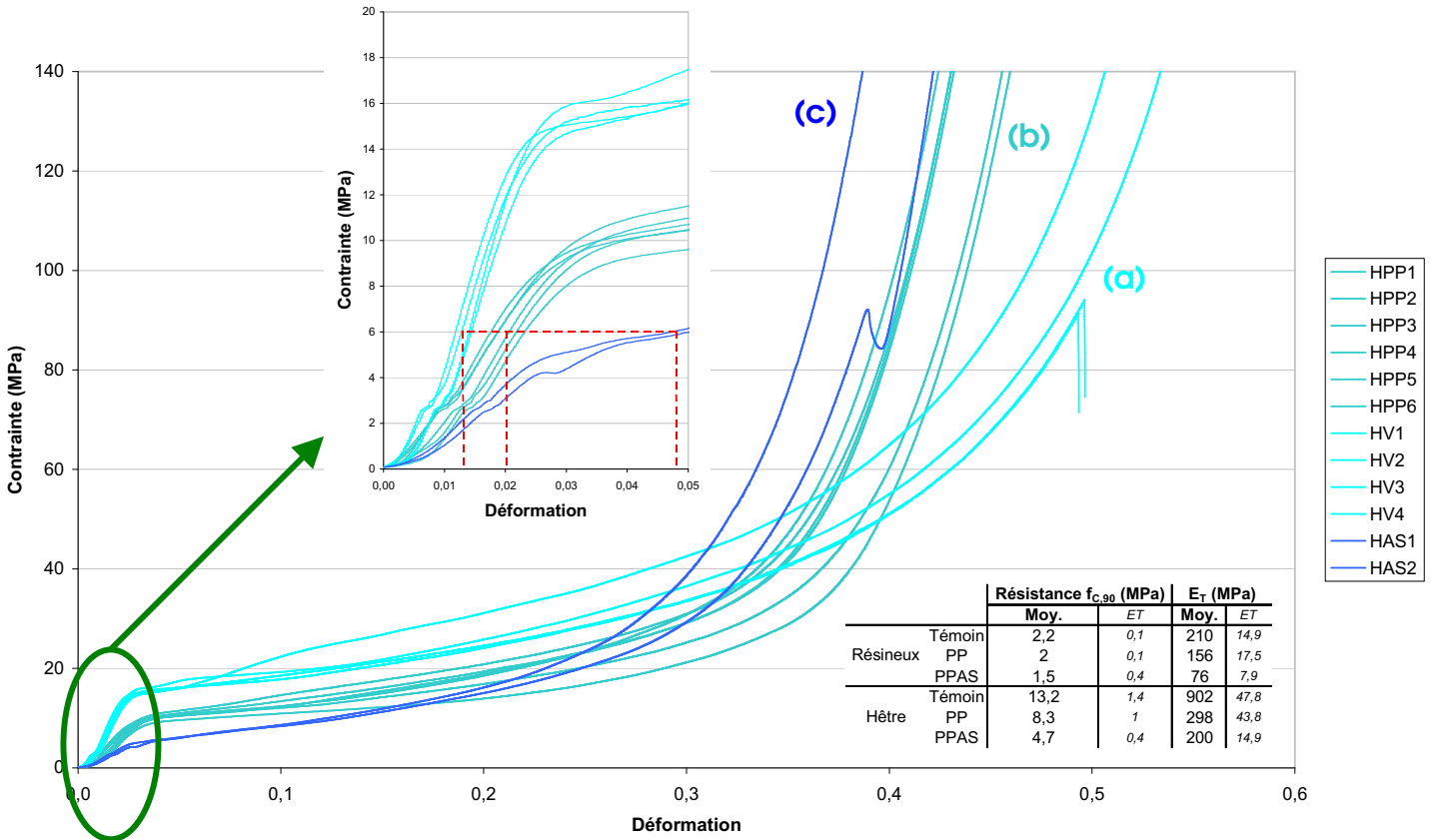


Figure III-78 : Courbe de compression radiale d'échantillons de hêtre témoins (a), PP CC (b) et PPAS CC (c)

La diminution du module de compression observée sur les deux essences est considérable dans le cas du hêtre. Les essais de densification seront effectués sur cette seule essence. Nous observons de nouveau un effet important du PP.

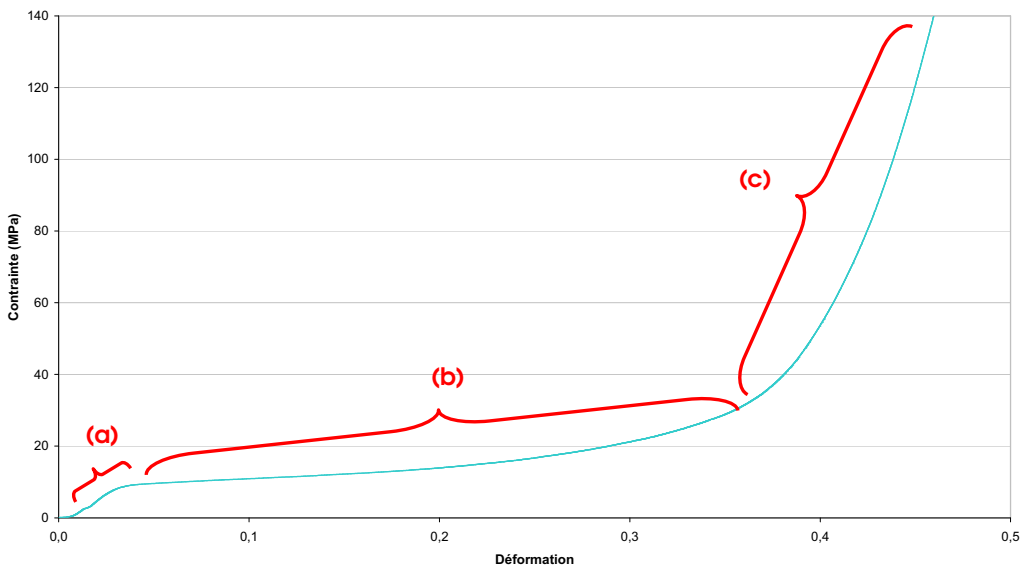


Figure III-79 : Exemple de comportement d'une éprouvette ramollie lors de l'essai de compression radiale, ici une éprouvette de hêtre traité PP



Sur la figure III-79, nous pouvons observer trois zones traduisant les trois étapes selon lesquelles l'essai de compression peut être décomposé. La zone (a) est la zone élastique. Si l'effort est stoppé dans cette zone, la déformation de l'échantillon est réversible. Dans la zone (b), une modification de la structure ligneuse implique une déformation irréversible. Les zones (a) et (b) correspondent à l'écrasement des vides cellulaires. La pente de la zone (c), plus importante, traduit un écrasement de la structure lignocellulosique, nécessitant une force de compression plus élevée. C'est dans cette zone que les parois cellulaires sont comprimées. Nous observons à ce moment là un dégagement de produit traduisant l'écrasement des parois.

La densification du bois est atteinte ici par l'effet combiné de la force appliquée et de la polymérisation du produit dans le bois. Nous devons donc interrompre l'essai avant que le produit ne s'échappe de l'échantillon. Nous avons installé sur la machine d'essai un four permettant de réguler la température. Ainsi, l'échantillon est soumis à l'effort de compression radiale à une température de 103°C. La contrainte est programmée de façon à atteindre la fin de la zone (b). Elle correspond environ à 22 MPa.

L'objectif de l'essai est donc de faire polymériser le produit dans le bois sous charge.

La caractérisation de ces échantillons consiste à valider la viabilité de cette technique de densification sur des produits de types parquets principalement. Ainsi, nous devons vérifier la résistance au poinçonnement, et le comportement des échantillons à l'humidité, notamment en ce qui concerne la stabilité de l'épaisseur obtenue.

L'essai de dureté Brinell a été effectué sur les échantillons compressés. Le tableau III-40 indique les valeurs de résistance au poinçonnement d'échantillons témoins et traités d'après le chapitre III.4.3.4.b., et celles d'échantillons traités compressés.

	Dureté Brinell	Classe de dureté
Témoin	3,9	C
Témoin compressé	19,9	D
Traitement PP CP	5,2	D
Traitement PPAS CP	4,6	D
Traitement PP compressé CP	16,4	D
Traitement PPAS compressé CP	7,8	D

*Tableau III-40 : Valeur de résistance au poinçonnement d'échantillons témoins et compressés*

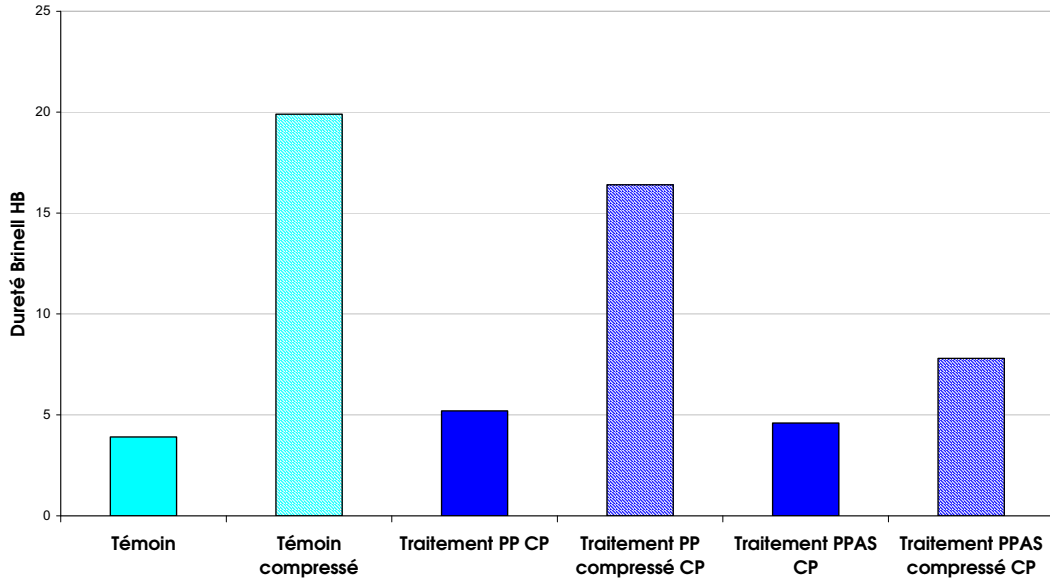


Figure III-80 : Comparaison de la dureté Brinell d'échantillons de hêtre témoins et traités, compressés ou pas

Nous observons une nette amélioration de la dureté Brinell des échantillons chauffés sous charge. Les valeurs de dureté dépassent pour la plupart les valeurs communes d'essences exotiques comme le wengé ou le merbau, qui présentent des duretés Brinell comprises entre 7 et 9 HB. La compression des échantillons permet d'atteindre une dureté plus élevée que la seule polymérisation in-situ. Toutefois, le gain du point de vue des classes de dureté n'est pas significatif, du fait de la forte dureté du hêtre témoin, classé C. En matière de dureté, le traitement des échantillons n'est pas nécessaire puisque la compression seule d'une éprouvette témoin permet d'obtenir un meilleur résultat.

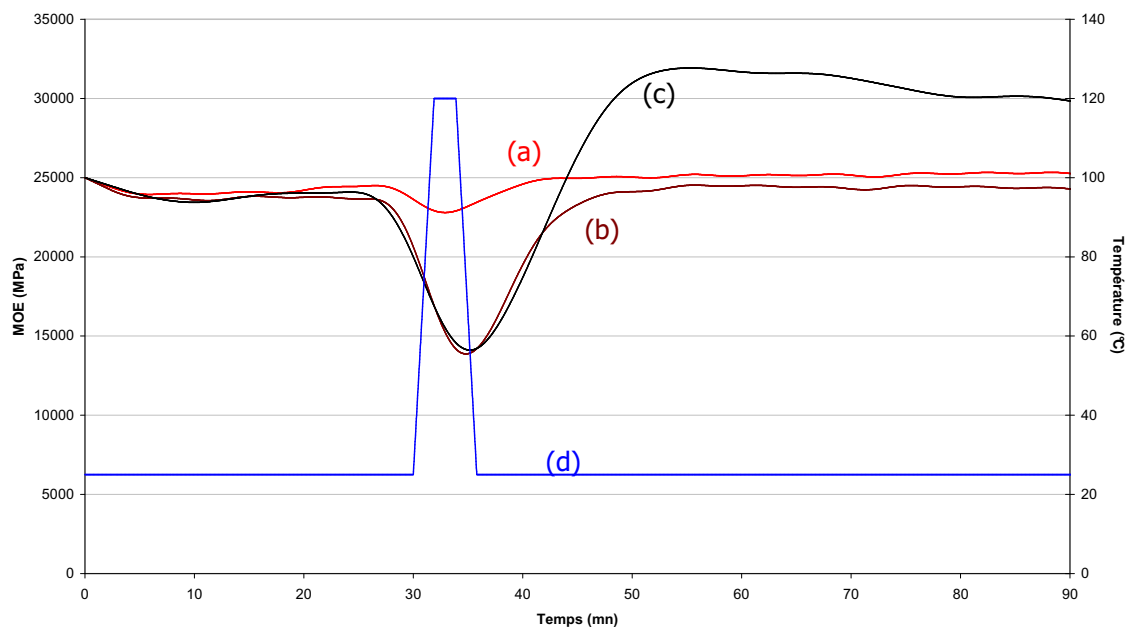
Pour compléter ces considérations, nous avons exposé ces échantillons compressés à une atmosphère saturée en humidité dans un récipient clos, et comparé leurs dimensions avant et après exposition. La variation dimensionnelle, mesurée en épaisseur, d'un échantillon témoin non compressé est de 2%. Compressé, un échantillon non traité montre en revanche une variation dimensionnelle de 28%. En comparaison, nous obtenons sous certaines conditions (température et durée de chauffage suffisantes) une variation de 11,4% et 3,8% pour des échantillons traités PP et PPAS respectivement, et comprimés. En plus d'augmenter la dureté, l'intérêt du traitement réside donc dans la bonne stabilité dimensionnelle du matériau.

L'application d'une charge en compression sur le bois imprégné, dans l'état intermédiaire assoupli, constitue une piste d'application intéressante puisque si l'augmentation de la dureté Brinell est de plus faible ampleur que dans le cas d'un échantillon témoin compressé, elle est toutefois significative. De plus, un des avantages majeurs réside dans la bonne résistance à l'humidité, traduite par une faible variation dimensionnelle.

### III.5.2. Assouplissement intermédiaire du bois

L'objectif d'une application telle que le cintrage du bois est de travailler dans le domaine plastique du matériau, en le soumettant à de fortes valeurs de température (90 à 100°C) et d'humidité. Sous ces conditions, on peut ainsi imposer une déformation au bois, qui retrouve sa rigidité initiale et se fige en forme, dès lors que l'on sort de cet intervalle de température et d'humidité.

L'évolution du module d'Young du bois imprégné soumis à un court chauffage, observé en TMA, indique que dans certaines conditions, le composite se trouve dans le domaine plastique.



*Figure III-81 : Module d'Young d'échantillons de placage vierge (a), et imprégnés de PP (b) et de PPAS (c) soumis à une consigne de température (d)*

On peut ainsi envisager un potentiel de déformation important, dès lors qu'un niveau de température équivalent à celui utilisé pour le cintrage est appliqué, comme l'illustre la figure III-82 sur laquelle on observe la forte déformation des échantillons traités en comparaison à celle du témoin.

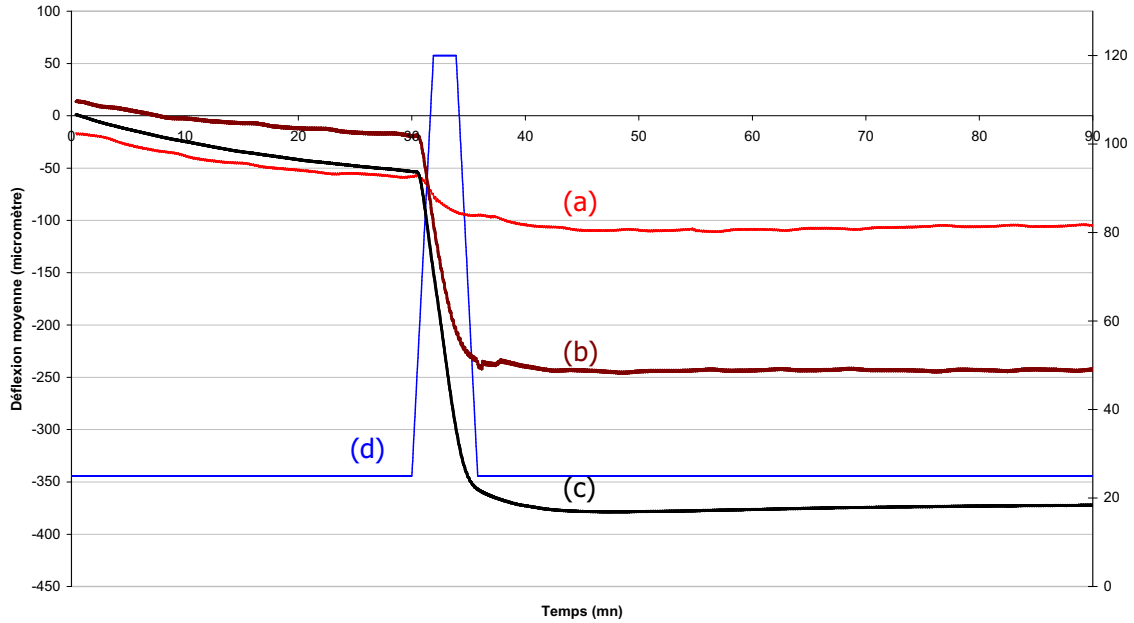


Figure III-82 : Déflexion d'échantillons de placage vierge (a), et imprégnés de PP (b) et de PPAS (c) soumis à une consigne de température (d)

Très récemment, un brevet intitulé « Méthode pour décomposer la structure naturelle de biomasse » a été publié par Seppälä (2007, [27]). L'invention consiste à utiliser l'acide lactique en solution aqueuse, oligomérisé ou polymérisé comme agent de dégradation de biomasse cellulosique. Ainsi, la structure du bois est transformée en un matériau plastifié, ou partiellement liquéfié, de façon à ce que les fibres de cellulose et les autres composants lignocellulosiques puissent être séparés et récupérés. C'est donc en vue d'une application dans le domaine du défibrage pour l'obtention de pâte, par solubilisation de la lignine, que ces travaux ont menés. Ils tendent en outre à confirmer nos observations.

Quels que soient les domaines d'applications envisagés, plusieurs essais de caractérisation supplémentaires seront nécessaires. Par exemple, la possibilité d'une application de produits de finition sur le composite doit être validée. De la même, l'usinabilité du matériau doit être étudiée. Enfin, et parallèlement, chaque piste de développement potentiel doit passer par un examen de la viabilité économique du procédé.

### III.6. Bibliographie

- [1] **AFNOR**, Norme NF B 51-004, « Détermination de l'humidité » (1985)
- [2] **AFNOR**, Norme NF EN 314, « Contreplaqué-qualité du collage » (1993)
- [3] **Avat F.**, « Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C : transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques », Thèse présentée à l'Ecole Nationale Supérieure des mines de Saint-Etienne (1993)
- [4] **Balakshin M. Y., Capanema E. A., Goldfarb B., Frampton J., Kadla J. F.**, « NMR studies on fraser fir *Abies fraseri* (Pursh) Poir. lignins », *Holzforschung* 59 488-496 (2005)
- [5] **Dirckx O.**, « Etude du comportement photochimique de l'Abies Grandis sous irradiation », Thèse présentée à l'Université de Nancy 1 (1988)
- [6] **Espartero J.L., Rashkov I., Li S. M., Manolova N., Vert M.**, « NMR analysis of low molecular weight poly(lactic acid)s », *Macromolecules* 29 3535-3539 (1996)
- [7] **Ferraz A., Baeza J., Rodriguez J., Freer J.**, « Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis », *Bioresource Technology*, 74 : 201-212 (2000)
- [8] **Garlotta D.**, « A Literature Review of Poly(Lactic Acid) », *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 9, n°2, 63 – 84 (2001)
- [9] **Hames B. R., Kurek B., Pollet B., Lapierre C., Monties B.**, « Interaction between MnO<sub>2</sub> and oxalate : formation of a natural and abiotic lignin oxidizing system », *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 46, 5362-5367 (1998)
- [10] **Hiltunen K., Seppälä J. V., Härkönen M.**, « Effect of Catalyst and Polymerization Conditions on the Preparation of Low Molecular Weight Lactic Acid Polymers », *Macromolecules*, 30 : 373-379 (1997)
- [11] **Karlsson O., Ikeda T., Kishimoto T., Magara K., Matsumoto Y., Hosoya S.**, « Isolation of lignin-carbohydrate bonds in wood. Model experiments and preliminary application to pine wood », *Journal of Wood Science*, 50, 142-150 (2004)

- [12] **Kishimoto T., Ueki A., Sano Y.**, « Delignification mechanism during high-boiling solvent pulping », *Holzforschung* 57 602-610 (2003)
- [13] **Kister G., Cassanas G., Vert M.**, « Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s », *Polymer*, 39-2 : 267-273 (1998)
- [14] **Kurek B., Gaudard F.**, « Oxidation of spruce wood sawdust by  $MnO_2$  plus oxalate : a biochemical investigation », *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 3058-3062 (2000)
- [15] **Lachenal D., Mortha G., Sevillano R. M., Zaroubine M.**, « Isolation of residual lignin from softwood kraft pulp. Advantages of the acetic acid acidolysis method », *C. R. Biologies*, 327, 911-916 (2004)
- [16] **Liu C., Wyman C. E.**, « The effect of flow rate of very dilute sulphuric acid on xylan, lignin, and total mass removal from corn stover », *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 2781-2788 (2004)
- [17] **Mansfield S. D., Meder R.**, « Cellulose hydrolysis – the role of monocomponent cellulases in crystalline cellulose degradation », *Cellulose* 10 159-169 (2003)
- [18] **Margutti S., Vicini S., Proietti N., Capitani D., Conio G., Pedemonte E., Segre A. L.**, « Physical-chemical characterisation of acrylic polymers grafted on cellulose », *Polymer* 43 6183-6194 (2002)
- [19] **Meyer-Pinson V., Ruel K., Gaudard F., Valtat G., Petit-Conil M., Kurek B.**, « Oxalic acid : a microbial metabolite of interest for the pulping industry », *Comptes rendus Biologies*, 327, 917-925 (2004)
- [20] **Moon S.I., Lee C. W., Miyamoto M., Kimura Y.**, « Melt polycondensation of L-Lactic Acid with Sn(II) catalysts activated by various proton acids : a direct manufacturing route to high molecular weight poly(L-lactic acid) », *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, 38 : 1673-1679 (2000)
- [21] **Moraes P. D., Rogaume Y., Triboulot P.**, « Influence of temperature on the modulus of elasticity (MOE) of *Pinus sylvestris* L. », *Holzforschung*, 58 : 143-147 (2004)
- [22] **Pan X. J., Sano Y.**, « Atmospheric acetic acid pulping of rice straw IV : physico-chemical characterization of acetic acid lignins from rice straw and woods », *Holzforschung*, 53, 511-518 (1999)

- [23] **Pandey K. K.**, « A study of chemical structure of Soft and Hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy », *Journal of Applied Polymer Science*, vol.71, 1969-1975 (1999)
- [24] **Pandey K. K., Pitman A. J.**, « FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi », *International biodeterioration and biodegradation*, 52 : 141-160 (2003)
- [25] **Parajó J.C., Alonso J.L., Santos V.**, « Kinetics of catalysed Organosolv processing of Pine wood », *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 4333-4342 (1995)
- [26] **Sato H., Uraki Y., Kishimoto T., Sano Y.**, « New process for producing cellulose acetate from wood in concentrated acetic acid », *Cellulose*, 10, 397-404 (2003)
- [27] **Seppälä J. V.**, « Method to decompose the natural structure of biomass », WO2007017553, (2007)
- [28] **Tserki V., Zafeiropoulos N. E., Simon F., Panayiotou C.**, « A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres », *Composites Part A : applied science and manufacturing*, 36 : 1110-1118 (2005)
- [29] **Vázquez G., Antorrena G., González J., Freire S., López S.**, « Acetosolv pulping of pine wood. Kinetic modelling of lignin solubilization and condensation », *Bioresource Technology*, 59, 121-127 (1997)
- [30] **Younes H., Cohn D.**, « Phase separation in poly(ethylene glycol)/poly(lactic acid) blends », *Eur. Polym. J.* 24, 8, 765-773 (1988)

Figure III-1 : Concentration acide des solutions aqueuses de produits issus de la polymérisation en masse non catalysée, sous vide	III-2
Figure III-2 : Chromatogramme GPC d'un polymère {120°C/60mn}	III-3
Figure III-3 : Définition des atomes de carbone analysés par Espartero et al. [6]	III-8
Figure III-4 : Spectres RMN CPMAS <sup>13</sup> C des PP (a), PPAS (b) et PPET (c)	III-9
Figure III-5 : Thermogrammes d'échantillons de hêtre témoin (a), imprégné de PPAS (b) et imprégné de PP (c)	III-12
Figure III-6 : Thermogrammes d'échantillons de hêtre imprégnés de PPAS soumis à des isothermes à 50, 60, 70, 80, 100, 120, et 150°C	III-13
Figure III-7 : Evolution de la viscosité du pré-polymère en fonction de la température	III-14
Figure III-8 : Masse volumique du bois anhydre (mv <sub>0</sub> ), imprégné (mv <sub>i</sub> ) et chauffé (mv <sub>CC</sub> et mv <sub>CP</sub> ) ; taux d'imprégnation du bois avant (T) et après chauffage (T <sub>CC</sub> et T <sub>CP</sub> )	III-19
Figure III-9 : G <sub>i</sub> = gonflement dû à l'imprégnation du bois, G <sub>CC</sub> = gonflement des éprouvettes imprégnées après chauffage court, G <sub>CP</sub> = gonflement des éprouvettes imprégnées après chauffage prolongé	III-20
Figure III-10 : illustration du noircissement du bois après chauffage d'échantillons de bois imprégnés	III-21
Figure III-11 : échantillons de hêtre imprégnés de PPET après chauffage prolongé (dessus) et court (dessous)	III-21
Figure III-12 : Spectres FTIR de l'acide lactique déshydraté (a), du pré-polymère PP (b), après chauffage court PP CC (c) et après chauffage prolongé PP CP (d)	III-22
Figure III-13 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de pré-polymère (a), du PPAS CC (b) et du PPAS CP (c)	III-23
Figure III-14 : Spectre FTIR du PLA commercial	III-24
Figure III-15 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon d'aubier de pin sylvestre vierge (a), de ce même bois imprégné de PPAS chauffé en étuve CC (b), et du PPAS CC (c)	III-25
Figure III-16 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de pin sylvestre vierge (a), de ce même bois imprégné de PPAS chauffé CP (b), et du PPAS CP (c)	III-25
Figure III-17 : Répartition de masse molaire du polymère extrait de l'aubier de pin sylvestre PPCC (a) et PPCP (b)	III-28
Figure III-18 : Répartition de masse molaire du polymère extrait de l'aubier de pin sylvestre PPAS CC (a) et PPAS CP (b)	III-28
Figure III-19 : Répartition de masse molaire du polymère extrait de l'aubier de pin sylvestre PPET CC (a) et PEPT CP (b)	III-28
Figure III-20 : Répartition de masse molaire des PPCC (a), PPAS CC (b) et PPET CC (c) polymérisés sous vide	III-29
Figure III-21 : Spectres FTIR d'aubier de pin sylvestre imprégné de PPAS chauffé CC (a), imprégné de PPAS chauffé CC après extraction au chloroforme (b), de PPAS CC (c) et du polymère extrait du bois par le chloroforme (d)	III-32
Figure III-22 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de pin sylvestre imprégné de PPAS chauffé CP (a), après extraction au chloroforme (b), du PPAS CP (c) et du produit extrait du pin par le chloroforme (d)	III-32
Figure III-23 : Spectre FTIR de la cellulose micro-cristalline témoin (a), et de la cellulose extraite des mélanges cellulose/PP CC (b), cellulose/PPAS CC (c), et cellulose/PPET CC (d)	III-34
Figure III-24 : Spectres RMN <sup>13</sup> C CPMAS de la cellulose (a), et des mélanges cellulose/PP CP (b), cellulose/PPAS CP (c) et cellulose/PPET CP (d)	III-35



<i>Figure III-25 : Répartition de masse molaire du polymère extrait des mélanges cellulose/PP CC (a) et CP (b)</i>	III-37
<i>Figure III-26 : Répartition de masse molaire du polymère extrait des mélanges cellulose/PPAS CC (a) et CP (b)</i>	III-37
<i>Figure III-27 : Répartition de masse molaire du polymère extrait des mélanges cellulose/PPET CC (a) et CP (b)</i>	III-37
<i>Figure III-28 : Teneur résiduelle en polymère avant et après lessivage, et perte de produit des éprouvettes soumises au lessivage à l'eau (P)</i>	III-40
<i>Figure III-29 : représentation de la concentration en acide des eaux de lessivage par période de macération</i>	III-41
<i>Figure III-30 : Extrait sec des eaux de délavage des échantillons traités, par période de macération</i>	III-43
<i>Figure III-31 : Pourcentage de produit perdu contenu dans l'eau</i>	III-45
<i>Figure III-32 : Perte de produit des échantillons imprégnés chauffés soumis à l'extraction au chloroforme</i>	III-46
<i>Figure III-33 : coupe transversale de hêtre PPAS CC (a), et de bois initial d'aubier de pin sylvestre PPAS CC (b)</i>	III-53
<i>Figure III-34 : pin sylvestre PPAS CC</i>	III-53
<i>Figure III-35 : Module d'Young d'échantillons de placage vierge (a), et imprégnés de PP (b) et de PPAS (c) soumis à une consigne de température (d)</i>	III-54
<i>Figure III-36 : Déflexion d'échantillons de placage vierge (a), et imprégnés de PP (b) et de PPAS (c) soumis à une consigne de température (d)</i>	III-54
<i>Figure III-37 : spectres FTIR de la lignine (a), du PPCC extrait du mélange par le chloroforme filtré à 0,45µm (b), et du PPCC de référence (c)</i>	III-56
<i>Figure III-38 : Spectres FTIR de la lignine (a), du PPCP extrait du mélange par le chloroforme filtré sur papier filtre (b), et du PPCP de référence (c)</i>	III-56
<i>Figure III-39 : répartition de masse molaire des polymères extraits des mélanges lignine/PP CC (a) et CP (b)</i>	III-58
<i>Figure III-40 : Répartition de masse molaire des polymères extraits des mélanges lignine/PPAS CC (a) et CP (b)</i>	III-58
<i>Figure III-41 : répartition de masse molaire des polymères extraits des mélanges lignine/PPET CC (a) et CP (b)</i>	III-58
<i>Figure III-42 : Spectres RMN <sup>13</sup>C de la lignine (a) et des mélanges lignine/PP CP (b), lignine/PPAS CP (c) et lignine/PPET CP (d)</i>	III-60
<i>Figure III-43 : contrainte de rupture en flexion du matériau dans l'état intermédiaire</i>	III-62
<i>Figure III-44 : courbe de rupture force/déplacement d'échantillons de hêtre traités en comparaison au hêtre témoin</i>	III-62
<i>Figure III-45 : Contrainte de rupture des échantillons d'aubier de pin sylvestre et de hêtre, soumis au chauffage court puis lessivés</i>	III-63
<i>Figure III-46 : Courbe de rupture d'un échantillon de hêtre PPAS CC soumis à l'effort de flexion 4 points</i>	III-64
<i>Figure III-47 : Courbes de rupture en compression axiale, avec (a) et (b) les éprouvettes de pin sylvestre vierges et (c) et (d) les éprouvettes de pin sylvestre imprégnées de PPAS CC.</i>	III-65
<i>Figure III-48 : Résistance au cisaillement d'échantillons imprégnés soumis au chauffage court</i>	III-66
<i>Figure III-49 : Dureté Monnin, état intermédiaire</i>	III-67
<i>Figure III-50 : Dureté Brinell état intermédiaire</i>	III-68
<i>Figure III-51 : Illustration du noircissement du bois après chauffage court sur les trois faces (a, b, c : tangentielle, transversale, radiale) d'échantillons de bois imprégnés</i>	III-72

<i>Figure III-52 : Illustration du noircissement du bois après chauffage prolongé sur les trois faces a, b, c (tangentielle, transversale, radiale) d'échantillons de bois imprégnés</i>	III-73
<i>Figure III-53 : Suivi de la différence totale de couleur dans le temps, pendant chauffage</i>	III-74
<i>Figure III-54 : Evolution de la variation de couleur dans le temps, le point de départ est surligné</i>	III-74
<i>Figure III-55 : Photographies des PPAS CC et CP, et des PPET CC et CP</i>	III-75
<i>Figure III-56 : Photographies du PPAS CP à base d'acide lactique Purac, et du PPAS CP à base d'acide lactique Galactic</i>	III-76
<i>Figure III-57 : Photographies de la cellulose déposée dans les PPAS CC et CP, et les PPET CC et CP, à base d'acide lactique Galactic</i>	III-76
<i>Figure III-58 : Photographies des mélanges lignine/PPAS CC et CP, et lignine/PPET CC et CP, à base d'acide lactique Galactic</i>	III-77
<i>Figure III-59 : Photographies des mélanges lignine/ AL CC et CP d'indice de pureté élevé</i>	III-77
<i>Figure III-60 : Photographies des mélanges extraits d'aubier de pin sylvestre/PPAS CC et CP, et PPET CC et CP, à base d'acide lactique Galactic</i>	III-78
<i>Figure III-61 : Photographies des mélanges extraits de hêtre/PPAS CC et CP, et PPET CC et CP, à base d'acide lactique Galactic</i>	III-78
<i>Figure III-62 : Spectres RMN <sup>13</sup>C d'aubier de pin sylvestre témoin (a), imprégné de PP CC (b), PPAS CC (c) et PPET CC (d)</i>	III-79
<i>Figure III-63 : Spectres RMN <sup>13</sup>C d'aubier de pin sylvestre témoin (a), imprégné de PP CP (b), PPAS CP (c) et PPET CP (d)</i>	III-80
<i>Figure III-64 : ASE, gonflement, et teneur résiduelle en polymère d'échantillons traités</i>	III-83
<i>Figure III-65 : ASE et gonflement d'échantillons imprégnés avant et après lessivage à l'eau (ASE, ASEl, S, Sl), teneur résiduelle en polymère des échantillons non lessivés T et des échantillons lessivés, avant lessivage Tl</i>	III-85
<i>Figure III-66 : Echantillons d'aubier de pin sylvestre soumis à l'attaque de <i>Gloeophyllum trabeum</i> (a) et de <i>Poria placenta</i> (b), et échantillons de hêtre soumis à l'attaque de <i>Coriolus versicolor</i> (c) et de <i>Gloeophyllum trabeum</i> (d)</i>	III-86
<i>Figure III-67 : Culture de <i>Coriolus versicolor</i> sur des échantillons de hêtre imprégnés PPAS CP non lessivés, en comparaison aux témoins</i>	III-87
<i>Figure III-68 : Culture de <i>Coriolus versicolor</i> sur des échantillons de hêtre imprégnés PP CP lessivés, en comparaison aux témoins</i>	III-87
<i>Figure III-69 : Contrainte de rupture du matériau soumis à un chauffage prolongé</i>	III-88
<i>Figure III-70 : Courbe de rupture force/déplacement d'échantillons de bois imprégnés de PPAS et PPET CP en comparaison au témoin</i>	III-89
<i>Figure III-71 : Contrainte de rupture en flexion d'échantillons soumis au chauffage prolongé, puis lessivés</i>	III-90
<i>Figure III-72 : comportement en compression axiale, avec (a) et (b) les éprouvettes de pin sylvestre vierges et (c) et (d) les éprouvettes de pin sylvestre imprégnées de PPAS CP</i>	III-91
<i>Figure III-73 : Déplacement maximal, durée de l'essai jusqu'à Force max, Force maximale, état final</i>	III-92
<i>Figure III-74 : Résistance au cisaillement d'échantillons soumis au chauffage prolongé</i>	III-93
<i>Figure III-75 : Dureté Monnin état final</i>	III-94
<i>Figure III-76 : Dureté Brinell état final</i>	III-95
<i>Figure III-77 : Schéma de synthèse de la fabrication potentielle de composites à base de bois et d'acide lactique pré-polymérisé</i>	III-97
<i>Figure III-78 : Courbe de compression radiale d'échantillons de hêtre témoins (a), PP CC (b) et PPAS CC (c)</i>	III-99

<i>Figure III-79 : Exemple de comportement d'une éprouvette ramollie lors de l'essai de compression radiale, ici une éprouvette de hêtre traité PP</i>	<i>III-99</i>
<i>Figure III-80 : Comparaison de la dureté Brinell d'échantillons de hêtre témoins et traités, compressés ou pas</i>	<i>III-101</i>
<i>Figure III-81 : Module d'Young d'échantillons de placage vierge (a), et imprégnés de PP (b) et de PPAS (c) soumis à une consigne de température (d)</i>	<i>III-102</i>
<i>Figure III-82 : Déflexion d'échantillons de placage vierge (a), et imprégnés de PP (b) et de PPAS (c) soumis à une consigne de température (d)</i>	<i>III-103</i>

Tableau III-1 : Concentration acide ( $10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> ) des solutions aqueuses de produits issus de la polymérisation en masse non catalysée, sous vide	III-2
Tableau III-2 : Répartition de masse molaire des polymères d'acide lactique polycondensés sous vide	III-3
Tableau III-3 : Répartition de masse molaire des pré-polymères après un second chauffage sous vide, avec et sans catalyse chimique	III-4
Tableau III-4 : Répartition de masse molaire de pré-polymères après un second chauffage sous pression atmosphérique, avec catalyse chimique, en comparaison au pré-polymère de référence, et à celui-ci après un second chauffage sous vide	III-5
Tableau III-5 : Liste des catalyseurs testés (Hiltunen, 1997 [9])	III-6
Tableau III-6 : Répartition de masse molaire des polymères d'acide lactique obtenus par chauffage sous vide d'un échantillon de PP additionné de catalyseur	III-6
Tableau III-7 : Attribution des groupes CO, CH et CH <sub>3</sub> définis sur la figure III-4 d'après Espartero et al. [6]	III-8
Tableau III-8 : Répartition de masse molaire du PP dans le temps	III-10
Tableau III-9 : Gonflement des échantillons imprégnés, par rapport au taux d'imprégnation	III-17
Tableau III-10 : Volume occupé par le polymère par rapport au volume de vide disponible	III-17
Tableau III-11: Teneur en polymère résiduel, et masse volumique des composites après chauffages court et prolongé	III-18
Tableau III-12: gonflement des échantillons imprégnés après chauffages court et prolongé	III-19
Tableau III-13 : Attributions des bandes d'absorption observées sur la figure III-13, avec a = large bande et e = épaulement	III-23
Tableau III-14 : Attributions des bandes d'absorption observées sur les spectres FTIR d'un échantillon d'aubier de pin sylvestre vierge (a) [8, 7, 13, 23]	III-26
Tableau III-15 : Répartition de masse molaire des extraits du bois par extraction au chloroforme	III-27
Tableau III-16 : Attributions des bandes FTIR de la cellulose d'après [23]	III-34
Tableau III-17 : Attributions des pics du spectre de la cellulose micro-cristalline, d'après [17] et [18]	III-36
Tableau III-18 : Perte de produit des éprouvettes soumises au lessivage à l'eau	III-39
Tableau III-19 : Concentration en acide des eaux de lessivage, par période de macération	III-41
Tableau III-20 : Extrait sec des eaux de macération des 4 périodes, après lessivage des échantillons de bois imprégnés et du pré-polymère seul	III-42
Tableau III-21: Répartition de masse molaire des polymères extraits du bois par lessivage à l'eau	III-43
Tableau III-22 : Pourcentage de produit perdu par rapport à la perte de masse des échantillons	III-45
Tableau III-23 : teneur résiduelle en polymère avant extraction et perte de produit	III-46
Tableau III-24 : Pourcentage de perte de produit par extraction au chloroforme d'échantillons faiblement imprégnés	III-47
Tableau III-25 : Photographies MEB de coupes transversales d'aubier de pin sylvestre et de hêtre traités	III-50
Tableau III-26 : Attributions des bandes d'absorption infra-rouge de la lignine de feuillu [3, 22]	III-57

<i>Tableau III-27 : Attributions des principaux déplacements chimiques des spectres RMN <sup>13</sup>C de la lignine</i>	<i>III-59</i>
<i>Tableau III-28 : valeurs moyennes de contraintes de rupture du matériau soumis à un chauffage court</i>	<i>III-61</i>
<i>Tableau III-29 : Résistance au cisaillement d'échantillons soumis au chauffage court</i>	<i>III-65</i>
<i>Tableau III-30 : Dureté Monnin après chauffage court</i>	<i>III-67</i>
<i>Tableau III-31 : Dureté Brinell après chauffage court</i>	<i>III-68</i>
<i>Tableau III-32 : tableau récapitulatif du noircissement des différents constituants du composite. X indique le noircissement, (X) indique un noircissement relatif, Gr 1 constitue l'acide lactique de faible indice de pureté, Gr 2 l'acide lactique pur</i>	<i>III-78</i>
<i>Tableau III-33 : Valeurs d'ASE d'échantillons traités</i>	<i>III-83</i>
<i>Tableau III-34 : gonflement et ASE des échantillons soumis à un lessivage à l'eau avant l'essai d'ASE</i>	<i>III-84</i>
<i>Tableau III-35 : Contrainte de rupture du matériau soumis à un chauffage prolongé</i>	<i>III-88</i>
<i>Tableau III-36 : Caractéristiques des échantillons soumis à l'essai de compression axiale</i>	<i>III-91</i>
<i>Tableau III-37 : Résistance au cisaillement d'échantillons imprégnés soumis au chauffage prolongé</i>	<i>III-93</i>
<i>Tableau III-38 : Dureté Monnin état final</i>	<i>III-94</i>
<i>Tableau III-39 : Dureté Brinell état final</i>	<i>III-95</i>
<i>Tableau III-40 : Valeur de résistance au poinçonnement d'échantillons témoins et comprimés</i>	<i>III-100</i>

---

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Les multiples vertus du bois en font un matériau très prisé depuis des siècles. Ses performances structurelles ne sont plus à démontrer. Mais le principal atout de ce matériau réside aujourd'hui dans son caractère naturel. La récolte du bois permet en effet de fixer le dioxyde de carbone à une époque où sa quantité dans l'atmosphère dépasse le seuil d'équilibre, et agit sur le climat. Sa transformation est peu consommatrice d'énergie, et son recyclage est possible sous de nombreuses formes, avant une valorisation énergétique non polluante. C'est pourquoi l'utilisation du bois, sous forme naturelle ou sous des formes recyclées, s'étend à de nombreux domaines.

L'étude des combinaisons potentielles du bois avec d'autres matériaux est fournie. Les mélanges bois/résines ont donné lieu à de nombreux travaux. La nécessité de développer des interfaces chimiques entre les polymères traditionnels et le bois a également été largement étudiée. Le défi principal actuel est d'obtenir un matériau ou produit dont les caractéristiques d'usages sont aussi avantageuses que celles des matériaux existants, mais dont l'impact sur l'environnement, tout au long du cycle de vie, est le plus faible possible. Ainsi, l'origine des matières constitutives, le coût énergétique de leur transformation, leur comportement en cours d'usage, et leur toxicité en fin de vie doivent être pris en compte lors du développement du produit nouveau.

Notre démarche a consisté à associer deux matériaux d'origine renouvelable, de façon à valoriser leurs atouts respectifs pour élaborer un matériau composite innovant et performant. Ainsi, l'imprégnation d'acide lactique pré-polymérisé dans la structure du bois devait conférer, par polymérisation in-situ sous des conditions douces, une bonne stabilité dimensionnelle, une meilleure résistance à l'attaque d'agents biologiques, tout en augmentant la densité, ce qui devait conduire à un maintien du niveau de performances mécaniques.

La première étape de notre travail a consisté à appréhender la polymérisation de l'acide lactique et à déterminer les propriétés désirées du pré-polymère d'imprégnation. Le procédé de synthèse de ce produit et ses principales caractéristiques ont été déterminés. Puis nous avons défini un dispositif de fabrication du composite consistant en une imprégnation du bois à température ambiante par un procédé vide/pression, suivi d'une étape de chauffage dont nous avons déterminé la température et la durée optimales.

Le matériau que nous avons obtenu présente un gonflement très important, environ 20%, qui ne se produit pas lors de l'imprégnation mais lors du chauffage. Les valeurs de teneur en polymère dans le bois sont élevées, et diminuent lors du chauffage, du fait de l'élimination d'eau qui se produit lors de la polycondensation. Nous constatons en outre un fort noircissement du bois, notamment lorsque le pré-polymère est additionné d'un catalyseur chimique. De plus, les propriétés mécaniques

---

évoluent lors du chauffage. En effet, sa dureté est fortement altérée en début de chauffage, puis retrouve sa valeur initiale par un chauffage prolongé. Toutes ces constatations laissent envisager de fortes interactions entre les deux matériaux, pouvant correspondre à une réorganisation des constituants structurels du bois due à l'incorporation des chaînes d'oligomères d'acide lactique.

Nous avons débuté l'analyse de ces interactions par l'étude de la polymérisation du pré-polymère in-situ, confirmée par analyses FTIR et GPC des composites et du polymère extrait du bois. En revanche, si une liaison entre les macromolécules d'acide lactique et le bois semble indiquée par les valeurs de pertes de masse lors de l'extraction à l'eau ou au chloroforme, qui semblent atteindre un seuil, nous n'avons pas démontré le greffage des oligomères sur les sites hydroxyles du bois.

D'autre part, des modifications chimiques de certains constituants ont été observées. Ainsi, les analyses RMN <sup>13</sup>C et GPC ont permis de montrer une dégradation probable de la cellulose par l'acide sulfurique utilisé comme catalyseur, et de la lignine. Ces dégradations conduisent aux transformations physiques traduites par les ramollissement et noircissement. Nous avons conclu que le ramollissement du bois résultait d'une réaction entre la lignine, contenue principalement dans la lamelle mitoyenne, et les oligomères, formant par chauffage court une interface indissoluble et visqueuse entre les fibres de bois. Dans le cas du noircissement, l'influence des catalyseurs, acide sulfurique et octanoate d'étain, est indiscutable. Mais le mécanisme n'a pu être expliqué ni évité.

Le matériau obtenu doit répondre à certaines exigences pour une transposition industrielle potentielle. Nous avons déterminé en premier lieu 70% d'efficacité anti-gonflement du traitement appliqué, ce qui implique une très nette amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois. Nous observons également une bonne résistance du bois ainsi traité aux attaques de champignons basidiomycètes lignivores. Enfin, les propriétés mécaniques sont faiblement influencées, à l'exception de la dureté qui est fortement augmentée.

Seules la perte de masse lors du lessivage à l'eau, qui atteint 20%, et la diminution de la résistance au cisaillement due aux dégradations des constituants de la lamelle mitoyenne, constituent des limites d'application du composite.

L'essentiel de notre travail a consisté à caractériser les interactions survenues entre les oligomères d'acide lactique et le bois. Après avoir validé le processus de préparation du pré-polymère, et fixé des conditions douces de fabrication du composite, nous avons évalué ses performances. Il en ressort qu'une adaptation des conditions de fabrication pourrait permettre une amélioration de certaines propriétés. Outre un gain de produit sans doute réalisable par l'optimisation de l'imprégnation, et un gain de temps par augmentation de la température de chauffage, la perte de masse par délavage et la stabilité dans le temps, moindre dans le cas d'une catalyse par l'octanoate d'étain, s'en trouveraient améliorées.

Ainsi, une application en parqueterie, valorisant la dureté du composite, atteinte par imprégnation seule, ou par compression combinée, pourrait être envisagée. D'autres configurations pour lesquelles le bois doit être stabilisé, comme les usages en extérieur, seraient également concevables. Pour cela, une validation de la faible toxicité du composite dans l'environnement devrait être accomplie. Le caractère acide du pré-polymère de faible masse pouvant être mis en cause. Cette acidité, couplée à une forte densité, est également susceptible d'accroître l'usure des outils d'usinage, si le composite doit être transformé.

D'autre part, la décohésion des fibres de bois en cours de chauffage, qui convertit le bois en un matériau souple, facilement modelable ; et le durcissement consécutif obtenu par simple chauffage, sont une source d'applications vaste. Ainsi, la texturation décorative, le matricage de plancher anti-dérapant, ou la mise en forme de petits objets, pourraient être facilement accomplis. Toutefois, le ramollissement du bois n'a été constaté de façon franche qu'en présence de catalyseur chimique qui implique une forte coloration, ce qui peut constituer un nouvel axe de poursuite des travaux.





## **ANNEXES**

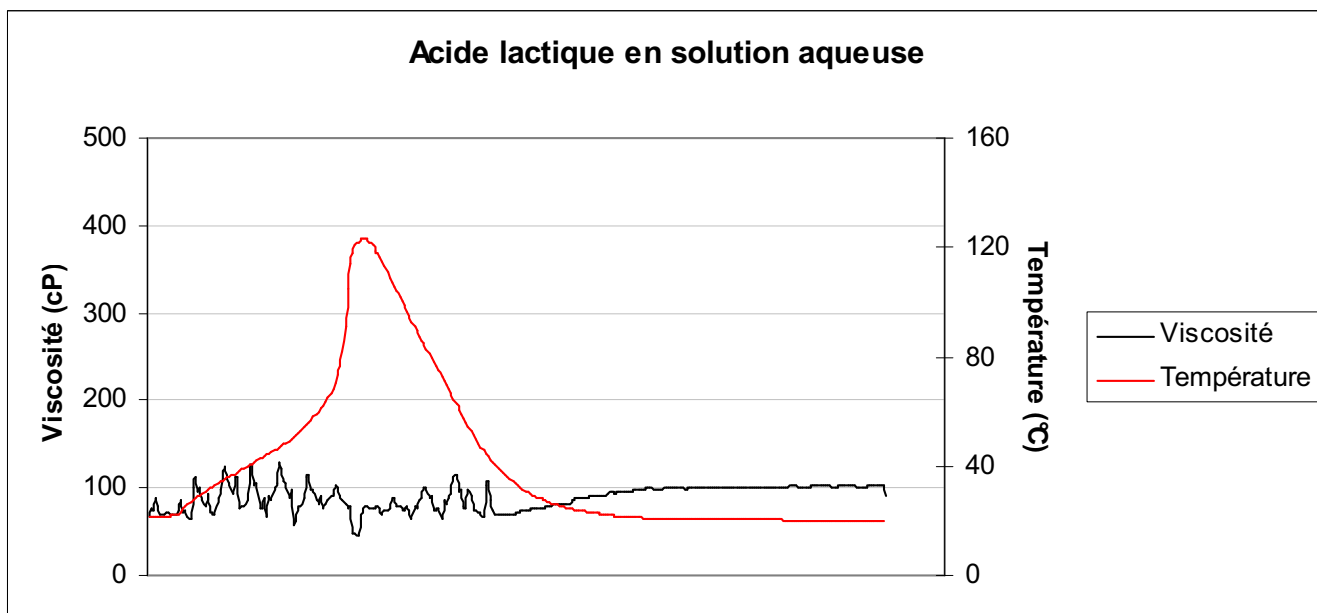


<b>IV. ANNEXES</b>	<b>IV-1</b>
ANNEXE 1 : SUIVI DE LA VISCOSITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	IV-1
ANNEXE 2 : SUIVI DU MOE PAR ANALYSE THERMOMECHANIQUE	IV-3
ANNEXE 3 : INFLUENCE DE L'ECHANTILLONNAGE SUR LES SPECTRES FTIR	IV-5
ANNEXE 4 : COMPARAISON DES SPECTRES FTIR DE POLYMERES ET COMPOSITES PPAS ET PPET	IV-8
ANNEXE 5 : REPARTITION DE MASSE MOLAIRE DU PLA COMMERCIAL	IV-10
ANNEXE 6 : SPECTRES FTIR DE COMPOSITES PPET APRES EXTRACTION AU CHLOROFORME	IV-11
ANNEXE 7 : SPECTRES RMN 13C CPMAS D'ECHANTILLONS DE HETRE TEMOIN, ET TRAITES	IV-12
ANNEXE 8 : FICHES TECHNIQUES ET DE SECURITE DES SOLUTIONS D'ACIDE LACTIQUE UTILISEES	IV-14

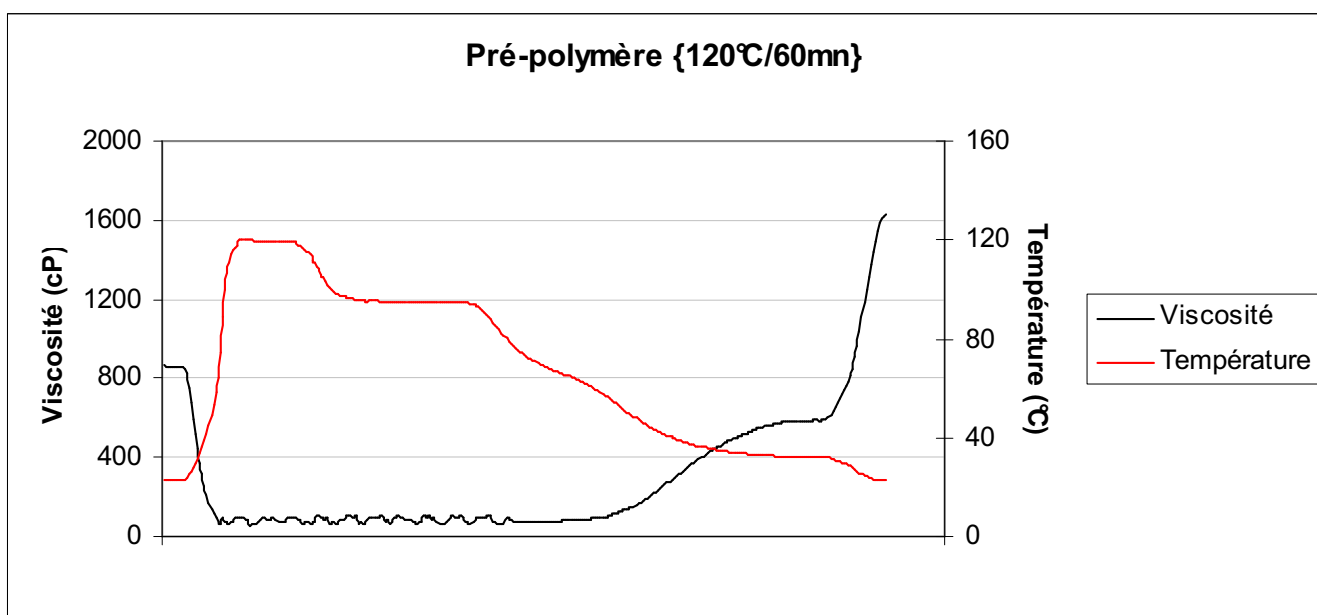


## IV. ANNEXES

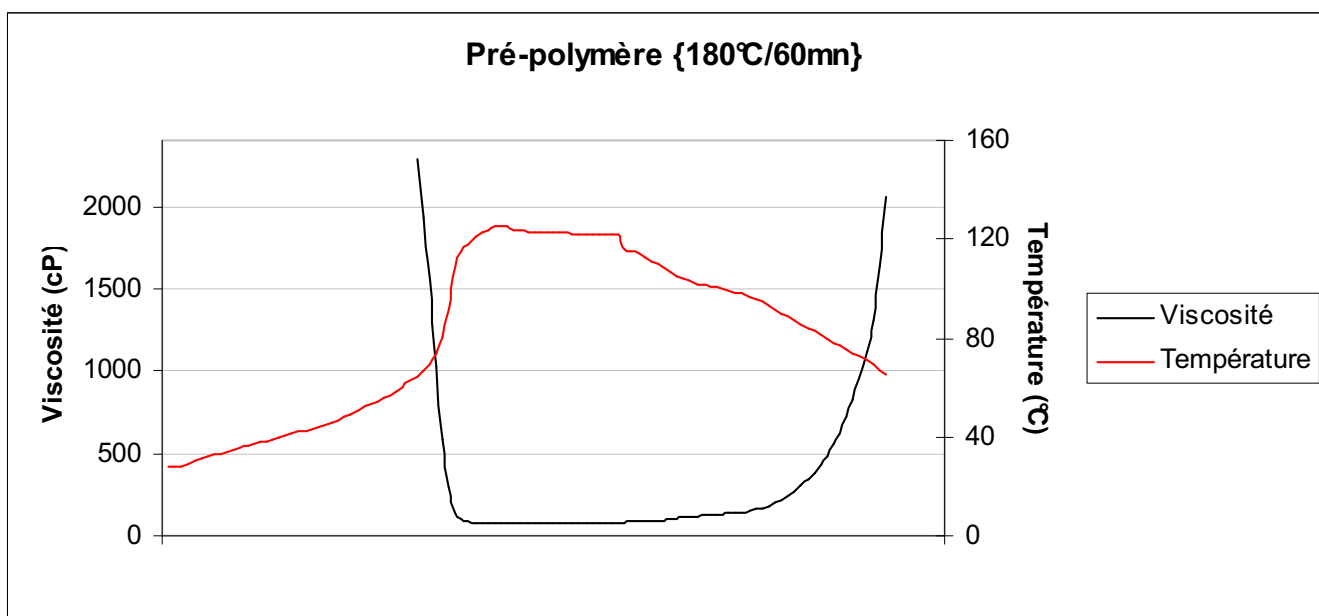
### ANNEXE 1 : Suivi de la viscosité en fonction de la température



*Figure IV-1 : Suivi de la viscosité de l'acide lactique en solution aqueuse en fonction de la température*

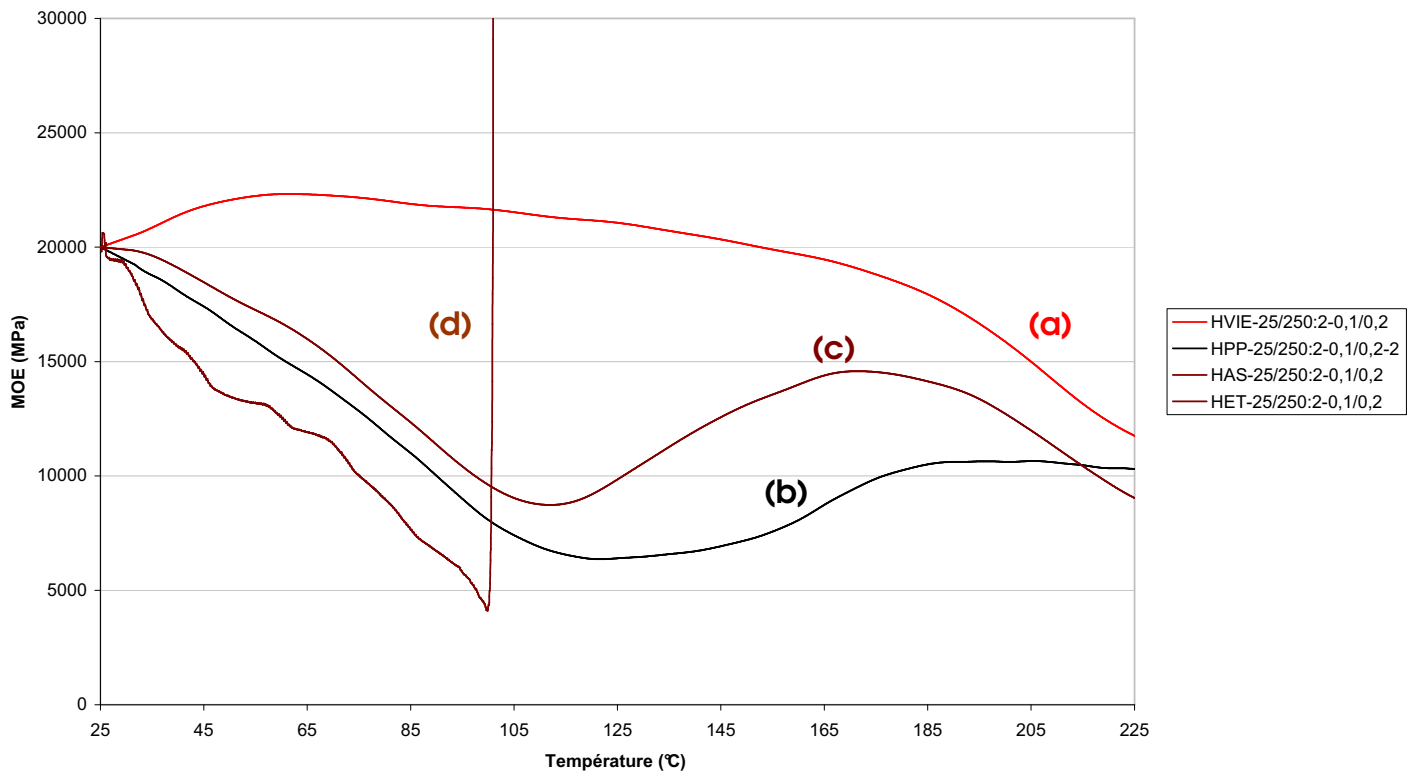


*Figure IV-2 : Suivi de la viscosité d'une solution d'oligomères {120°C/60mn} en fonction de la température*



*Figure IV-3 : Suivi de la viscosité d'une solution d'oligomères {180°C/60mn} en fonction de la température*

## ANNEXE 2 : Suivi du MOE par analyse thermomécanique



*Figure IV-4 : Evolution du MOE en fonction de la température de languettes de hêtre témoin (a), imprégnées de PP (b), PPAS (c) et PPET (d)*

Variation de température de 25 à 250°C.

Vitesse de chauffe : 2°C.mn<sup>-1</sup>.

Charge appliquée : 0,1-0,2N.



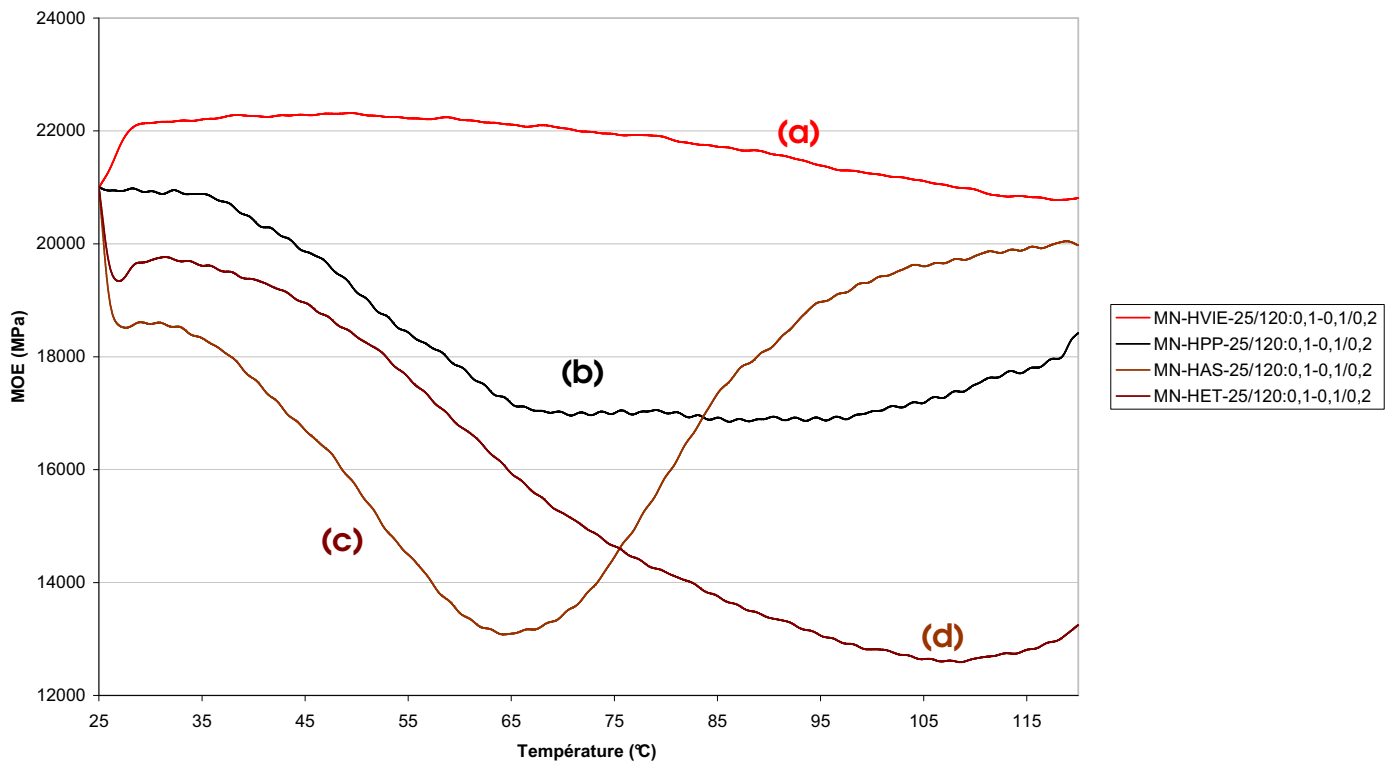


Figure IV-5 : Variation du MOE en fonction de la température de languettes de hêtre témoin (a), imprégnées de PP (b), PPAS (c), et PPET (d)

Variation de température de 25 à 120°C.

Vitesse de chauffe : 0,1°C.mn<sup>-1</sup>.

Charge appliquée : 0,1-0,2N.

### ANNEXE 3 : Influence de l'échantillonnage sur les spectres FTIR

Les spectres ci-dessous permettent de visualiser l'influence de la dilution du polymère dans le chloroforme :

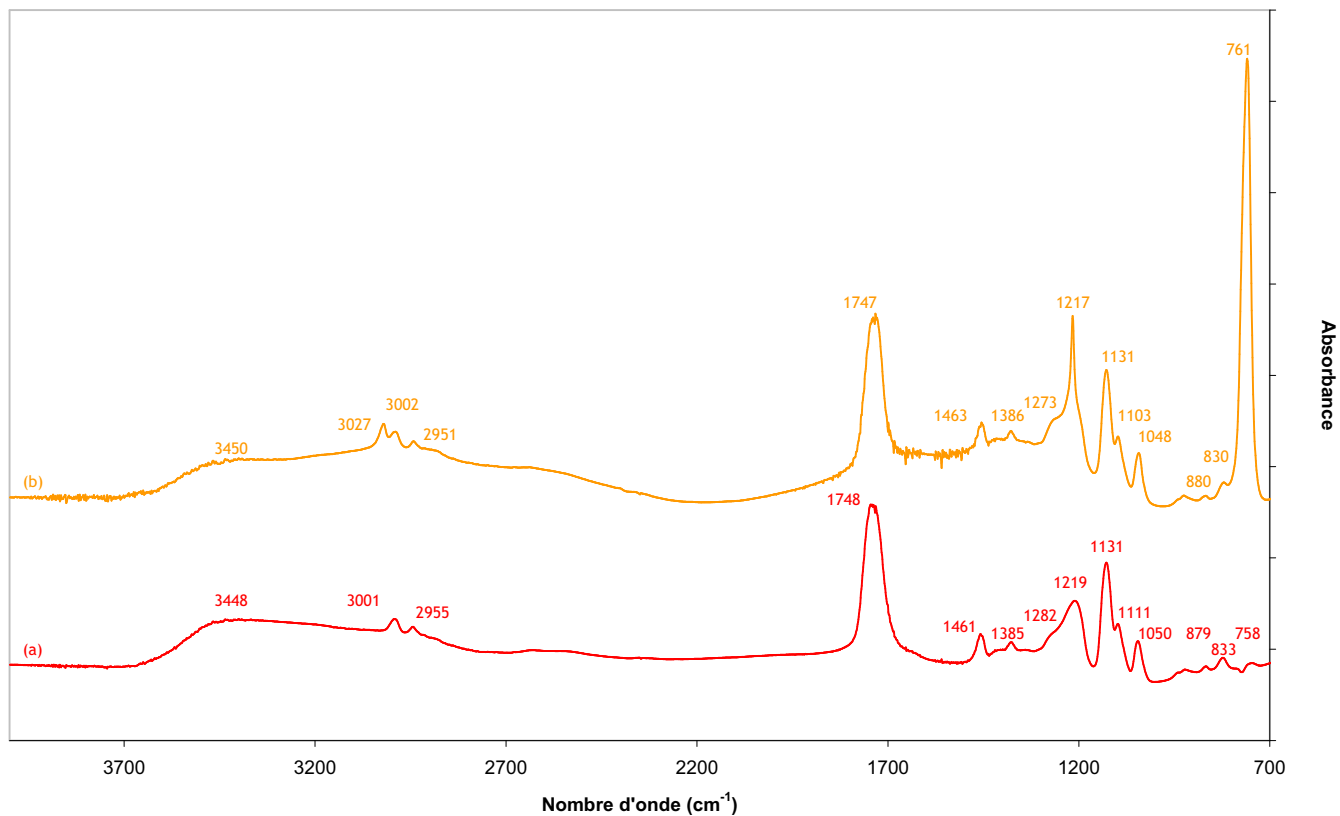


Figure IV-6 / Spectres FTIR du PP (a), et du PP dissout dans le chloroforme (b)

On note l'apparition ou l'augmentation d'intensité des bandes en 3027, 1217, et 760 cm<sup>-1</sup>.

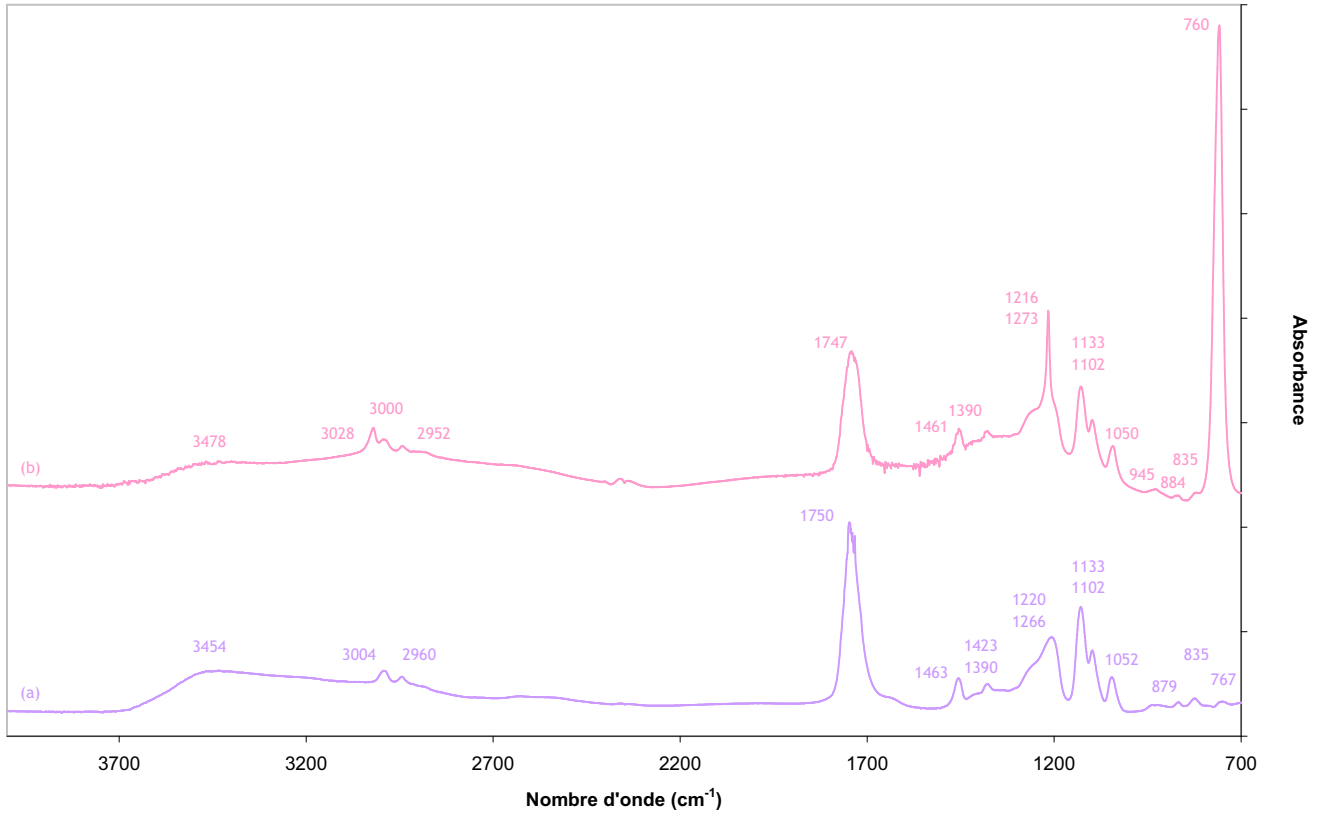


Figure IV-7 : Spectre FTIR du PPCC (a) et du PPCC dissout dans le chloroforme (b)

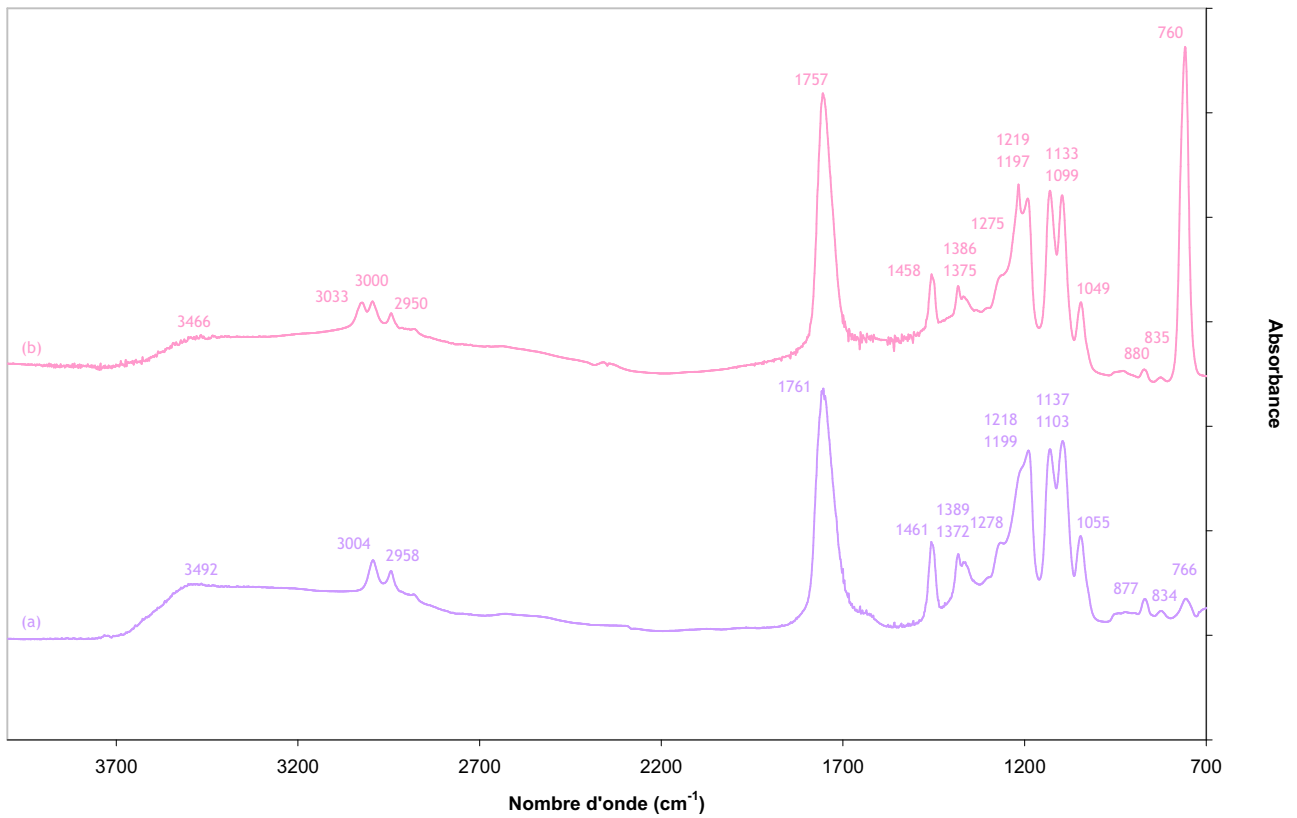


Figure IV-8 : Spectres FTIR du PPAS CC (a) et du PPAS CC dissout dans le chloroforme (b)

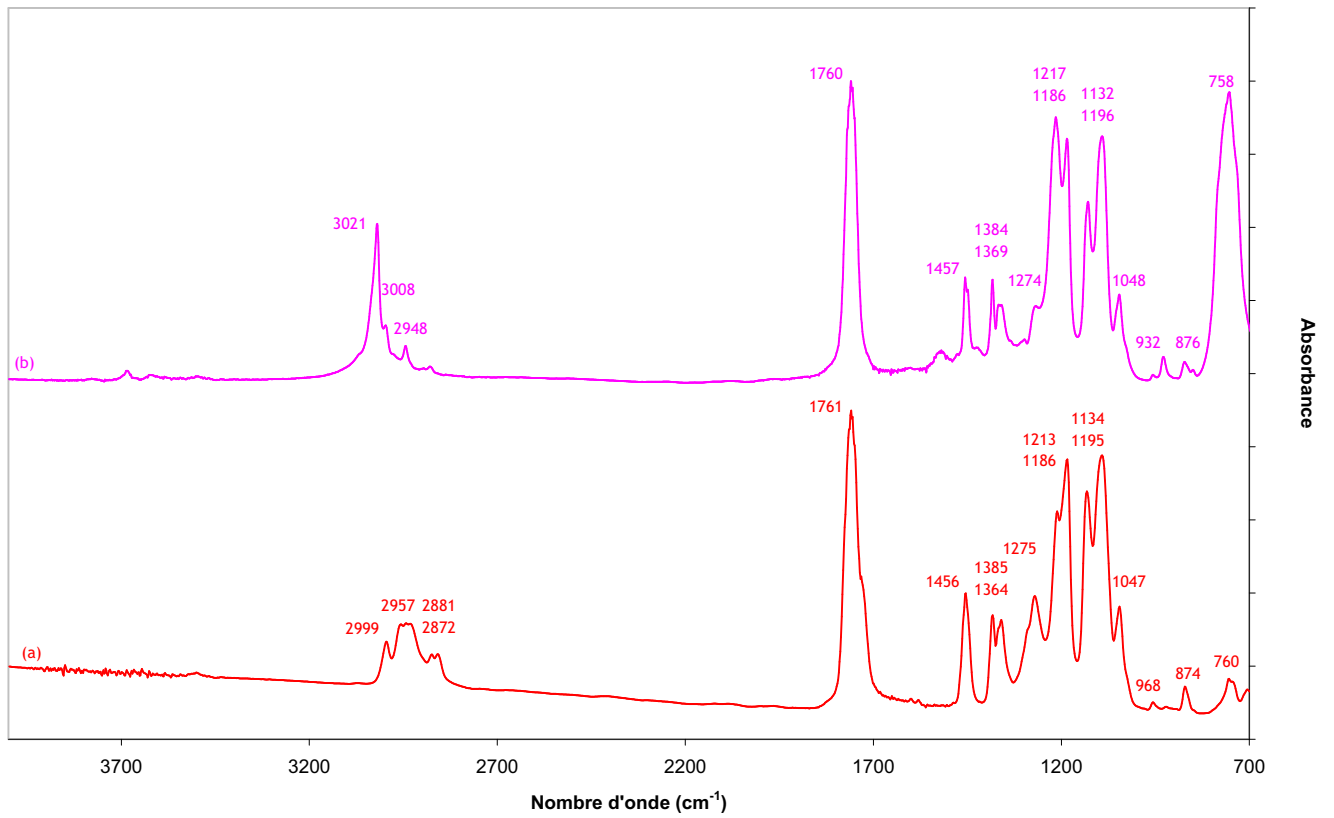


Figure IV-9 : Spectres FTIR du PLA commercial (a) et du PLA commercial dissout dans le chloroforme (b)

## ANNEXE 4 : Comparaison des spectres FTIR de polymères et composites PPAS et PPET

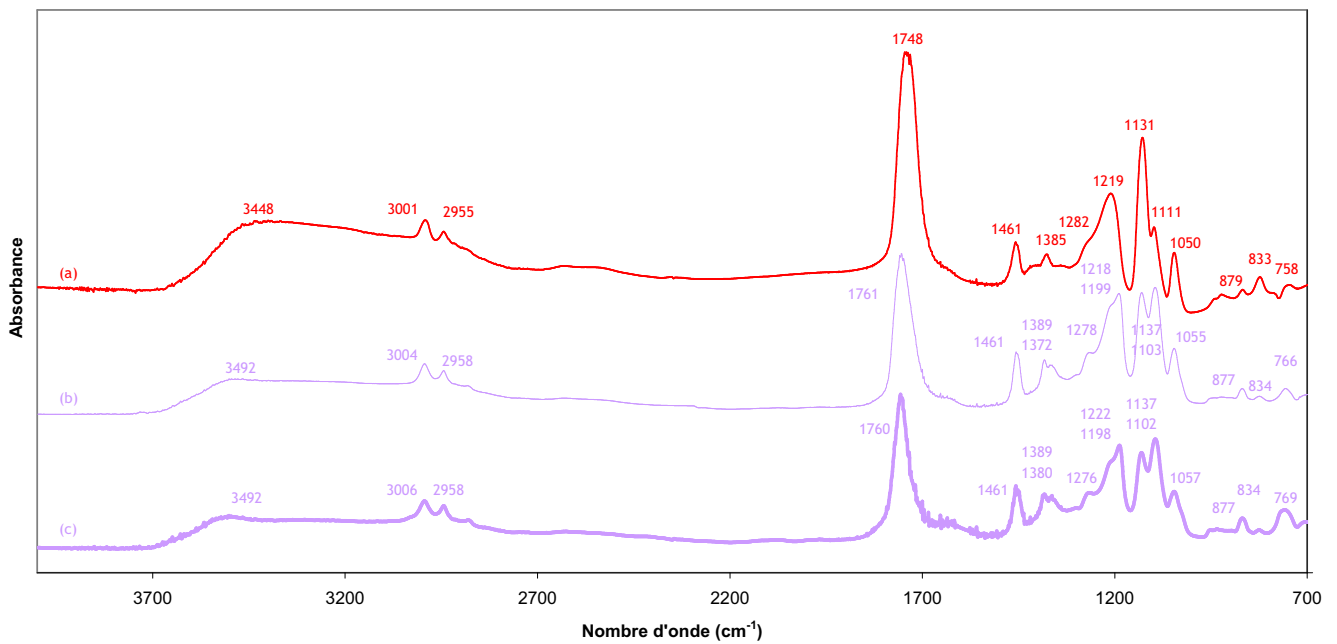


Figure IV-10 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de PP (a), du PPAS CC (b), et du PPET CC (c)

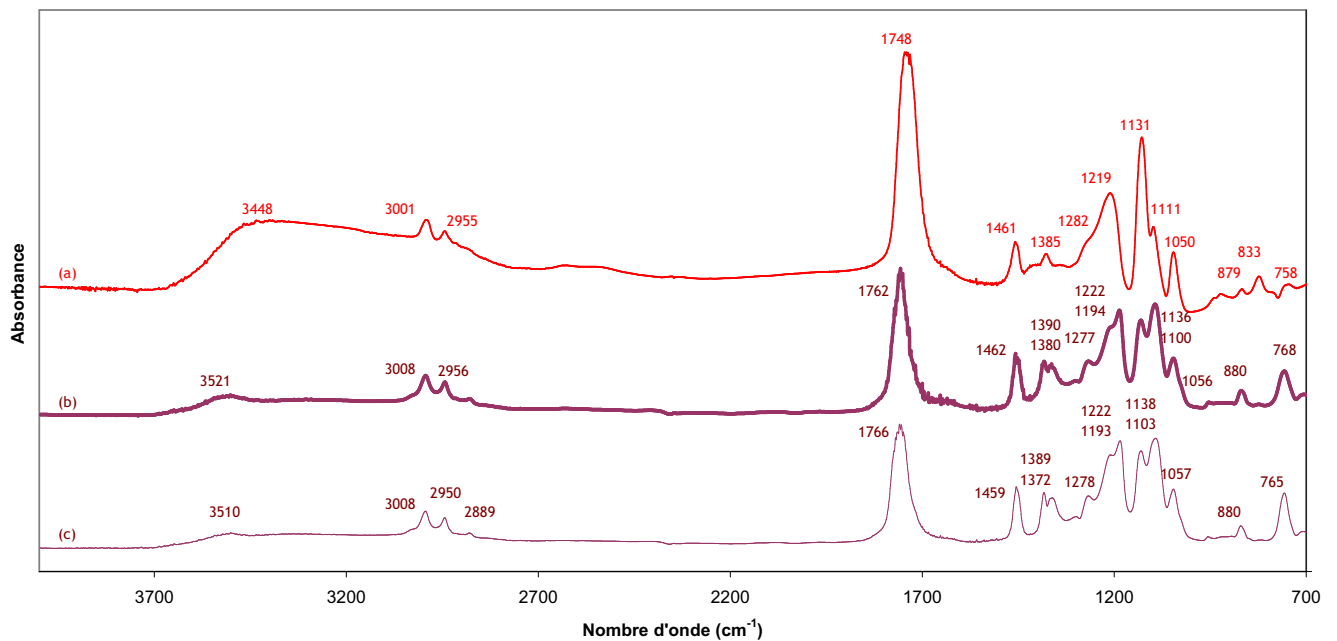


Figure IV-11 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de PP (a), du PPAS CP (c), et du PPET CP (b)

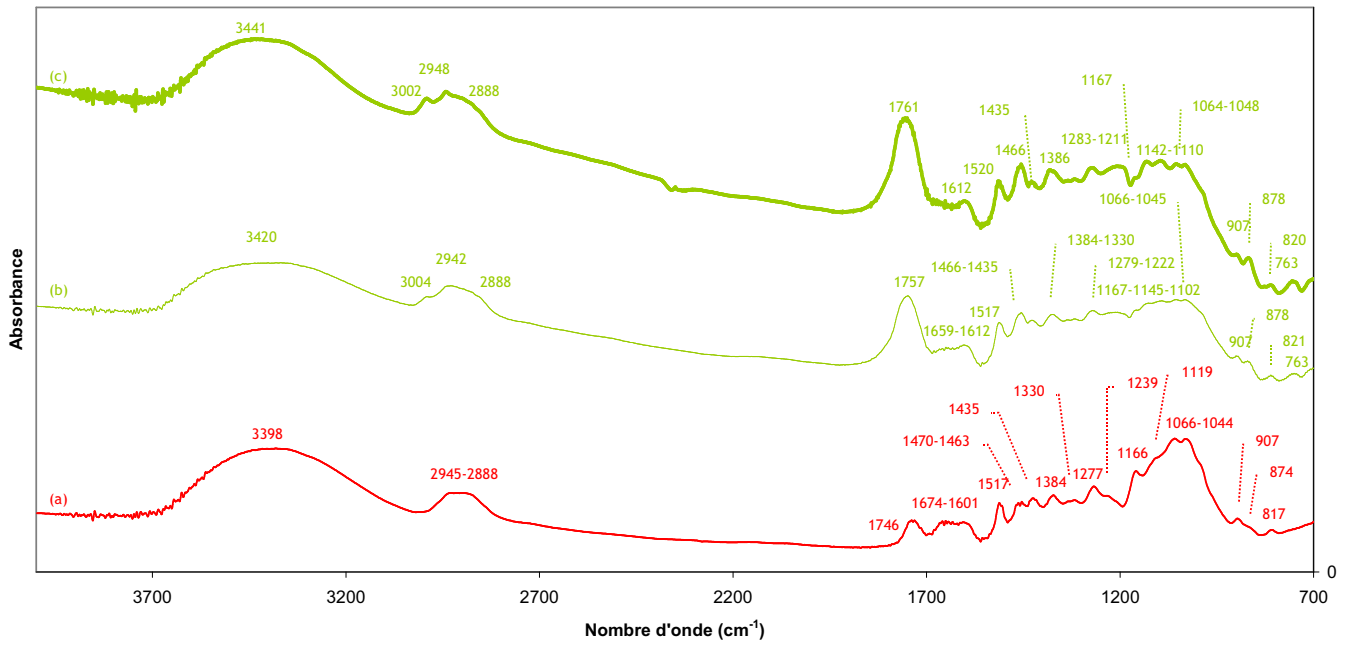


Figure IV-12 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de pin sylvestre vierge (a), du même bois imprégné de PPAS chauffé CC (b), et du même bois imprégné de PPET chauffé CC (c)

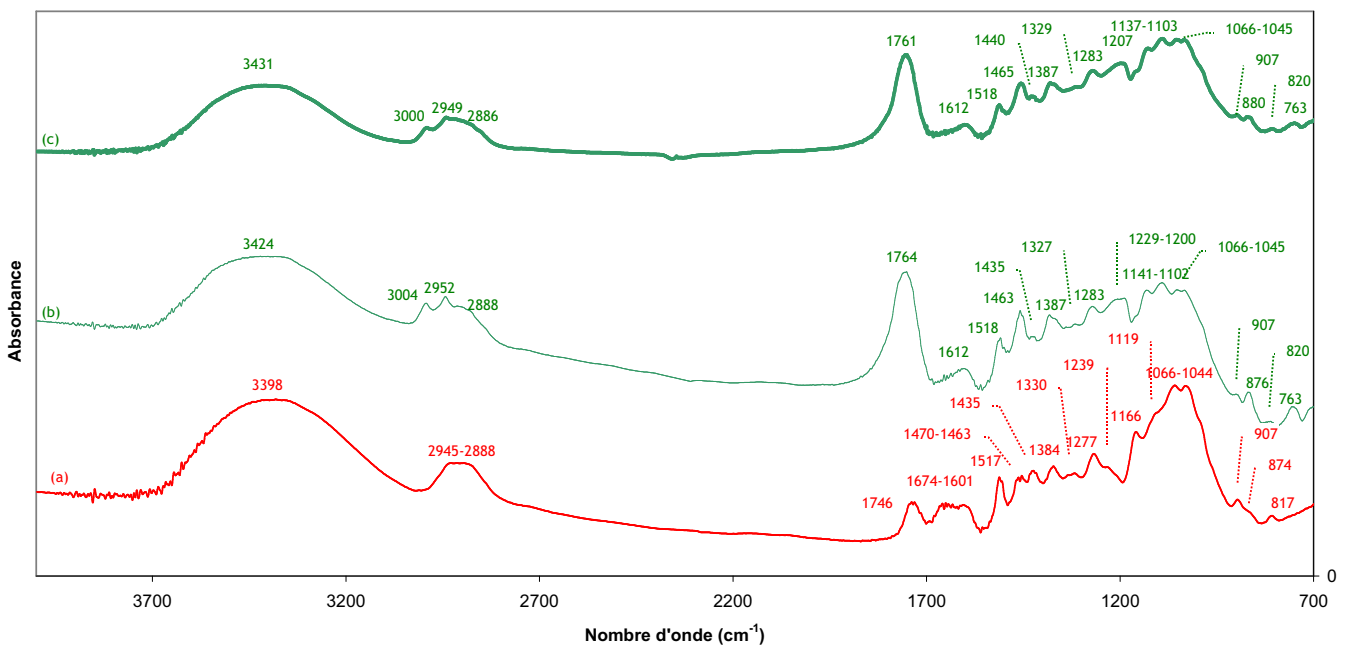
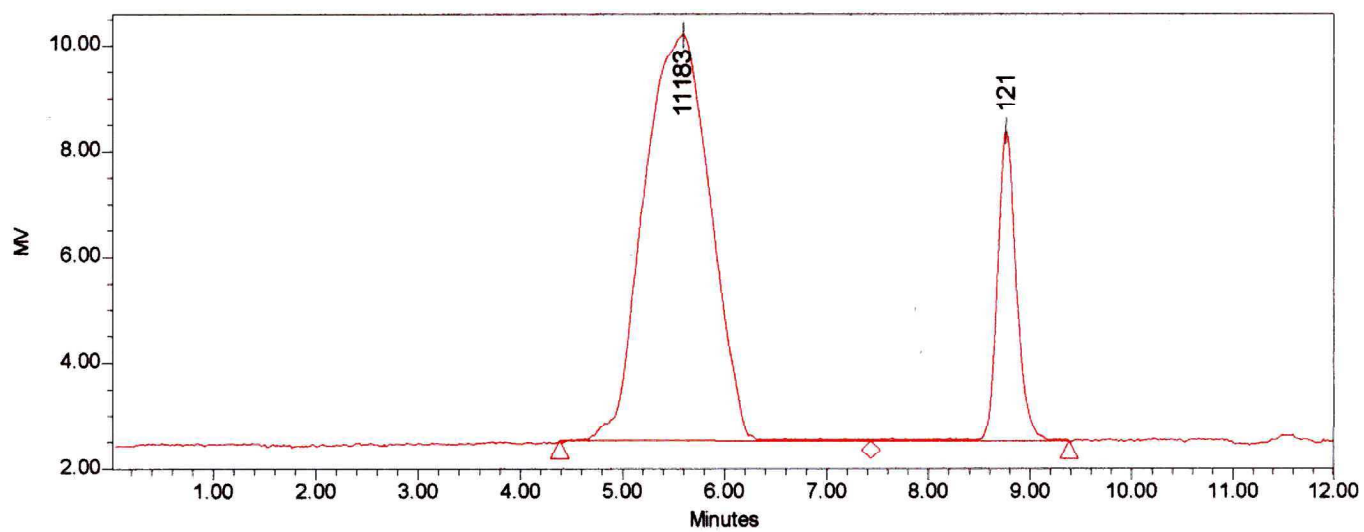


Figure IV-13 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de pin sylvestre vierge (a), du même bois imprégné de PPAS chauffé CP (b), et du même bois imprégné de PPET chauffé CP (c)

### ANNEXE 5 : Répartition de masse molaire du PLA commercial



*Figure IV-14 : Chromatogramme GPC de la répartition de masse molaire d'un échantillon de PLA commercial*

## ANNEXE 6 : Spectres FTIR de composites PPET après extraction au chloroforme

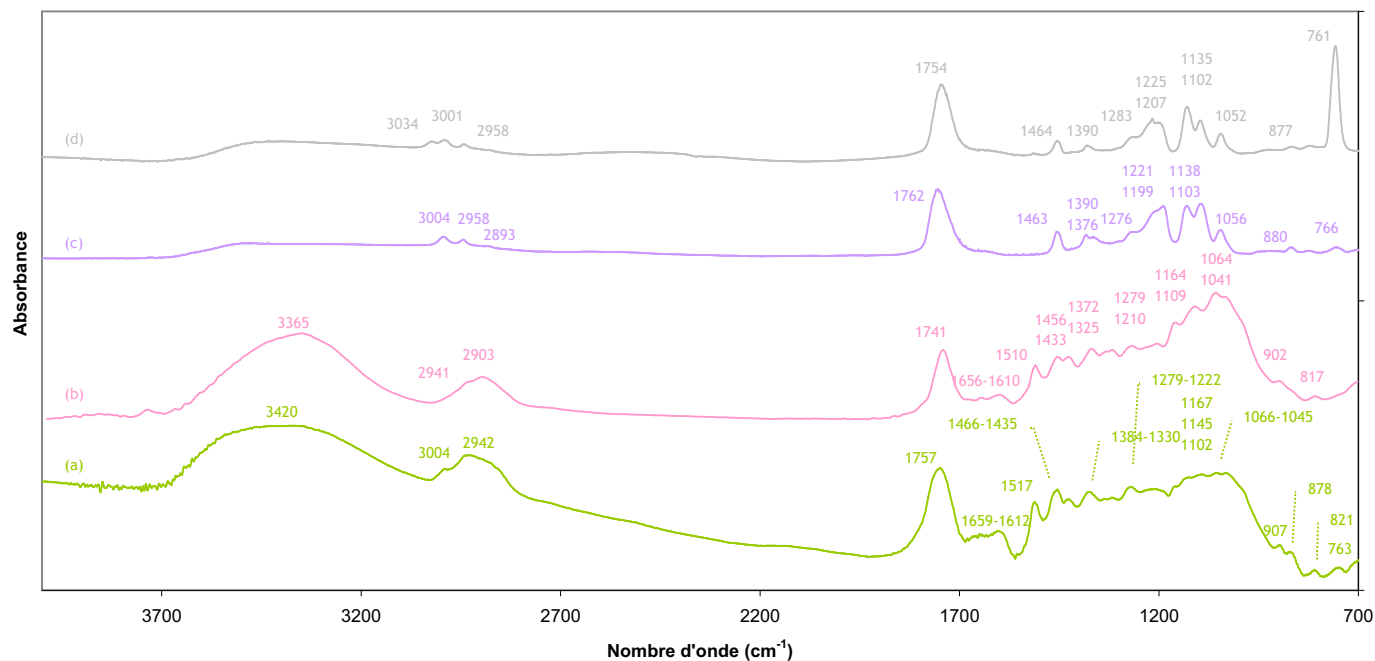


Figure IV-15 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de pin sylvestre imprégné de PPET chauffé CC (a), du même bois extrait au chloroforme (b), du PPET CC (c), et du produit extrait (d)

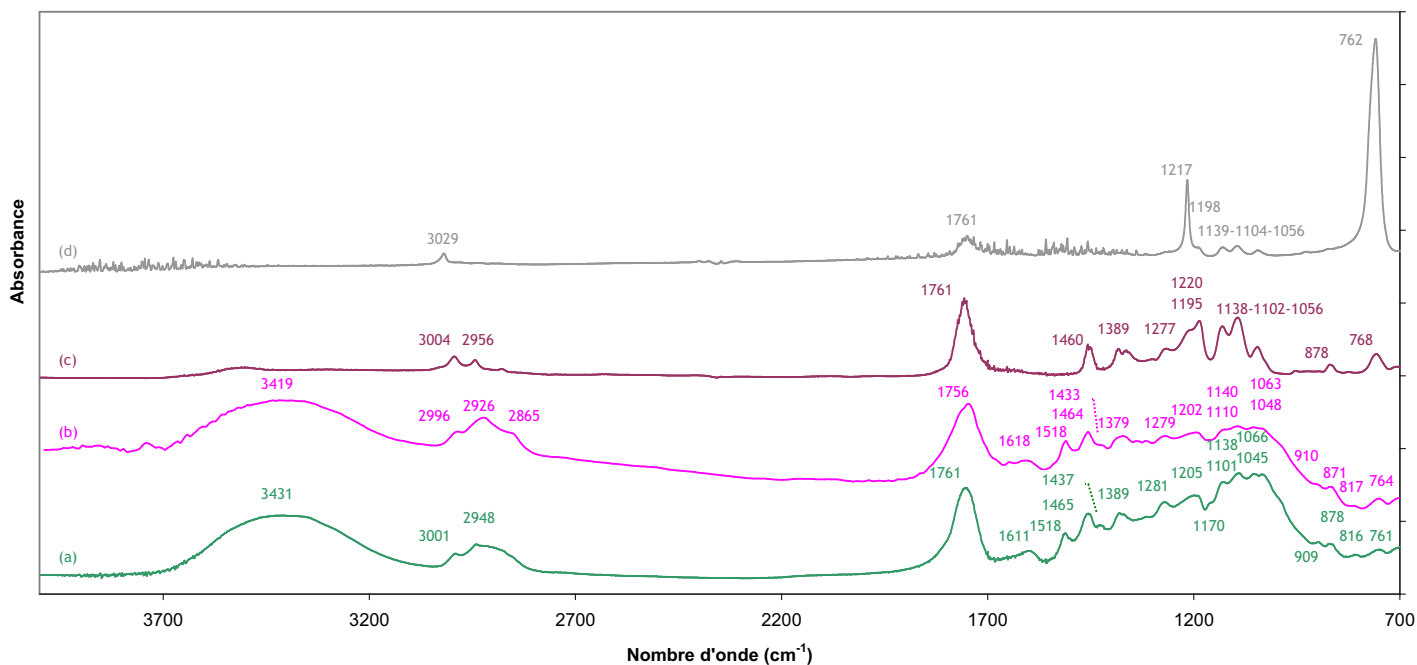
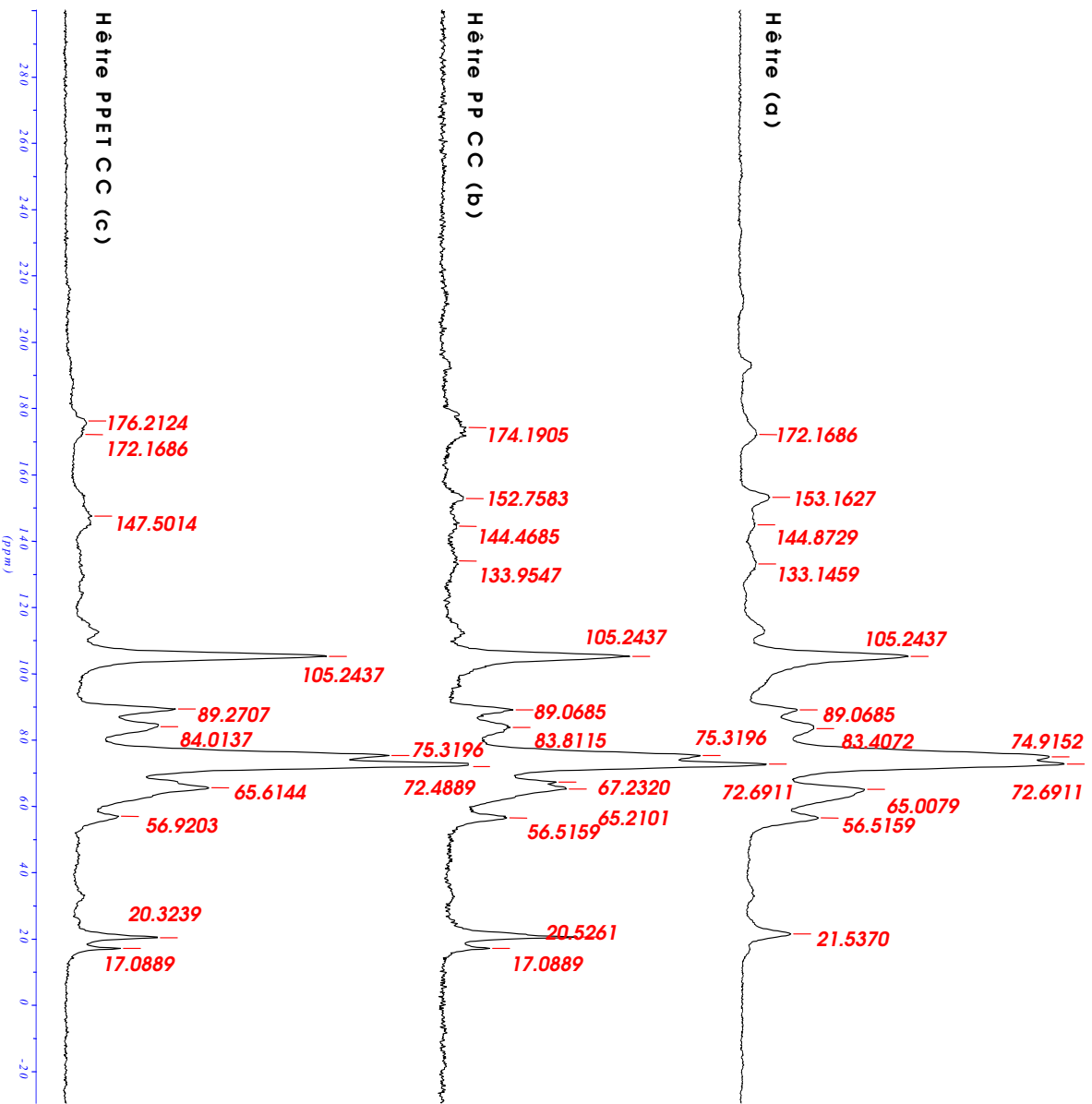


Figure IV-16 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de pin sylvestre imprégné de PPET chauffé CP (a), du même bois extrait au chloroforme (b), du PPET CP (c), et du produit extrait (d)



**ANNEXE 7 : Spectres RMN <sup>13</sup>C CPMAS d'échantillons de hêtre témoin, et traités**



*Figure IV-17 : Spectres RMN <sup>13</sup>C d'échantillons de hêtre témoin (a), traité PP CC (b) et PPET CC (c)*

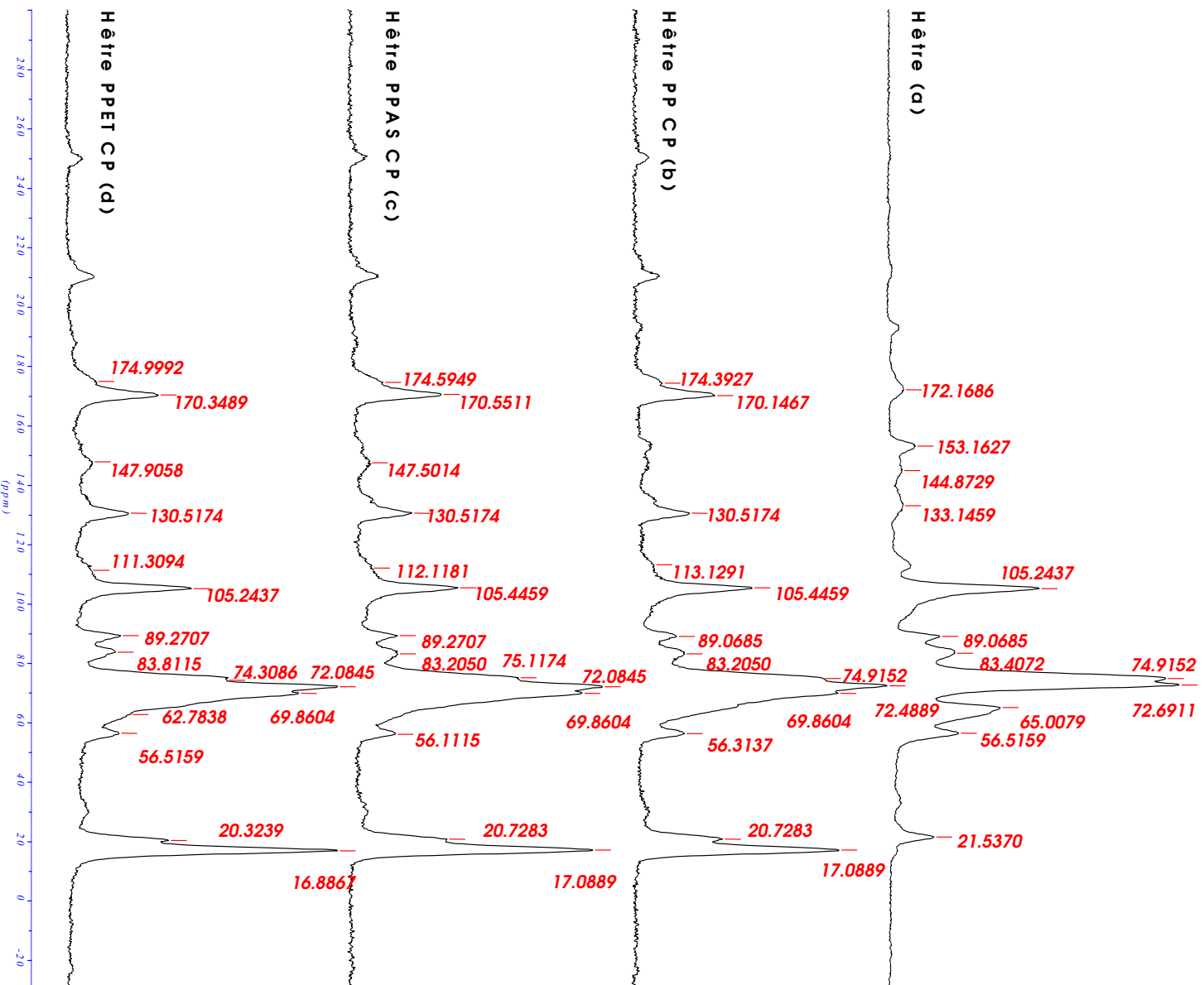


Figure IV-18 : Spectres RMN $^{13}\text{C}$  d'échantillons de hêtre témoin (a), traité PPCP (b), PPAS CP (c) et PPET CP (d)

## ANNEXE 8 : Fiches techniques et de sécurité des solutions d'acide lactique utilisées



### Product data

Rev.No.1/0304

#### PURAC® FCC 80

##### Description

PURAC FCC is the natural L(+) lactic acid, which is produced by fermentation from sugar. It has a mild acid taste and is widely used as an acidulant in the food industry. PURAC's primary functions are to preserve and flavour.

##### Specification

#### PURAC FCC 80

Product	L(+) lactic acid
Form	liquid
Grade	edible special
Colour fresh	max. 50 apha
Colour, 6 months, 25°C	max. 50 apha
Odour	agreeable
Stereochemical purity (L-isomer)	min. 95%
Assay	79.5-80.5% w/w
Density at 20°C	1.18-1.20 g/ml
Sulphated ash	max. 0.1%
Heavy metals total	max. 10 ppm
Iron	max. 10 ppm
Arsenic	max. 1 ppm
Calcium	max. 20 ppm
Chloride	max. 10 ppm
Sulphate	max. 20 ppm
Reducing sugars	passes test FCC

##### Physical-chemical properties

Molecular formula	CH <sub>3</sub> CHOHCOOH
Molecular weight	90
Chemical name	2-hydroxypropionic acid

##### Registration

CAS number	79-33-4 (general 50-21-5)
EEC Additive number	E 270
USA	GRAS
Complies with	FCC, JSFA and EUSFA

Copyright © PURAC. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions contained herein may be relied upon for any purpose or reason. PURAC disclaims any liability, damages, losses or other consequences, suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use.

For further information:

<http://www.purac.com/>

Page 1 of 1



## Product data

Rev.No. 1/0306

### PURAC® FCC 88

#### Description

PURAC FCC 88 is the natural L(+) lactic acid, which is produced by fermentation from sugar. It has a mild acid taste and is widely used as an acidulant in the food industry. PURAC's primary functions are to preserve and flavor.

#### Specification

##### PURAC FCC 88

Product	L(+)	lactic acid
Form		liquid
Grade		edible special
Color fresh		max. 50 apha
Color, 6 months, 25°C		max. 50 apha
Odor		agreeable
Stereochemical purity (L-isomer)		min. 95%
Assay		87.5-88.5% w/w
Density at 20°C		1.20-1.22 g/ml
Sulphated ash		max. 0.1%
Heavy metals total		max. 10 ppm
Iron		max. 10 ppm
Arsenic		max. 1 ppm
Calcium		max. 20 ppm
Chloride		max. 10 ppm
Sulphate		max. 20 ppm
Reducing sugars		passes test FCC

#### Physical-chemical properties

Molecular formula	CH <sub>3</sub> CHOHCOOH
Molecular weight	90
Chemical name	2-hydroxypropionic acid

#### Registration

CAS number	79-33-4 (general 50-21-5)
EEC Additive number	E 270
USA	GRAS
Complies with	FCC, JSFA and EUSFA

#### Packaging

PURAC FCC 88% are supplied in 255 kg (562 lbs.) polyethylene drums (55 gallon) in 1200 kg (2645 lbs.) semi bulk containers and in bulk containers.

Copyright © PURAC. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions contained herein may be relied upon for any purpose or reason. PURAC disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use.

For further information:

<http://www.purac.com/>

Page 1 of 1



## Product data

Rev.No.3/0706

### PURAC® PF 90

#### Description

PURAC PF 90 is the natural L(+) lactic acid, which is produced by fermentation from sugar. It has a mild acid character and is used in many applications in pharmaceutical, cosmetic and chemical industries. PURAC's primary functions are pH-regulation, metal sequestration, chiral intermediate and as a natural body constituent in cosmetic and pharmaceutical products.

#### Specification

##### PURAC PF 90

Product	L(+)	lactic acid
Form		liquid
Grade		pharmaceutical
Colour fresh		max. 10 apha
Colour after heating		max. 10 apha
Odour		agreeable
Stereochemical purity (L-isomer)		min. 95%
Identification lactate		positive for USP
Assay		89.5-90.5% w/w
Density at 20°C		1.20-1.21 g/ml
Sulphated ash		max. 0.01%
Heavy metals total		max. 5 ppm
Iron		max. 5 ppm
Arsenic		max. 1 ppm
Calcium		max. 1 ppm
Chloride		max. 10 ppm
Sulphate		max. 10 ppm
Reducing sugars		passes test USP
Readily carbonizable substances		passes test USP
Volatile fatty acids		passes test
Citric, oxalic and phosphoric acids		passes test EP
Ethanol/ethylesters		max. 1000 ppm
Ether test		passes test EP
Methanol/methylesters		max. 50 ppm
Bacterial endotoxins (LAL-test)		max. 3 IU/ml
Molecular formula		CH <sub>3</sub> CHOHCOOH
Molecular weight		90
Chemical name		2-hydroxypropionic acid

#### Physical-chemical properties

Copyright © PURAC. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions contained herein may be relied upon for any purpose or reason. PURAC disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use.

For further information:

<http://www.purac.com/>

Page 1 of 2



## Registration

CAS number  
EEC Additive number  
USA  
Complies with

## Product data

Rev.No.3/0706

79-33-4 (general 50-21-5)  
E 270  
GRAS  
USP, JP,EP

Copyright © PURAC. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions contained herein may be relied upon for any purpose or reason. PURAC disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use.

For further information:

<http://www.purac.com/>

Page 2 of 2



**SAFETY DATA SHEET**

**L(+)-Lactic Acid**

REVISION DATE 24/04/07  
REF. SD0010/2007-01

**1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE / PREPARATION AND THE COMPANY / UNDERTAKING**

<b># Product name</b>	PURAC® PURAC® Sanilac	
<b># Use of the Substance</b>	Food additive, Specialty chemical	
<b>Supplier</b>	PURAC biochem Arkelsedijk 46 NL-4206 AC Gorinchem The Netherlands	PURAC bioquímica Gran Vial 19-25 08160 Montmelo-Barcelona Spain
<b>Telephone</b>	+31 183 695695	+34 93 568 6300
<b>Fax</b>	+31 183 695604	+34 93 568 3955
<b>Emergency telephone</b>	+31 183 695695	+34 93 568 6300 (Ext 222)
<b>Supplier</b>	PBR sínteses Rua Augusta, nr. 1939 - sala 122 / 123 São Paulo SP, Brazil	
<b>Telephone</b>	+55 11 3062 1535	
<b>Fax</b>	+55 11 3062 4011	
<b>Emergency Telephone</b>	+55 11 3062 1535	

**2. COMPOSITION / INFORMATION ON INGREDIENTS**

<b># Chemical name of the substance</b>	L(+) Lactic Acid aqueous solution	
<b># Synonyms</b>	Lactic Acid aqueous solution: S(+)-2-hydroxy propionic acid.	
<b>CAS-No.</b>	79-33-4	<b>EC-No.</b> 201-196-2

**3. HAZARDS IDENTIFICATION**

<b>Most important hazards</b>	Irritating to eyes and skin. Risk of serious damage to eyes.  May cause irritation of respiratory tract. May cause irritation of the mucous membranes.	
<b>Specific hazards</b>		
<b>Inhalation</b>	(short and long term)	irritation, breathing difficulties, headache, dizziness
	(short and long term)	irritation of digestive system
<b>Skin contact</b>	(short and long term)	irritation
<b>Eye contact</b>	(short and long term)	severe irritation, blurred vision
<b>Ingestion</b>	(short and long term)	burns, vomiting, gastrointestinal disturbance

Copyright © PURAC. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions contained herein may be relied upon for any purpose or reason. PURAC disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use.

For further information:

<http://www.purac.com/>

Page 1 of 6



## SAFETY DATA SHEET

L(+)-Lactic Acid

REVISION DATE 24/04/07  
REF. SD0010/2007-01

### 4. FIRST AID MEASURES

<b>General advice</b>	Show this safety data sheet to the doctor in attendance.
<b>Inhalation</b>	Move to fresh air. If symptoms persist, call a physician.
<b>Skin contact</b>	Wash off immediately with soap and plenty of water removing all contaminated clothes and shoes. Obtain medical attention.
<b>Eye contact</b>	Rinse immediately with plenty of water, also under the eyelids, for at least 15 minutes. Obtain medical attention.
<b>Ingestion</b>	Consult a physician. If conscious, drink plenty of water. Never give anything by mouth to an unconscious person.
<b>Protection of first-aiders</b>	Wear impervious gloves and tightly fitting safety goggles. Avoid contact with skin and eyes.
<b>Notes to physician</b>	Oxygen, if needed. Avoid gastric lavage.

### 5. FIRE-FIGHTING MEASURES

<b>Suitable extinguishing media</b>	Water, carbon dioxide (CO <sub>2</sub> ), foam, dry chemical.
<b>Extinguishing media which must not be used for safety reasons</b>	None.
<b>Specific hazards</b>	Thermal decomposition can lead to release of irritating gases and vapors.
<b>Special protective equipment for firefighters</b>	In the event of fire, wear self contained breathing apparatus.
<b>Specific methods</b>	Standard procedure for chemical fires. Cool containers / tanks with water spray. Flash point > 234°F, (> 112°C)

### 6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

<b>Personal precautions</b>	Avoid contact with skin and eyes. Wear impervious gloves and tightly fitting safety goggles.
<b>Environmental precautions</b>	Do not flush into surface water or sanitary sewer system.
<b>Methods for cleaning up</b>	Dam up. Neutralize with limestone powder, lime, soda ash. Soak up with inert absorbent material (e.g. sand, silica gel, acid binder, universal binder, sawdust). Take up mechanically and collect in suitable container for disposal.

Copyright © PURAC. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form, by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions contained herein may be relied upon for any purpose or reason. PURAC disclaims any liability, damages, losses or other consequences, suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use.

For further information:

<http://www.purac.com/>

Page 2 of 6





**SAFETY DATA SHEET**

**L(+)-Lactic Acid**

REVISION DATE 24/04/07  
REF. SD0010/2007-01

**7. HANDLING AND STORAGE**

**Technical measures/Precautions**  
**Safe handling advice** Avoid temperatures above 392°F (200°C).  
Avoid contact with skin and eyes. Wear impervious gloves and tightly fitting safety goggles.  
Do not breathe spray mist.

**Technical measures/**  
**Storage conditions** Store according to all current regulations. Keep container tightly closed. Keep in a dry, cool place.  
**Packaging material** Plastic or stainless steel 316 L containers.

**8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION**

**Engineering measures to reduce exposure** Insure adequate ventilation, especially in confined areas.  
**Exposure limit(s)** None.

**Personal protection equipment**  
**Respiratory protection** Not required; except in case of aerosol formation.  
Breathing apparatus needed only when aerosol or mist is formed.

**Hand protection** Rubber gloves.  
**Eye protection** Face-shield, tightly fitting safety goggles.  
**Skin and body protection** Long sleeved clothing, chemical resistant apron boots.  
**Hygiene measures** Avoid contact with skin. When using, do not eat, drink or smoke. Remove and wash contaminated clothing before re-use.

**9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES**

**Form** aqueous solution  
**Color** colorless/yellow/ light brown  
**Odor** characteristic  
**Molecular Weight** 90.08  
**pH** 2 @ 77°F (25°C)  
**Boiling point/range** 230°F (110°C) (40% solution)  
257°F (125°C) (90% solution)  
**Decomposition temperature** > 392 °F (> 200°C)  
**Autoignition temperature** none  
**Flash point** > 234°F (> 112°C)  
**Explosion limits** not applicable  
**Density** 1190 - 1250 kg/m<sup>3</sup>  
**Surface tension** 50 - 44 mN/m (50 - 90% solution)  
**Solubility** Water solubility: completely soluble  
Partition coefficient (n-octanol/water) log Pow = - 0.62  
**Viscosity** 5 - 60 mPa.s @ 77°F (25°C) (50 - 90% solution)

Copyright © PURAC. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions contained herein may be relied upon for any purpose or reason. PURAC disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use.

For further information:

<http://www.purac.com/>

Page 3 of 6



## SAFETY DATA SHEET

L(+)-Lactic Acid

REVISION DATE 24/04/07  
REF. SD0010/2007-01

## 10. STABILITY AND REACTIVITY

<b>Stability</b>	Stable at normal conditions.
<b>Conditions to avoid</b>	Avoid temperatures above 392°F (200°C).
<b>Materials to avoid</b>	Oxidizing agents, metals, acids and bases.
<b>Hazardous decomposition products</b>	Carbon oxides. Thermal decomposition can lead to release of irritating gases and vapors.

## 11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

<b>Acute toxicity</b>	LD50/oral/rat=3730 mg/kg LD50/oral/mouse=4875 mg/kg
<b>Irritation</b>	LD50/dermal/rabbit>2000mg/kg Eyes-rabbit: severe. Skin guinea pig: slight - none. Skin rabbit: severe. Tests on animals have shown that the effect of lactic acid on skin is species dependent. Human experience and results on guinea pigs have shown that it is irritant and not corrosive.
<b>Local effects</b>	Irritating to eyes and skin. Risk of serious damage to eyes. Inhalation of mist causes irritation of respiratory system.
<b>Carcinogen Status</b>	None.
<b>Mutagenic Data</b>	Tests on bacterial or mammalian cell cultures did not show mutagenic effects.
<b>Major effects of exposure</b>	
<b>Inhalation</b>	Inhalation of vapors is irritating to the respiratory system, may cause throat pain and cough. Inhalation of vapors in high concentration may cause shortness of breath (lung oedema). Chronic exposure may cause dermatitis, gastrointestinal disturbance, coughing.
<b>Skin contact</b>	May cause skin irritation. Prolonged skin contact may produce dermatitis.
<b>Eye contact</b>	Severe eye irritation. Risk of serious damage to eyes. Liquid causes severe inflammation of conjunctiva and may cause severe damage of the cornea.
<b>Ingestion</b>	Ingestion may cause gastrointestinal irritation, nausea, vomiting and diarrhea. May cause stomach perforation
<b>Further information</b>	As an important metabolite in man, animals and plants, it is naturally formed and metabolised.

Copyright © PURAC. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions contained herein may be relied upon for any purpose or reason. PURAC disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use.

For further information:

<http://www.purac.com/>

Page 4 of 6



**SAFETY DATA SHEET**

**L(+)-Lactic Acid**

REVISION DATE 24/04/07  
REF. SD0010/2007-01

**12. ECOLOGICAL INFORMATION**

<b>Mobility</b>	Completely soluble.
<b>Persistence / degradability</b>	Readily biodegradable, according to appropriate OECD test. Biochemical oxygen demand (BOD) <sub>5</sub> = 0.45 mg O <sub>2</sub> /mg. Biochemical oxygen demand (BOD) <sub>∞</sub> = 0.60 mg O <sub>2</sub> /mg. Chemical oxygen demand (COD) = 0.90 mg O <sub>2</sub> /mg.
<b>Bioaccumulation</b>	None.
<b>Ecotoxicity</b>	EC50/48h/Daphnia = 240mg/l LC50/48h/Fish = 320 mg/l EC50/Algae = 3500 mg/l (neutral)
<b>Further information</b>	Natural product.

**13. DISPOSAL CONSIDERATIONS**

<b>Waste from residues / unused products</b>	Subject to disposal regulations US EPA 40 CFR 2.62.
<b>Contaminated packaging</b>	Clean container with water. Empty containers should be taken for local recycling, recovery or waste disposal.

**14. TRANSPORT INFORMATION**

Not classified as dangerous in the meaning of transport regulations.

**15. REGULATORY INFORMATION**

<b>US Regulations</b>	USA TSCA Inventory Status: Y SARA III: N California Proposition 65: N Carcinogen status: OSHA: N, NTP: N, IARC: N FDA: GRAS
<b>EU Classification</b>	Xi - Irritant
<b>Symbols</b>	R41 - Risk of serious damage to eyes.
<b>R-Phrases</b>	R38 - Irritating to skin.
<b>S-Phrases</b>	S24 - Avoid contact with skin. S26 - In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice. S37/39 - Wear suitable gloves and eye/face protection.

Copyright © PURAC. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions contained herein may be relied upon for any purpose or reason. PURAC disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use.

*For further information:*

<http://www.purac.com/>

Page 5 of 6



## SAFETY DATA SHEET

L(+)-Lactic Acid

REVISION DATE 24/04/07  
REF. SD0010/2007-01

## 16. OTHER INFORMATION

NFPA Ratings (Scale 0-4) 1(health)-0(flammability)-0(reactivity)  
 HMIS Rating 2(health)-0(flammability)-0(reactivity) B(protective equipment)

CAS-No. 50-21-5 (general) EC-No. 200-018-0 (general)

EEC Food additive: E 270

Further information on the safety assessment of lactic acid and its salts can be obtained in a CFTA Report of June 6th 1997.

Additional data on the calculated ecotoxicity of lactic acid and its salts and esters can be obtained in a report entitled 'The ecotoxicity and biodegradability of lactic acid, alkyl lactate esters and lactic acid salts' by Bowmer et al.  
 (Reference: Chemosphere 37: 1317-1333 (1998))

This information only concerns the above-mentioned product and is not valid if used with other product(s) or in any process. The information is to our best present knowledge correct and complete and is given in good faith but without warranty. It remains the user's own responsibility to make sure that the information is appropriate and complete for his special use of this product.

# indicates updated section.

Copyright © PURAC. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions contained herein may be relied upon for any purpose or reason. PURAC disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use.

For further information:

<http://www.purac.com/>

Page 6 of 6

**GALACID**  
*Safety and Handling*  
*Data Sheet*  
*LDFL L 10*



**I. IDENTIFICATION**

GALACTIC® references	LDFL-L-10
Chemical Name	3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione
Formula	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
Molecular weight	144
CAS	4511-42-6
Manufactured by	Galactic laboratories Place d'Escanaffles, 23 BE-7760 Escanaffles Belgium Tel : 32.69.45.49.21 Fax : 32.69.45.49.26

**II. COMPOSITION AND HAZARD IDENTIFICATION**

LDFL-L-10 contains more than 99% of 3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione, directly produced from natural L-Lactic Acid.

No known hazard data for this material is to be found in the Registry of Chemical Substances.

**III. PHYSICAL DATA**

Appearance	White crystals
Specific gravity	1.34
Melting point	98.7°C
PH	7.0
Solubility in water	complete



#### IV. FIRE AND EXPLOSION DATA

Flash-point	NA
Limits	LEL % : NE      UEL % : NE
Burn rate test	Does not classify as a flammable solid
Extinguishing Media	Water spray, foam, powder (sand or Met-L-X), carbon dioxide
Unusual Fire or Explosion Hazards	Can emit toxic fumes under certain conditions. Use water spray to disperse vapour.
Special Fire-Fighting Procedures	Wear self-contained breathing apparatus and protective clothing to prevent contact with skin and eyes

NA = Not Applicable    NE = Not Established

#### V. REACTIVITY DATA

Chemical stability	Material is stable
Chemical incompatibilities	Avoid contact with strong oxidizing agents
Conditions to avoid	Protect from moisture and avoid high temperatures and free radical sources
Hazardous decomposition product	Carbon monoxide and carbon dioxide

#### VI. HEALTH HAZARD INFORMATIONS

Acute Effects	Causes eyes and skin irritation. Material is irritating to mucous membranes and upper respiratory tract. Wash contaminated clothing before reuse.
First aid: eyes contact	Immediately flush eyes with large amounts of water for at least 15 minutes. Call a physician immediately.
First aid: skin contact	Immediately wash with soap and water.



First aid: inhalation	Remove person to fresh air. If not breathing give artificial respiration, if breathing is difficult, give oxygen. Call a physician immediately
First aid: ingestion	If swallowed, wash out mouth with water provided person is conscious. Call a physician immediately.

**VII. SPILL, LEAK AND DISPOSAL PROCEDURE**

Spill / leak procedures	Wear a respirator, chemical safety goggles, rubber boots and heavy rubber gloves. Sweep material, place in bag and turn the material over the waste disposal facility. Avoid raising dust, ventilate area and wash spill site after material pickup
Waste management / disposal	Contact the local waste handling facility. Dissolve with combustible solvent, incinerate and burn in incinerator, which has afterburner and scrubber. Consult appropriate Federal State and local regulatory agencies to ascertain proper disposal procedures

**VIII. SPECIAL PROTECTION INFORMATION**

*Personal protective equipment*

Goggles	Wear chemical safety goggles
Gloves	Wear compatible-chemical resistant gloves
Respirator	Wear NIOSH approved respirator. With possible respirator irritants, work in a hood
Other	Do not breath dust, avoid contact with eyes, skin and clothing and wash thoroughly after handling.

*Work place considerations*

Ventilation	Mechanical exhaust required
Safety stations	Safety shower and eye bath



## IX. SPECIAL PRECAUTIONS

Handling and storage	For stability reasons, should be stored at low temperatures (below +20°C). In contact with water, easily hydrolysed into the corresponding lactic acid. When stored in its original bag at low temperatures, LDFL L 01 keep their initial physical properties.
Flammability	Burn tests performed per "Hazardous Material Transportation Mandates, Strategies and Options" showed flame and smouldering went out soon as the ignition source was taken away from the material. The material did not propagate combustion either by burning with a flame or smouldering. The material is not classified as a flammable solid.

---

The information in this MSDS was obtained from sources which we believe are reliable. However, information is provided without any representation or warranty, expressed or implied, regarding its accuracy or completeness.

The conditions of handling, storage, use and disposal of the product are beyond our control and/or our knowledge. For this and other reasons, we do not assume responsibility and expressly disclaim liability for loss, damage or expense arising out of or in any way connected with the handling, storage, use or disposal of the product.





Figure IV-1 : Suivi de la viscosité de l'acide lactique en solution aqueuse en fonction de la température _____	IV-1
Figure IV-2 : Suivi de la viscosité d'une solution d'oligomères {120°C/60mn} en fonction de la température _____	IV-1
Figure IV-3 : Suivi de la viscosité d'une solution d'oligomères {180°C/60mn} en fonction de la température _____	IV-2
Figure IV-4 : Evolution du MOE en fonction de la température de languettes de hêtre témoin (a), imprégnées de PP (b), PPAS (c) et PPET (d) _____	IV-3
Figure IV-5 : Variation du MOE en fonction de la température de languettes de hêtre témoin (a), imprégnées de PP (b), PPAS (c), et PPET (d) _____	IV-4
Figure IV-6 / Spectres FTIR du PP (a), et du PP dissout dans le chloroforme (b) _____	IV-5
Figure IV-7 : Spectre FTIR du PPCC (a) et du PPCC dissout dans le chloroforme (b) _____	IV-6
Figure IV-8 : Spectres FTIR du PPAS CC (a) et du PPAS CC dissout dans le chloroforme (b) _____	IV-6
Figure IV-9 : Spectres FTIR du PLA commercial (a) et du PLA commercial dissout dans le chloroforme (b) _____	IV-7
Figure IV-10 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de PP (a), du PPAS CC (b), et du PPET CC (c) _____	IV-8
Figure IV-11 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de PP (a), du PPAS CP (c), et du PPET CP (b) _____	IV-8
Figure IV-12 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de pin sylvestre vierge (a), du même bois imprégné de PPAS chauffé CC (b), et du même bois imprégné de PPET chauffé CC (c) _____	IV-9
Figure IV-13 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de pin sylvestre vierge (a), du même bois imprégné de PPAS chauffé CP (b), et du même bois imprégné de PPET chauffé CP (c) _____	IV-9
Figure IV-14 : Chromatogramme GPC de la répartition de masse molaire d'un échantillon de PLA commercial _____	IV-10
Figure IV-15 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de pin sylvestre imprégné de PPET chauffé CC (a), du même bois extrait au chloroforme (b), du PPET CC (c), et du produit extrait (d) _____	IV-11
Figure IV-16 : Comparaison des spectres FTIR d'un échantillon de pin sylvestre imprégné de PPET chauffé CP (a), du même bois extrait au chloroforme (b), du PPET CP (c), et du produit extrait (d) _____	IV-11
Figure IV-17 : Spectres RMN <sup>13</sup> C d'échantillons de hêtre témoin (a), traité PP CC (b) et PPET CC (c) _____	IV-12
Figure IV-18 : Spectres RMN <sup>13</sup> C d'échantillons de hêtre témoin (a), traité PPCP (b), PPAS CP (c) et PPET CP (d) _____	IV-13



# Élaboration d'un matériau composite innovant à base de bois et de bio-polymère d'acide lactique

---

## **Résumé :**

La substitution des matériaux composites à base de polymères d'origine fossile renforcés de fibres minérales ou synthétiques, par des bio-matériaux conçus par association de bio-polymères et de renforts fibreux végétaux, permet d'envisager un recyclage et/ou une bio-dégradation en fin de vie. Dans cet objectif, nous avons élaboré un bio-composite à base de bois et de bio-polymère d'acide lactique, par imprégnation vide / pression d'acide lactique oligomérisé, contenant ou non un catalyseur chimique de polymérisation, dans les cellules de bois, suivie d'un chauffage en étuve. L'objectif de ce travail était de provoquer la polymérisation des oligomères d'acide lactique in-situ, et d'induire éventuellement un greffage de ces molécules sur les sites hydroxyles libres du bois, dans le but d'améliorer les propriétés du matériau. Nous avons démontré une polymérisation in-situ effective, et une forte interaction entre le bois et les chaînes d'acide lactique, toutefois non greffées. L'action du bio-polymère sur la structure lignocellulosique est également mise en évidence par un « ramollissement » important du bois, apparaissant à un stade intermédiaire de l'étape de chauffage, vraisemblablement dû à une réaction entre les oligomères d'acide lactique et la lignine contenue principalement dans la lamelle mitoyenne. Une forte coloration traduit d'autre part une probable réaction entre les catalyseurs chimiques et la cellulose. Le cycle de chauffage achevé, le matériau se trouve dans un état final rigide dont les performances ont été étudiées. Il s'avère que le traitement confère une excellente stabilité dimensionnelle au bois : environ 70% d'efficacité anti-gonflement. Une amélioration de la résistance à l'attaque fongique a été observée. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les résistances à la flexion et la compression sont peu influencées, alors que l'on note une forte augmentation de la dureté de surface, et une diminution de la résistance au cisaillement, due à la fragilisation de la lamelle mitoyenne. Ainsi, les densité et dureté élevées, ainsi que la stabilité du matériau laissent envisager des applications dans certains domaines industriels comme la parqueterie. Dans l'état intermédiaire « ramolli », des applications de mise en forme, telles que le matriçage ou le cintrage sont également concevables.

**Mots clefs :** composite, acide lactique, PLA, bois, bio-polymère, imprégnation, greffage, ramollissement, coloration, stabilité dimensionnelle, dureté, lamelle mitoyenne, densification, mise en forme.

## **Innovative lactic acid biopolymer / wood based composite material elaboration**

---

## **Abstract :**

Composites from petroleum based polymers and synthetical or mineral fibers can be advantageously replaced by biomaterials from biopolymers and vegetal fibrous reinforcements, allowing recycling and /or biodegradation at the end of their lifecycle. In this purpose, we prepared a wood / lactic acid biopolymer based bio composite. Wood vacuum / pressure impregnation by lactic acid oligomers containing chemical catalyst or not, was followed by a heating process in a drying kiln. The aim of this study was to induce oligomers polymerization into the wood cells, and a potential grafting on the free hydroxyls wood groups, in order to improve wood properties. We showed an effective in-situ polymerization, and a strong interaction between wood and biopolymers chains, however not grafted. The biopolymer impact on the lignocellulosic structure is shown by a significant softening of wood, occurring at an intermediate level of the heating process, probably due to a reaction between lactic acid oligomers and the lignin mainly contained into the middle lamella. The material darkening suggests a probable reaction between chemical catalysts and cellulose. Once the heating process has been completed, the composite gets stiff. The treatment imparts an excellent dimensional stability to the wood composite : an anti swelling efficiency approaching 70%. A good antifungal resistance is also noticed. As for mechanical properties, bending and compression resistances are slightly influenced, while hardness is significantly improved, and shearing resistance altered, due to the middle lamella degradation. Therefore, high density and hardness, plus a good material stability could be valorized by industrial uses such as flooring. In the intermediate state, moulding applications are also conceivable.

**Key words :** composite, lactic acid, PLA, wood, bio-polymer, impregnation, grafting, softening, darkening, dimensional stability, hardness, middle lamella, densification, moulding.