



HAL
open science

Étude d'un procédé de traitement pour l'association bois-polymère

Ivana Nebesarova

► **To cite this version:**

Ivana Nebesarova. Étude d'un procédé de traitement pour l'association bois-polymère. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1996. Français. NNT: . tel-00842820

HAL Id: tel-00842820

<https://theses.hal.science/tel-00842820>

Submitted on 9 Jul 2013

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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° d'ordre : 130 CD

THESE

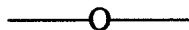
présentée par

Ivana NEBESAROVA

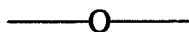
pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE
ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
(Spécialité : Génie des Procédés)



**ETUDE D'UN PROCEDE DE TRAITEMENT
POUR L'ASSOCIATION BOIS - POLYMERE**



soutenue à Saint-Etienne le 30 octobre 1996

JURY : Messieurs	SOUSTELLE M.	président
	JANIN G.	rapporteur
	JULLIEN H.	rapporteur
	GOHAR P.	examineur
	GUILHOT B.	examineur
	GUYONNET R.	examineur

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° d'ordre : 130 CD

THESE

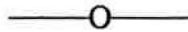
présentée par

Ivana NEBESAROVA

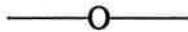
pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE
ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
(Spécialité : Génie des Procédés)



**ETUDE D'UN PROCEDE DE TRAITEMENT
POUR L'ASSOCIATION BOIS - POLYMERE**



soutenue à Saint-Etienne le 30 octobre 1996

JURY : Messieurs	SOUSTELLE M.	président
	JANIN G.	rapporteur
	JULLIEN H.	rapporteur
	GOHAR P.	examineur
	GUILHOT B.	examineur
	GUYONNET R.	examineur

***Tout homme qui dirige, qui fait quelque chose, a contre lui
ceux qui voudraient faire la même chose,
ceux qui font précisément le contraire,
et surtout la grande armée de gens d'autant plus sévères
qu'ils ne font rien du tout.***

**Jules CLARETIE
1840-1913**

A mes proches...

J'exprime toute ma gratitude aux personnes qui m'ont soutenue lors de mon travail et m'ont permis de surmonter la plupart des problèmes rencontrés dans ce sujet particulièrement complexe.

Premièrement, je remercie ma famille pour la confiance qu'elle m'a témoignée en me laissant partir loin de mon pays natal pour continuer mes études. Je comprends leur douleur et l'impuissance ressenties de ne pas pouvoir m'aider et de ne pas être à mes côtés dans les moments difficiles.

Naturellement, je ne peux pas oublier mon ami Eric, dont la gentillesse et la compréhension m'ont aidée à surmonter des passages difficiles et poursuivre mon chemin.

Je remercie Monsieur R. GUYONNET, Maître de Recherche à l'Ecole des Mines de St-Etienne et le responsable de mon travail, de m'avoir accueillie dans son équipe. Je lui souhaite que son enthousiasme pour le bois l'accompagne tout au long de sa vie de chercheur. Ma reconnaissance s'adresse aussi à Monsieur B. GUILHOT, Directeur de Recherche à l'Ecole des Mines de St-Etienne pour son accueil et ses efforts pour accélérer les corrections de mon mémoire.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur H. JULLIEN, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour l'excellent accueil dans son laboratoire et les conseils qu'il m'a fournis. Ainsi, la partie la plus originale de ce travail, concernant la polymérisation par énergie des micro-ondes, a pu voir le jour. Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à Monsieur G. JANIN, Professeur à l'I.N.R.A. de Champenoux pour ses remarques judicieuses. Je les remercie tous les deux d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

De même, je remercie Monsieur P. GOHAR, Président-Directeur-Général de la société NOW et Monsieur M. SOUSTELLE, Professeur à l'Ecole des Mines de St-Etienne d'avoir accepté de participer au jury.

J'aimerais témoigner ma gratitude à certaines personnes de "l'extérieur" dont le travail était tout autre que de se préoccuper de mon sujet. Ainsi, je remercie Monsieur J.-P. MONTHEARD, Professeur à l'Université Jean Monnet de St-Etienne, Monsieur L. VOVELLE, Ingénieur de Recherche du Centre de Recherche des Carrières et Monsieur J.-P. PASCAULT, Professeur à l'Institut National de Sciences Appliquées de Lyon. Que ces personnes soient assurées de ma gratitude pour leur aide rapide et efficace.

Je tiens à présent à témoigner ma reconnaissance à tous ceux qui ont participé de manière plus ou moins directe à l'élaboration de ce mémoire. Tout d'abord, nos deux techniciens Marie-Claude BARTHOLIN et Henri BESSET, sans lesquels aucun travail ne se ferait à temps. Je remercie également Paul JOUFFREY dont les conseils m'ont permis de réussir de très belles photographies au microscope électronique. Je tiens également à remercier Andrée-Aimée FOURNIER-TOUCAS qui, avec Marie-Claude, avait la tâche difficile de corriger mon mémoire. Qu'elle soit assurée de ma reconnaissance pour ce travail pénible.

J'aimerais également remercier mes deux stagiaires allemands Sabine THOMAS et Alexander BEERMANN pour leur aide précieuse dans les campagnes d'essais.

Je tiens à remercier Jean-Marc ANCELLE qui a su être toujours à mon écoute malgré son emploi du temps plus que chargé. Je n'oublierai pas ses efforts pour m'aider à surmonter les problèmes de papiers causés par la rigidité de la bureaucratie française ainsi que ses conseils et les initiatives pour ma recherche d'emploi.

Comment pourrais-je oublier les collègues et amis que j'ai cotoyés pendant ces années : Pascal ALIX, Christine BIDAUD, Agnès COLLANGE, Fiona KILCULLEN, Jean-Pierre LESZCZAK, mon conseiller préféré pour la chimie organique, Laurence MAY, Martine NAESSENS et Jean-Jacques WEILAND. Je garderai beaucoup de souvenirs des discussions sérieuses, des fous rires et de l'ambiance générale qui règne "au troisième". Je leur souhaite bon courage et mes sincères vœux de réussite.

Aux nouveaux, je souhaite une bonne continuation.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES NOTATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

I. INTRODUCTION.....1

CHAPITRE I

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....3

I.1 LE BOIS.....	3
I.1.1. Anatomie macroscopique	3
I.1.2. Anatomie microscopique.....	4
I.1.2.1. Le plan ligneux des résineux.....	4
I.1.2.2. Le plan ligneux des feuillus.....	5
I.1.2.3. Les bois initial et final	6
I.1.2.4. Paroi cellulaire.....	6
I.1.3. Anatomie ultramicroscopique	8
I.1.3.1. Organisation supramoléculaire.....	8
I.1.4. Composition chimique	8
I.1.4.1. La cellulose	9
I.1.4.2. Les hémicelluloses	10
I.1.4.3. Les lignines	10
I.1.4.4. Les extractibles	11
I.1.5. Le bois : matériau hygroscopique.....	12
I.1.5.1. Taux d'humidité.....	12
I.1.5.2. L'eau dans le bois.....	13
I.1.5.2.1. L'eau libre	13
I.1.5.2.2. L'eau liée.....	13
I.1.5.2.3. Le point de saturation des fibres	13
I.1.5.2.4. Retrait et gonflement du bois	14
I.1.5.3. Modèle d'interaction bois - eau	16
I.1.5.4. Transport de l'humidité.....	17
I.1.6. Conclusion	19
I.2. COMPOSITES BOIS-POLYMERE.....	20
I.2.1. Introduction	20
I.2.2. Imprégnation	20
I.2.2.1. Techniques d'imprégnation	20
I.2.2.1.1. Méthode de diffusion.....	20
I.2.2.1.2. Méthode de vide-pression.....	21
I.2.3. Polymérisation	21
I.2.3.1. Polymérisation par les rayons γ	22
I.2.3.2. Polymérisation par voie thermique.....	23
I.2.3.3. Les étapes de polymérisation	24
I.2.4. Types de composites bois-polymère	25
I.2.4.1. Réalisation des composites bois-polymère par imprégnation des lumens des cellules	25

I.2.4.2. Réalisation des composites bois-polymère par imprégnation de la paroi cellulaire	27
I.2.4.3. Combinaison des deux types d'imprégnation.....	27
I.2.5. Caractéristiques des produits utilisés.....	28
I.2.5.1. Le bois amélioré, l'imprégnation avec des résines	28
I.2.5.1.1. Composites réalisés par imprégnation des lumens des cellules	28
I.2.5.1.1.1. Monomères vinyliques et similaires.....	28
I.2.5.1.1.2. Les résines époxy	29
I.2.5.1.2. Composites réalisés par imprégnation de la paroi cellulaire	29
I.2.5.1.2.1. Phénol-formaldéhyde	29
I.2.5.1.2.2. Diméthyl-ol urée.....	31
I.2.5.1.2.3. Alcool furfurylique.....	31
I.2.5.1.2.4. Polyéthylène glycol (PEG).....	32
I.2.5.2. Modification chimique de la paroi cellulaire.....	32
I.2.5.2.1. Liaisons éther.....	33
I.2.5.2.2. Liaisons acétal.....	34
I.2.5.2.3. Liaisons ester.....	35
I.2.5.3. Stabilisation du bois par un traitement thermique	36
I.2.5.3.1. Staypak	36
I.2.5.3.2. Staybwood	37
I.2.5.3.3. Bois rétifé	37
I.2.6. Problème de l'interface et son amélioration.....	38
I.2.6.1. Agents liants	39
I.2.6.2. Réalisation d'un copolymère greffé.....	43
I.2.6.3. Addition d'un agent liant au copolymère greffé	45
I.2.7. Conclusion	46

CHAPITRE II

II. CARACTERISATION DES COMPOSITES BOIS-POLYMERE.....	51
II.1. MATERIAUX UTILISES	51
II.1.1. Le bois	51
II.1.2. Préparation du composite.....	53
II.2. PROPRIETES HYGROSCOPIQUES.....	53
II.2.1. Reprise d'humidité (dans l'enceinte climatique)	54
II.2.2. Reprise d'eau (en immersion).....	56
II.2.3. Coefficient de stabilité dimensionnelle conventionnel (ASE).....	57
II.2.4. Coefficients de diffusion.....	58
II.2.4.1. Coefficients de diffusion concernant la reprise d'humidité	60
II.2.4.2. Coefficients de diffusion concernant la reprise d'eau en immersion.....	61
II.3. PROPRIETES MECANQUES	63
II.3.1. Dureté Brinell	63
II.3.2. Flexion.....	64
II.4. ETUDE MICROSCOPIQUE	66
II.5. CONCLUSION ET CONSEQUENCES POUR LA SUITE DE TRAVAIL.....	70

CHAPITRE III

III. PROPRIETES SUPERFICIELLES DU BOIS - MOUILLABILITE.....75

III.1. THEORIE DE L'ADSORPTION.....	75
III.1.1. Introduction	75
III.1.2. Modèles théoriques de l'adhésion	75
III.1.2.1. Adhésion mécanique.....	76
III.1.2.2. Adhésion spécifique	76
III.1.2.2.1. Théorie électrostatique.....	76
III.1.2.2.2. Théorie de la diffusion	76
III.1.2.2.3. Théorie de l'adsorption ou théorie du mouillage ...	76
III.1.2.2.4. Théorie du facteur multiplicatif.....	77
III.1.2.2.5. Théorie de la liaison chimique.....	77
III.1.2.2.6. Théorie des couches interfaciales de faible cohésion	77
III.1.3. Energie libre de surface. Energie réversible d'adhésion	78
III.1.3.1. Energie libre de surface.....	78
III.1.3.2. Energie réversible d'adhésion	78
III.1.4. Mesure de l'énergie de surface d'un solide par mouillabilité	79
III.1.4.1. Modèle de Young	80
III.1.4.2. Méthode de détermination de l'énergie superficielle d'un solide dans un système à deux phases liquides	80
III.1.4.2.1. Méthode de détermination de γ_s^D	81
III.1.4.2.2. Méthode de détermination de γ_s^P	82
III.1.4.3. Mesure de l'énergie superficielle d'un solide poreux	83
III.2. ETUDE EXPERIMENTALE	85
III.2.1. Technique de mesure.....	85
III.2.2. Echantillonnage	86
III.2.3. Influence des différents paramètres.....	87
III.2.3.1. Influence de l'humidité	87
III.2.3.2. Influence de l'état de surface.....	89
III.2.3.3. Influence du temps.....	92
III.2.4. Détermination des différents paramètres	93
III.2.4.1. Détermination de I_{sw}^P	93
III.2.4.2. Détermination de γ_s , γ_s^P , et γ_s^D	96
III.2.5. Etude de la possibilité de contamination des liquides de mesure.....	96
III.2.5.1. Influence des extractibles apolaires	97
III.2.5.2. Influence des extractibles polaires.....	98
III.2.6. Influence de l'humidité contenue sur la mouillabilité du bois par l'eau (à partir de la méthode à une phase liquide)	99
III.2.7. Propriétés superficielles du bois calculées à partir de la méthode à deux phases liquides	101
III.2.8. Phénomène de la désactivation thermique	102
III.2.8.1. Désactivation thermique par oxydation	102
III.2.8.2. Influence des extractibles sur la mouillabilité	103
III.2.8.3. Autres théories de la désactivation thermique.....	105
III.2.9. Mouillabilité du bois par les résines d'imprégnation	105
III.2.9.1. Conditions expérimentales	106
III.2.9.2. Evolution de l'angle de contact	106
III.3. CONCLUSION	109

CHAPITRE IV

IV. ETUDE DU PROCÉDE D'ELABORATION DU COMPOSITE BOIS-POLYMERE.....	111
IV.1. PRETRAITEMENT DU BOIS PAR ESTERIFICATION.....	111
IV.1.1. Taux d'acide.....	111
IV.1.2. Estérification.....	113
IV.1.2.1. Essais préliminaires - anhydride succinique.....	114
IV.1.2.2. Réaction avec l'anhydride maléique.....	115
IV.1.3. Choix des anhydrides.....	116
IV.1.3.1. Estérification par les anhydrides dodécényl succinique et cyclohexanedicarboxylique.....	117
IV.2. IMPREGNATION.....	125
IV.2.1. Etude de la polymérisation en DSC.....	126
IV.2.2. Influence du temps sur le taux d'imprégnation.....	127
IV.2.3. Influence de la réification sur le taux d'imprégnation.....	129
IV.2.4. Masse volumique apparente et son influence sur le taux d'imprégnation.....	129
IV.2.5. Imprégnation des échantillons de grande taille.....	132
IV.3. PREPARATIONS DES COMPOSITES PAR IMPREGNATION DU BOIS ESTERIFIE.....	134
IV.3.1. Préparation des échantillons.....	135
IV.3.2. Influence du prétraitement sur le taux d'imprégnation.....	136
IV.4. RESISTANCE AU GONFLEMENT - ASE.....	139
IV.4.1. ASE du bois imprégné.....	139
IV.4.2. ASE du bois estérifié et imprégné.....	142
IV.5. DURETE BRINELL.....	146
IV.6. CONCLUSION.....	149

CHAPITRE V

V. EMPLOI DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES POUR LA REALISATION DES COMPOSITES BOIS - POLYMERE.....	151
V.1. INTRODUCTION.....	151
V.2. PROPRIETES DIELECTRIQUES DU BOIS - RAPPELS THEORIQUES.....	153
V.2.1. Interactions entre un champ électromagnétique et le bois.....	153
V.2.1.1. Polarisation électronique.....	154
V.2.1.2. Polarisation électrolytique.....	155
V.2.1.3. Polarisation ionique (atomique).....	155
V.2.1.4. Polarisation interfaciale.....	155
V.2.1.5. Polarisation dipolaire (ou d'orientation).....	156
V.2.2. Paramètres diélectriques du bois.....	158
V.2.2.1. Modèle physique du bois en tant que diélectrique à composantes multiples.....	159
V.2.2.2. Paramètres diélectriques de la paroi cellulaire et de ses éléments.....	161
V.2.2.2.1. Polarisation de la cellulose.....	162
V.2.2.2.2. Les hémicelluloses.....	163

V.2.2.2.3. Les lignines.....	163
V.2.2.2.4. Les autres constituants	164
V.2.2.3. Paramètres diélectriques de la paroi cellulaire.....	164
V.2.2.4. Caractéristiques diélectriques de l'air et de l'eau	165
V.2.2.4.1. L'air	165
V.2.2.4.2. L'eau	165
V.3. PARTIE EXPERIMENTALE.....	167
V.3.1. Mesures des propriétés diélectriques du bois.....	167
V.3.1.1. Choix de la technique de mesure	167
V.3.1.1.1. Introduction.....	167
V.3.1.1.2. Installation - cavité résonante.....	168
V.3.1.1.3. Appareillage de mesures	169
V.3.1.2. Préparation des échantillons	172
V.3.1.3. Influence des différents paramètres sur les propriétés diélectriques.....	174
V.3.1.3.1. Influence de l'anisotropie du bois et de la réification	174
V.3.1.3.2. Influence de l'humidité et de la température	179
V.3.1.3.3. Les caractéristiques diélectriques du bois modifié par imprégnation.....	180
V.3.2. Polymérisation par les microondes	182
V.3.2.1. Influence des différents additifs sur la polymérisation.....	182
V.3.2.2. Influence du traitement sur le taux de conversion	189
V.3.2.3. Influence de l'anisotropie sur le taux de conversion	190
V.3.2.4. Homogénéité de la répartition du polymère dans le composite.....	192
V.4. CONCLUSION.....	194
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	195

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

ANNEXE 1 : Dosage des pentosanes	A1
ANNEXE 2 : Dosage de la lignine.....	A3
ANNEXE 3 : Détermination des variations dimensionnelles sous l'influence de l'humidité atmosphérique	A5
ANNEXE 4 : Coefficients de rétractibilité	A7
ANNEXE 5 : Détermination de l'absorption d'eau	A9
ANNEXE 6 : Détermination des coefficients de diffusion	A11
ANNEXE 7 : Dureté "Brinell".....	A13
ANNEXE 8 : Flexion.....	A15
ANNEXE 9 : Microscope électronique a balayage.....	A19
ANNEXE 10 : Valeurs des angles de contact	A21
ANNEXE 11 : Détermination du taux d'acide	A23
ANNEXE 12 : Anhydrides disponibles sur le marché	A25
ANNEXE 13 : Résistance au gonflement (ASE) dans les conditions 85 % humidité relative et 25°C.....	A27
ANNEXE 14 : Dureté des échantillons naturel, réifié et imprégnés avec le GMA, le HEMA, le HEA et le mélange AGE-AM selon le plan ligneux	A29

LISTE DES NOTATIONS UTILISEES

(dans l'ordre alphabétique)

(a)	: extraction du réactif par l'acétone	-
A	: aire	(m ²)
AA	: anhydride acétique	-
ACHD	: anhydride cyclohexanedicarboxylique	-
AGE	: allylglycidyléther	-
AIBN	: α , α' -azo-bis-isobutyronitrile	-
AM	: anhydride maléique	-
AP	: anhydride phtalique	-
AS	: anhydride succinique	-
ASE	: coefficient de stabilisation dimensionnelle conventionnel	(%)
α_L	: coefficient de retrait longitudinal	(%)
α_R	: coefficient de retrait radial	(%)
α_T	: coefficient de retrait tangentiel	(%)
α_v	: coefficient de retrait volumique	(%)
BO	: oxyde de butylène	-
cop.	: imprégnation par le copolymère contenant 65% de l'acrylate de 1, 1-dihydroperfluoroheptyle + 17,5% de méthyl vinyl pyridine + 17,5% d'acide méthacrylique / butanol et son greffage sur les composants de bois	
χ	: susceptibilité électrique du milieu	-
d	: diamètre de l'empreinte	(m)
D	: coefficient de diffusion	(m ² /s)
DDSA	: anhydride dodécényle succinique	-
DMDHEU	: traitement par le diméthylol dihydroxy éthylène urée	-
D_a	: coefficient de diffusion dans les cellules du bois (le volume libre)	(m ² /s)
D_f	: diffusivité des fibres	(m ² /s)
D_l	: diffusivité selon l'axe longitudinal	(m ² /s)
D_m	: diffusivité de la matrice	(m ² /s)
D_p	: coefficient de diffusion dans le polymère	(m ² /s)
D_r	: diffusivité selon l'axe radial	(m ² /s)
D_t	: diffusivité selon l'axe tangentiel	(m ² /s)
D_w	: coefficient de diffusion dans les parois cellulaires du bois	(m ² /s)
D_x	: diffusivité des composites à fibres unidirectionnelles	(m ² /s)
δ	: angle de pertes diélectriques	(°)
δ_1	: angle de perte de substances de la paroi cellulaire	(°)
δ_2	: angle de perte de l'air	(°)
δ_3	: angle de perte de l'eau liée	(°)

Liste des notations

δ_4	: angle de perte de l'eau libre	(°)
e	: épaisseur d'un échantillon de bois	(m)
\vec{E}	: champ électrique	(V/m)
$E_{\text{élas}}$: module élastique	(Pa)
E_{pCl}	: épichlorhydrine	-
E_{int}	: champ électrique interne	(V/m)
E_0	: champ électrique de la cavité vide	(V/m)
E_1	: champ électrique de la cavité chargée	(V/m)
ΔE^*	: énergie d'activation	(J)
ϵ_a	: constante diélectrique de l'air	(F/m)
ϵ_b	: constante diélectrique du bois	(F/m)
ϵ_{cw1}	: constante diélectrique de la paroi cellulaire dans la direction parallèle aux microfibrilles	(F/m)
ϵ_{cw2}	: constante diélectrique de la paroi cellulaire dans la direction perpendiculaire aux microfibrilles	(F/m)
ϵ_m	: constante diélectrique relative d'un mélange diélectrique	(F/m)
$\epsilon_{\text{b,psf}}$: constante diélectrique relative du bois au point de saturation des fibres	(F/m)
ϵ_p	: constante diélectrique du remplissage	(F/m)
ϵ_L	: constante diélectrique dans la direction longitudinale	(F/m)
ϵ_R	: constante diélectrique dans la direction radiale	(F/m)
ϵ_T	: constante diélectrique dans la direction tangentielle	(F/m)
ϵ_0	: constante diélectrique du vide	(F/m)
ϵ_1	: constante diélectrique relative de substances de la paroi cellulaire	(F/m)
ϵ_2	: constante diélectrique relative de l'air	(F/m)
ϵ_3	: constante diélectrique relative de l'eau liée	(F/m)
ϵ_4	: constante diélectrique relative de l'eau libre	(F/m)
ϵ'	: constante diélectrique relative	(F/m)
ϵ''	: constante d'absorption diélectrique	(F/m)
ϵ''_{max}	: valeur maximale de la constante diélectrique relative	(F/m)
ϵ^*	: constante diélectrique complexe	(F/m)
ϵ_{\perp}	: constante diélectrique relative pour le vecteur orienté dans les plans radiale ou tangentielle	(F/m)
f_r	: flèche maximale à la rupture	(m)
F	: flux de la vapeur d'eau	(m ³ /s)
FA	: alcool furfurylique	-
F_0	: fréquence de la cavité vide	(Hz)
F_1	: fréquence de la cavité chargée	(Hz)
$F1$: formalisation par immersion dans une solution aqueuse de formaldéhyde	-

Liste des notations

F2	: formalisation en phase vapeur (catalyseur HCl)	-
F3	: formalisation en phase vapeur (catalyseur SO ₂)	-
ϕ	: angle relatif des microfibrilles vis-à-vis de l'axe longitudinal de la cellule	(°)
G	: enthalpie libre	(J)
GMA	: méthacrylate de glycidyle	-
GP	: gain de poids	(%)
GPap	: gain de poids après extraction	(%)
γ	: énergie libre de surface	(J/m ²)
γ_A	: énergie libre de la surface créée	(J/m ²)
γ_{AB}	: travail produit par la suppression de l'interface	(J/m ²)
γ_B	: énergie libre de la surface créée	(J/m ²)
γ_H	: énergie libre de surface de n-alcane	(J/m ²)
γ_{HV}	: énergie libre interfaciale n-alcane / eau	(J/m ²)
γ_L	: énergie de surface du liquide	(J/m ²)
γ_L^d	: composante dispersive de l'énergie libre de surface du liquide	(J/m ²)
γ_L^p	: composante polaire de l'énergie libre de surface du liquide	(J/m ²)
γ_{LV}	: énergie de surface du liquide	(J/m ²)
$\gamma_{L_1L_2}$: énergie interfaciale eau (L ₁) / liquide apolaire (L ₂)	(J/m ²)
γ_s	: énergie de surface du solide	(J/m ²)
γ_s^D	: composante de l'énergie de surface correspondant aux interactions de dispersion	(J/m ²)
γ_s^P	: composante de l'énergie de surface correspondant aux interactions polaires	(J/m ²)
γ_{SL_1}	: énergie interfaciale solide / eau (L ₁)	(J/m ²)
γ_{SL_2}	: énergie interfaciale solide / liquide apolaire (L ₂)	(J/m ²)
γ_{SV}	: énergie de surface du solide en présence de vapeur du liquide	(J/m ²)
γ_v	: fraction de vide remplie par le polymère	-
γ_w^D	: composante dispersive de l'énergie libre de surface de l'eau	(J/m ²)
I_{SW}^P	: interactions polaires entre le solide et l'eau	(J/m ²)
h	: profondeur de l'empreinte	(m)
H	: humidité	(%)
HEA	: acrylate de 2-hydroxyéthyle	-
HEMA	: méthacrylate de hydroxyéthyle	-
HMMA	: méthacrylate de hydroxyméthyle	-
H1	: traitement thermique (3h)	-
H2	: traitement thermique (10h)	-
ΔH	: enthalpie d'absorption ou de séchage	(J)
η	: viscosité	(mPa/s)
K _b	: constante de Boltzmann	(J/K)

Liste des notations

imp.	: imprégnation par le copolymère contenant 65% de l'acrylate de 1, 1-dihydroperfluoroheptyle + 17,5% de méthyl vinyl pyridine + 17,5% d'acide méthacrylique / butanol	-
I^D	: interactions de dispersion	(J/m ²)
I^P	: interactions polaires	(J/m ²)
I_{SL}^P	: interactions polaires le solide et le liquide polaire considéré	(J/m ²)
$I_{SL_1}^P$: interactions polaires entre le solide et l'eau	(J/m ²)
J_a	: composante active du courant	(A)
J_c	: courant de conduction	(A)
J_r	: courant de déplacement de relaxation	(A)
J_{rc}	: composante réactive du courant	(A)
J'	: composante active du courant de déplacement	(A)
J^*	: courant total	(A)
φ	: angle de la phase de déplacement	(°)
k	: constante reliée au coefficient de diffusion	-
k	: constante de l'équation de type van't Hoff	-
K	: coefficient de transfert d'humidité	-
L	: plan longitudinal	-
L_1	: eau	-
L_2	: liquide non miscible à l'eau	-
λ_0	: longueur de l'onde	(m)
m_b	: masse de bois sec	(kg)
m_p	: masse de remplissage	(kg)
m_A	: masse de l'échantillon avant l'imprégnation	(kg)
m_I	: masse de l'échantillon après l'imprégnation	(kg)
m_M	: masse du monomère contenu dans l'échantillon avant la réaction	(kg)
m_0	: masse de l'échantillon avant le prétraitement	(kg)
m_P	: masse du polymère contenu dans l'échantillon après la réaction	(kg)
m_p	: masse de l'échantillon après le prétraitement	(kg)
M	: quantité d'humidité absorbé au temps t	(kg)
MG	: traitement par une solution contenant l'anhydride maléique et le glycérol	-
MMA	: méthacrylate de méthyle	-
M_H	: masse de l'échantillon à l'air ambiant	(kg)
M_0	: masse de l'échantillon anhydre	(kg)
M_t	: quantité d'humidité absorbée au temps t	(kg)
M_∞	: quantité d'humidité à l'équilibre au temps $t \rightarrow \infty$	(kg)
n	: résistance à la diffusion	-
n	: constante de l'équation de type van't Hoff	-
N	: nombre de moments dipolaires	-

Liste des notations

PB	: peroxyde de benzoyle	-
PMMA	: polyméthacrylate de méthyle	-
\vec{P}	: vecteur de polarisation	(C/m ²)
\vec{P}_a	: polarisation ionique (atomique)	(C/m ²)
\vec{P}_d	: polarisation dipolaire (d'orientation)	(C/m ²)
$P_d(0)$: niveau de la polarisation au moment de suppression de l'onde $\tau = 0$	(C/m ²)
\vec{P}_e	: polarisation électronique	(C/m ²)
P_m	: polarisation instantanée	(C/m ²)
P_r	: polarisation de relaxation	(C/m ²)
\vec{P}_v	: polarisation interfaciale (structurale)	(C/m ²)
\vec{P}_z	: polarisation électrolytique	(C/m ²)
PEG	: polyéthylène glycol	-
PET	: poly(éthylène téréphtalate)	-
PF	: résine phénol-formaldéhyde	-
PO	: oxyde de propylène	-
Q_0	: coefficient de surtension de la cavité vide	(V)
Q_1	: coefficient de surtension de la cavité chargée	(V)
θ	: angle expérimental	(°)
θ_h	: angle de l'eau sur une surface entièrement occupée par l'hydrocarbure	(°)
θ_s	: angle intrinsèque eau / solide	(°)
Θ_0	: angle théorique	(°)
Θ_r	: angle réel	(°)
Θ_x	: angle théorique liquide/bois	(°)
r	: facteur de rugosité	-
r_m	: rayon de la sphère de la molécule	(m)
r_v	: rayon de vecteur de la surface caractéristique d'un ellipsoïde	(m)
rm	: rapport molaire des groupements -NCO du réticulant et des groupement -OH du copolymère	
R	: plan radial	
ρ_b	: masse spécifique du bois	(kg/m ³)
ρ_p	: masse spécifique du remplissage	(kg/m ³)
s	: taux d'imprégnation / 100	
S	: solide	
S	: coefficient volumique de gonflement	(%)
s_p	: fraction de surface occupée par les pores	
s_s	: fraction de surface occupée par le solide	
S_1	: coefficient volumique de gonflement du bois non-traité	(%)
S_2	: coefficient volumique de gonflement du bois traité	(%)
(s)	: extraction du réactif par succion	

Liste des notations

σ_r	: contrainte à la rupture	(Pa)
$\text{tg}\delta$: tangente de l'angle de pertes diélectriques	
$\text{tg}\delta_b$: tangente de l'angle de perte du bois	
$\text{tg}\delta_{b\text{PSP}}$: tangente de l'angle de pertes du bois au point de saturation des fibres	
$\text{tg}\delta_m$: tangente de l'angle de perte d'un mélange diélectrique	
$\text{tg}\delta_m$: angle de perte du bois modifié	
$\text{tg}\delta_p$: tangente de l'angle de perte du remplissage	
$\text{tg}\delta_{\perp}$: tangente de l'angle de pertes pour le vecteur orienté dans les plans radiale ou tangentielle	
T	: plan tangentiel	
T	: température absolue	
TC	: taux de conversion	(%)
TA	: taux d'acide	(%)
TI	: taux d'imprégnation	(%)
TP	: taux de prétraitement	(%)
TS	: taux total	(%)
τ_0	: temps de relaxation de la polarisation dipolaire	(s)
v	: volume de l'échantillon	(m ³)
V	: volume de la cavité	(m ³)
VAL	: vinylazlactone	
V_o	: volume de l'échantillon à l'état anhydre	(m ³)
V_f	: fraction volumique des fibres	
V_H	: volume de l'échantillon à l'humidité donnée	(m ³)
V_n	: volume relatif de remplissage du bois	(m ³)
V_s	: volume de l'échantillon saturé d'eau	(m ³)
V_1	: volume de substances de la paroi cellulaire	(m ³)
V_2	: volume de l'air	(m ³)
V_3	: volume de l'eau liée	(m ³)
V_4	: volume de l'eau libre	(m ³)
WIC	: traitement par des produits inorganiques	
W_a	: travail d'adhésion ou enthalpie libre d'adhésion (ou de rupture)	(J)
W_{LS}	: travail réversible d'adhésion	(J)
ω	: pulsation	(rad s ⁻¹)
X	: taux d'humidité	(%)
X_{SF}	: taux d'humidité au point de saturation des fibres	(%)

LISTE DES FIGURES

- Fig. 1 : Différentes coupes d'un tronc d'arbre.
- Fig. 2 : Coupe transversale d'un tronc d'arbre.
- Fig. 3 : Organisation cellulaire d'un bois résineux.
- Fig. 4 : Organisation cellulaire d'un bois feuillu.
- Fig. 5 : Les bois initial et final.
- Fig. 6 : Structure de la paroi cellulaire - vue télescopique.
- Fig. 7 : Structure de la couche verruqueuse.
- Fig. 8 : Structure de la cellulose.
- Fig. 9 : Modification des liaisons hydrogène durant le retrait d'eau entre deux chaînes cellulosiques.
- Fig. 10 : Alcools phénylpropénoïques.
- Fig. 11 : Modèle de lignine de conifère proposé par Adler.
- Fig. 12 : Le domaine hygroscopique.
- Fig. 13 : La modification de la structure lamellaire de la paroi cellulaire délignifiée (a-d) et la formation de la structure alvéolée par clivage radial des liaisons.
- Fig. 14 : Modèle d'interaction bois-eau.
- Fig. 15 : Dégradation du bois par les radicaux libres.
- Fig. 16 : Décomposition du peroxyde de benzoyle en radicaux libres.
- Fig. 17 : Initiation de la polymérisation du méthacrylate de méthyle.
- Fig. 18 : Terminaison de la polymérisation par dismutation.
- Fig. 19 : Schéma des voies possibles de la préparation des composites bois-polymère.
- Fig. 20 : Mélange des produits obtenus par la réaction du phénol avec le formaldéhyde.
- Fig. 21 : Dérivés méthyl-ol de faible masse moléculaire formés par la réaction de l'urée et du formaldéhyde.
- Fig. 22 : Réaction du bois avec l'acrylonitrile.
- Fig. 23 : Réaction du bois avec les époxydes.
- Fig. 24 : Réaction du bois avec le formaldéhyde.
- Fig. 25 : Réaction du bois avec l'acide acétique.
- Fig. 26 : Réaction générale du bois avec les isocyanates.
- Fig. 27 : Contraction du polystyrène dans la cellule de bois.
- Fig. 28 : Réaction de l'anhydride phtalique avec la cellulose du bois.
- Fig. 29 : Contact interfacial entre la cellulose et la matrice polystyrène (agent de couplage de type isocyanate).
- Fig. 30 : Contact interfacial entre la cellulose et la matrice polystyrène à l'aide d'un agent de couplage de type silane.
- Fig. 31 : Modification du polystyrène par introduction d'un groupe -COOH.
- Fig. 32 : Réaction des changements d'ions.

- Fig. 33 : Addition d'un agent liant.
- Fig. 34 : Oligoestérification du bois.
- Fig. 35 : Reprise d'humidité en fonction du temps.
- Fig. 36 : Gonflement en fonction du temps.
- Fig. 37 : Gonflement en fonction du temps.
- Fig. 38 : Reprise d'eau en fonction du temps.
- Fig. 39 : Détermination des coefficients de diffusion.
- Fig. 40 : Schéma du gonflement du composite bois-polymère - Influence de l'interface.
- Fig. 41 : Détermination du coefficient de diffusion avant le point de saturation des fibres.
- Fig. 42 : Détermination du coefficient de diffusion après le point de saturation des fibres.
- Fig. 43 : Dureté Brinell.
- Fig. 44 : Courbe générale d'essais de flexion trois points.
- Fig. 45 : Cellules du bois naturel.
- Fig. 46 : Cellules du bois rétifé.
- Fig. 47 : Cellules du composite bois naturel / résine.
- Fig. 48 : Cellules du composite bois rétifé / résine.
- Fig. 49 : Faciès de rupture du bois rétifé.
- Fig. 50 : Faciès de rupture du composite bois rétifé / résine.
- Fig. 51 : Valeurs de ASE pour les traitements par différents produits.
- Fig. 52 : Intersection des trois interfaces à l'équilibre de contact de la goutte avec le solide.
- Fig. 53 : Représentation vectorielle du système à deux phases liquides.
- Fig. 54 : Mesure de l'énergie superficielle d'un solide poreux.
- Fig. 55 : Schéma du dispositif.
- Fig. 56 : Schéma de découpe des échantillons.
- Fig. 57 : Profil d'humidité des échantillons de charme.
- Fig. 58 : Influence de la température sur le taux d'humidité.
- Fig. 59 : Influence de l'état de surface sur la géométrie de la goutte.
- Fig. 60 : Influence de la préparation des échantillons sur l'état de surface (a).
- Fig. 61 : Influence de la préparation des échantillons sur l'état de surface (b).
- Fig. 62 : Détermination de la valeur des interactions polaires pour le bois naturel à $t = 0$.
- Fig. 63 : Comparaison des résultats calculés à partir des deux méthodes.
- Fig. 64 : Taux d'extractibles des échantillons extraits par l'eau chaude.
- Fig. 65 : Evolution de l'angle de contact en fonction du temps et de l'humidité contenue (selon la méthode à une phase liquide).
- Fig. 66 : Influence de l'humidité sur les interactions polaires du bois.
- Fig. 67 : Spectres IR en réflexion diffuse des différents traitements du bois.
- Fig. 68 : Intensité relative de la bande à 1730 cm^{-1} pour les différents traitements du bois.
- Fig. 69 : Influence des extractibles sur la mouillabilité du bois.

- Fig. 70 : Evolution de l'angle de contact de produits d'imprégnation sur le bois naturel en fonction du temps.
- Fig. 71 : Evolution des angles de contact du diphénylméthane diisocyanate sur les bois naturel et rétifé à 240°C.
- Fig. 72 : Influence de la température de traitement sur le taux d'acide.
- Fig. 73 : Anhydrides utilisés.
- Fig. 74 : Schéma du réacteur.
- Fig. 75 : Influence de la température du traitement thermique sur la réactivité du bois avec l'anhydride maléique à différentes températures de réaction.
- Fig. 76 : Influence de la température du traitement thermique sur la réactivité du bois avec l'anhydride dodécényle succinique à différentes températures de réaction.
- Fig. 77 : Influence de la température du traitement thermique sur la réactivité du bois avec l'anhydride cyclohexanedicarboxylique-1,2 à différentes températures de réaction.
- Fig. 78 : Réaction principale (voulue) de l'anhydride avec le bois.
- Fig. 79 : Réaction secondaire indésirable pendant le prétraitement.
- Fig. 80 : Prélèvement de l'échantillon pour l'analyse du taux d'acide.
- Fig. 81 : Différence de réactivité des bois naturel et rétifé et homogénéité du traitement - DDSA.
- Fig. 82 : Différence de réactivité des bois naturel et rétifé et homogénéité du traitement - ACHD.
- Fig. 83 : Influence de la température de réтификаtion sur la réactivité du bois avec deux anhydrides (ACHD, DDSA) après réaction à 70°C.
- Fig. 84 : Influence de la température de réтификаtion sur la réactivité du bois avec trois anhydrides après réaction à 100°C.
- Fig. 85 : Influence de la température de réтификаtion sur la réactivité du bois avec trois anhydrides après réaction à 120°C.
- Fig. 86 : Réactivité des anhydrides utilisés.
- Fig. 87 : Schéma du mécanisme de la réaction entre un nucléophile et un anhydride.
- Fig. 88 : Schéma du dispositif d'imprégnation.
- Fig. 89 : DSC de la polymérisation du GMA.
- Fig. 90 : Taux d'imprégnation du bois naturel traité avec le GMA, le mélange de AGE-AM, le HEA et le HEMA.
- Fig. 91 : Taux d'imprégnation du bois rétifé traité avec le GMA, le mélange de AGE-AM, le HEA et le HEMA.
- Fig. 92 : Imprégnation avec le GMA.
- Fig. 93 : Taux d'imprégnation du bois naturel imprégné avec le GMA, le HEA, le HEMA, et le mélange de AGE-AM en fonction de la masse volumique apparente.
- Fig. 94 : Taux d'imprégnation du bois rétifé imprégné avec le GMA, le HEA, le HEMA et le mélange de AGE-AM en fonction de la masse volumique apparente.

- Fig. 95 : Taux d'imprégnation des bois naturel et rétifé imprégnés avec le GMA en fonction de la masse volumique apparente.
- Fig. 96 : Imprégnation des bois naturel et rétifé en fonction du temps - échantillons 2cm*2cm*34cm.
- Fig. 97 : Influence des différents plans ligneux sur l'imprégnation du bois naturel en fonction du temps - échantillons 2cm*2cm*34cm.
- Fig. 98 : Influence des différents plans ligneux sur l'imprégnation du bois rétifé en fonction du temps - échantillons 2cm*2cm*34cm.
- Fig. 99 : Schéma de préparation des composites bois - polymère.
- Fig. 100 : Comparaison des taux d'imprégnation entre le bois extrait par l'acétone ou par succion après le prétraitement en fonction de la masse volumique apparente avant le prétraitement. Echantillons de bois naturel et rétifé, prétraités avec le ACHD ou le DDSA.
- Fig. 101 : Comparaison des taux d'imprégnation entre les bois naturel et rétifé après le prétraitement en fonction de la masse volumique apparente avant l'imprégnation. Echantillons prétraités avec le ACHD ou le DDSA et extraits par l'acétone.
- Fig. 102 : Comparaison du taux total du bois naturel et celui du bois rétifé en fonction de la masse volumique apparente avant le prétraitement. Echantillons prétraités avec le ACHD ou le DDSA, extraits par l'acétone ou par succion et imprégnés avec le GMA, le HEA ou le HEMA.
- Fig. 103 : Comparaison entre les taux d'imprégnation du bois non-prétraité et le taux total du bois prétraité et celui du bois extrait par l'acétone en fonction de la masse volumique apparente du bois non-traité. Echantillons de bois naturel et rétifé.
- Fig. 104 : ASE des bois naturel et rétifé, imprégnés avec le HEMA, le HEA, le GMA et le mélange AGE-AM (calculés par rapport au bois naturel).
- Fig. 105 : Réactions du AGE et du AM avec le bois.
- Fig. 106 : ASE des bois rétifés, imprégnés avec le HEMA, le HEA, le GMA et le mélange AGE-AM (calculés par rapport au bois rétifé).
- Fig. 107 : ASE du bois naturel et rétifé, imprégnés avec le GMA, préalablement ou non prétraité avec le DDSA ou le ACHD.
- Fig. 108 : Réaction du GMA avec le bois estérifié.
- Fig. 109 : ASE du bois naturel et rétifé, imprégné avec le HEA, préalablement ou non prétraité avec le DDSA ou le ACHD.
- Fig. 110 : ASE du bois naturel et rétifé, imprégné avec le HEMA, préalablement ou non prétraité avec le DDSA ou le ACHD.
- Fig. 111 : Réaction du HEMA avec le bois estérifié.
- Fig. 112 : Dureté des échantillons de bois naturel et rétifé, imprégnés par le AGE-AM, le HEA, le HEMA ou le GMA.

- Fig. 113 : Dureté du bois naturel et rétifé, imprégné avec le GMA, préalablement ou non prétraité avec le DDSA ou le ACHD.
- Fig. 114 : Dureté du bois naturel et rétifé, imprégné avec le HEA, préalablement ou non prétraité avec le DDSA ou le ACHD.
- Fig. 115 : Dureté du bois naturel et rétifé, imprégné avec le HEMA, préalablement ou non prétraité avec le DDSA ou le ACHD.
- Fig. 116 : Position des microondes dans le spectre électromagnétique.
- Fig. 117 : Polarisation de la cellule du bois.
- Fig. 118 : Evolution de la polarisation du bois après augmentation immédiate de la puissance de l'onde électrique.
- Fig. 119 : Les courants dans le bois sous action de l'onde alternative externe \vec{E} .
- Fig. 120 : Influence de la fréquence sur les propriétés diélectriques de la cellulose.
- Fig. 121 : Constante d'absorption diélectrique ϵ'' de la lignine en fonction de la fréquence et de l'humidité contenue dans le matériau.
- Fig. 122 : Influence de la fréquence sur les propriétés diélectriques.
- Fig. 123 : Caractéristiques diélectriques de quelques matériaux.
- Fig. 124 : Variation du coefficient de surtension de la cavité.
- Fig. 125 : Schéma de la cavité résonante.
- Fig. 126 : Distribution du module du champ électrique le long de la cavité résonante (mode TE 013).
- Fig. 127 : Spectre général de résonance en fréquence d'une cavité : a) vide, b) avec étalon (décanol), c) avec le bois.
- Fig. 128 : Schéma de préparation des échantillons selon les différents axes (L - longitudinal, R - radial., T - tangentiel).
- Fig. 129 : Section de la cavité résonante avec l'échantillon.
- Fig. 130 : Ellipsoïde des constantes diélectriques dans le bois.
- Fig. 131 : Schéma d'application de la puissance au cours de l'expérience.
- Fig. 132 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du bois naturel en fonction du temps (puissance appliquée : 2W).
- Fig. 133 : Evolution de ϵ'' et de la température du bois naturel en fonction du temps (puissance appliquée : 2W).
- Fig. 134 : Evolution de ϵ'' du bois naturel et du bois rétifé en fonction de la température.
- Fig. 135 : Influence de la température sur les paramètres diélectriques du bois.
- Fig. 136 : Variation de ϵ'' et de la température du GMA contenant soit 1% de PB, soit 1% de AIBN en fonction du temps.
- Fig. 137 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du GMA contenant 1% de AIBN en fonction de la température.
- Fig. 138 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du GMA contenant 1% de PB en fonction de la température.
- Fig. 139 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du bois rétifé imprégné par le GMA contenant 1% de PB en fonction de la température.

Fig. 140 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du bois rétifé imprégné par le GMA contenant 1% de AIBN en fonction de la température.

Fig. 141 : Ouverture du cycle époxy en présence d'un acide et polymérisation.

Fig. 142 : Ouverture du cycle époxy en présence d'une base et polymérisation.

Fig. 143 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du GMA contenant 1% d'acide sulfurique en fonction de la température.

Fig. 144 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du GMA contenant 1% d'amine tertiaire en fonction de la température.

Fig. 145 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du mélange GMA/MMA contenant 1% de PB en fonction de la température.

Fig. 146 : Influence de l'anisotropie sur l'avancement de la réaction - $\Delta\epsilon''$ (valeurs initiales).

Fig. 147 : Influence de l'anisotropie sur l'avancement de la réaction - ϵ''_{\max} (valeurs à la température maximale de réaction).

Fig. 148 : Couche supérieure du composite bois rétifé - GMA contenant 1%AIBN.

Fig. 149 : Couche centrale du composite bois rétifé - GMA contenant 1%AIBN.

Fig. A1 : Coefficient de rétractibilité du bois naturel.

Fig. A2 : Coefficient de rétractibilité du bois rétifé.

Fig. A3 : Coefficient de rétractibilité du composite bois naturel-polymère.

Fig. A4 : Coefficient de rétractibilité du bois rétifé-polymère.

Fig. A5 : Cellules du bois naturel imprégné (grossissement 2000).

Fig. A6 : Cellules du bois rétifé imprégné (grossissement 2000).

Fig. A7 : Faciès de rupture du bois naturel.

Fig. A8 : Faciès de rupture du bois naturel imprégné.

Fig. A9 : ASE du bois naturel et rétifé, imprégnés avec le GMA, prétraités avec le DDSA ou l'ACHD ou non prétraités.

Fig. A10 : ASE du bois naturel ou rétifé, imprégnés avec le HEA, prétraités avec le DDSA ou l'ACHD ou non prétraités.

Fig. A11 : ASE du bois naturel et rétifé, imprégnés avec le HEMA, prétraités avec le DDSA ou l'ACHD, ou non prétraités.

Fig. A12 : Dureté "BRINELL" dans la direction radiale.

Fig. A13 : Dureté "BRINELL" dans la direction tangentielle.

Fig. A14 : Dureté "BRINELL" dans la direction longitudinale.

LISTE DES TABLEAUX

- Tab. I : Composition chimique du bois.
- Tab. II : Récapitulation des traitements du bois.
- Tab. III : Caractéristiques physico-chimiques des bois naturel et rétifé.
- Tab. IV : Caractéristiques des échantillons.
- Tab. V : Valeurs de l'ASE pour les différents traitements.
- Tab. VI : Coefficients de diffusion pour la reprise d'humidité.
- Tab. VII : Coefficients de diffusion pour la reprise d'eau avant et après le point de saturation des fibres.
- Tab. VIII : Résultats obtenus pour les essais de flexion : module élastique, contrainte à la rupture et flèche maximale à la rupture.
- Tab. IX : Energies superficielles des liquides utilisées.
- Tab. X : Etude de la contamination possible de l'eau par des extractibles polaires.
- Tab. XI : Influence de la température de traitement du bois sur les interactions polaires, l'énergie superficielle et ses composantes.
- Tab. XII : Angles initiaux des résines employées.
- Tab. XIII : Valeurs des taux d'acide originaux.
- Tab. XIV : Masse volumique vraie des bois naturel et rétifé.
- Tab. XV : Influence de la réтификаtion sur l'anisotropie de gonflement.
- Tab. XVI : Récapitulation des caractéristiques des composites bois-polymères.
- Tab. XVII : Quantité de l'eau libre dans le bois ($T = 20^{\circ}\text{C}$).
- Tab. XVIII : Paramètres diélectriques de la lignine.
- Tab. XIX : Propriétés diélectriques des échantillons après l'application de la puissance de 2W.
- Tab. XX : Températures des échantillons après l'application de la puissance de 2W.
- Tab. XXI : Influence de la température sur le temps de relaxation et la fréquence.
- Tab. XXII : Caractéristiques diélectriques de certains polymères.
- Tab. XXIII : Valeurs initiales de ϵ' , ϵ'' et ϵ''_{max} du bois rétifé et des monomères de base.
- Tab. XXIV : Résultats obtenus pour les différents traitements.
-
- Tab. AI : Les angles de contact pour $t = 0$ (méthode à deux phases liquides).
- Tab. AII : Les angles de contact pour $t = t$ à l'équilibre (méthode à deux phases liquides).
- Tab. AIII : Les angles de contact pour $t = 0$ et pour $t = t$ à l'équilibre (méthode à une phase liquide).
- Tab. AIV : Anhydrides disponibles sur le marché.
- Tab. AV : Anhydrides disponibles sur le marché - suite.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le bois, de par son abondance, son caractère renouvelable, son prix, sa facilité d'usinage, son rapport résistance - poids et son aspect esthétique est un produit naturel largement utilisé dans le domaine de la construction et de l'habitation. Cependant, il s'agit d'un "bio-composite" poreux, anisotrope et hétérogène. De plus, le bois reste un matériau sensible à l'humidité ce qui lui confère une instabilité dimensionnelle limitant ses domaines d'applications. Ainsi, perd-il du terrain sur le marché traditionnel face aux nouveaux matériaux de synthèse ou métalliques, exempts en partie de ces défauts.

Afin de pallier ces inconvénients, de nombreux composites bois-polymère ont été mis au point depuis le début des années 60. Un grand nombre de travaux ont été réalisés concernant le choix des essences à traiter, les monomères d'imprégnation employés et les techniques catalytiques permettant la polymérisation *in situ* du monomère. C'est ainsi que le développement de tels procédés a abouti à la commercialisation de produits rassemblés sous le sigle de "WPC" - Wood Plastic Composites.

Le présent travail a pour but le développement du composite à base du bois préalablement traité thermiquement. Ce matériau, appelé le bois rétifé, devrait faciliter l'obtention d'un composite avec une bonne stabilité dimensionnelle. En effet, la réтификаction du bois améliore sa stabilité dimensionnelle, augmente sa résistance aux agents de dégradation et modifie ses propriétés physico-mécaniques. Elle permet ainsi de valoriser les essences de faible valeur, de les mettre en concurrence avec des bois exotiques et de faciliter leurs associations avec les polymères, le verre, le ciment, etc...

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique du matériau bois et des composites bois - polymère.

Dans le deuxième chapitre, nous caractériserons les composites bois - polymère élaborés par un partenaire industriel. Les résultats nous aideront à comprendre les phénomènes mis en jeu et à déterminer la suite de l'étude.

Le troisième chapitre traite le problème de l'énergie superficielle du bois et de sa mouillabilité par les résines d'imprégnation choisies. En effet, la rétificaction modifie les propriétés physico-chimiques du bois. Il est donc indispensable de vérifier ses conséquences sur l'affinité des résines avec le bois.

Dans le quatrième chapitre, nous aborderons les problèmes de l'imprégnation et de l'interface en prétraitant le bois par les agents liants. Nous choisirons ainsi le procédé permettant d'obtenir les meilleures performances en stabilité dimensionnelle et en dureté.

Le cinquième et dernier chapitre concerne les essais de polymérisation de la résine choisie par l'énergie des microondes. Si cette nouvelle technique s'avère rentable, elle pourrait supplanter les traitements de polymérisation au moyen de rayonnements ionisants. En effet, cette méthode est relativement limitante et onéreuse pour un développement à l'échelle industrielle. Nous avons donc recherché une voie techniquement plus souple et facilement transposable sur site industriel. Bien que d'un abord encore complexe, nous montrons la faisabilité d'une telle application.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LE BOIS

On distingue principalement deux grandes catégories de bois, qui correspondent à deux groupes végétaux : les **résineux** (gymnospermes) et les **feuillus** (angiospermes).

La structure du bois peut être décrite à trois niveaux différents : **macroscopique**, **microscopique** et **ultramicroscopique**. Cette description du bois doit aussi tenir compte de la croissance naturelle de l'arbre et des hétérogénéités qui en résultent.

I.1.1. ANATOMIE MACROSCOPIQUE

L'apparence macroscopique du bois est différente en fonction du plan selon lequel il est coupé, celui-ci étant défini par rapport à l'axe de la surface de révolution de l'arbre. Les cellules du bois sont orientées majoritairement selon l'axe du tronc. Il existe trois plans principaux du bois, appelés **plans ligneux**. Ces plans se définissent par les directions **radiale** (normale aux cernes), **tangentielle** (tangente aux cernes) et **longitudinale** [1] (Fig. 1).

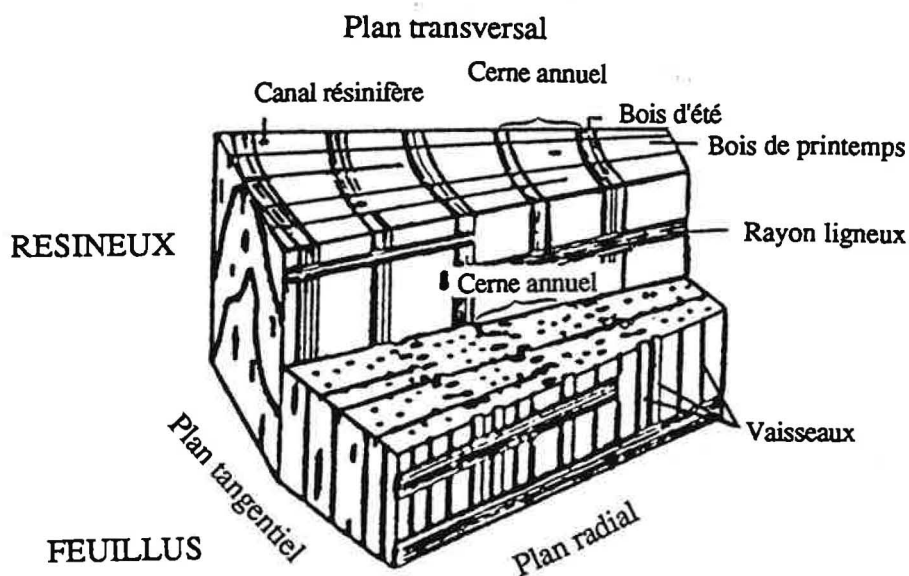


Fig. 1 : Différentes coupes d'un tronc d'arbre [2].

La coupe transversale (Fig. 2) permet de distinguer :

- * l'écorce externe ou **rhytidome**, constituée de cellules mortes
- * l'écorce interne ou **liber** qui conduit la sève
- * l'assise génératrice ou **cambium** qui produit vers l'extérieur le liber et vers l'intérieur les cellules de bois
- * le **bois** proprement dit ou **xylème** constitué des multiples accroissements saisonniers.

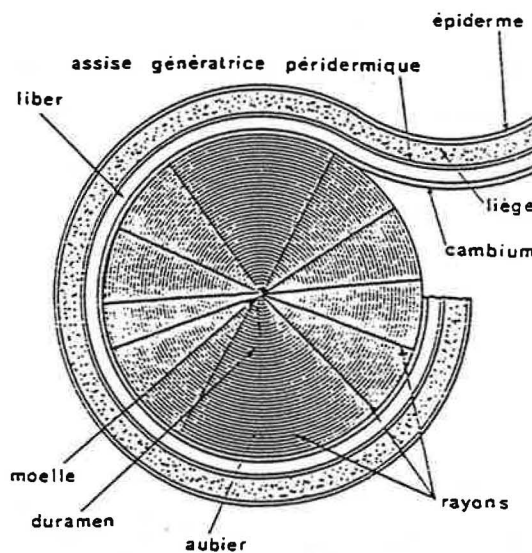


Fig. 2 : Coupe transversale d'un tronc d'arbre.

I.1.2. ANATOMIE MICROSCOPIQUE

I.1.2.1. Le plan ligneux des résineux

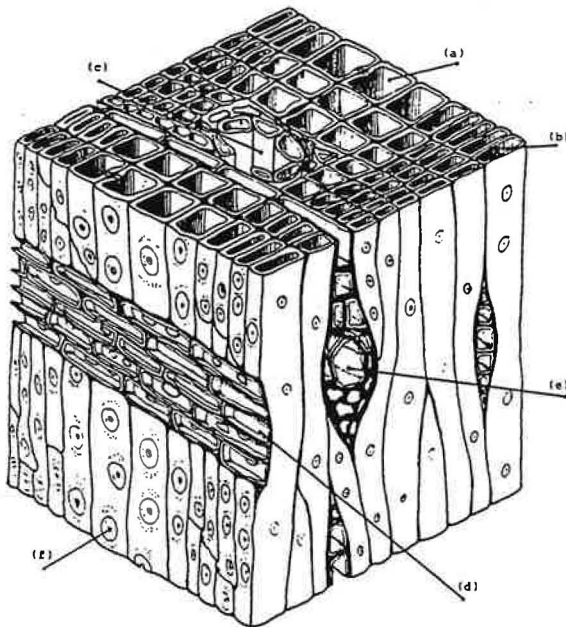
Au niveau microscopique (Fig. 3), la sève est canalisée par les **trachéides**. Leurs parois cellulosiques sont imprégnées de lignine, responsable de la solidité et de la rigidité des constituants.

Les communications entre les tissus du bois sont assurées par des **ponctuations** (liaisons entre les cellules).

Nous observons en outre des **rayons ligneux transversaux** (stockage et distribution de la nourriture) et des **canaux sécréteurs ou résinifères** qui peuvent être soit longitudinaux soit inclus dans les rayons ligneux.

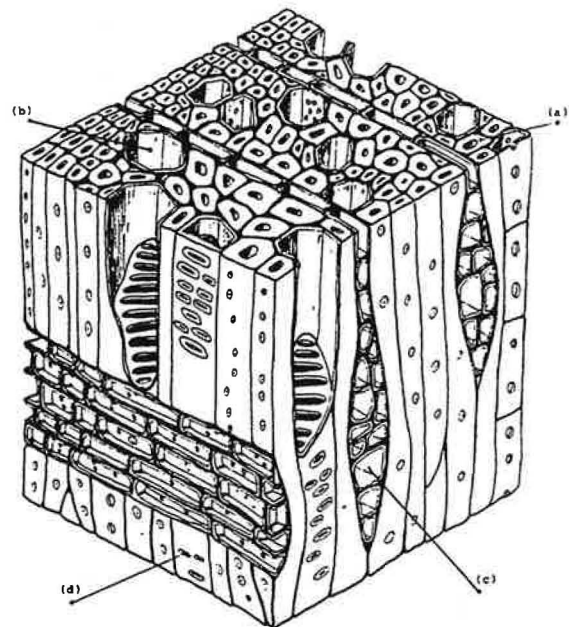
I.1.2.2. Le plan ligneux des feuillus

Plus complexe que le précédent, il est composé de **fibres**, de **vaisseaux** et de **rayons** analogues aux rayons résineux (Fig. 4). Suivant les espèces, apparaissent d'autres éléments : **parenchymes axiaux**, **trachéides**, **éléments sécréteurs**...



- a) Trachéides dans le bois de printemps
- b) Trachéides dans le bois d'été
- c) Canal sécréteur
- d) Rayon ligneux
- e) Rayon ligneux avec canal sécréteur
- f) Ponctuation assurant des passages intercellulaires

Fig. 3 : Organisation cellulaire d'un bois résineux.



- a) Fibres
- b) Vaisseaux
- c) Rayons
- d) Ponctuations

Fig. 4 : Organisation cellulaire d'un bois feuillu.

I.1.2.3. Les bois initial et final

Dans nos régions, dites tempérées, le bois est constitué de **couches annuelles** ou **cernes d'accroissement**. A chaque saison de végétation s'ajoute une nouvelle couche.

Le **bois de printemps** ou **bois initial** se forme au début de la saison de végétation. La fraction du cerne d'accroissement est créée à la fin de la saison de végétation, et s'appelle **bois d'été** ou **bois final**. La différence entre les deux réside dans le diamètre des cellules et l'épaisseur de la paroi. Le bois initial, qui a des diamètres de cellules (radial et tangentiel) plus grands et des parois moins épaisses, assure la conduction, alors que le bois final avec des parois cellulaires plus épaisses et plus lignifiées joue principalement le rôle de soutien. Cette transformation se fait d'une manière brutale au changement de la saison de végétation (Fig. 5).

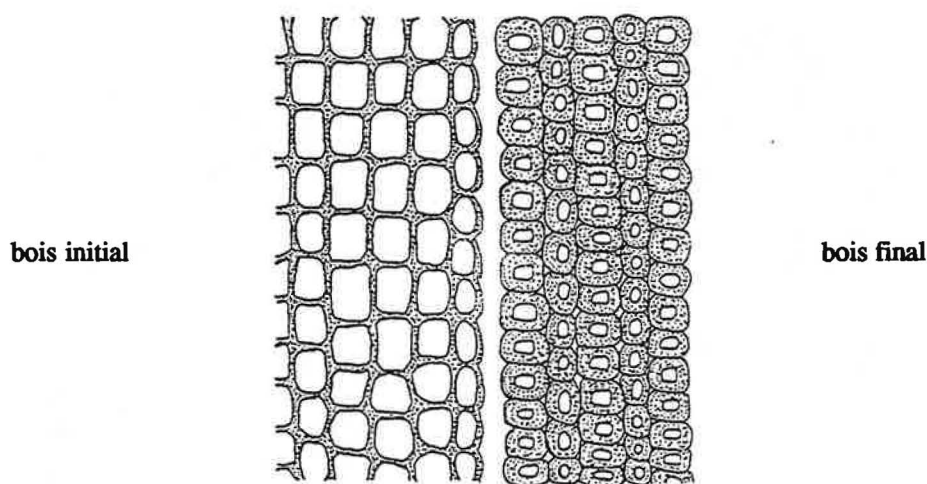


Fig. 5 : Les bois initial et final.

Les différences précédemment décrites sont les plus notables. Cependant, nous pouvons signaler des ponctuations plus nombreuses et plus grosses, ainsi qu'une longueur de trachéides minimale pour le bois initial.

I.1.2.4. Paroi cellulaire

Les travaux en microscopie électronique ont permis l'élaboration de modèles de la structure d'une paroi cellulaire (Fig. 6) [3].

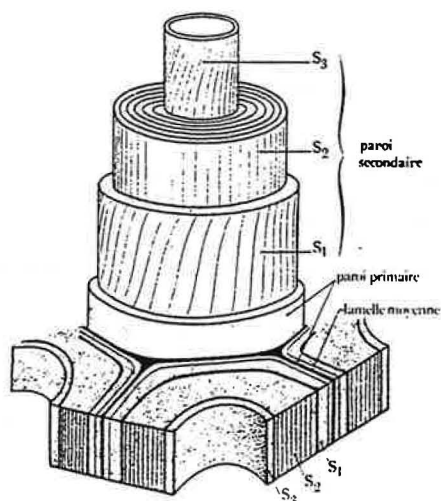


Fig. 6 : Structure de la paroi cellulaire - vue télescopique.

Chaque cellule est soudée à ses voisines par la **lamelle mitoyenne** ou **moyenne** ce qui permet la cohésion des tissus. Cette membrane, d'épaisseur comprise entre 0,5 et 1,5 μm , est recouverte par la membrane primaire. Dans le bois sec, son épaisseur est de quelques centièmes de micromètres.

Accolée à la membrane primaire, se situe la **membrane secondaire**, formée de trois couches: S_1 , S_2 et S_3 , qui sont différentes de par leur épaisseur et l'orientation des microfibrilles qui les constituent. L'épaisseur totale peut varier de 4 à 10 μm .

La couche S_3 est parfois recouverte par une **couche verruqueuse**, constituée de deux membranes, le plasmalemme et le tonoplaste qui piègent entre elles des inclusions sphériques ou verrues (Fig. 7) [4]. Chez certaines espèces, la couche verruqueuse est absente et S_3 est apparente.

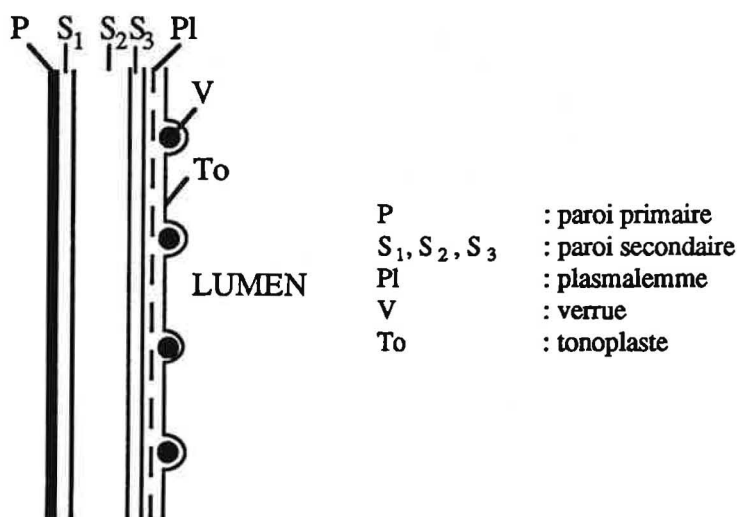


Fig. 7 : Structure de la couche verruqueuse.

I.1.3. ANATOMIE ULTRAMICROSCOPIQUE

I.1.3.1. Organisation supramoléculaire

La formation de la paroi primaire est la première phase de la croissance de la cellule. Elle est constituée par les microfibrilles de cellulose qui sont formées par la polymérisation du glucose. Celles-ci sont ensuite entourées par les hémicelluloses. Au début de la croissance secondaire apparaît la lignine qui remplit d'abord les espaces intercellulaires et constitue 90% de la lamelle mitoyenne [5]. Ce processus, appelé la lignification, se situe dans la phase de maturation cellulaire, c'est-à-dire, lorsque le treillis de microfibrilles semicristallines enrobé de polyoses est en place. Ce renforcement de la structure cellulose-hémicellulose par la lignine augmente considérablement la résistance du bois. Cette dernière est expliquée par la formation des liaisons chimiques d'une part, et par l'effet stérique provoquant le gonflement de la matrice et son "calage" entre les microfibrilles d'autre part [6].

I.1.4. COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique du bois, matériau très hétérogène, est complexe. Elle se caractérise par l'association de trois types de matériaux macromoléculaires : **cellulose, hémicelluloses et lignines**, qui s'organisent en structures composites. La répartition de ces polymères est la suivante (% en poids) :

	Résineux	Feuillus
Cellulose (%)	42 ± 2	45 ± 2
Hémicelluloses (%)	27 ± 2	30 ± 5
Lignines (%)	28 ± 3	20 ± 4

Tab. I : Composition chimique du bois.

S'y ajoutent en part infime, différents constituants moléculaires très variés selon les espèces : minéraux, tannins, pectanes, gommés, résines...

I.1.4.1. La cellulose

C'est un polymère régulier constitué d'unités glucose organisées en longues molécules linéaires de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Fig. 8) [7].

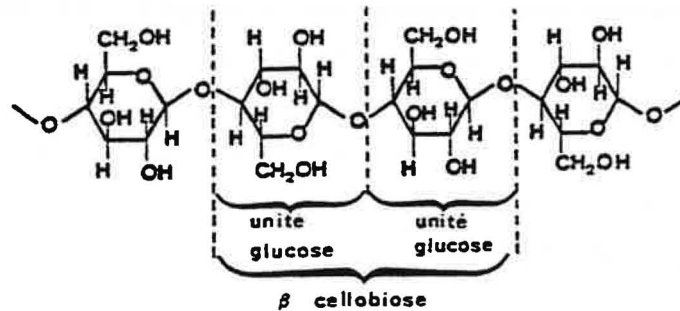


Fig. 8 : Structure de la cellulose.

Les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires dues aux nombreux groupements hydroxyles de la chaîne favorisent l'arrangement de celle-ci en **domaines cristallins** (chaînes parallèles) avec les **zones amorphes** (chaînes désordonnées) à intervalle d'environ 30 nm. Ils interviennent entre les chaînes cellulosiques et les molécules d'eau, et donc dans le phénomène de gonflement et de retrait (Fig. 9) [8].

Les microfibrilles de la cellulose constituent un système élastique de fortes résistances chimique, thermique et mécanique.

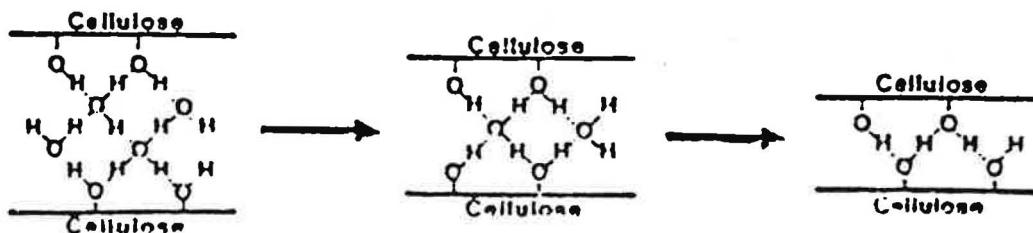


Fig. 9 : Modification des liaisons hydrogène durant le retrait d'eau entre deux chaînes cellulosiques.

I.1.4.2. Les hémicelluloses

Ce sont des **polysaccharides** (pentosanes, xylanes, glucomannanes...) à chaînes plus courtes que la cellulose. Elles possèdent des propriétés hydrophiles et sont susceptibles de gonflements importants responsables de l'instabilité dimensionnelle du bois.

Les hémicelluloses des résineux et des feuillus sont différentes par leur formule chimique et leur quantité [9]. Les monomères des **résineux** sont principalement des mannoses avec un peu de xylose et d'arabinose, tandis que ceux des **feuillus** sont en majorité des xyloses avec un peu de mannose et d'arabinose [10]. Ils donnent des groupes de polymères appelés respectivement mannanes, xylanes, etc. Le suffixe **-ane** représente le polymère ayant pour monomère le sucre correspondant. Les principaux groupes d'hémicelluloses sont donc des **xylanes**, des **mannanes**, des **galactanes**, des **arabino-galactanes** et des **glucanes**.

I.1.4.3. Les lignines

Ce sont des **polymères tridimensionnels** complexes, principalement **phénoliques**, de formule moyenne $(C_{10}H_{12}O_3)_x$, dont la structure est différente selon les types de bois (résineux et feuillus) et les éléments morphologiques (fibres, rayons, vaisseaux). Les lignines sont des polymères totalement amorphes présents dans la lamelle mitoyenne sous forme d'un réseau tridimensionnel aléatoire et dans la paroi secondaire sous forme d'un réseau polymérique bidimensionnel organisé [11]. Elles résultent de la polymérisation oxydante de trois alcools phénylpropénoïques : p-coumarylique, coniférikque et sinapylique (Fig. 10) [12].

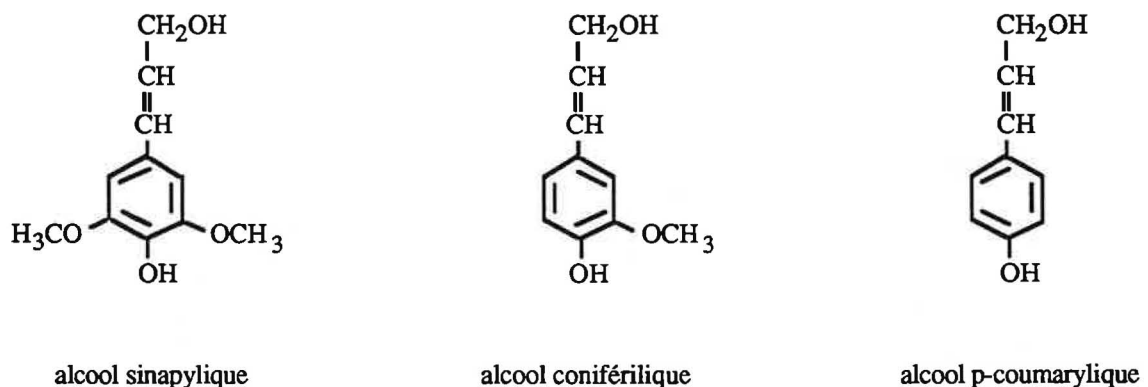


Fig. 10 : Alcools phénylpropénoïques.

La variation de polydispersité n'est pas forcément accompagnée de variations importantes des propriétés physico-chimiques [3].

Cependant, la structure des lignines est si complexe qu'elle n'est pas entièrement élucidée (Fig. 11).

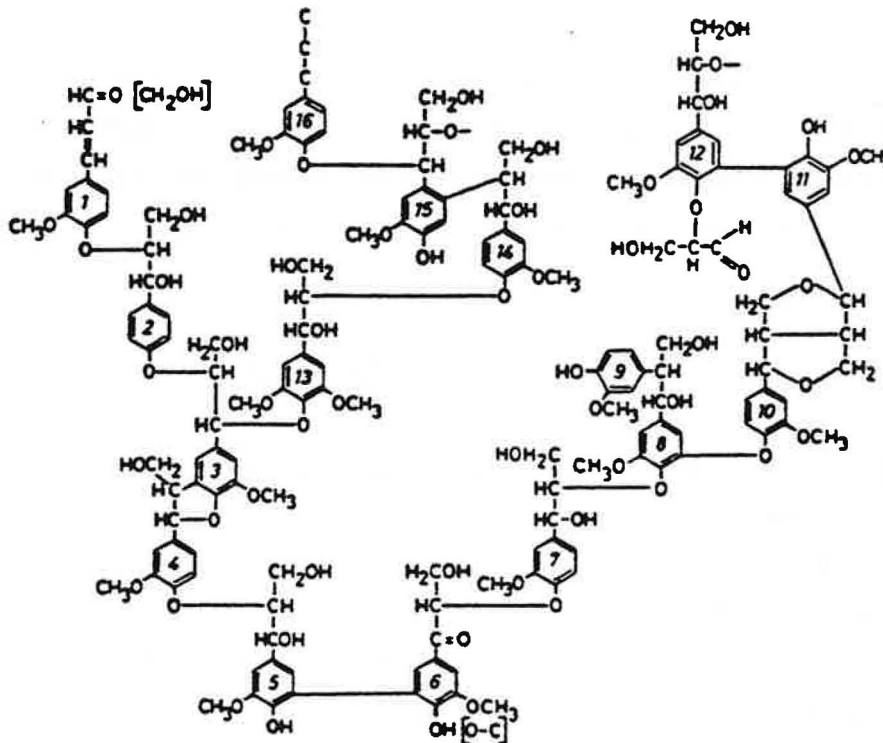


Fig. 11 : Modèle de lignine de conifère proposé par Adler [13].

I.1.4.4. Les extractibles

Si les extractibles n'interviennent pas dans la structure du bois, ils contribuent à de nombreuses caractéristiques telles que la couleur, l'odeur, la résistance mécanique, la résistance à la pourriture, l'hygroscopicité et l'inflammabilité.

La nature, la quantité et la distribution de ces extractibles varient suivant les espèces. Ils sont principalement concentrés dans le lumen de la cellule, mais ils sont aussi présents dans les parois cellulaires et au cœur du bois.

Les extractibles ont une influence sur la porosité et la densité du bois et peuvent modifier son comportement physico-chimique [14].

Ils peuvent être regroupés en trois grandes catégories :

* **composés aliphatiques**, à savoir des acides gras insaturés dont les plus importants sont les acides linoléique, linoléique et oléique. Les alcools et les alcanes sont aussi présents, mais à des taux relativement faibles.

* **terpènes et terpénoïdes**, produits de la condensation de deux ou plusieurs isoprènes. Les terpénoïdes sont les terpènes du type polyisoprène qui possèdent des fonctions hydroxyle, carbonyle et ester.

* **composés phénoliques**, formés essentiellement par les tannins qui, eux mêmes, se divisent en deux classes : les **pyrogalliques** (hydrolysables) et les **catéchiqes** (condensés non hydrolysables). Si les tannins catéchiqes sont présents chez toutes les essences, les tannins pyrogalliques se trouvent uniquement chez les feuillus.

I.1.5. LE BOIS : MATERIAU HYGROSCOPIQUE

Une des principales propriétés du bois, qui rend son utilisation et sa caractérisation délicates, est son **hygroscopie**.

Lorsqu'il est sur pied, l'arbre contient de l'eau qui circule et qui est nécessaire à son fonctionnement physiologique.

Le bois utilisé comme matériau retient donc une certaine quantité d'eau en fonction des conditions climatiques (température et humidité de l'atmosphère environnante).

Du point de vue chimique des polymères, l'eau joue un rôle de **plastifiant** par sa combinaison avec les chaînes polymériques du bois. Le taux d'humidité et les phénomènes de transport d'humidité conditionnent toutes les caractéristiques fondamentales dans l'étude du bois.

I.1.5.1. Taux d'humidité

Le taux d'humidité d'un échantillon de bois s'exprime par le pourcentage de la masse de l'échantillon par rapport à la masse anhydre.

$$X\% = \frac{M_H - M_0}{M_0} \cdot 100 \quad (1)$$

où X est le taux d'humidité

M_H est la masse de l'échantillon à l'air ambiant.

M_0 est la masse de l'échantillon anhydre.

Par convention, la masse anhydre est obtenue par séchage d'une éprouvette à $103 \pm 2^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique jusqu'à obtention d'une masse constante.

I.1.5.2. L'eau dans le bois

L'eau dans le bois existe sous deux états différents : l'eau libre et l'eau liée.

I.1.5.2.1. L'eau libre

Elle remplit les vides présents dans les canaux et les vaisseaux, ainsi que dans ceux du lumen des fibres et des trachéides. Elle est retenue uniquement par des forces capillaires et n'intervient pas dans les phénomènes de retrait ou de gonflement.

I.1.5.2.2. L'eau liée

Elle est fixée sur la matière lignocellulosique par des forces intermoléculaires agissant à l'interface solide-liquide par un mécanisme de sorption. Celui-ci peut aller de l'adsorption physique (fixation des molécules d'eau à la surface solide par un champ de forces électrostatiques) à l'absorption chimique (combinaison des molécules d'eau avec le solide pour former des hydrates cristallins). L'eau est fixée principalement par liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène des groupements -OH des chaînes celluloses et l'oxygène de l'eau. Elle présente une affinité prépondérante pour les hémicelluloses. La cellulose est dans son état naturel partiellement cristalline d'où son caractère moins hydrophile. Le comportement le plus hydrophobe en sorption parmi les composés présents dans le bois est due à la lignine.

I.1.5.2.3. Le point de saturation des fibres

Il correspond au taux d'humidité X_{SF} pour lequel l'eau est entièrement sous forme liée; ainsi il n'y a plus d'eau en phase liquide dans les cavités cellulaires. Le point de saturation des fibres a lieu pour un taux d'humidité compris entre 32-35% pour les feuillus et 22-28% pour les résineux. Les variations dimensionnelles du bois ont exclusivement lieu dans le domaine hygroscopique situé entre l'état anhydre et le bois à X_{SF} (Fig. 12). .

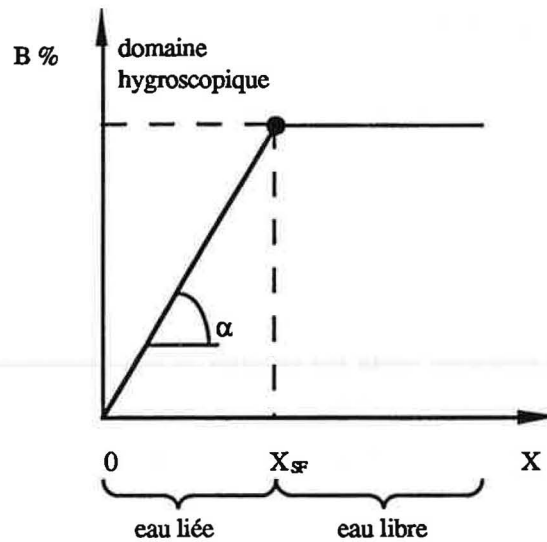


Fig. 12 : Le domaine hygroscopique.

I.1.5.2.4. Retrait et gonflement du bois

Dans le domaine hygroscopique, au cours d'un séchage (désorption) ou d'une reprise d'humidité (absorption), un échantillon de bois subit un retrait ou un gonflement.

Au niveau macroscopique, les variations dimensionnelles sont caractérisées par :

* la rétractibilité **B** ou retrait volumique

$$B(\%) = \frac{V_s - V_o}{V_o} \cdot 100 \quad (2)$$

où V_s est le volume de l'échantillon saturé d'eau

V_o est le volume de l'échantillon à l'état anhydre.

* le coefficient de rétractibilité ou coefficient de retrait volumique α_v .

Le coefficient de retrait volumique caractérise les variations de volume au voisinage d'une humidité H .

$$\alpha_v = \frac{V_H - V_o}{V_o \cdot H} \quad (3)$$

où V_H est le volume de l'échantillon à l'humidité donnée.

Les variations dimensionnelles du bois sont fortement anisotropes. L'expérience montre la relation d'ordre suivante pour toutes les essences:

$$\alpha_T > \alpha_R \gg \alpha_L$$

où α_T est le coefficient de retrait tangentiel (égal à 0,21-0,44% de retrait par % d'humidité)

α_R est le coefficient de retrait radial (environ $\alpha_T / 2$)

α_L est le coefficient de retrait longitudinal (souvent considéré comme négligeable).

Selon Scallan [15], le gonflement entraîne au niveau microscopique la modification de la structure lamellaire des fibres du bois, due au clivage de la paroi fibrillaire dans le plan radial. Le modèle de cette fibrillation interne et la formation de la structure alvéolée sont schématisés sur la Fig. 13.

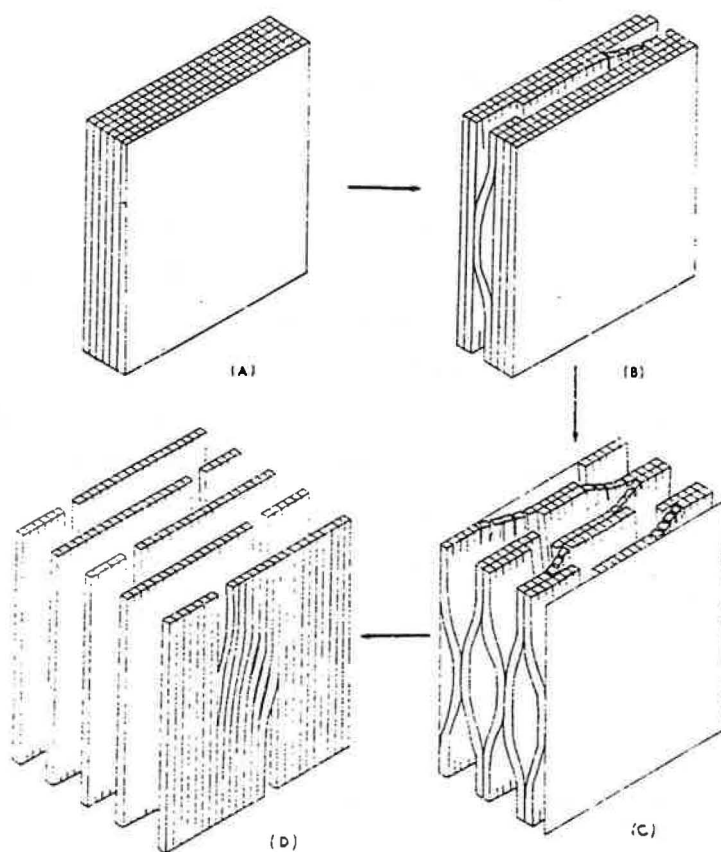


Fig. 13 : La modification de la structure lamellaire de la paroi cellulaire délignifiée (a-d) et la formation de la structure alvéolée par clivage radial des liaisons.

I.1.5.3. Modèle d'interaction bois - eau [16]

L'hygroscopie, liée avec des retraits et gonflements fortement anisotropes et hétérogènes, entraîne des fissures et distorsions qui sont des facteurs limitants pour de nombreux usages.

Pour mieux comprendre ce qui se passe à l'intérieur du bois pendant la sorption d'eau, le modèle suivant a été proposé (Fig. 14).

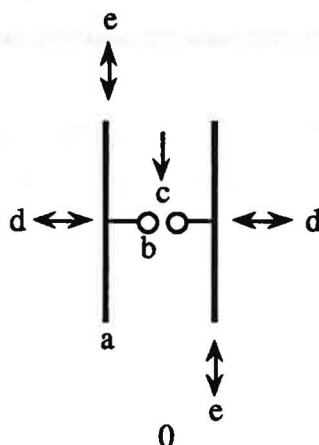


Fig. 14 : Modèle d'interaction bois-eau.

Le modèle moléculaire explique à la fois les effets d'expansion hygrothermique et du couplage hygromécanique. Les "chaînes" indiquées (a) représentent le squelette cristallin des microfibrilles de la cellulose, mais il est nécessaire de leur donner un sens plus large. Elles désignent l'ensemble des zones de la matière ligno-cellulosique qui n'est pas sensible à l'eau. Celles-ci sont incluses dans une matrice hydrophile, symbolisée par le groupement hydroxyle (b). Certaines molécules dans la matrice sont liées les unes aux autres par des zones susceptibles de réagir avec l'eau, représentées ici par la "liaison hydrogène" (c). La sorption de l'eau sur (c) a un double effet. Premièrement, elle remplit l'espace entre les chaînes et entraîne une expansion latérale dans la direction indiquée (d). Deuxièmement, elle affaiblit la liaison entre les chaînes et favorise les glissements induits par des contraintes locales représentées par le cisaillement (e). Au niveau macroscopique, le premier effet se traduit par l'expansion hygrométrique (le gonflement ou le retrait), le deuxième par l'accélération des processus viscoélastiques (effet mécanosorptif).

Dans un souci de clarté, les deux chaînes sont figurées comme si elles étaient indépendantes. En réalité, elles appartiennent à une structure entièrement interconnectée. La capacité d'expansion de la matrice est ainsi limitée. Nous pouvons en outre expliquer la recouvrance mécanosorptive, c'est-à-dire le fait que quels que soient les mouvements moléculaires qui se sont produits dans la matrice, le réseau qui l'entoure tend à lui rendre sa forme initiale en absence de contrainte. L'interaction réelle bois - eau est beaucoup plus complexe. Cependant, le

modèle simplifié trouve une certaine justification en ce qui concerne la nature anisotrope de la structure microfibrillaire. Au niveau macroscopique, l'anisotropie du bois (réduite par l'inclinaison des microfibrilles mais amplifiée par la structure cellulaire) conduit à distinguer partiellement deux types de problèmes : l'un étant lié à l'expansion hygrométrique qui a lieu dans la direction transversale par rapport aux fibres, l'autre étant dominé par le fluage mécanosorptif dans la direction parallèle aux fibres.

I.1.5.4. Transport de l'humidité

Deux mécanismes sont à considérer pour étudier l'évolution de l'humidité :

- le mouvement de la vapeur à travers les cavités cellulaires et les ponctuations
- le mouvement de l'eau à l'état adsorbé à travers la paroi cellulaire, conséquence d'un gradient d'humidité [11].

Afin de décrire le phénomène, nous sommes contraints de faire les hypothèses suivantes :

1) L'humidité est transférée à travers le bois par diffusion transversale, jusqu'au point de saturation des fibres.

2) La diffusivité déterminée à partir des expériences dépend du gradient d'humidité. De plus, la diffusivité varie suivant les coordonnées rectangulaires x , y , z . Les axes considérés (tangentielle, radiale et longitudinale) sont les axes de diffusion et les diffusivités correspondantes D_t , D_r et D_l sont les coefficients principaux de diffusion.

3) Pour le transfert d'humidité à la surface du bois, deux cas peuvent être envisagés pour le modèle :

- a) l'équilibre avec la concentration en eau à la surface est obtenu dès que le processus commence.
 - b) le flux de la vapeur d'eau à l'interface air-bois est proportionnel à la différence de concentrations entre l'air et la surface du bois.
- 4) Les changements de dimensions durant l'adsorption et la désorption sont négligeables.

En première approximation, on admet que ces phénomènes sont régis par des lois de diffusion de Fick en trois dimensions de la forme :

$$F = - (D) \overrightarrow{\text{grad } H} \quad (4)$$

où F est le flux de la vapeur d'eau.

Si l'équation fondamentale de Fick décrit la diffusion dans les matériaux, son application au bois pose quelques problèmes. En effet, deux types de diffusion dans le bois sont à prendre en considération : celle dans les pores et celle dans les substances du bois [17]. Pour cette dernière, Kajita et Yamada [18, 19] ont remarqué que le gonflement s'accompagne de la création de sites secondaires d'adsorption. De plus, le gonflement change la forme des pores. Tout cela fait l'objet de nombreuses discussions. Si certains auteurs admettent que ce problème n'est pas clairement considéré dans les dérivations de la loi de Fick, les autres contredisent en expliquant que ce modèle traite le problème comme un équilibre entre la surface et l'eau liée dans le bois, et ils proposent l'utilisation d'une surface interne secondaire (les nouveaux sites d'adsorption créés par l'eau adsorbée).

Le flux d'humidité [20, 21] à travers l'interface air-bois est défini par

$$F = K (M_{\infty} - M_{t,o}) \quad (5)$$

où

M_{∞} est la valeur d'humidité à l'équilibre lorsque $t \rightarrow \infty$ à la surface du bois

$M_{t,o}$ est la valeur d'humidité au temps t à la surface du bois

K est le coefficient de transfert d'humidité.

Droin et *al.* [21] proposent de calculer les coefficients de diffusion à partir de la pente obtenue en traçant la quantité d'humidité absorbée en fonction de la racine carrée du temps pour plusieurs valeurs d'humidité relative, en utilisant l'équation :

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{4}{e} \cdot \left(\frac{D \cdot t}{\pi} \right)^{0,5} \quad (6)$$

où

M_t est la quantité d'humidité absorbée au temps t

M_{∞} est la quantité d'humidité à l'équilibre

e est l'épaisseur d'un échantillon de bois.

Chrastil [22] décrit l'absorption, le gonflement ou le séchage des matériaux biologiques sur un échantillon cylindrique par l'équation exponentielle suivante :

$$M = M_{\infty} \cdot [1 - \exp(-kt)]^n \quad (7)$$

où

M est l'absorption au temps t

M_{∞} est l'absorption d'équilibre au temps $t \rightarrow \infty$

k est une constante reliée au coefficient de diffusion

n est la résistance à la diffusion dépendant de la structure du matériau étudié ($n < 1$, pour le bois $n = 0,3$).

La constante k et l'absorption à l'équilibre M_{∞} dépendent de la température absolue par une équation de type Arrhénius :

$$k = \exp(-\Delta E^* / RT + k) \quad (8)$$

$$M_{\infty} = \exp(-\Delta H / RT + n) \quad (9)$$

où

ΔE^* est l'énergie d'activation

ΔH est l'enthalpie d'absorption ou de séchage

k et n sont des constantes.

I.1.6. CONCLUSION

Avant de commencer la deuxième partie de l'étude bibliographique concernant les composites bois-polymère, il est essentiel d'évoquer l'importance de la complexité de l'organisation et de la composition chimique du bois pour toute sa caractérisation. En effet, le bois reste un matériau vivant, donc, d'une certaine façon, unique, et dont l'évolution dépend de nombreux facteurs.

Malgré tous nos efforts de choix, les échantillons se distinguent par la position dans le tronc, la courbure des cernes et les défauts. Par conséquent, la réalisation des expériences nécessite un important nombre d'échantillons préalablement conditionnés. Ainsi, les résultats peuvent être interprétés, même si les conclusions absolues s'avèrent difficiles.

I.2. COMPOSITES BOIS-POLYMERE

I.2.1. INTRODUCTION

Les composites bois-polymère peuvent être réalisés de deux manières :

- La première consiste à utiliser le bois sous forme fragmentée et l'associer avec le polymère en formant un matériau moulé, extrudé, ou lamellé-collé.
- La deuxième consiste en imprégnation du bois massif, ce qui permet d'obtenir un composite avec des caractéristiques plus intéressantes que celles du bois massif de départ. C'est cette voie qui a retenu notre attention.

I.2.2. IMPREGNATION

L'imprégnation chimique permet d'améliorer certaines propriétés spécifiques du bois. Elle se déroule sous pression ou sous vide, et se poursuit par une polymérisation *in situ*, en utilisant soit un catalyseur soit un procédé d'irradiation.

Les essences les plus utilisées pour l'imprégnation par des monomères appartiennent à la famille des feuillus. Ceci est dû à la difficulté d'imprégner des résineux d'une part, et à la tradition d'utiliser les feuillus pour les produits fins et à haute valeur ajoutée d'autre part. De plus, les résineux ont souvent une densité moins importante que les feuillus, d'où la nécessité d'un traitement de meilleure qualité pour pallier cet inconvénient.

I.2.2.1. Techniques d'imprégnation

Le liquide peut être introduit dans le bois soit par la **méthode de diffusion** soit par la **méthode de combinaison vide-pression**. Pour permettre aux fluides de faible viscosité (monomère de vinyle) et moyenne viscosité (monomère époxy) de pénétrer dans le bois, on utilise d'abord le vide pour enlever l'air dans les pores, puis une mise en pression pour accélérer la pénétration du liquide au cœur du bois et ainsi lui permettre l'accès à la majorité des cellules vides de l'échantillon [23, 24].

I.2.2.1.1. Méthode de diffusion

Les procédés Impreg et Compreg [25] recourent à la diffusion de solution contenant la résine pour des échantillons de faible épaisseur. Dans le procédé Compreg, une certaine pression est utilisée pour augmenter la densité du matériau.

I.2.2.1.2. Méthode de vide-pression

L'écoulement du fluide dans le bois, sous un gradient de pression, doit être plus important le long des fibres qu'au travers de ces dernières [26]. En général, la plupart des solutions pénètrent jusqu'au fond des fibres. La faible viscosité des fluides facilitant l'écoulement, des monomères sont généralement préférés aux prépolymères. Les liquides habituellement requis pour le traitement sous vide ont des viscosités de quelques centipoises (cPo) (le styrène 0,73 cPo et l'eau 1,8 cPo). Les monomères ayant des viscosités comprises entre 30 cPo [27] et 130 cPo [28] exigent de travailler sous pression afin d'augmenter la cinétique d'imprégnation.

Avant l'imprégnation, l'eau et l'air des échantillons doivent être éliminés afin de libérer l'espace pour le liquide. Le bois ou les particules sont séchés dans des étuves (jusqu'à 6 % d'humidité), puis dégazés. Le vide permet au liquide d'entrer dans la chambre d'imprégnation et d'immerger le bois. Pour des échantillons larges ou pour un bois de faible perméabilité, la pression doit être augmentée, mais jamais au-delà de 10 bars. A la fin de cette étape, le bois contient le monomère sous forme liquide qui doit être transformé en solide. Cette transformation est la polymérisation.

I.2.3. POLYMERISATION

Il existe deux grands groupes de techniques de polymérisation *in situ* du bois imprégné. Leur différence réside dans le mode de création des radicaux libres :

- * soit par irradiation γ
- * soit **thermiquement** en présence des catalyseurs (convection [29, 30], hautes fréquences [31], microondes).

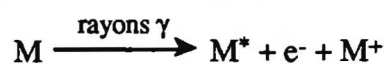
Malgré un certain nombre d'inconvénients, seule la polymérisation par rayonnement γ est aujourd'hui réalisée industriellement. En effet, les exigences de sécurité rendent les investissements lourds. Par contre, la polymérisation thermique par convection, dite "classique", est abordable facilement. Cependant, le temps nécessaire pour la réaction est long et difficilement contrôlable. Quant aux dernières techniques évoquées - les hautes fréquences et les microondes - elles intéressent de plus en plus les chercheurs. Leur utilisation exige cependant une très bonne connaissance du comportement du matériau dans un champ électrique. Mais ce paramètre n'est pas toujours pris en compte. Il s'agit en effet d'une technique de polymérisation thermique dont les gradients thermiques sont inversés et les réactions chimiques accélérées. De plus, il ne faut pas non plus oublier la réactivité particulière des corps polaires qui se trouvent dans le champ électrique.

Nous aborderons dans la suite les généralités du principe de la polymérisation par irradiation et par voie thermique. Nous nous contenterons d'une approche très simplifiée, mais suffisante pour comprendre la suite du travail.

Les microondes, partie importante de ce travail, feront l'objet du dernier chapitre.

I.2.3.1. Polymérisation par les rayons γ

L'irradiation γ est caractérisée par une énergie moyenne d'environ 1,25 million d'électronvolts (MeV). Elle traverse le matériau en laissant derrière elle une série d'ions et de molécules excitées. Ces dernières forment immédiatement des radicaux libres qui initient à leur tour le processus de polymérisation [32].



- où M est une molécule
 M^* est une molécule excitée
 e^- est un électron libre
 M^+ est l'ion moléculaire.

De plus, la recombinaison des ions est possible, et ces derniers forment dans ce cas une molécule excitée supplémentaire.



Pendant les phénomènes d'excitation et d'ionisation, des liaisons sont rompues et certaines molécules se fragmentent. Les fragments moléculaires peuvent ainsi réagir les uns avec les autres ou avec les molécules voisines. L'importance de ces réactions est déterminée par l'énergie d'activation. La liaison covalente d'une molécule excitée se rompt homolytiquement pour donner deux fragments contenant chacun un électron célibataire.



- où $(R_1 : R_2)^*$ est une molécule organique excitée
 R_1^\cdot, R_2^\cdot sont des radicaux libres.

Les deux radicaux libres sont très réactifs et peuvent former des liaisons covalentes avec les molécules insaturées (contenant des doubles ou triples liaisons), comme suit :



Les monomères appartenant à cette catégorie sont par exemple : l'éthylène, le méthacrylate de méthyle, l'acétate de vinyle, etc. Les rayons γ génèrent des radicaux libres qui servent, par la suite, comme initiateurs de la polymérisation.

Cependant, les rayons γ ne sont pas sélectifs. La génération des radicaux libres est possible non seulement dans le produit d'imprégnation, mais aussi dans le bois. Les radicaux libres ainsi présents peuvent se recombinaison et entraîner un certain taux de réticulation, ou encore, la dégradation du bois en rompant les chaînes cellulosiques et celles de la lignine (Fig. 15).

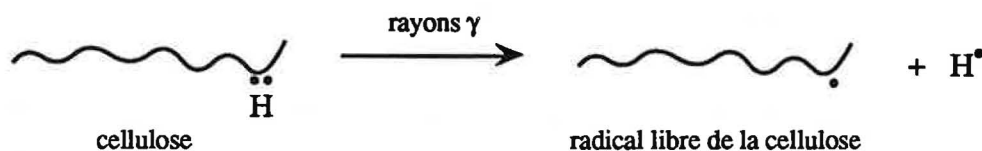


Fig. 15 : Dégradation du bois par les radicaux libres.

Certains auteurs estiment qu'un site sur deux dans la molécule de la cellulose est généré par les rayons γ .

I.2.3.2. Polymérisation par voie thermique

Une source alternative de radicaux libres est la décomposition thermique des **peroxydes organiques**, tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dicumyle etc. Ces derniers contiennent une liaison - O - O -, très sensible à la chaleur (Fig. 16).

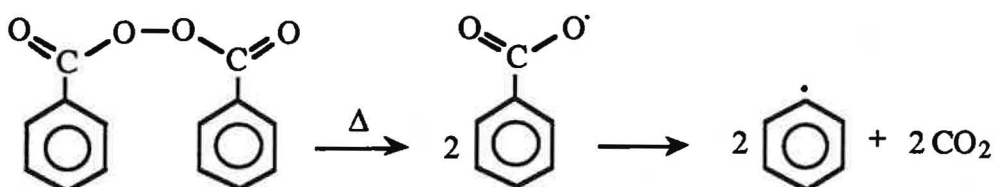


Fig. 16 : Décomposition du peroxyde de benzoyle en radicaux libres.

L'énergie de dissociation obtenue par la rupture de cette liaison est dans le cas du peroxyde de benzoyle 35 Kcal/mole (1,4 eV). A titre comparatif, la rupture d'une liaison - C - C - (cas de l'éthane) nécessite 83 Kcal/mole (3,6 eV) et celle d'une liaison - C - H - (cas du méthane) 100 Kcal/mole (4,2 eV).

Le radical ainsi obtenu peut initier la polymérisation du monomère insaturé, sur la figure suivante (Fig. 17) le méthacrylate de méthyle :

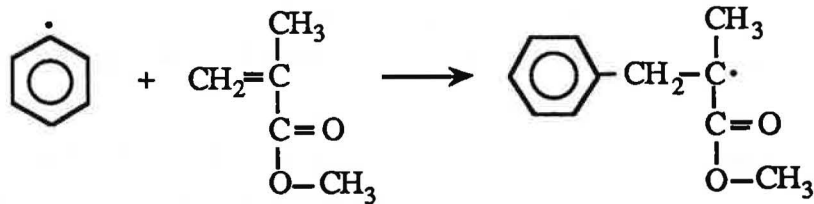


Fig. 17 : Initiation de la polymérisation du méthacrylate de méthyle.

I.2.3.3. Les étapes de polymérisation [33]

Elles sont divisées en deux catégories : la **polycondensation** et la **polymérisation en chaîne** (radicalaire ou ionique). Seul le principe de la polymérisation radicalaire appliqué dans notre étude sera évoqué dans la suite.

La polymérisation radicalaire est composée de trois étapes : l'**amorçage** (ou l'initiation), la **propagation** et la **terminaison**.

Dans l'étape d'**amorçage** un centre actif est créé. Il initie la réaction avec des unités de monomère. Elle peut être symbolisée de façon générale comme suit :



où M est le monomère

R[•] est le radical.

Au cours de la **propagation**, la chaîne croît régulièrement par l'addition des unités de monomère contenant des doubles liaisons à son extrémité :



Enfin, la dernière étape de la polymérisation, à savoir la **terminaison**, s'opère selon trois types de réactions :

1) Transfert de chaînes

Le centre actif du monomère se déplace sur le solvant ou sur l'agent de transfert.



Outre le solvant, l'hydrogène ici présent peut provenir d'une unité de monomère ou d'une chaîne polymérique proche. Si la polymérisation a lieu dans le bois, l'hydrogène peut être arraché de la cellulose ou de la lignine. Dans ce cas, la situation est similaire à celle de l'irradiation γ et le radical est formé dans le bois. Notons cependant que la stabilité de certains radicaux libres peut empêcher le déclenchement de la polymérisation du monomère.

2) Recombinaison des radicaux

Deux centres actifs réagissent ensemble :



3) Dismutation

Un hydrogène extrait du radical est expulsé et réagit avec le radical d'une autre chaîne en propagation. Comme dans le cas de la recombinaison, les radicaux disparaissent (Fig. 18).

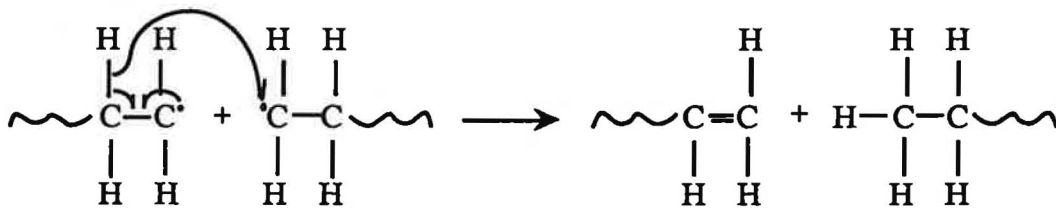


Fig. 18 : Terminaison de la polymérisation par dismutation.

I.2.4. TYPES DE COMPOSITES BOIS-POLYMERE

En raison de la multiplicité de produits sur le marché et leurs combinaisons possibles, le choix du type de traitement s'avère fort difficile. Dans un souci de clarté, nous avons essayé de classifier tous les procédés connus (Fig. 19).

I.2.4.1. Réalisation des composites bois-polymère par imprégnation des lumens des cellules

La porosité dans le bois est double : soit au niveau des **cavités des cellules** soit au niveau des **micropores dans les parois cellulaires** [34]. Les micropores de la paroi cellulaire sont transitoires. Leur volume est maximum lorsque le bois est complètement saturé en eau. Ils disparaissent linéairement avec la réduction du taux d'humidité contenu dans le bois, si ce dernier est séché au-dessous du point de saturation des fibres. Ils peuvent réapparaître (phénomène d'hystérésis) par une nouvelle exposition à l'humidité ou à un liquide polaire. L'humidification et le séchage cycliques du bois, associés à l'augmentation et à la diminution du

volume des micropores, sont à l'origine de l'instabilité dimensionnelle du bois. Il faut noter que les micropores sont facilement accessibles aux monomères dès que ces derniers ont rempli les lumens.

La plupart des monomères contenant des groupements vinyle (styrène et méthacrylate de méthyle) appartiennent à la catégorie des produits gonflant peu ou pas la paroi cellulaire pour des temps de traitement usuels [35]. Ils forment des composites en remplissant essentiellement les lumens des cellules du bois. Quand le produit chimique non-gonflant est transformé en polymère solide, celui-ci occupe les cavités des cellules, mais n'occupe pas les parois cellulaires.

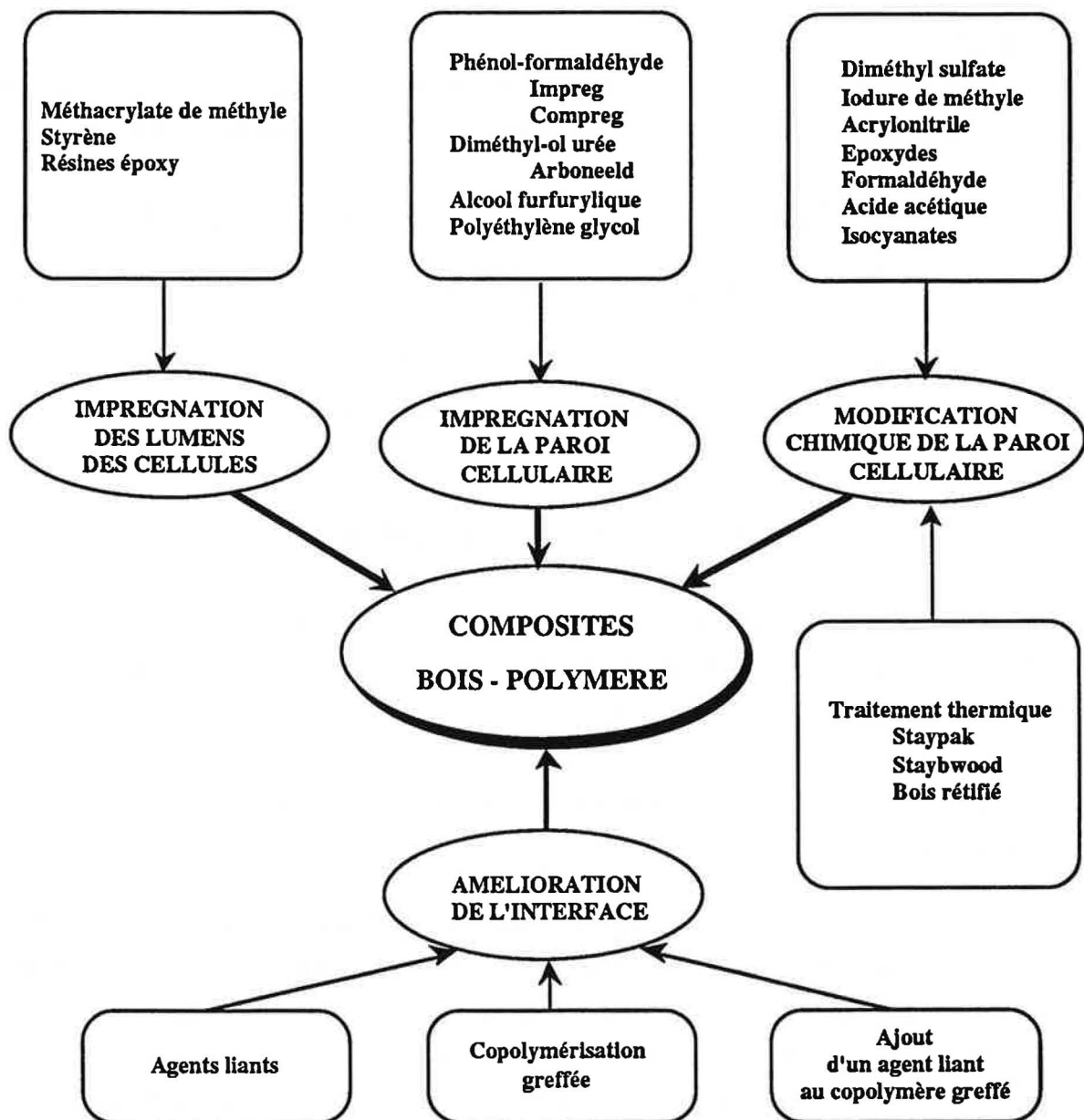


Fig. 19 : Schéma des voies possibles de la préparation des composites bois-polymère.

Les cavités cellulaires ayant un rôle primordial dans le transport d'humidité à l'intérieur du bois [26], les composites sont plus résistants aux changements rapides d'humidité interne, surtout le long des fibres, d'où une très bonne stabilité dimensionnelle à court terme. En résumé, les polymères présents dans les lumens des cellules réduisent le gonflement dans des conditions d'humidité données [36, 37].

De plus, le renforcement mécanique des lumens des cellules de composites bois-polymère ainsi obtenus améliore leurs caractéristiques finales : module élastique, contrainte à la rupture, dureté de la surface [38] ainsi que la résistance aux chocs [39].

I.2.4.2. Réalisation des composites bois-polymère par imprégnation de la paroi cellulaire

La stabilisation des micropores de la paroi cellulaire permet une très grande stabilité dimensionnelle du composite. En effet, les produits chimiques de faible masse moléculaire gonflent la paroi cellulaire et y sont ensuite polymérisés. La paroi est donc maintenue à l'état gonflé. Afin de stabiliser les micropores, un solvant est en général employé. Par exemple, les processus **Impreg** et **Compreg** utilisent le prépolymère de phénol-formaldéhyde dilué dans l'eau ou dans l'alcool [40]. Le solvant peut être remplacé dans les micropores par le prépolymère (cas du **Polyéthylène glycol -PEG**). Cependant, le PEG est hygroscopique et soluble dans l'eau ce qui limite son application pour le bois.

Les composites bois-polymère-paroi cellulaire sont particulièrement efficaces lorsque le pH, la température et l'humidité sont extrêmes ou dans le cas d'exposition aux microorganismes. Le point de saturation des fibres est très inférieur à celui des composites réalisés par imprégnation des lumens des cellules [37]. Les composites bois-polymère à base de **phénol-formaldéhyde** résistent aux hautes températures, aux solvants organiques et aux acides. Les composites à partir de l'alcool furfurylique sont, quant à eux, résistants aux bases [41]. Les résines à base de **mélamine** ne sont pas industriellement acceptables à cause de leur prix élevé.

I.2.4.3. Combinaison des deux types d'imprégnation

Les combinaisons des deux types de traitements ont été réalisées. Si le monomère est essentiellement non-gonflant, l'utilisation d'un solvant gonflant est possible [42]. Lors de la polymérisation, le solvant s'évapore et seul le polymère reste présent au sein de l'échantillon. Les choix du réactif chimique et du processus de traitement (des cellules ou de la paroi cellulaire) laissent envisager la possibilité de réaliser des composites bois-polymère aux propriétés voulues.

I.2.5. CARACTERISTIQUES DES PRODUITS UTILISES

La connaissance du bois s'améliorant, de nombreux essais ont été entrepris pour modifier ses propriétés par des traitements physiques, mécaniques et chimiques.

Les traitements par voie thermique, l'imprégnation par des monomères suivie d'une polymérisation *in situ*, ou le changement de la composition chimique du bois par des réactions chimiques, sont le plus généralement adoptés.

Deux familles de traitement sont ainsi distinguées [43] :

- le bois **amélioré ou densifié** (par exemple la densification et / ou l'imprégnation avec des résines)
- la **modification de la paroi cellulaire** par des produits chimiques réactifs ou par traitement thermique.

Les monomères et les prépolymères employés pour la fabrication des composites bois-polymère et leurs caractéristiques sont présentés dans la suite :

I.2.5.1. Le bois amélioré, l'imprégnation avec des résines

I.2.5.1.1. Composites réalisés par imprégnation des lumens des cellules

I.2.5.1.1.1. Monomères vinyliques et similaires

Ces produits sont utilisés avec un réticulant [44]. Ils ne gonflent pas la paroi cellulaire et ils en résultent des composites avec des lumens remplis.

La polymérisation radicalaire est plus intéressante que la condensation, puisque le catalyseur (ni acide ni basique) n'altère pas les propriétés mécaniques du bois. De plus, ce type de réaction a lieu sans apparition des produits intermédiaires. Il faut signaler que le styrène donne au produit final une odeur qui est particulièrement difficile à éliminer.

* Méthacrylate de méthyle (MMA) [45]

La majeure partie du produit se trouve dans les lumens. Les parois cellulaires ne contiennent qu'une petite quantité de produit. Par conséquent, le composite ainsi préparé gagne peu en stabilité dimensionnelle (0 à 10%). Une amélioration plus importante (40%) est constatée pour sa résistance au vieillissement [46]. Quant aux propriétés mécaniques, elles sont en hausse remarquable (100 à 200%), d'où l'utilisation de ce polymère dans l'industrie des parquets. Si la

dureté des échantillons non-traités est liée à la densité, ceci n'est plus vrai pour le bois traité [47]. Nous pouvons citer de plus la production des instruments de musique, des manches de couteaux et de l'équipement bureautique.

* Styène [25, 45]

Le styrène est un monomère peu polaire donc insoluble dans l'eau et qui ne gonfle pas la paroi cellulaire. Il joue donc uniquement le rôle de simple remplissage. Afin de pallier ce problème, Kenaga et al. [48] recourent au système acétone-styrène dans les concentrations suivi chaque fois d'une stabilisation de 3 jours. Cependant, si le greffage du styrène sur le bois peut être obtenu, la stabilité dimensionnelle n'excède en aucun cas 70%.

I.2.5.1.1.2. Les résines époxy [45, 49]

La résine époxy se présente sous l'aspect d'une solution claire. Le durcisseur est ajouté au mélange avant le traitement. Le produit est utilisé surtout pour les vernis, car la taille de ses molécules et sa viscosité ne permettent pas une bonne pénétration dans le matériau. Les résines époxy jouent le rôle de barrière contre l'humidité et retardent considérablement le gonflement. Néanmoins, elles n'empêchent pas la variation dimensionnelle à long terme. Les propriétés mécaniques, et tout particulièrement la dureté, sont notablement améliorées.

I.2.5.1.2. Composites réalisés par imprégnation de la paroi cellulaire

I.2.5.1.2.1. Phénol-formaldéhyde

Il s'agit de prépolymères solubles dans l'eau et l'alcool, connus pour leur emploi dans la fabrication de **Compreg** et **Impreg**. La réticulation du **phénol-formaldéhyde**, et par conséquent la performance du composite ainsi préparé, dépendent de la température et de l'humidité [50]. Après réaction (Fig. 20), ce dernier se trouve dans la paroi cellulaire. Il en résulte des composites plus stables que ceux préparés à base de polymères vinyl.

Le module élastique ainsi que la résistance aux attaques fongiques augmentent avec la quantité de résine incorporée [51]. La stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques, celles-ci peuvent encore être améliorées en remplaçant 20% du phénol-formaldéhyde par de la lignine, préalablement traitée afin d'augmenter sa réactivité [52]. La substitution d'une partie du système phénol-formaldéhyde par des carbohydrates non-réducteurs a fait l'objet de publications comme celle de Conner et al. [53].

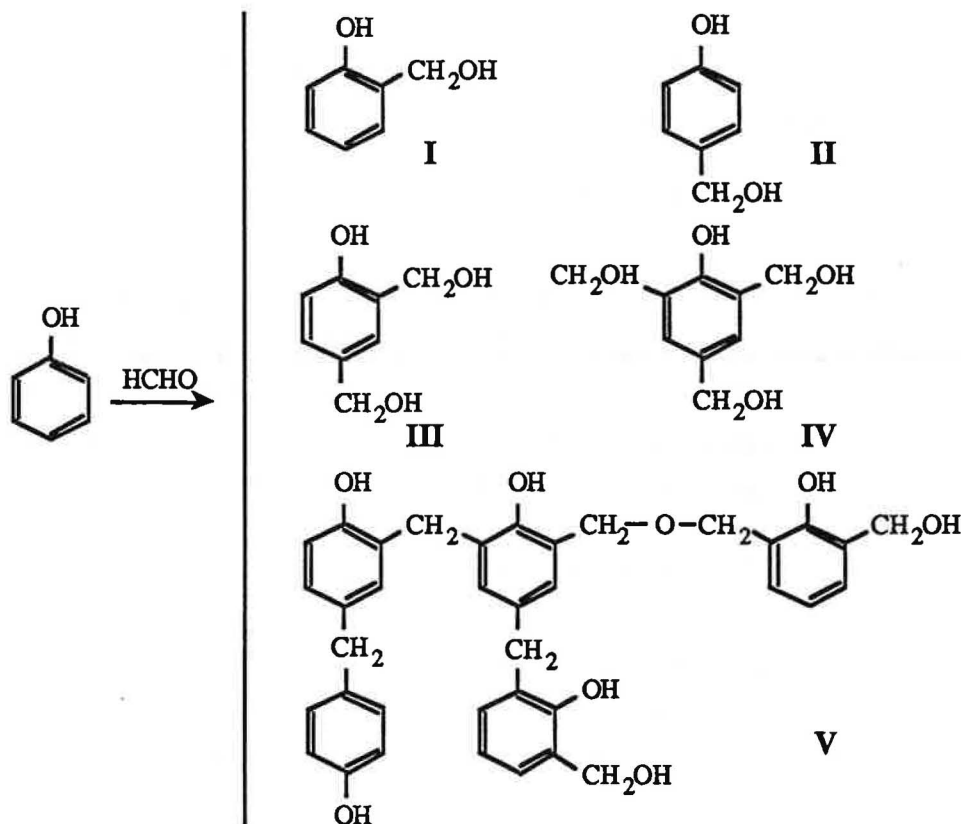


Fig. 20 : Mélange des produits obtenus par la réaction du phénol avec le formaldéhyde [54].

* IMPREG [45, 49]

Ce processus est basé sur l'imprégnation du bois par la résine phénol-formaldéhyde dispersée dans l'eau. La faible masse moléculaire permet ainsi une bonne diffusion dans les parois cellulaires. Après le départ de l'eau par séchage, la résine est réticulée à 155°C. Les composites ainsi préparés possèdent des propriétés améliorées (dureté, stabilité dimensionnelle (25-35%) et résistance aux attaques fongiques). Le module élastique reste intact.

Cependant, le traitement des pièces de grande épaisseur est difficile et les processus IMPREG et COMPREG restent limités essentiellement aux vernis.

* COMPREG [45, 49]

Le processus COMPREG a été développé pendant la deuxième guerre mondiale. Le début du traitement est identique à celui d'IMPREG. Dans la suite, le bois imprégné et séché est alors compressé, et la résine réticulée à haute température. Lors de la compression, la phase plastique est suivie par l'étape d'écoulement. Pendant cette dernière, les fibres sont aplaties sans être mécaniquement endommagées. Seul le volume libre est donc éliminé.

La structure du bois étant densifiée à la fois par la résine et par la compression, la vitesse d'absorption de l'eau devient considérablement réduite. De plus, les composites ainsi préparés

se révèlent très résistants aux attaques fongiques, aux termites et aux attaques d'organismes marins. Ils peuvent ainsi se substituer à l'acier ou aux métaux particuliers. Grâce à l'augmentation de sa densité, le bois COMPREG est notamment plus résistant au feu. Cette résistance peut encore être améliorée par l'addition des produits ignifuges.

I.2.5.1.2.2. Diméthyl-ol urée

Le bois modifié par cette résine est connu sous le nom "Arboneeld" [55]. Il s'agit d'un processus basé sur l'imprégnation par la résine phénolique, initié après la deuxième guerre mondiale. Le matériau ainsi préparé est extrêmement plastique à l'état gonflé. Le séchage et la réticulation complètent la réaction de condensation, et donnent au composite sa dureté et sa résistance en compression.

Cependant, les résines urée-formaldéhyde (Fig. 21) ne sont pas très efficaces face à l'humidité, et leur résistance à hautes températures est notamment inférieure à celle des résines phénoliques.

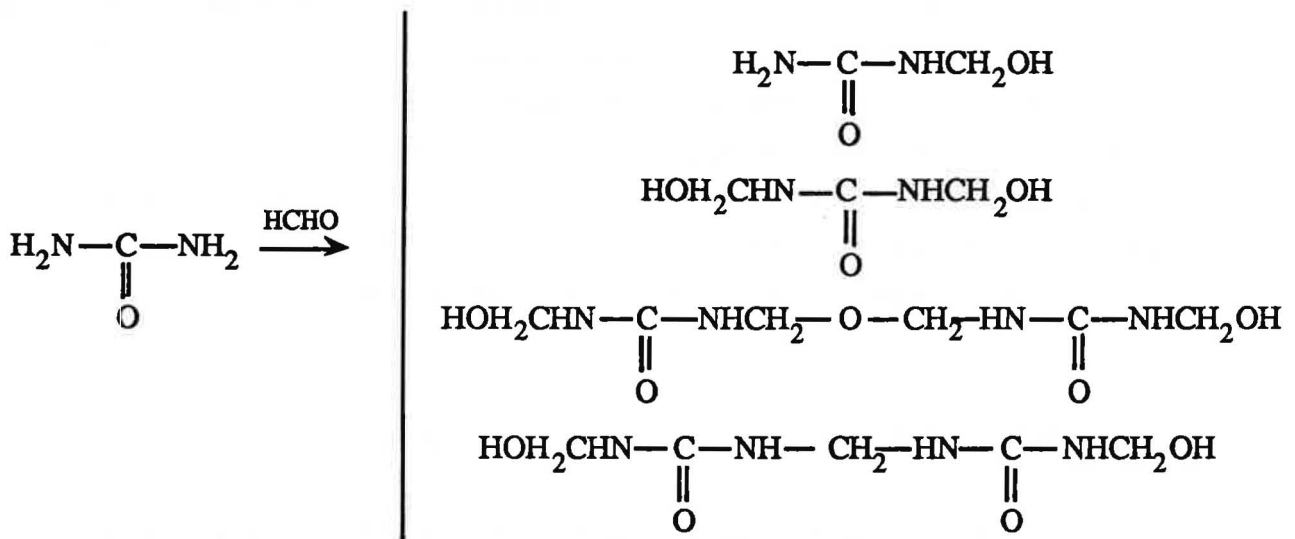


Fig. 21 : Dérivés méthyl-ol de faible masse moléculaire formés par la réaction de l'urée et du formaldéhyde [54].

I.2.5.1.2.3. Alcool furfurylique [40, 45, 49]

Grâce à sa polarité, il gonfle les parois cellulaires d'où une grande résistance aux alcalins, plus importante que celle des résines phénoliques. Sa résistance au gonflement, comme sa dureté, sont satisfaisantes. La couleur du composite est foncée.

I.2.5.1.2.4. Polyéthylène glycol (PEG) [45, 49]

Il s'agit le plus souvent de **PEG 1000**, car les molécules de celui-ci sont petites et pénètrent facilement dans les parois cellulaires. Wallström et al. [56] ont analysé la distribution PEG-1500, dans la paroi cellulaire. Les diffractogrammes de rayons X révèlent que ce dernier n'est que peu absorbé par la paroi cellulaire. Les auteurs expliquent ce phénomène par la croissance de volume des molécules ainsi que par la diminution de l'hydrophilie avec l'augmentation de la masse moléculaire.

Le PEG est réservé essentiellement au traitement du bois vert, car il inhibe la création des fissures lors du séchage. Le traitement étant basé sur la diffusion, l'emploi de la pression n'est pas nécessaire. Le PEG est soluble dans l'eau pour des concentrations comprises entre 30 et 50% en poids, et un plastifiant est ajouté généralement à la solution de traitement. Celui-ci est effectué par immersion du bois dans la solution. Cependant, du PEG solide doit être ajouté après chaque application afin de maintenir la concentration de la solution à 30%. Les températures de traitement varient de 21 à 60°C, car l'augmentation de la température améliore la diffusion. Le temps nécessaire dépend de l'épaisseur et de la densité du bois traité.

Malgré la grande stabilité dimensionnelle du composite ainsi préparé (environ 80%), les autres propriétés sont similaires à celles du bois vert. Cependant, cette hausse n'est pas toujours due à la création de liaisons covalentes [57]. De plus, le PEG de par son caractère hydrophile entraîne la corrosion de certains métaux en contact avec le bois ainsi traité. Le PEG est particulièrement adapté aux traitements en archéologie, car il permet la conservation des pièces ayant longtemps séjourné dans l'eau. Tout autre procédé, nécessitant le séchage préalable, aurait pour cause la dégradation partielle de la pièce par fragmentation, fissures, etc.

I.2.5.2. Modification chimique de la paroi cellulaire

La présence importante de groupements hydroxyle dans les différents composants du bois contribue à son instabilité dimensionnelle ainsi qu'à sa dégradabilité biologique. L'un des moyens d'éliminer ces sites hydrophiles est le blocage des fonctions hydroxyle par des groupements fonctionnels, capables de "gonfler" le bois de façon permanente.

De nombreux réactifs ont été testés afin de modifier les groupements hydroxyle et de créer des liaisons covalentes stables. Ces produits doivent pénétrer dans les parois cellulaires et réagir avec les fonctions hydroxyle des polymères de bois. La plupart des liaisons formées par réaction avec le bois sont de type éther, acétal, ester, etc. Les réactifs employés sont des chlorures d'alkyle ou d'acide, des anhydrides, des époxydes, des isocyanates, des lactones, des nitriles, etc. Cependant, leur commercialisation est souvent limitée par leur toxicité, car ils peuvent réagir avec le sang et les tissus hydroxylés [58].

I.2.5.2.1. Liaisons éther

Un éther simple, tel que l'éther méthylique, peut être créé par réaction entre le bois et le sulfate de diméthyle ou l'iodure de méthyle [59, 60]. La méthylation, qui a lieu avec les groupements hydroxyle et carboxyle, réduit la tendance à la photodégradabilité [61]. Cependant, les conditions réactionnelles étant sévères, ce traitement affaiblit les propriétés mécaniques.

* Acrylonitrile

L'utilisation d'acrylonitrile en présence d'un catalyseur alcalin produit un bois cyanoéthylé (Fig. 22).



Fig. 22 : Réaction du bois avec l'acrylonitrile.

Si ce dernier est dimensionnellement très stable (coefficient de stabilisation dimensionnelle conventionnel - ASE - de 60% pour un gain de poids de 30% - définition Chap. II, § II.2.3.) et possède des propriétés antifongiques, ses propriétés mécaniques sont dégradées [62].

* Epoxydes

La réaction entre les époxydes et les groupements hydroxyle se déroule en présence de catalyseur acide ou alcalin (Fig. 23).

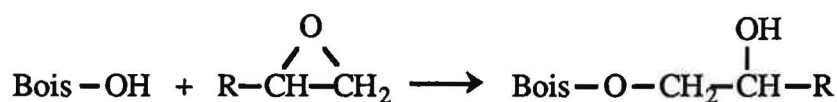


Fig. 23 : Réaction du bois avec les époxydes.

Parmi les époxydes, les oxydes d'alkylène sont connus pour leur réactivité avec les polysaccharides tels que l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, l'épichlorhydrine et la dichlorhydrine. L'oxyde d'éthylène [49] réagit sous forme vapeur et polymérise *in situ*. La formation de l'éthylène et du polyéthylène glycol dans les parois cellulaires apportent une bonne stabilité dimensionnelle au composite. En effet, une substitution au niveau de la paroi cellulaire est constatée lors du traitement par l'épichlorhydrine : les analyses par diffraction de rayons X ont montré une forte teneur en chlore dans la couche S2 de la paroi cellulaire [63].

De façon générale, les époxydes diminuent les propriétés mécaniques du bois (de 10%) et ses propriétés rhéologiques [16]. La dureté est la seule caractéristique qui ne soit pas touchée [64]. Le bois ainsi modifié résiste aux termites et aux attaques d'organismes marins [65, 66]. Le "goût désagréable" du substrat doit être responsable de cette dernière propriété, car le bois acétylé ne se révèle pas aussi performant [67].

I.2.5.2.2. Liaisons acétal

Elles résultent des réactions des groupements hydroxyle du bois avec les **aldéhydes**. Chaque réaction implique deux fonctions hydroxyle ce qui permet la réticulation. Un catalyseur acide est nécessaire. Si les structures de la paroi cellulaire sont réticulées, les liaisons ainsi créées empêchent le gonflement en présence d'humidité. Un des systèmes les mieux étudiés est celui de la réaction entre les groupements hydroxyle des composants du bois et le formaldéhyde. Les composites ainsi préparés possèdent une bonne résistance au gonflement, par contre les conditions réactionnelles impliquent l'hydrolyse de la cellulose, et donc l'affaiblissement des propriétés mécaniques.

* Formaldéhyde [45]

La réaction se déroule en deux étapes. Elle est en général catalysée par des acides très forts (l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique) (Fig. 24).

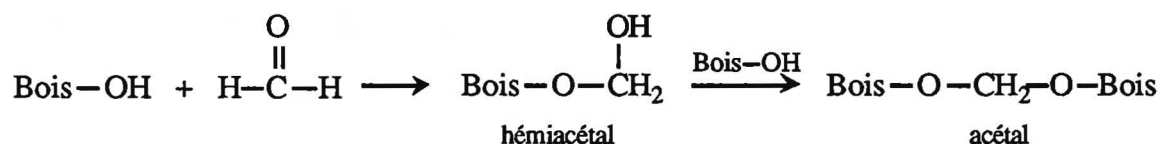


Fig. 24 : Réaction du bois avec le formaldéhyde.

Les composites ainsi synthétisés présentent une augmentation de la résistance au gonflement de 50%, et dans certains cas particuliers jusqu'à 90%. Leur résistance aux attaques fongiques est également améliorée du fait de l'inhibition par le blocage des groupements hydroxyle [68]. Cependant, la catalyse étant réalisée par des acides forts, il en dérive une hydrolyse partielle de la cellulose, accompagnée par la diminution brutale de toutes les caractéristiques mécaniques. Le bois ainsi traité devient totalement fragile à cause d'une unité réticulée du type - O - C - O -, très courte et rigide.

Par contre, de nombreux auteurs ont remarqué l'amélioration des propriétés de vibration provenant de cette réaction [69, 70]. Ce résultat peut être intéressant pour la filière des instruments de musique.

I.2.5.2.3. Liaisons ester

Les esters sont produits par la réaction du bois avec des **anhydrides d'acides carboxyliques** ou **dicarboxyliques** ou des **isocyanates**, avec ou sans catalyseur.

La stabilité dimensionnelle de ces composites est intéressante.

* Acétylation [45, 49]

L'acétylation a été développée en 1865. Cette réaction, qui a pour but de réduire l'hygroscopicité du bois, se situe entre 110 et 120°C. Le réactif principal en est l'anhydride acétique qui réagit avec les groupements hydroxyle du bois en présence de pyridine, d'oxyde de zinc ou sans catalyseur (Fig. 25). La lignine, et dans une moindre mesure les hémicelluloses, sont les plus réactives vis-à-vis de l'anhydride acétique. La cellulose, quant à elle, reste inactive [71].



Fig. 25 : Réaction du bois avec l'anhydride acétique.

De l'acide acétique libre se retrouve dans sa structure. Le bois ainsi traité présente un ASE de 70% (pour un gain de poids de 20 à 25%) [72] et une excellente résistance aux attaques fongiques [73, 47] pour un gain de poids situé entre 6 et 20% [74]. Ces deux propriétés dépendent fortement de la température, de l'humidité et du pH de traitement [75]. La couleur du composite est plus stable à l'exposition aux rayons du soleil. Le module élastique [76] décroît légèrement pour les feuillus et augmente pour les résineux. La dureté et la résistance en compression augmentent pour toutes les espèces. Les propriétés acoustiques, considérablement liées à l'humidité, sont également améliorées et cette performance est maintenue même pour une humidité relative élevée [77, 78]. Le processus d'acétylation est particulièrement bien adapté aux produits reconstitués, tels que les panneaux de fibres agglomérés, les panneaux de particules, etc... En effet, leur fabrication est réalisée à partir du bois sec et de petite taille.

Malheureusement, les débouchés commerciaux sont faibles car l'acide acétique est d'une part corrosif et d'autre part possède une forte odeur. Les efforts dans ce domaine se poursuivent pour développer une méthode d'élimination de l'acide libre *in situ* [79, 80].

* Isocyanates

Ils sont capables de réagir chimiquement avec les groupements hydroxyle du bois. Ces réactions sont en général très rapides et permettent d'obtenir des liaisons uréthane (-O-C(O)-NH-) très fortes et stables [28] (Fig. 26).

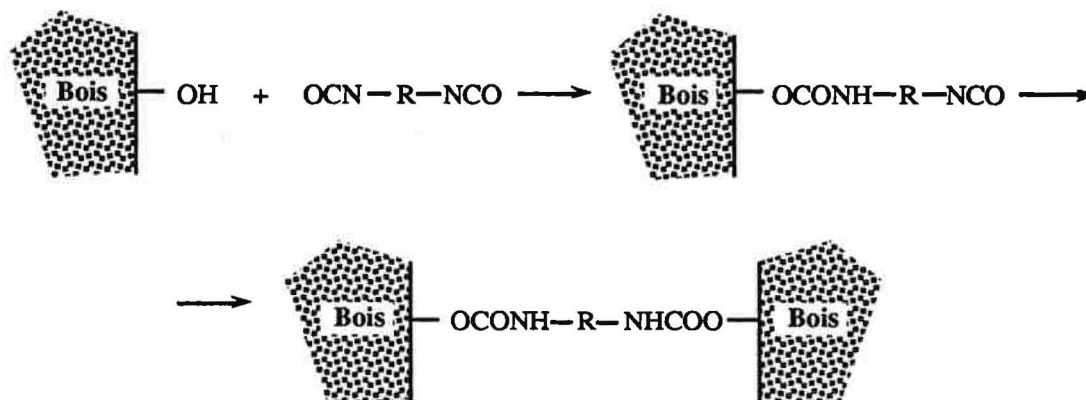


Fig. 26 : Réaction générale du bois avec les isocyanates.

A la surface du bois, une excellente mouillabilité par les isocyanates permet une pénétration immédiate dans les cellules. L'étude de la distribution des liaisons formées entre l'isocyanate de méthyle et le pin montre la transformation de 60 % des groupements hydroxyle de la lignine et de 12 % pour l'holocellulose. Un très bon résultat est obtenu avec le diisocyanate de diphenylméthane. Ceci est probablement dû à la nature aromatique qui rend l'isocyanate plus réactif par rapport à l'isocyanate aliphatique.

L'efficacité maximale obtenue de ASE est de 60 à 70% pour un gain de poids compris entre 16 et 21 % [81].

I.2.5.3. Stabilisation du bois par un traitement thermique

Les premiers travaux industriels de stabilisation du bois par la voie thermique remontent à Stamm un peu avant la seconde guerre mondiale.

I.2.5.3.1. Staypak [82]

Staypak est le nom commercial du bois compressé dans des conditions entraînant l'écoulement de la lignine. La réaction se déroule sous pression et à la température de 170°C. Ce processus réduit considérablement la tendance du bois à gonfler, mais aucune amélioration n'a été observée dans la résistance aux attaques biologiques. Ses propriétés mécaniques (le module

élastique, la résistance en tension) sont relativement améliorées, et cela proportionnellement à la compression.

I.2.5.3.2. Staybwood [82]

Ce processus, basé sur le **traitement thermique**, a pour but l'augmentation de la stabilité dimensionnelle. Le traitement se déroule à 90-160 °C dans un bain de métaux fondus (l'étain, le plomb et le cadmium) sous atmosphère inerte d'azote. Il entraîne l'écoulement de la lignine et la décomposition des hémicelluloses. Le processus dure de 5 minutes pour des températures élevées jusqu'à quelques heures pour des températures modérées. La stabilité dimensionnelle, contrairement aux propriétés mécaniques, augmente avec la durée et la température du traitement. La résistance au gonflement est ainsi améliorée de 40%. Cependant, le procédé Staybwood n'a jamais pu être commercialisé, car les propriétés mécaniques des bois traités sont médiocres.

I.2.5.3.3. Bois rétifé [83]

Un des traitements qui modifie énormément les propriétés du bois est celui de la **rétification**. Elle ne fait pas partie des traitements chimiques, car elle est basée seulement sur un traitement thermique sans emploi de produit chimique externe. Nous ferons une brève description de ce traitement, car les composites étudiés au cours de ce travail sont synthétisés à partir de bois rétifé.

La **rétification** du bois est un **traitement thermique** sous conditions contrôlées se déroulant en trois étapes.

La **première**, endothermique, correspond au **séchage**. La migration de la vapeur ainsi produite dépend du type d'eau (libre ou liée). En effet, l'eau liée demande plus d'énergie pour la rupture de ses liaisons avec le bois.

La **deuxième** étape (200 - 250°C) est plutôt exothermique. C'est la **rétification** proprement dite. Le bois subit des modifications chimiques sans atteindre le seuil de la carbonisation. Le changement le plus marquant est celui de la couleur qui passe au marron clair sans que la structure d'origine soit modifiée. L'analyse élémentaire révèle une légère augmentation du taux du carbone, associée à une diminution de la teneur en oxygène et hydrogène. Cette dernière s'accompagne d'une élimination partielle des hémicelluloses, responsables de la variation dimensionnelle du bois. Nous constatons également une augmentation du taux de lignines due à la thermocondensation des produits provenant du craquage des hémicelluloses. Elles deviennent alors insolubles dans les acides pendant les dosages.

La troisième étape (250°C et plus) est fortement exothermique et le bois évolue vers la **carbonisation**. Tous les composants du bois sont successivement dégradés. La lignine est la première détruite, puis vient la cellulose.

Le processus de traitement dépend de l'état initial du bois (l'espèce, le taux d'humidité initial, la géométrie et la taille des échantillons) d'une part, et des paramètres du procédé (la température de traitement, le temps de séjour, l'atmosphère et la pression) d'autre part.

La destruction des hémicelluloses entraîne l'amélioration de la stabilité dimensionnelle. Elle est due à la réduction des sites actifs du gonflement, à savoir les groupements hydroxyle. La diminution de l'hydrophilie implique une augmentation de la résistance aux attaques fongiques. En effet, le traitement n'élimine pas seulement des éléments nutritifs pour les micro-organismes, mais aussi l'humidité favorable à leur développement.

La valeur du module de Young dépend du mode de traitement. La dureté augmente dans le cas des feuillus, tandis que celle des résineux reste inchangée ou diminue.

I.2.6. PROBLEME DE L'INTERFACE ET SON AMELIORATION

Les propriétés physico-chimiques des composites bois-polymère dépendent des relations entre les deux éléments, et de la nature de l'interface formée entre le substrat et le polymère. Lors de la polymérisation du monomère, la contraction volumique du polymère, et l'absence de réactivité chimique entre le monomère et le bois, entraînent la création d'un vide entre la paroi cellulaire du bois et le polymère.

D'après Tarkow et *al.* [84], la surface du lumen est essentiellement non réactive. L'adsorption physique reste donc le facteur dominant.

De même, Burmester et *al.* [85] ont trouvé qu'il n'y avait pas un greffage évident du polystyrène sur les groupements hydroxyle du bois. Il est donc nécessaire de déterminer les phénomènes ayant lieu avant la modification du bois par le polystyrène et, principalement, les forces d'adhésion entre les matériaux mis en jeu.

La première étape lors du procédé d'adhésion du polystyrène sur le bois est, selon Liptakova et Paprzycki [86], le mouillage du bois par le monomère, conditionné par les forces superficielles des deux matériaux en contact. La valeur des forces superficielles est obtenue par la mesure de l'énergie libre de surface et par le calcul du travail d'adhésion et de la tension superficielle entre les deux surfaces en contact.

Toujours selon Paprzycki [87], surviennent ensuite un retrait interne et une tension thermique associés à la contraction du styrène polymérisé et au refroidissement à température ambiante. Ces valeurs influent fortement sur l'adhésion bois-polystyrène.

Les possibilités de contraction du polystyrène dans une cellule de bois, suivant l'importance des forces existantes entre le bois et le polymère sont schématisées sur la figure suivante (Fig. 27). Dans les cas *a* et *b*, les interactions polymère - bois sont importantes, le retrait

s'effectue dans la partie centrale. Une bonne adhésion bois - polymère est conservée. La structure du bois est alors figée, se traduisant par une bonne stabilité dimensionnelle du bois. Dans les cas *c* et *d*, les interactions entre les chaînes macromoléculaires du polymère sont plus importantes que celles existantes entre le bois et le polymère. Lors du retrait, le polystyrène reste donc aggloméré, une partie de la paroi des cellules n'est plus en contact avec le polymère, les parois cellulaires ne sont plus bloquées mécaniquement, l'absorption d'eau est possible par diffusion. Le bois voit ainsi changer ses dimensions.

Les fibres naturelles sont très sensibles à l'humidité. La stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques des composites bois-polymère dépendent de nombreux facteurs (orientation des fibres, propriétés adhésives et interfaciales entre les fibres et la matrice).

Les fibres du bois polaires et des matières thermoplastiques peu polaires (polystyrène, méthacrylate de méthyle) ne sont pas des partenaires idéaux pour former des composites à cause de leurs polarités différentes. Leur compatibilité mutuelle peut être modifiée en utilisant un milieu liant. Ceci facilite le transfert des tensions dans les interfaces polymère-matrice.

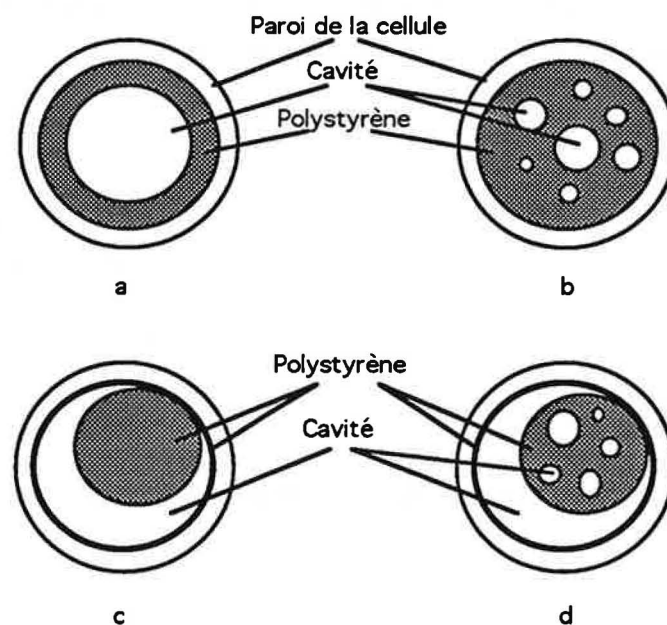


Fig. 27 : Contraction du polystyrène dans la cellule de bois.

I.2.6.1. Agents liants

Les agents liants correspondent à la première étape pour réaliser un composite dont le remplissage assure à la fois la densification et le blocage des groupements hydrophiles. Cependant, si les liaisons de ces derniers avec le bois sont de nature chimique, celles avec le polymère ne sont souvent que d'ordre physique.

* Anhydrides

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.5.2.3., les esters sont produits par la réaction du bois avec des anhydrides d'acides carboxyliques ou dicarboxyliques, les isocyanates, avec ou sans catalyseur.

Un cas de liaison ester - l'acétylation - a été cité dans le paragraphe concernant la modification chimique de la paroi cellulaire. Dans la partie suivante, nous allons nous préoccuper essentiellement de molécules bifonctionnelles, pouvant former des liaisons covalentes ou physiques à la fois avec le bois et les polymères.

Maldas et Kokta [88, 89], qui ont largement étudié ce problème, ont choisi plusieurs liants et mesuré leur influence sur l'interface bois-polymère et l'amélioration des propriétés mécaniques des composites. L'**anhydride maléique** implique une amélioration des propriétés précédemment citées proportionnellement à l'augmentation de la concentration d'anhydride et de catalyseur, et du taux des fibres contenues, jusqu'à certaine limite après laquelle elles diminuent. L'amélioration des propriétés mécaniques en ajoutant de l'**anhydride phtalique** [90] est expliquée par l'interaction du noyau benzénique de l'anhydride phtalique avec celui du polystyrène et de la liaison du groupement anhydride avec la fonction -OH de la cellulose (Fig. 28).

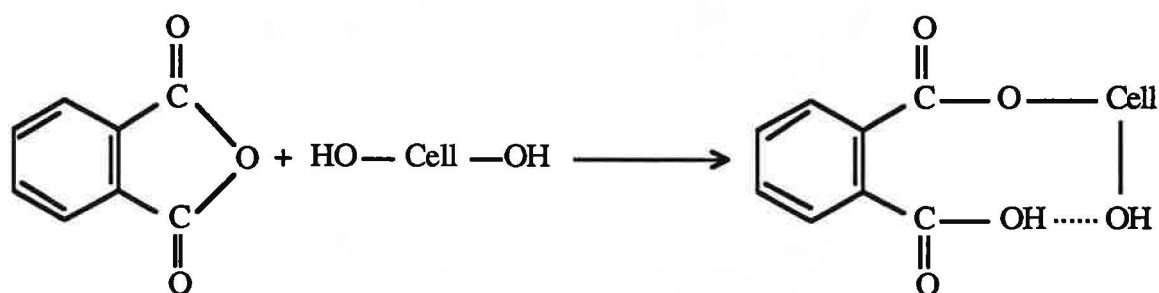


Fig. 28 : Réaction de l'anhydride phtalique avec la cellulose du bois.

Afin d'améliorer la réactivité du bois vis-à-vis de l'**anhydride maléique** ou **succinique**, Nouwezem Mehenou [91] a introduit une phase de prétraitement par **ozonation**. Les groupements hydroxyle de la cellulose sont transformés en carboxyle, et deviennent à leur tour les sites réactifs. L'ozonation a pour effet l'augmentation du taux d'acide contenu après l'estérification ainsi qu'un gain de poids, et la diminution de la quantité d'anhydride nécessaire pour la réaction. L'ozone intervient en tant qu'oxydant et le bois perd sa structure, d'où les résultats précédents. En effet, l'attaque par l'ozone entraîne le clivage des doubles liaisons aliphatiques en formant ainsi des groupements carboxyle et peroxyde. Dans le cas de la lignine, l'ozone cause le clivage des doubles liaisons aromatiques et libère des groupements carboxyliques.

Les mêmes résultats sont obtenus avec le **oxyde azotique** (N_2O_4) [92] ou le **peroxyde d'hydrogène** (H_2O_2) [89, 93]. Les sites réactifs, c'est-à-dire les groupements carboxyle, sont essentiels pour la copolymérisation greffée avec les monomères vinyliques (cf. § I.2.6.2. et I.2.6.3.). Selon Manrich [93], l'utilisation de la solution de peroxyde d'hydrogène augmente la masse moléculaire du polymère et améliore ainsi la résistance en compression des composites.

* Isocyanates

L'amélioration des propriétés mécaniques et de la stabilité dimensionnelle est plus importante que dans le cas précédent pour le **poly[méthylène (polyphénylisocyanate)]**. Les liaisons uréthane formées sont plus stables que les liaisons ester créées avec l'anhydride phtalique [94, 95].

Le contact interfacial entre la cellulose et la matrice polystyrène est dû à la réactivité du groupement fonctionnel $-N=C=O$ de l'agent de couplage avec le groupement $-OH$ de la cellulose, ainsi que par l'interaction des électrons π du cycle benzénique présents à la fois dans le poly[méthylène (polyphénylisocyanate)] et dans le polystyrène (Fig. 29). L'action de couplage de l'isocyanate et le développement d'un léger film thermoplastique hydrophobe à la surface de la cellulose durant le traitement de surface améliorent les propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle. Le greffage du polystyrène aboutit directement à une liaison covalente matrice-cellulose. De cette manière, le caractère hydrophile des fibres de cellulose est réduit.

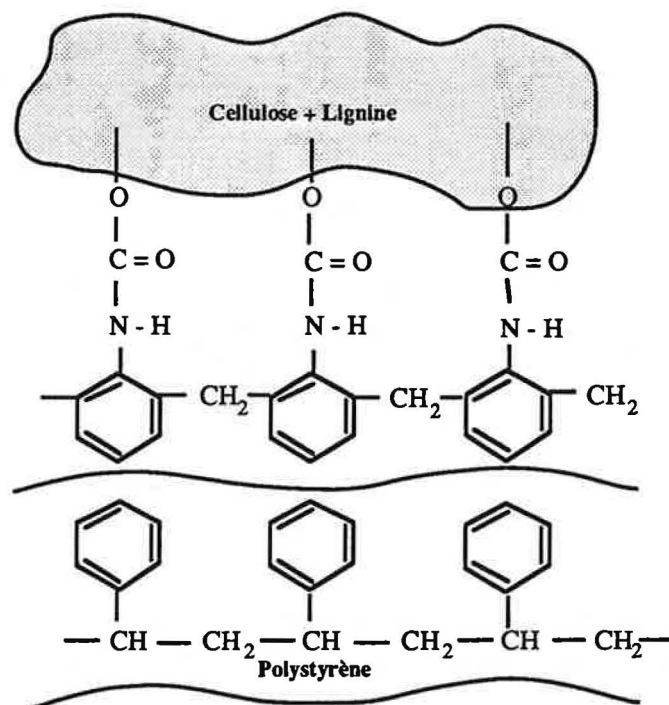


Fig. 29 : Contact interfacial entre la cellulose et la matrice polystyrène (agent de couplage de type isocyanate).

* Silanes

Les mêmes auteurs [96] proposent comme agents de pontage les **silanes**, ayant un groupement alkoxy hydrolysable d'une part et le groupement fonctionnel organique polymérisable (vinyle, amine, etc) d'autre part. Pendant le traitement des fibres, ces agents de couplage s'hydrolysent en silanols ($-Si(OH)_3$), capables de former des liaisons covalentes ou hydrogène avec les groupements hydroxyle de la cellulose. La polymérisation des groupements fonctionnels a ensuite lieu. La longue chaîne du polymère hydrophobe, représentée par le silane polymérisé, adhère au polystyrène à l'aide des forces de type Van der Waals (Fig. 30). Le prétraitement ainsi effectué a une grande influence sur les propriétés mécaniques, surtout en améliorant considérablement la résistance en traction.

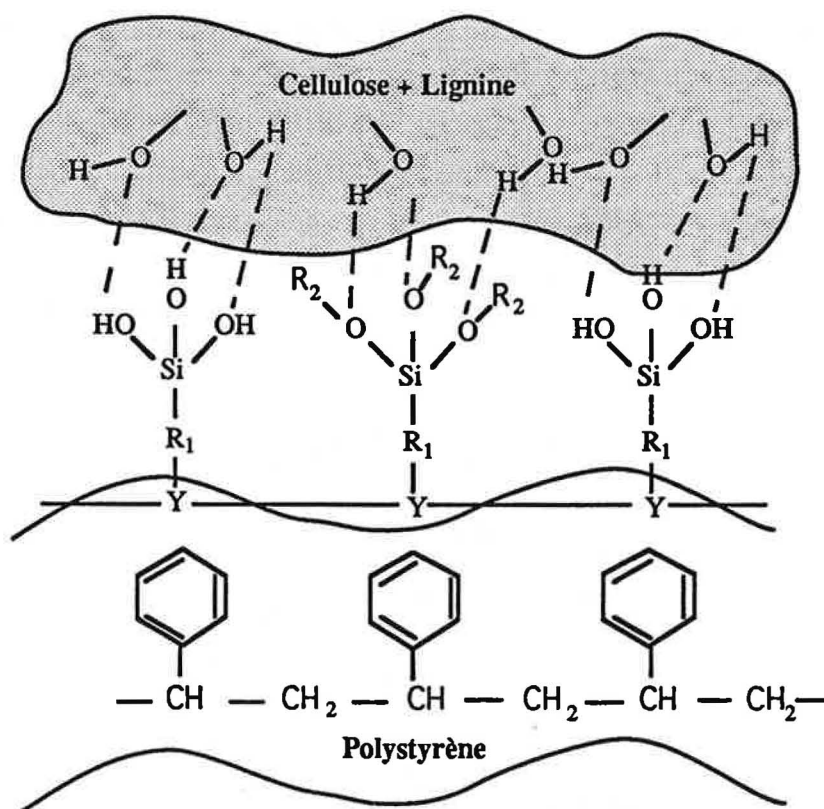


Fig. 30 : Contact interfacial entre la cellulose et la matrice polystyrène à l'aide d'un agent de couplage de type silane.

Les études de Schneider et Brebner [97] se réfèrent aux alcoxysilanes et plus précisément au γ -méthacryloxy propyl méthoxy siloxane qui améliore l'interface entre le bois et les différents polymères vinyl. Comme ce dernier ne gonfle pas la paroi cellulaire, un solvant (méthanol) a été ajouté. La résistance au gonflement (ASE) des composites ainsi préparés est similaire à celle des époxydes, des anhydrides et des isocyanates.

I.2.6.2. Réalisation d'un copolymère greffé

La modification de la polarité du polystyrène peut être obtenue par introduction d'un groupe -COOH (effectuée par la réaction avec de l'anhydride maléique amorcée par le peroxyde de benzoyle) [98]. La copolymérisation est avantageuse par rapport aux autres méthodes (agent liant) car elle modifie la polarité des fibres ou du polymère au niveau chimique [99].

Le polystyrène modifié par l'anhydride maléique forme avec la cellulose, matériau contenant des groupes -OH, un copolymère greffé. Ce copolymère contient des demi-ponts ester entre la cellulose et les segments polystyrène [100]. Ainsi, le polystyrène devient par ce procédé une extrémité de la chaîne cellulosique. Cette réaction est schématisée sur la figure suivante (Fig. 31).

De plus, la fonction -OH de la cellulose est aussi capable de former des liaisons hydrogène avec un groupement -COOH du polystyrène modifié.

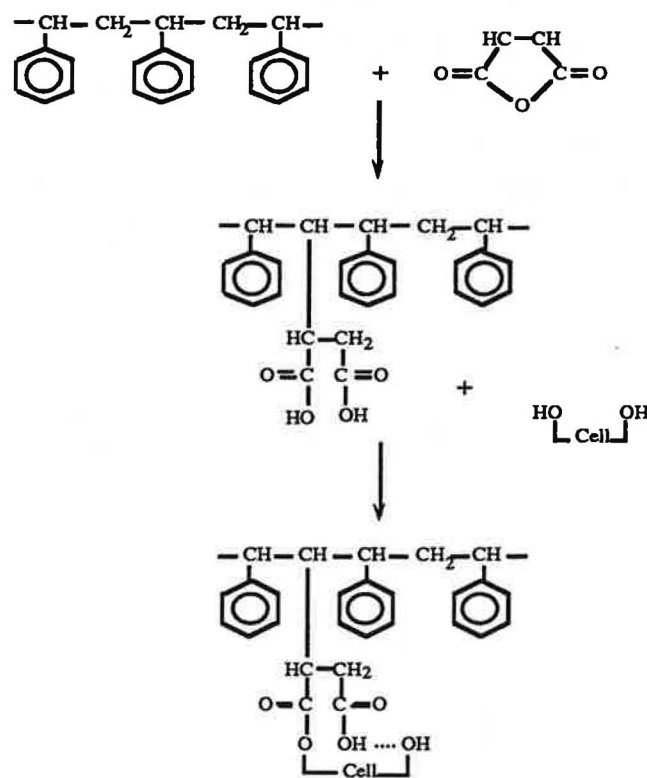


Fig. 31 : Modification du polystyrène par introduction d'un groupe -COOH.

Mathias et Wright [101] ont imprégné le pin par du méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA), synthétisé à partir de l'acrylate d'éthyle et le p-formaldéhyde. Les échantillons ont été imprégnés jusqu'à saturation à différentes températures, et polymérisés thermiquement à l'aide des catalyseurs AIBN (azo-bis-isobutyronitrile) ou VA-30 (vinylazlactone). Le gonflement des échantillons pendant l'imprégnation indique la pénétration du monomère dans la

paroi cellulaire. Celle-ci augmente avec la température à cause du ramollissement de la membrane de la ponctuation, facilitant ainsi sa perméabilité.

Le même polymère (HEMA), mais cette fois avec différents réticulants de type époxy fluorés ou non-fluorés et en présence de catalyseur, a été testé par Mathias et *al.* [102]. Un des réticulants (vinyl azlactone) améliore l'incorporation des monomères dans la paroi cellulaire et les propriétés physiques par une meilleure interaction entre les polymères et les composants de la paroi cellulaire. La polymérisation radicalaire et la copolymérisation du vinyl azlactone produit des polymères contenant des groupements azlactone, capables de réagir facilement par ouverture du cycle en présence d'un nucléophile et de former des dérivés contenant des liaisons amide, ester, thioester (en fonction du type de nucléophile). L'ASE maximum (41%) a été obtenu pour le mélange HEMA/vinyl azlactone = 9/1. Le module en compression est amélioré de 27 à 44%.

Takemura et *al.* [103] ont réalisé la réaction de l'hydroxyalkyl lignine avec une quantité variable de méthacrylate de méthyle / m-isopropenyl - α, α , - diméthyl benzyl isocyanate. En outre, nous pouvons aussi citer les travaux sur la copolymérisation greffée du styrène sur une surface allylée [104], ou encore le traitement par le copolymère à base du méthacrylate de méthyle et du diméthacrylate d'éthylène glycol [105].

Une des méthodes prometteuses de la copolymérisation greffée est celle basée sur la réaction de changement d'ions (amorçage redox) pendant laquelle un ion métallique est introduit dans tous les groupements carboxyle (Fig. 32) [92].

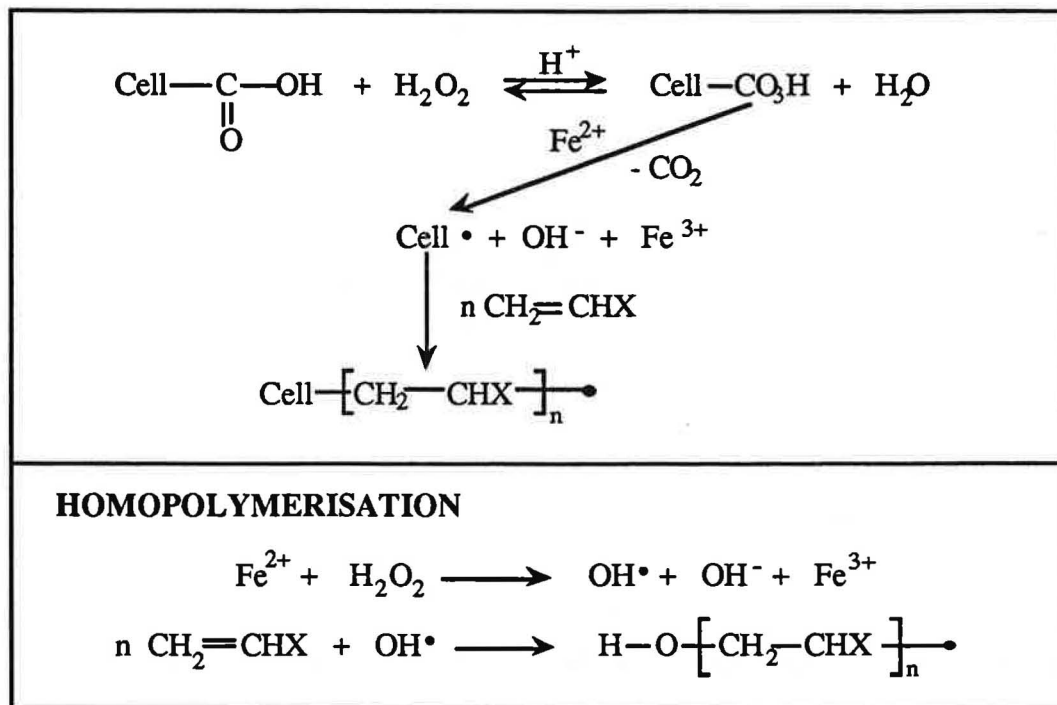


Fig. 32 : Réaction des changements d'ions.

Cette méthode augmente le nombre de greffes, car le métal accélère la décomposition du peroxyde. La copolymérisation greffée de l'acrylonitrile et de l'acryloimide est initiée par la décomposition des groupements peroxyde générés dans la cellulose lors de l'oxydation. Cette décomposition dépend non seulement de la présence des ions métalliques mais aussi de la température. Les seules contraintes sont : le pH entre 5 et 7, assurant le maximum d'adsorption des ions métalliques par les groupements fonctionnels de la cellulose, et la concentration contrôlée en peroxyde. En effet, une concentration élevée de celui-ci entraîne la terminaison et/ou l'oxydation des macroradicaux qui deviennent ainsi inactifs.

I.2.6.3. Addition d'un agent liant au copolymère greffé

Les propriétés des composites avec le copolymère greffé peuvent être encore améliorées avec le poly [méthylène (polyphényl isocyanate)]. En fait, ce dernier se comporte comme un agent liant, mais provoque également la formation de liaisons chimiques. Le groupe fonctionnel $-N=C=O$ de l'isocyanate réagit chimiquement aussi bien avec le groupement $-OH$ de la cellulose qu'avec le groupement $-COOH$ du polystyrène modifié (Fig. 33).

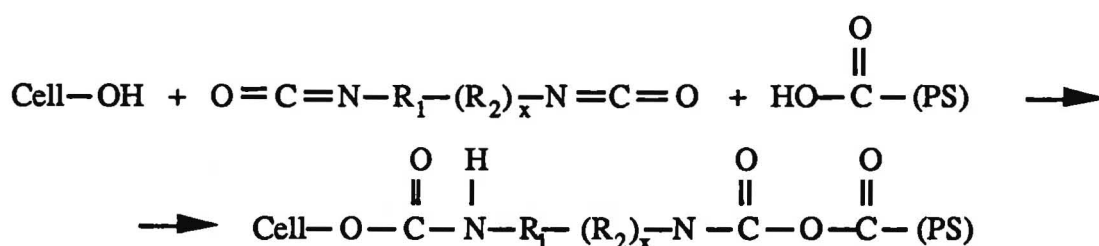


Fig. 33 : Addition d'un agent liant.

Un autre traitement de ce type a été publié par Langwig et *al.* [23], où l'anhydride maléique réagit avec le 1-hexène, tous deux étant dissous pour contrôler la viscosité dans le méthacrylate de glycidyle (GMA), et le méthacrylate de méthyle (MMA). La fonction époxy du GMA réagit ainsi avec l'anhydride en créant des groupements ester, tandis que la partie oléfine copolymérise avec le méthacrylate de méthyle et crée le réseau tridimensionnel. Le taux d'imprégnation est considérable, mais les composites ainsi préparés n'atteignent pas une stabilité dimensionnelle exceptionnelle.

Un autre groupe de procédés, qui fait partie de ce type de traitement, est l'oligoestérification du bois. Il peut être aussi bien cité dans le paragraphe traitant la

Produit	
Avantages	Inconvénients
IMPREGNATION DES LUMENS DES CELLULES	
Méthacrylate de méthyle	
Bonne résistance au vieillissement (40%). Très bonnes propriétés mécaniques (100-200%).	Il ne remplit que les lumens des cellules. Stabilité dimensionnelle pas ou peu améliorée.
Styrène	
Bonne stabilité dimensionnelle à court terme.	Non polaire - simple remplissage des lumens des cellules. Odeur particulièrement forte.
Résines époxy	
Bonne stabilité à court terme. Bonnes propriétés mécaniques.	Mauvaise pénétration. Mauvaise stabilité dimensionnelle à long terme.
IMPREGNATION DE LA PAROI CELLULAIRE	
Phénol-formaldéhyde	
Impreg; Compreg	
Bonne résistance aux attaques fongiques et maritimes. Bonne stabilité dimensionnelle (25-35%). Amélioration de la dureté. Bonne résistance de Compreg au feu.	Traitement difficile des échantillons de grande épaisseur. Couleur marron clair à marron foncé de phénol-formaldéhyde.
Méthylol - urée - Arboneeld	
Amélioration de la dureté et de la résistance en compression.	Pas de stabilisation dimensionnelle efficace. Résistance au feu inférieure à celle des résines phénoliques.
Alcool furfurylique	
Polaire -bonne pénétration. Grande résistance aux alcalins. Bonne résistance au gonflement. Dureté satisfaisante.	Couleur marron foncé.

Produit	
Avantages	Inconvénients
Polyéthylène glycol	
<p>Bonne pénétration sans utilisation de la pression.</p> <p>Bonne stabilité dimensionnelle à court terme.</p>	<p>Pas de stabilité dimensionnelle à long terme.</p> <p>Pas d'amélioration des propriétés mécaniques.</p> <p>Augmentation de la biodégradabilité du composite.</p> <p>Corrosion de certains métaux en contact.</p>
Sulfate de diméthyle	
Iodure de méthyle	
<p>Modification chimique du bois par la liaison éther.</p> <p>Réduction de la photodégradabilité.</p>	<p>Catalyseur fortement basique nécessaire - dégradation du bois.</p> <p>Propriétés mécaniques affaiblies.</p>
MODIFICATION CHIMIQUE DE LA PAROI CELLULAIRE	
Acrylonitrile	
<p>Modification chimique du bois par liaison éther.</p> <p>Très bonne stabilité dimensionnelle (60%).</p> <p>Antifongique.</p> <p>Pas de formation des produits intermédiaires.</p>	<p>Dégradation de certaines propriétés mécaniques.</p> <p>Toxique.</p> <p>Haut degré de polymérisation nécessaire</p>
Epoxydes	
<p>Modification chimique du bois par liaison éther.</p> <p>Bonne stabilité dimensionnelle.</p> <p>Bonne résistance aux termites et aux attaques d'organismes marins.</p> <p>Pas ou peu de changement de couleur.</p>	<p>Dégradation des propriétés mécaniques (sauf la dureté) et rhéologiques.</p> <p>Haut degré de polymérisation nécessaire.</p>

Produit	
Avantages	Inconvénients
Formaldéhyde	
<p>Modification chimique du bois par liaison acétal.</p> <p>Bonne résistance à l'eau (50%).</p> <p>Amélioration de la résistance aux attaques fongiques.</p> <p>Amélioration des propriétés de vibration.</p>	<p>Dégradation de toutes les propriétés mécaniques.</p> <p>Grande fragilité.</p> <p>Catalyseur acide fort nécessaire - dégradation du bois.</p>
Acide acétique	
<p>Modification chimique du bois par la liaison ester.</p> <p>Bonne pénétration.</p> <p>Très bonne stabilité dimensionnelle (70%).</p> <p>Excellente résistance aux attaques fongiques.</p> <p>Augmentation de la dureté et de la résistance en compression.</p> <p>Amélioration du module élastique pour les résineux.</p> <p>Amélioration des propriétés acoustiques.</p> <p>Couleur peu changée.</p>	<p>Forte odeur.</p> <p>Corrosif.</p> <p>Utilisation avantageuse que pour les produits reconstitués.</p> <p>Importante quantité de produits intermédiaires.</p> <p>Hydrolyse de la cellulose à long terme.</p>
Isocyanates	
<p>Modification chimique du bois par la liaison uréthane.</p> <p>Très bonne pénétration.</p> <p>Très bonne stabilité dimensionnelle (60-70%).</p> <p>Pas de produit intermédiaire.</p> <p>Couleur peu changée.</p>	<p>Toxique.</p> <p>Réduction des propriétés mécaniques.</p> <p>Haut degré de polymérisation nécessaire.</p>

Produit	
Avantages	Inconvénients
TRAITEMENT THERMIQUE	
Staypak	
<p>Modification chimique du bois par le traitement thermique.</p> <p>Amélioration de la stabilité dimensionnelle.</p> <p>Propriétés mécaniques améliorées proportionnellement avec la compression.</p>	<p>Aucune amélioration de résistance aux attaques fongiques.</p>
Staybwood	
<p>Modification chimique du bois par traitement thermique.</p> <p>Bonne stabilité dimensionnelle (40%).</p>	<p>Propriétés mécaniques médiocres.</p>
Bois rétifé	
<p>Modification chimique du bois par traitement thermique.</p> <p>Pas d'utilisation de produits chimiques externes.</p> <p>Amélioration de la stabilité dimensionnelle et de la résistance aux attaques fongiques.</p>	<p>Propriétés mécaniques dépendantes de l'espèce et du mode de traitement.</p> <p>Fragilité plus importante.</p>

Tab. II : Récapitulation des traitements du bois.

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES COMPOSITES

BOIS - POLYMERE

II. CARACTERISATION DES COMPOSITES BOIS-POLYMERE

L'étude bibliographique nous a permis de découvrir tous les aspects d'élaboration des composites à base de bois avec pour objectif l'amélioration de la stabilité dimensionnelle et de certaines propriétés mécaniques, telle que la dureté. Cependant, nous avons préféré aborder ce travail par la caractérisation des composites préparés industriellement. Nous y avons introduit un nouveau matériau : le **bois rétifé** (Chap. I, § I.5.3.3.) dont les propriétés hygroscopiques sont déjà considérablement réduites. Son association avec un polymère pourrait alors aboutir à un matériau ayant des propriétés beaucoup plus intéressantes. Ce chapitre est donc conçu comme une "introduction expérimentale", et les résultats détermineront la suite de notre travail.

II.1. MATERIAUX UTILISES

II.1.1. LE BOIS

L'essence retenue est le charme (*Carpinus*) pour ses propriétés mécaniques presque toutes supérieures à celles du chêne bien qu'il soit rarement utilisé en menuiserie industrielle. En effet, il est peu esthétique puisque son duramen blanc grisâtre ne se distingue guère de l'aubier et ses cernes sont peu visibles. Dans le cas où une stabilisation dimensionnelle serait atteinte avec de plus une augmentation des propriétés mécaniques, il deviendrait alors un matériau particulièrement intéressant à valoriser.

Nous avons également fait subir à ce matériau une opération de **réтифика** afin de modifier sa composition chimique. Ce type de modification, réalisée sur cette essence à l'état massif dans un réacteur de 200 l en lit fixe durant 15 minutes à 250°C sous atmosphère d'azote, a pour but de lui conférer de meilleures caractéristiques : hygroscopie, dégradation, stabilité dimensionnelle, etc.

Le tableau suivant (Tab. III) montre les caractéristiques physico-chimiques des bois naturel et rétifé :

		Naturel	Rétifié
Analyses élémentaires (%) (3)	C	47,48	49,95
	H	6,39	5,99
	O	46,45	43,83
	N	< 0,2	< 0,2
Pentosanes (%)	(1)	25,67	15,95
Lignine de Klason (%)	(2)	17,82	23,3
Masse volumique apparente (g/cm ³)		0,75	0,67
Masse volumique vraie (g/cm ³)		1,46	1,47
Humidité (%)		6,32	2,67

1) Annexe 1

2) Annexe 2

3) Analyses effectuées au laboratoire de microanalyse du CNRS (Solaize)

Tab. III : Caractéristiques physico-chimiques des bois naturel et rétifé.

Les résultats du tableau précédent sont conformes à la littérature [79]. En effet, nous pouvons constater :

- l'augmentation du taux de carbone
- la diminution des taux d'oxygène et d'hydrogène
- l'augmentation de la porosité
- la diminution notable de l'hygroscopie à l'air ambiant liée à la dégradation des pentosanes (hémicelluloses).

Il faut noter de plus que :

- les pentosanes sont les premières molécules dégradées par la pyrolyse ménagée
- la réticulation des produits de thermocondensation avec la lignine provoque une solubilité plus faible dans l'acide sulfurique se traduisant par une augmentation du taux du polymère de structure tridimensionnelle.

II.1.2. PREPARATION DU COMPOSITE

Cette étude a été réalisée en coopération avec le centre NUCLEART du CEA de Grenoble afin de déterminer les propriétés des composites usinés au niveau industriel (l'objectif final est la fabrication de parquets). L'imprégnation et la polymérisation des échantillons ont été réalisées par NUCLEART. Le monomère d'imprégnation est une résine de type **styrène-polyester insaturé**, réellement utilisé dans l'industrie.

Pour information, il s'agit d'une résine transparente de par son caractère amorphe, très utilisée pour l'imprégnation du bois car elle ne modifie pas son aspect. Elle devrait en outre apporter ses propriétés élevées de dureté et de résistance à l'abrasion.

Afin de comparer l'influence de la réticulation sur l'interface existante entre la matière lignocellulosique et la résine, deux types de composites ont été préparés : charme/polymère et charme réticulé/polymère.

L'imprégnation par la résine a été effectuée sous faible pression (3-5 bars). Une source au cobalt 60 a permis la polymérisation des échantillons par irradiation gamma. Les caractéristiques des échantillons employés sont les suivantes (Tab. IV.) :

	Masse volumique apparente (g cm ⁻³)	Taux d'imprégnation (%)*	Nombre d'échantillons
Bois naturel	0,75 ± 0,02	-	10
Composites bois naturel / résine	1,11 ± 0,03	57,2	7
Bois réticulé	0,67 ± 0,02	-	7
Composites bois réticulé / résine	1,09 ± 0,02	60,1	7

* calculé à partir de l'équation (40) Chap. IV § IV.2.2.

Tab. IV. : Caractéristiques des échantillons.

II.2. PROPRIETES HYGROSCOPIQUES

Comme nous l'avons vu précédemment dans la partie bibliographique, toutes les propriétés du bois sont conditionnées par le taux d'humidité contenue. Il est donc essentiel dans un premier temps de déterminer les **reprises d'humidité et d'eau** des bois naturel ou réticulé ainsi que des composites bois naturel (ou réticulé)/polymère.

II.2.1. REPRISE D'HUMIDITE (en enceinte climatique)

Les échantillons (11 mm * 63 mm * 155 mm) préalablement séchés ont été placés dans une enceinte climatisée à une température et une humidité constantes (25°C, 75% d'humidité, climatiseur Microvap-Vapac : selon la norme NF B 51-264 (Annexe 3)).

Les cinétiques de reprise d'humidité ont été suivies par pesée des différents échantillons en fonction du temps. La figure suivante (Fig. 35) montre le pourcentage d'humidité absorbée par l'échantillon en fonction du temps.

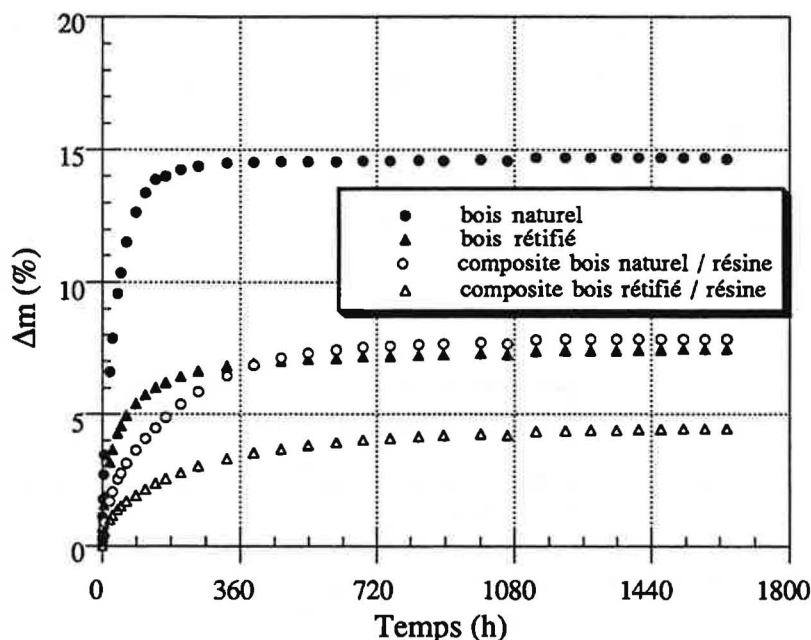


Fig. 35 : Reprise d'humidité en fonction du temps.

Nous constatons que l'imprégnation sur les deux types de bois, naturel ou rétifé, a pour effet de diminuer d'environ 50% la reprise d'humidité du matériau d'origine à cause de la fraction de vide remplie par le polymère. Comme nous l'avons vu, le bois rétifé grâce à son traitement thermique est moins hydrophile que le bois naturel. Cette modification permet de réduire à 8% la reprise d'humidité par rapport au bois naturel ce qui correspond à une amélioration d'environ 50%.

Associée à la reprise d'humidité, nous pouvons constater une augmentation des dimensions des matériaux. La figure suivante (Fig. 36) montre les variations de volume des différents échantillons en fonction du temps.

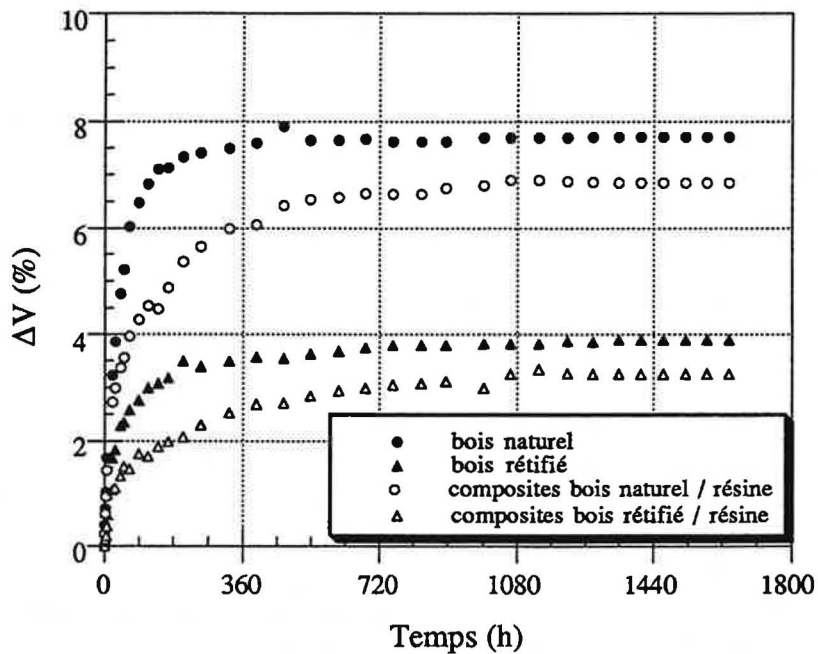


Fig. 36 : Gonflement en fonction du temps.

L'imprégnation n'a pas stabilisé dimensionnellement le bois naturel de manière significative, bien que le taux d'imprégnation soit voisin de 60%. Nous pouvons attribuer cette déficience à la faible interface existant entre le bois et la résine. Lors de la polymérisation de cette dernière, la **contraction volumique** entraîne la création d'un espace entre la paroi cellulaire du bois et le polymère qui permet le passage de l'eau. Les fibres de la cellulose, fortement hydrophiles, peuvent donc gonfler en présence des molécules d'eau jusqu'au contact avec le polymère, bloquant alors l'ensemble du système. On peut supposer d'après les résultats obtenus, que l'espace présent entre le polymère et la paroi cellulaire est suffisamment important pour que les fibres du bois atteignent à peu près leur gonflement maximum, la phase polymérique conférant trop tardivement une stabilité dimensionnelle au composite. L'étude microscopique permettra de déterminer l'exactitude de cette hypothèse. Dans le cas du bois rétifé, les fibres de bois de par leur traitement sont moins hydrophiles et donc plus stables dimensionnellement. Les coefficients de rétractibilité des bois naturel et rétifé sont identiques; ils sont déterminés à partir de la pente de la droite représentant ΔV en fonction de Δm (Annexe 4).

II.2.2. REPRISE D'EAU (en immersion)

La mesure de la reprise d'eau a été effectuée selon la norme NF B-51-252 (Annexe 5). Elle est suivie ainsi que le gonflement en fonction du temps et du traitement.

La figure suivante (Fig. 37) présente les variations de volume des différents échantillons en fonction du temps.

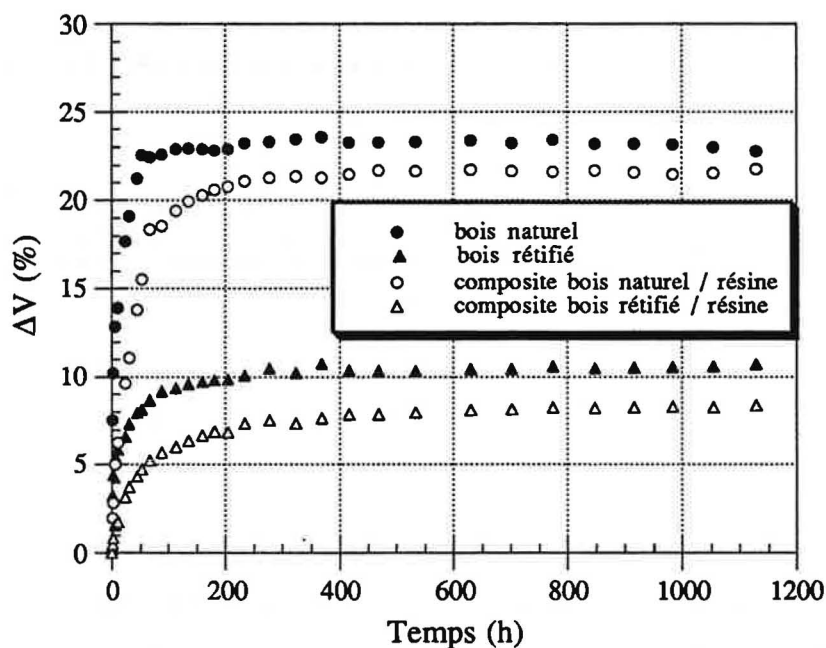


Fig. 37 : Gonflement en fonction du temps.

Le gonflement augmente jusqu'au point de saturation des fibres, puis se stabilise. Nous observons que, malgré une porosité de départ plus importante que celle du bois naturel, le bois rétifé possède une meilleure stabilité dimensionnelle. Le processus de rétifé, durant lequel de nombreux sites -OH hydrophiles des hémicelluloses sont détruits par la température, donne au bois un caractère hydrophobe. Contrairement au bois naturel, il y a donc un faible gonflement des fibres du bois, d'où une dilatation volumique moindre.

La figure suivante (Fig. 38) décrit la variation de la masse d'eau absorbée par les différents échantillons en fonction du temps.

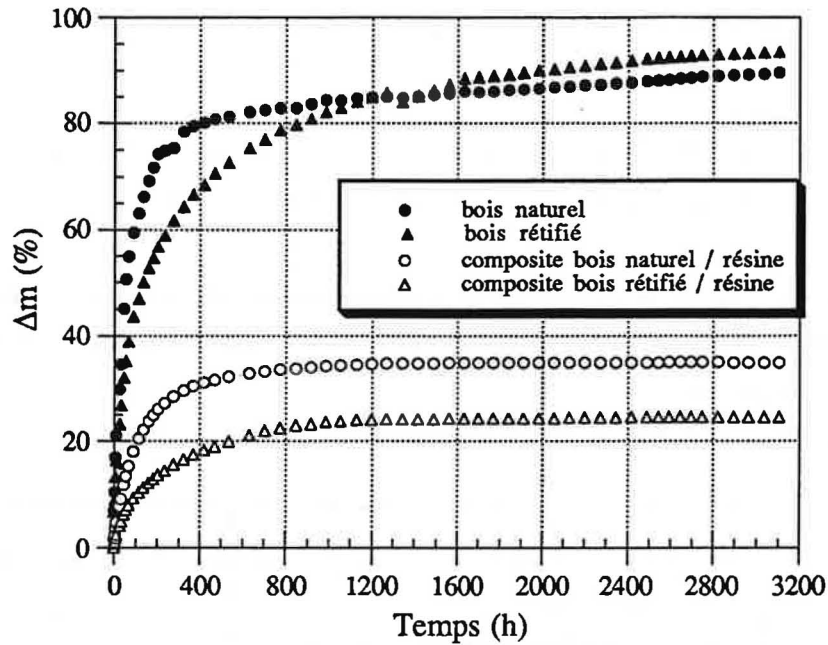


Fig. 38 : Reprise d'eau en fonction du temps.

L'augmentation de la masse observée pour des temps supérieurs au temps de saturation des fibres n'est due qu'au remplissage des vides contenus dans le bois. La masse volumique apparente initiale plus faible du bois rétifé, correspondant à un volume libre plus important, entraîne à long terme une augmentation du pourcentage massique d'eau absorbée supérieure à celle du bois naturel. La différence observée pour un temps infini permettrait de déterminer l'augmentation de la porosité due au traitement thermique du bois.

II.2.3. COEFFICIENT DE STABILISATION DIMENSIONNELLE CONVENTIONNEL (ASE)

Le changement de la stabilité dimensionnelle, suite à un traitement, est en général exprimé par un **coefficient de stabilisation dimensionnelle conventionnel (ASE - antiswelling efficiency)**. Il est calculé à partir des expressions suivantes :

$$S (\%) = \frac{V_s - V_0}{V_0} \cdot 100 \quad (10)$$

- où
- S est le coefficient volumique de gonflement
 - V_s est le volume de l'échantillon saturé d'eau
 - V_0 est le volume de l'échantillon à l'état anhydre.

$$ASE (\%) = \frac{S_1 - S_2}{S_1} \cdot 100 \quad (11)$$

où S_1 est le coefficient volumique de gonflement du bois non-traité
 S_2 est le coefficient volumique de gonflement du bois traité.

La valeur de l'ASE augmente avec l'efficacité des traitements. Elle peut aussi bien s'approcher de 100% (cas idéal) comme atteindre des valeurs négatives pour des traitements inefficaces ou destructifs.

Nous avons calculé l'efficacité de traitements, présentée dans le tableau suivant (Tab. V) :

Traitement	ASE (%)
Bois non-traité	0
Composite bois naturel / résine	27,0
Rétification du bois naturel	58,4
Composite bois rétifé / résine*	16,7
Composite bois rétifé / résine**	65,4

* - calculé par rapport au bois rétifé (comprenant juste l'introduction de la résine)

** - calculé par rapport au bois naturel (comprenant le traitement de rétifé et l'introduction de la résine).

Tab. V : Valeurs de l'ASE pour les différents traitements.

Contrairement à toute attente, une simple imprégnation du bois naturel par la résine de type styrène-polyester insaturé n'apporte pas les performances escomptées. Avec comme matériau de base le bois rétifé, l'efficacité du traitement diminue encore. En effet, le changement chimique du bois pendant la rétifé modifie la compatibilité du bois et de la résine.

Quant à la rétifé, elle permet d'obtenir une amélioration de la stabilité dimensionnelle considérable. Par la suite, il sera donc intéressant de coupler le traitement de rétifé avec celui d'imprégnation, car ces derniers donnent les meilleurs résultats.

II.2.4. COEFFICIENTS DE DIFFUSION

Chacune des modifications du bois entraîne un comportement différent, principalement en début d'expérience. Afin de déterminer avec précision les phénomènes apparaissant dans les premières heures de la reprise en humidité, il est nécessaire de calculer les **coefficients de diffusion** de chaque type d'échantillon.

L'amélioration de la stabilité dimensionnelle nécessite une connaissance des règles de diffusion de l'humidité dans les composites bois-polymère.

La diffusivité de l'eau D_x pour les composites avec des fibres unidirectionnelles [110] peut être décrite par l'expression suivante :

$$D_x = D_m \cdot (1 - V_f) + D_f \cdot V_f \quad (12)$$

où D_m est la diffusivité de la matrice
 D_f est la diffusivité des fibres
 V_f est la fraction volumique des fibres.

Cependant, cette équation n'a jamais été utilisée pour les composites bois - polymère, car elle n'est applicable que pour les composites où les fibres dispersées forment le renfort. Dans notre cas, c'est le polymère qui entre dans le bois formant la matrice.

La diffusivité dans le polymère est négligeable par rapport au bois. D'autre part, la présence du polymère baisse le volume libre du bois, d'où une diminution de la diffusivité apparente D_x .

L'équation (12) devient alors :

$$D_x = (1 - \gamma_v) D_a + \gamma_v \cdot D_p + D_w \quad (13)$$

où γ_v est la fraction de vide remplie par le polymère ($\gamma_v = 1$ dans le cas où le polymère a totalement rempli le volume libre)
 D_a est le coefficient de diffusion dans les cellules du bois (le volume libre)
 D_p est le coefficient de diffusion dans le polymère
 D_w est le coefficient de diffusion dans les parois cellulaires du bois.

D_p est négligeable devant D_a et D_w , on a donc une dépendance linéaire entre D_x et le volume libre rempli par le polymère.

En effectuant une démarche analogue à celle utilisée pour le bois seul (§ I.1.5.4.), Boey et al. [111] ramènent l'équation de Fick, en supposant que le polymère imprégné est anisotrope selon l'axe x (les composants D_y , D_z de la diffusivité sont négligeables), à l'équation unidirectionnelle suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot [D_x] \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (14)$$

dont le développement (Annexe 6) nous permet d'obtenir la relation suivante :

$$\frac{M}{M_a} = \frac{4}{e} \cdot \left(\frac{D_x \cdot t}{\pi} \right)^{0,5} \quad (15)$$

où

- M est la quantité d'eau absorbée au temps t
- M_a est la quantité d'eau à l'équilibre
- e est l'épaisseur d'un échantillon de bois.

La coupe des échantillons n'ayant pas permis de mettre en évidence les axes tangentiel et radial du bois, nous déterminerons un coefficient de diffusivité global de l'échantillon. En traçant $\frac{M}{M_a}$ en fonction de \sqrt{t} , e étant connu, la pente permet la détermination du **coefficient de diffusion D**.

II.2.4.1. Coefficients de diffusion concernant la reprise d'humidité

Les résultats obtenus à partir de la Fig. 39 sont répertoriés dans le tableau suivant (Tab. VI) :

	Coefficient de diffusion (cm ² s ⁻¹)
Charme naturel	6,43 · 10 ⁻⁷
Composite charme naturel / résine	1,56 · 10 ⁻⁷
Charme rétifé	4,76 · 10 ⁻⁷
Composite charme rétifé / résine	1,17 · 10 ⁻⁷

Tab. VI : Coefficients de diffusion pour la reprise d'humidité.

Les valeurs trouvées sont en accord avec celles proposées par A. J. Stamm [11], qui situe le coefficient de diffusion concernant la reprise d'humidité dans un domaine allant de 10⁻⁷ à 10⁻⁶ cm²/s pour les différentes essences de bois.

Nous pouvons remarquer une différence sensible entre le coefficient de diffusion des bois rétifé et naturel due à l'hydrophilie de ce dernier. On observe que la présence du polymère diminue de manière importante la diffusivité de l'humidité. Ce dernier apparaît donc comme une barrière physique freinant le processus d'absorption des fibres à court terme.

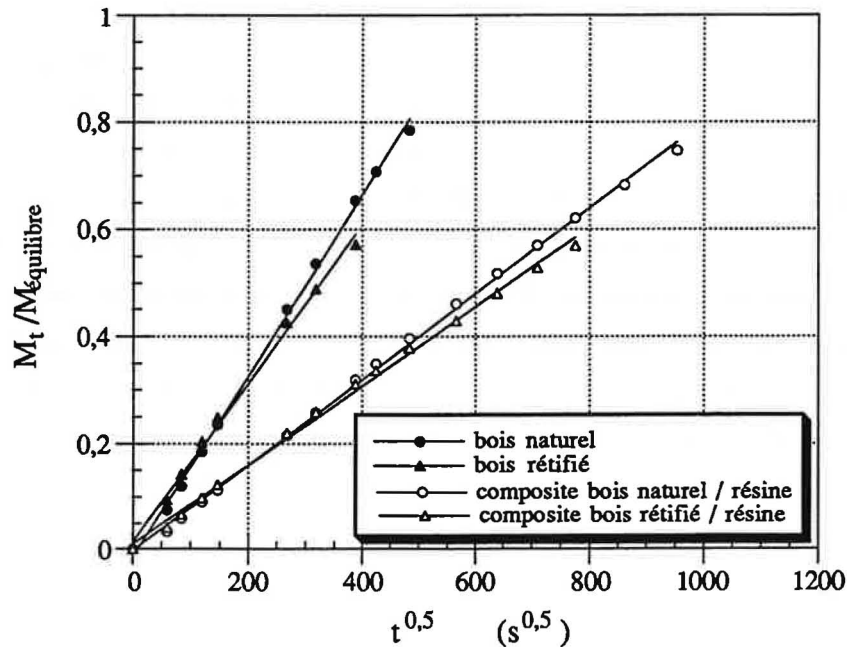


Fig. 39 : Détermination des coefficients de diffusion.

II.2.4.2. Coefficients de diffusion concernant la reprise d'eau en immersion

Nous pouvons considérer que le coefficient de diffusion global du composite dépend des différents types de milieux rencontrés par l'eau lors du processus d'absorption. Dans le cas des composites bois - polymère, il s'agit du polymère, des fibres du bois et de l'espace existant entre le bois et le polymère. Si nous admettons la diffusivité du polymère vis-à-vis des deux autres comme négligeable, l'absorption ne peut donc se faire qu'à travers les fibres du bois et des interstices existant entre le bois et le polymère.

Concernant l'absorption d'eau des différents échantillons, il est intéressant de dissocier les phénomènes intervenant **avant** et **après le point de saturation des fibres**. Les coefficients de diffusion calculés à partir des figures Fig. 41 et Fig. 42 sont donnés dans le tableau suivant (Tab. VII) :

	Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) (avant le point de saturation des fibres)	Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) (après le point de saturation des fibres)
Charme naturel	$3,66 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-8}$
Composite charme naturel / résine	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$2,90 \cdot 10^{-9}$
Charme rétifé	$1,54 \cdot 10^{-7}$	$3,82 \cdot 10^{-8}$
Composite charme rétifé / résine	$1,02 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-8}$

Tab. VII : Coefficients de diffusion pour la reprise d'eau avant et après le point de saturation des fibres.

Avant le point de saturation des fibres, le coefficient de diffusion du bois naturel est très supérieur à celui du bois rétifé. Ses fibres grâce à leur caractère hydrophile sont plus aptes à subir un gonflement important. La présence du polymère apparaît comme une barrière physique à la diffusivité, obligeant l'eau à le contourner et limitant ainsi les directions de diffusion. De plus, lorsque la fibre gonflée arrive en contact avec le polymère, le système est alors bloqué, la diffusion d'eau ne peut se faire que selon l'axe transversal de la fibre (Fig. 40).

Après le point de saturation des fibres, le bois devient dimensionnellement stable, d'où une baisse des coefficients de diffusion. On note toutefois dans le cas du bois rétifé une persistance plus importante du phénomène d'absorption par rapport aux autres échantillons non rétifés en raison de son caractère moins hydrophile et de sa porosité de départ plus importante. La cinétique de diffusion est ralentie, mais se prolonge pour des durées conséquentes jusqu'au remplissage total des vides contenus dans l'échantillon.

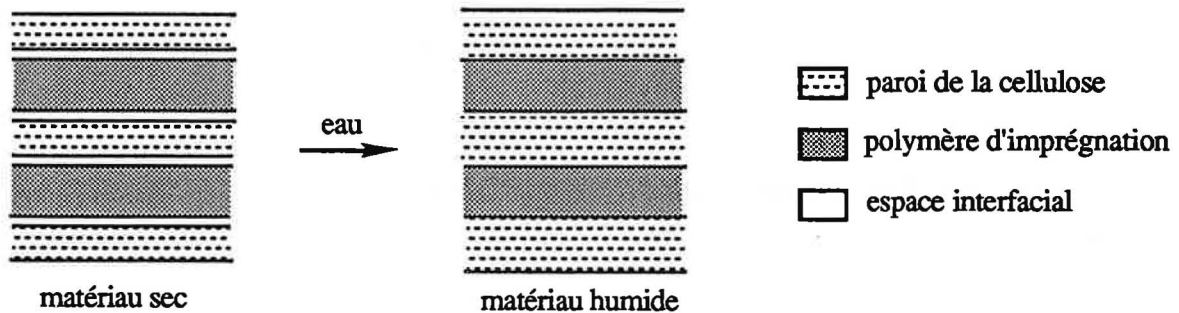


Fig. 40 : Schéma du gonflement du composite bois-polymère - Influence de l'interface.

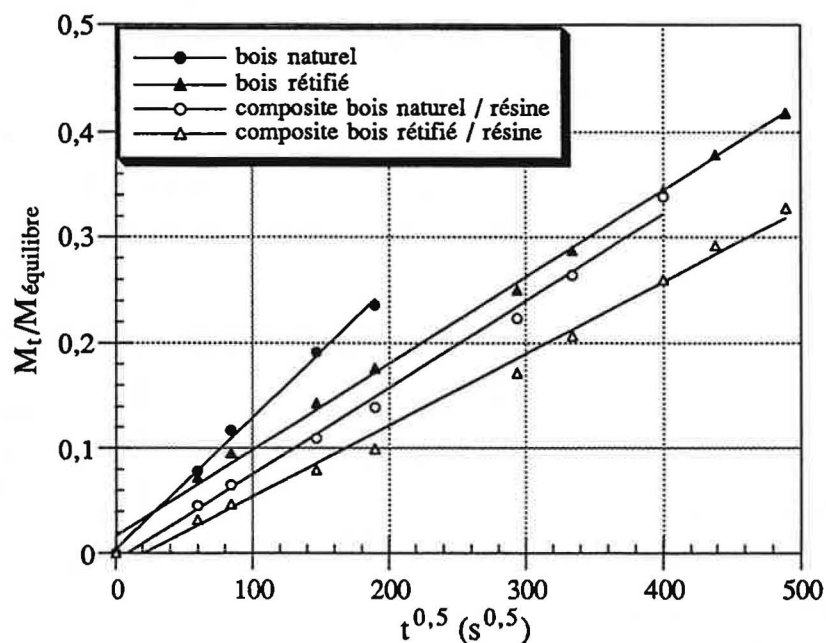


Fig. 41 : Détermination du coefficient de diffusion avant le point de saturation des fibres.

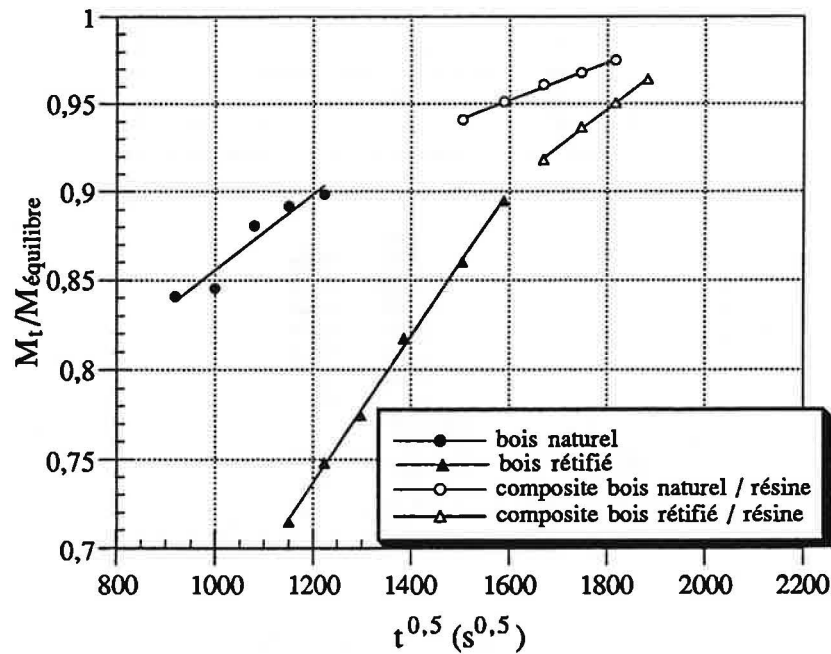


Fig. 42 : Détermination du coefficient de diffusion après le point de saturation des fibres.

II.3. PROPRIETES MECANIQUES

II.3.1. DURETE BRINELL

Une des caractéristiques importantes conférée au composite par la présence du polymère est la dureté. Cette propriété est intéressante étant donné les applications envisagées pour ce type de matériau. La dureté a été déterminée par la méthode "Brinell" selon la norme NF B 51-326 (Annexe 7), applicable aux composites à base de bois. La pénétration se fait par l'intermédiaire d'une bille dont le diamètre important (10 mm) est un avantage appréciable pour les composites bois - polymère. En effet, le résultat prend en compte des milieux différents rencontrés pour un même échantillon (fibres, cavités, polymère...).

La figure suivante (Fig. 43) montre les résultats de dureté Brinell liée avec le diamètre (d) et la profondeur (h) de l'empreinte, obtenus pour chaque matériau.

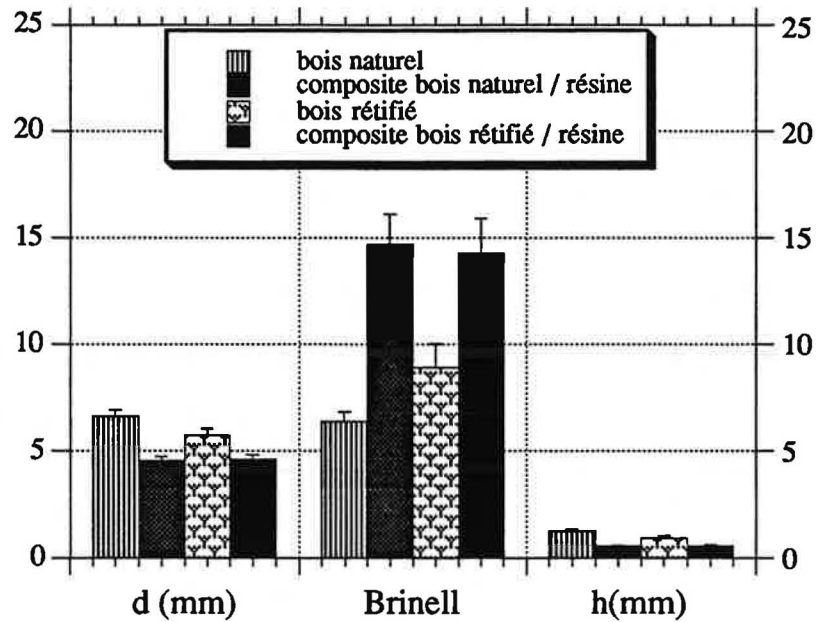


Fig. 43 : Dureté Brinell.

Comme nous pouvons le constater, la réтификаction du bois améliore légèrement sa dureté, en favorisant le départ des sites hydrophiles capables de lier l'eau qui joue dans le bois le rôle d'un plastifiant.

L'imprégnation, quant à elle, augmente notablement la dureté du matériau. Cette caractéristique est apportée par le polymère. Sa dureté est supérieure à celle du bois et impose la dureté du composite. Pour cette raison, les deux matériaux composites possèdent la même dureté.

II.3.2. FLEXION

Les essais de **flexion** ont été réalisés sur les différents échantillons à l'aide d'un appareil AMSLER selon la norme B 51-324 (Annexe 8).

L'allure des courbes obtenues en flexion trois points est la suivante (Fig. 44) :

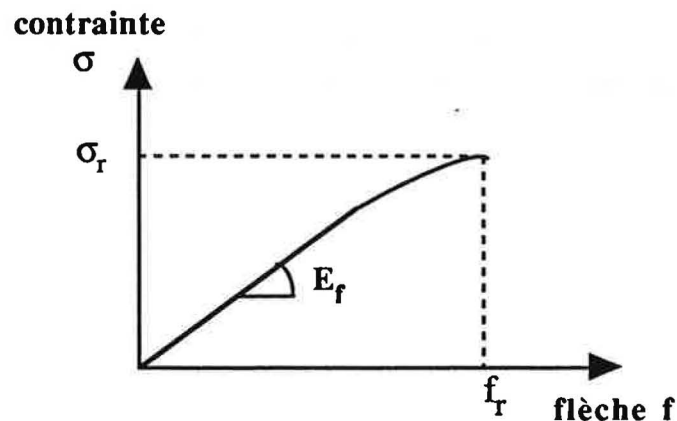


Fig. 44 : Courbe générale d'essais de flexion trois points.

A partir de ces graphes, il est possible de déterminer les caractéristiques mécaniques des composites qui sont le **module élastique longitudinal** (dans le sens des fibres du bois), la **contrainte** et la **flèche maximale à la rupture**.

Les résultats obtenus pour les différents échantillons sont répertoriés dans le tableau suivant (Tab. VIII) :

	Bois naturel	Composite bois naturel / résine	Bois rétifé	Composite bois rétifé / résine
$E_{\text{élas}}$ (MPa)	15 860 ± 1 490	16 140 ± 2 470	15 130 ± 1 820	14 330 ± 2 200
σ_r (MPa)	152 ± 19	159 ± 27	107 ± 17	106 ± 28
f_r (mm)	10,6	12,3	7,9	8,7

Tab. VIII : Résultats obtenus pour les essais de flexion : module élastique, contrainte à la rupture et flèche maximale à la rupture.

Il aurait été intéressant de connaître les valeurs du polymère seul, mais les résultats trouvés dans la littérature concernant d'autres appareillages et normes.

Nous remarquons une diminution de la flèche maximale à la rupture du bois rétifé par rapport au bois naturel. Des études antérieures réalisées au laboratoire ont montré que le **traitement thermique** du bois entraîne une augmentation de la rigidité du matériau. Il devient plus fragile et perd son caractère plastique. Cette modification **fragilise l'interface** entre les différentes cellules du bois et favorise ainsi une rupture en cisaillement à l'interface se propageant dans le **sens longitudinal**. Au contraire, dans le cas du **bois naturel**, la paroi cellulaire est plus fragile que la zone interfaciale, et se rompt en premier. La rupture a tendance à se propager dans le **plan transversal** aux cellules du bois (cf. § I.4.).

L'imprégnation du bois naturel et rétifé par une phase polymère n'améliore pas dans notre cas la résistance en flexion du matériau, les écarts observés restent très faibles et non significatifs statistiquement. Nous avons obtenu un composite constitué d'une matrice à caractère ductile, le bois, et d'un renfort polymère fragile sous forme de fibres remplissant les cellules du bois (cf. § I.4.). Les "fibres" de polymère se cassent à partir d'une certaine déformation alors que le bois lui, continue de subir une déformation plastique.

La polymérisation de la résine conduit à un retrait occasionnant un vide entre la paroi cellulosique et le polymère. Or, il est bien connu que l'interface fibre-matrice joue un rôle important sinon primordial sur le comportement à la rupture du matériau. Il n'existe donc pas dans notre cas d'interface polymère-bois permettant un transfert de contrainte. La présence

d'une interface entre le bois et le polymère permettrait à la résine d'apporter ses caractéristiques de rigidité élevées, et d'augmenter ainsi globalement le module élastique du composite. En effet, des études similaires menées par d'autres laboratoires ont montré que l'utilisation d'agents de pontage permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques.

II.4. ETUDE MICROSCOPIQUE

Grâce aux résultats de reprise d'eau, d'humidité, des essais de flexion, et à l'étude bibliographique nous pouvons en déduire une absence de cohésion interfaciale. Elle résulterait d'un vide important entre la paroi cellulaire du bois et le polymère. Nous avons donc étudié les différents matériaux imprégnés au microscope électronique à balayage afin de déterminer l'exactitude de cette hypothèse.

Nous avons examiné dans un premier temps la morphologie des divers types de bois ainsi que le remplissage des cellules par la résine afin de déterminer les différents types d'interactions survenant lors du procédé de polymérisation. Nous avons observé ensuite, le faciès de rupture des échantillons testés en flexion trois points.

Microscopie du bois naturel (Fig. 45) et rétifé (Fig. 46) :

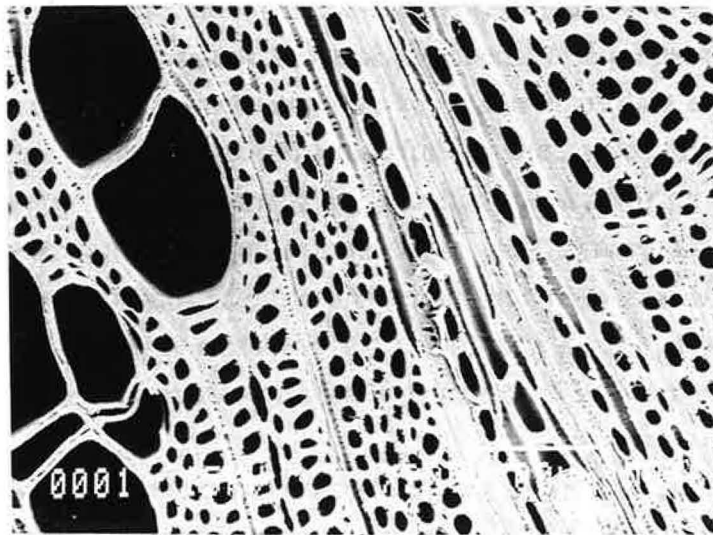


Fig. 45 : Cellules du bois naturel.

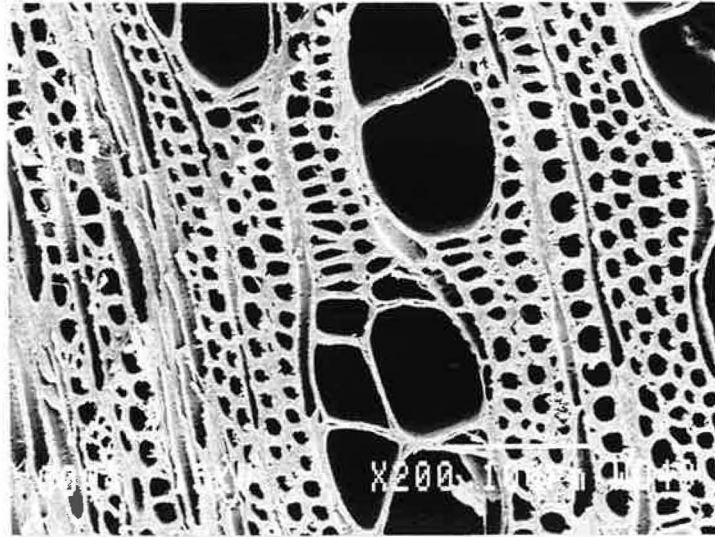


Fig. 46 : Cellules du bois rétifé.

Nous constatons qu'il n'y a pas de différence de morphologie entre les bois naturel et rétifé. L'aspect des parois cellulaires paraît identique. Le traitement ne semble pas occasionner de modification visible de la structure des fibres du bois. Si l'on sait par dosage chimique que la rétiféation a pour conséquence la destruction de la majeure partie des sites $-OH$ des hémicelluloses, l'augmentation de porosité, elle, reste encore mal définie.

Microscopie des composites bois naturel / résine (Fig. 47) et bois rétifé / résine (Fig. 48) :

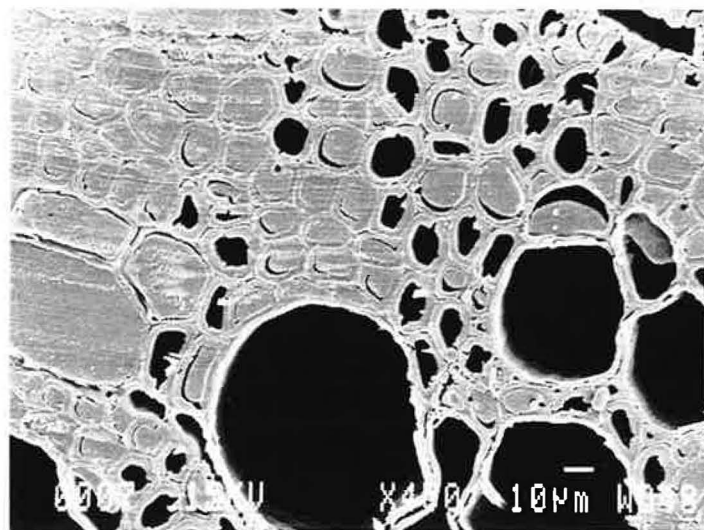


Fig. 47 : Cellules du composite bois naturel / résine.

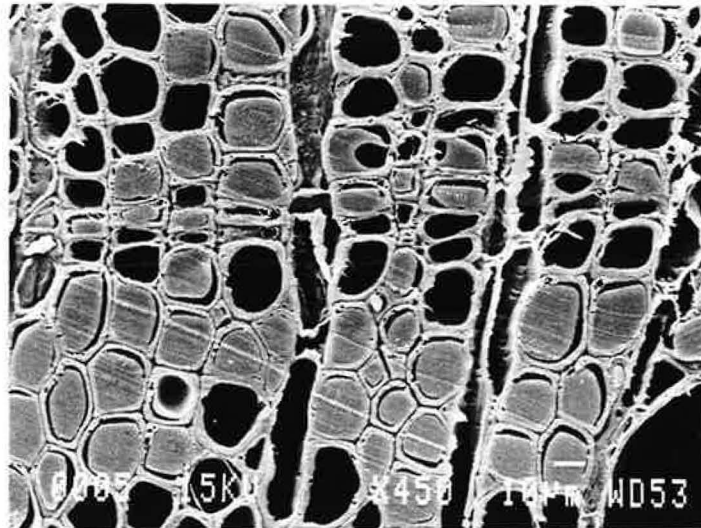


Fig. 48 : Cellules du composite bois réifié / résine.

Le taux d'imprégnation d'environ 60% est expliqué par un remplissage aléatoire des cellules. L'absence de contact entre le bois et le polymère est quasi générale. Ce résultat corrobore les résultats médiocres obtenus concernant le gonflement et les essais mécaniques. Les parois des cellules non remplies peuvent gonfler, remplissant le vide laissé inoccupé par le polymère. L'absence d'interaction entre le polymère et le bois se traduit par une cohésion importante de la phase polymérique. Elle se concentre au milieu des cellules lors du retrait survenant pendant la polymérisation, laissant alors un espace vide entre le polymère et la paroi du bois. Il est donc nécessaire de créer des liaisons chimiques suffisamment fortes entre le polymère et le bois lors de l'imprégnation précédant la polymérisation afin d'éviter cette agglomération de polymère au centre de la cellule. L'importance de l'espace occupé par le vide dans les cellules est mis en évidence par les photos de l'Annexe 9 avec un grossissement de 2000.

Microscopie du **faciès de rupture** du bois réifié (Fig. 49) et du composite bois réifié / résine (Fig. 50) :

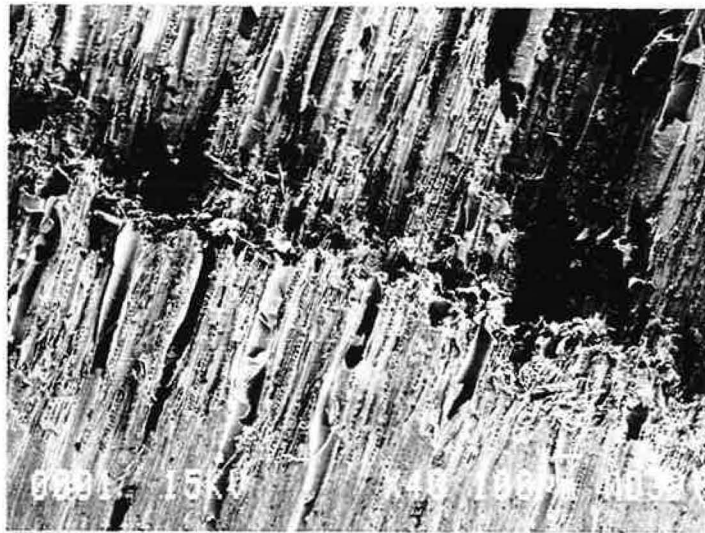


Fig. 49 : Faciès de rupture du bois rétifé.

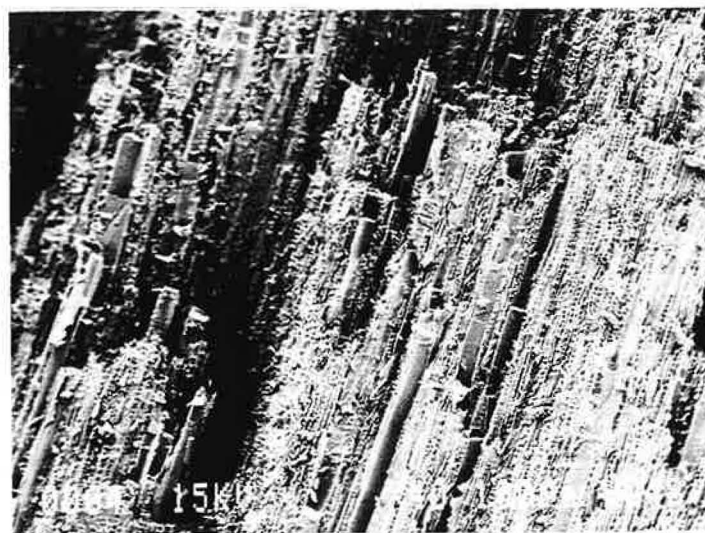


Fig. 50 : Faciès de rupture du composite bois rétifé / résine.

Le faciès de rupture du bois rétifé présente l'intérieur vide des cellules ayant subi une rupture dans le sens longitudinal. Une photo similaire du bois naturel est présentée dans l'Annexe 9.

Dans le cas du bois rétifé imprégné, nous observons les fibres de polymère rompues dans les cellules remplies. Le mode de rupture dans le sens longitudinal permet de distinguer aisément les fibres de polymère contrairement au bois naturel imprégné où la rupture se fait perpendiculairement à l'axe des cellules. Les fibres de polymères sont alors emprisonnées dans les cellules du bois. Le faciès de rupture du bois naturel imprégné ne montre pas de façon évidente la rupture du polymère (photo présentée dans l'Annexe 9).

II.5. CONCLUSION ET CONSEQUENCES POUR LA SUITE DU TRAVAIL

Cette étude a permis de mettre en évidence l'intérêt du procédé de rétifcation du bois avec une amélioration notable de sa stabilité dimensionnelle (plus de 50% par rapport au bois naturel). Cette amélioration est liée à une augmentation du caractère hydrophobe du matériau.

Pour l'imprégnation du bois par la résine traditionnelle, la modification chimique apportée par le traitement thermique améliore encore davantage la stabilité dimensionnelle par rapport à un bois naturel imprégné, qui lui n'est stabilisé dans ce cas que par un blocage mécanique.

Cependant, nous constatons l'absence d'interactions suffisamment fortes entre le bois rétifé et la résine pour empêcher une ségrégation des deux phases lors du retrait survenant pendant la polymérisation. Si le procédé de rétifcation entraîne une amélioration importante de la stabilité dimensionnelle, la modification chimique apportée ne s'avère guère plus efficace que dans le cas du bois naturel face à l'énergie de cohésion du polymère. Il en résulte une interface faible et donc des propriétés hygroscopiques et mécaniques moins satisfaisantes par rapport à celles escomptées. Néanmoins, la présence du polymère freine la cinétique de reprises d'eau et d'humidité et améliore les caractéristiques de dureté du matériau.

Afin de déterminer les directions possibles pour la suite de ce travail, nous avons rassemblé et classé les valeurs du coefficient ASE pour le bois répertoriées dans la littérature (Fig. 51).

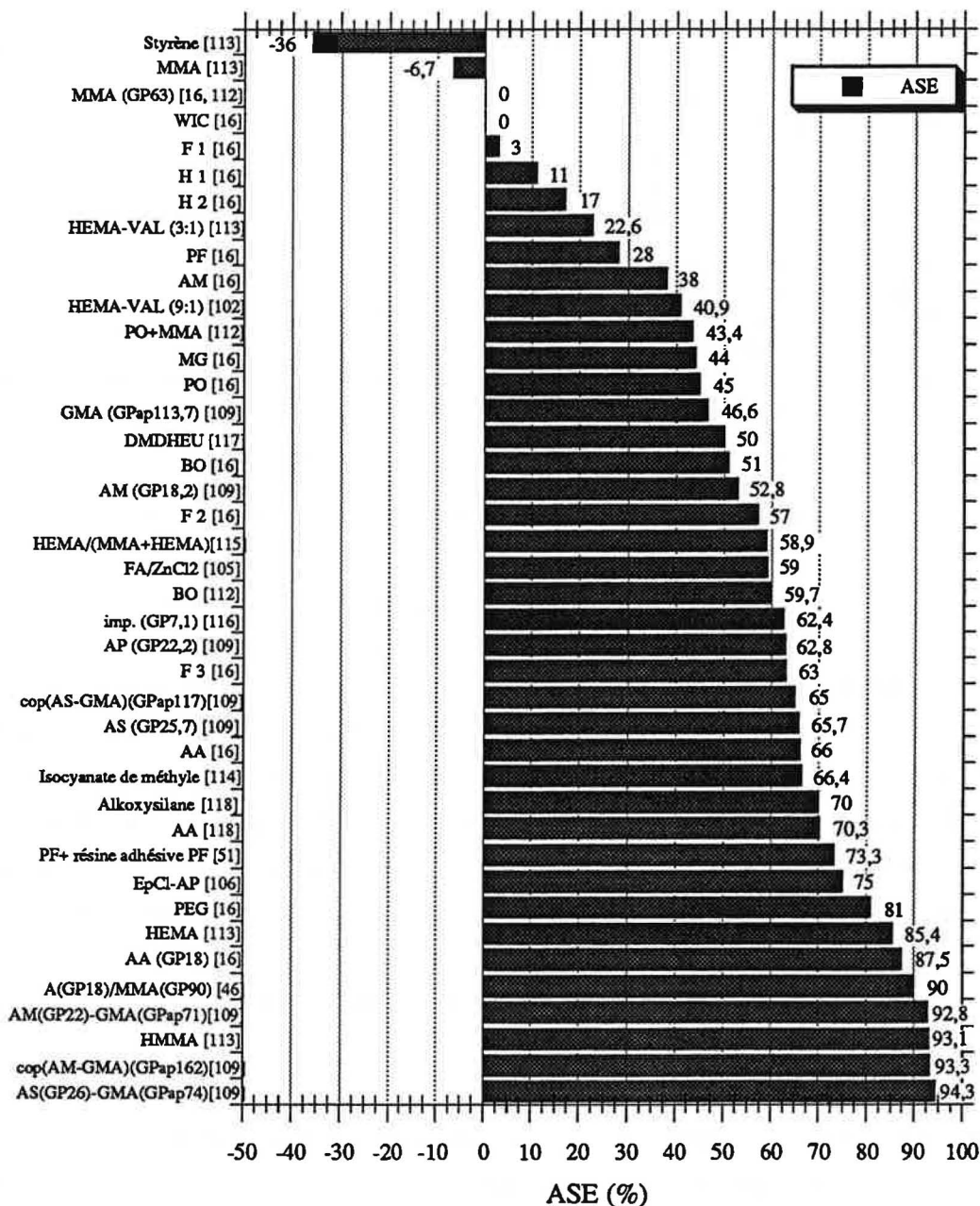


Fig. 51 : Valeurs de ASE pour les traitements par différents produits.

Légende :

F1	formalisation par immersion dans une solution aqueuse de formaldéhyde
F2	formalisation en phase vapeur (catalyseur HCl)
F3	formalisation en phase vapeur (catalyseur SO ₂)
H1	traitement thermique (3h)
H2	traitement thermique (10h)
AM	anhydride maléique
MG	traitement par une solution contenant l'anhydride maléique et le glycérol
AA	anhydride acétique
PO	oxyde de propylène
BO	oxyde de butylène
PEG	polyéthylène glycol
WIC	traitement par des produits inorganiques
PF	résine phénol-formaldéhyde
MMA	méthacrylate de méthyle
HMMA	méthacrylate de hydroxyméthyle
HEMA	méthacrylate de hydroxyéthyle

Légende :

Suite

Styrène	
VAL	vinylazlactone
GP	gain de poids
FA	alcool furfurylique
EpCl	épichlorhydrine
AP	anhydride phtalique
AS	anhydride succinique
GMA	méthacrylate de glycidyle
GPap	gain de poids après extraction
rm	rapport molaire des groupements -NCO du réticulant et des groupement -OH du copolymère
imp.	imprégnation par le copolymère contenant 65% de l'acrylate de 1, 1-dihydroperfluoroheptyle + 17,5% de méthyl vinyl pyridine + 17,5% d'acide méthacrylique / butanol
cop.	imprégnation par le copolymère contenant 65% de l'acrylate de 1, 1-dihydroperfluoroheptyle + 17,5% de méthyl vinyl pyridine + 17,5% d'acide méthacrylique / butanol et son greffage sur les composants de bois
DMDHEU	traitement par le diméthylol dihydroxy éthylène urée
Alkoxysilane	γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane

Nous constatons que la plus grande efficacité est obtenue pour les traitements contenant soit un agent liant (anhydride acétique, succinique, maléique, phtalique), soit des polymères contenant les fonctions capables de réagir avec les groupements hydroxyle du bois (HEMA, GMA). En effet, pour que le polymère apporte ses propriétés propres au bois, il est nécessaire d'utiliser des composés (agents liants ou monomères) capables de créer entre le bois et le polymère des liaisons chimiques. Elles permettraient ainsi de doter le composite d'une bonne interface. Cette dernière autoriserait un transfert de contraintes lors d'une sollicitation mécanique, ainsi qu'un blocage du système bois-polymère, en lui conférant une bonne stabilité dimensionnelle.

A partir des résultats obtenus, nous avons choisi les produits d'imprégnation et défini les directions à suivre pour mener à bien cette étude.

Le monomère doit être d'une viscosité très faible, car il doit entrer dans les lumens sous une pression modérée. De plus, pour la suite de nos travaux, les monomères doivent être facilement polymérisables par microondes.

La réactivité du monomère avec la matrice du bois ou, dans le cas d'un prétraitement, avec les agents liants est primordiale. Si les monomères ne mouillent pas les parois cellulaires, l'affinité entre les deux composants n'existe pas. Les polymères ainsi formés ne remplissent que les lumens du bois. Un tel traitement n'a aucune ou très peu d'influence positive sur la stabilité dimensionnelle du bois. Enfin, le monomère doit être transparent afin de ne pas changer l'aspect du bois, peu toxique et à un prix raisonnable.

A partir des conditions citées, nous avons sélectionné les monomères suivants :

- le méthacrylate de glycidyle (GMA)
- l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (HEA)
- le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA).

Ces monomères sont multifonctionnels et possèdent un groupement ester, un groupement hydroxyle (HEA, HEMA) ou glycidyle (GMA), et une double liaison susceptible de polymériser.

Les groupements hydroxyle donnent aux monomères une plus grande polarité (par rapport au méthacrylate de méthyle (MMA) par exemple). Leur polarité et leur capacité à créer des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyle du matériau lignocellulosique permettent aux monomères de pénétrer dans les parois cellulaires et d'avoir une très grande affinité avec les composants du bois.

- l'allylglycidyléther (AGE)

Ce monomère a été employé par Matsuda et *al.* en mélange avec l'anhydride maléique (AM) [107]. Les auteurs présument que la polymérisation est en majeure partie due à la double liaison allylique du monomère. Ils admettent cependant qu'il puisse copolymériser avec la double liaison de l'anhydride maléique.

Par la suite, nous commencerons notre travail par l'étude de l'affinité des monomères choisis avec les bois naturel et rétifé par la mouillabilité. Ensuite, nous aborderons les problèmes du prétraitement par les agents liants et le traitement d'imprégnation.

CHAPITRE III

PROPRIETES SUPERFICIELLES DU BOIS - MOUILLABILITE

III. PROPRIETES SUPERFICIELLES DU BOIS-MOULLABILITE

III.I. THEORIE DE L'ADSORPTION

III.1.1. INTRODUCTION

Une bonne adhésion des résines sur la surface du bois dépend de sa bonne mouillabilité. En effet, le modèle de la mouillabilité est à ce jour le modèle le plus généralement adopté pour expliquer la nécessité d'un contact intime entre deux matériaux afin d'obtenir une adhésion satisfaisante. Une bonne mouillabilité par la résine facilite sa diffusion à l'intérieur du bois et conduit ainsi, après polymérisation, à la formation d'une "interphase". Cette dernière assure ensuite le transfert des contraintes entre les deux matériaux [119].

Ce chapitre traite du problème de changement d'énergie superficielle du bois suite au traitement de réticulation, et ses conséquences sur la mouillabilité du matériau par les résines d'imprégnation.

III.1.2. MODELES THEORIQUES DE L'ADHESION [120]

L'aspect pluridisciplinaire de l'étude des phénomènes d'adhésion est particulièrement bien illustré par la diversité des théories et des modèles qui s'y rapportent. L'adhésion est habituellement divisée en deux catégories : "l'adhésion mécanique" et "l'adhésion spécifique", elle même décrite par :

- * la théorie électrique
- * la théorie de la diffusion
- * la théorie de l'adsorption (ou de mouillage)
- * la théorie de la liaison chimique
- * la théorie du facteur multiplicatif (ou modèle rhéologique)
- * la théorie des couches interfaciales de faibles cohésion.

L'énoncé de ces différentes théories prouvent que les paramètres gouvernant l'adhésion sont nombreux, et que l'élaboration d'une théorie unique intégrant l'ensemble des facteurs semble difficile.

III.1.2.1. Adhésion mécanique

C'est la première et la plus ancienne des théories concernant l'adhésion. Elle considère que l'adhésion résulte d'un **phénomène d'ancrage** de l'adhésif dans les pores et les aspérités du substrat. La rugosité et la porosité d'un matériau favorisent l'adhésion mécanique, car la surface spécifique et donc la densité des sites d'ancrage offerte à l'adhésif est plus importante. Cependant, ces facteurs ne sont pas suffisants pour assurer une bonne adhésion. Il est nécessaire que les lieux d'ancrage soient accessibles à l'adhésif, sinon la formation de cavités interfaciales peut constituer des amorces de rupture. La théorie mécanique ne permet pas à elle seule d'expliquer l'adhésion, car elle fait appel à d'autres notions comme la **mouillabilité** ou l'**adhésivité**. Néanmoins, les micropores, les capillaires dans la paroi du bois, et les lumens cellulaires jouent le rôle de sites d'ancrage potentiel.

III.1.2.2. Adhésion spécifique

III.1.2.2.1. Théorie électrostatique

Cette théorie repose sur l'**existence de charges de signes opposés** à la surface du polymère d'une part et du substrat d'autre part. La présence de ces charges résultent d'un transfert électronique d'une surface à l'autre lorsque des matériaux de natures différentes sont mis en contact.

III.1.2.2.2. Théorie de la diffusion

Elle est essentiellement utilisée pour expliquer l'**autohésion** et l'**adhésion entre deux matériaux macromoléculaires**. Elle résulte de l'interdiffusion mutuelle de molécules des plans superficiels en contact, en créant une couche de transition entre les deux matériaux : **interface molle** ou **interphase**.

III.1.2.2.3. Théorie de l'adsorption ou théorie du mouillage

Ce modèle s'appuie sur le fait que les forces de liaison ont un champ d'action du même ordre de grandeur que les distances moléculaires. La condition d'une bonne adhésion est donc un contact intime entre l'adhésif et l'adhéré. Le critère d'adhésion devient ainsi un critère de mouillabilité, à partir de laquelle des forces de liaison à l'interface peuvent se développer. Ces forces de **nature intermoléculaire** (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène)

s'expriment en terme d'énergies réversibles d'adhésion et peuvent être directement reliées aux énergies libres de surface des matériaux en présence. Une bonne mouillabilité favorise l'ancrage mécanique de la résine avec le bois.

III.1.2.2.4. Théorie du facteur multiplicatif

La séparation de deux solides ne s'effectue jamais en bloc, mais par **propagation d'une fissure**. Durant cette propagation, les liaisons physico-chimiques interfaciales sont rompues, l'énergie élastique est libérée et un travail irréversible est dissipé en tête de fissure. La force d'adhérence entre deux solides dépend donc non seulement des liaisons interfaciales mais aussi de paramètres mécaniques.

III.1.2.2.5. Théorie de la liaison chimique

Une bonne adhésion ne peut être obtenue que dans le cas où de véritables **liaisons chimiques** s'établissent à l'interface des matériaux, car les interactions intermoléculaires sont fortement énergétiques. L'existence de liaisons covalentes devraient accroître la résistance de l'assemblage, empêchant la propagation de la rupture à l'interface. De nombreux travaux ont développé cette théorie afin d'essayer d'améliorer la résistance à l'interface entre le bois et les polymères. Le bois possède de nombreux sites réactifs susceptibles de créer des liens chimiques avec certains polymères. Cependant, les résines intéressantes pour leurs propriétés ne peuvent pas réagir chimiquement avec le bois. Pour pallier cet inconvénient, des recherches concernant le greffage du bois par des molécules bifonctionnelles ont été effectuées. De même, l'augmentation de la réactivité du bois peut être réalisée par traitement chimique ou physique afin d'améliorer son potentiel à créer des liaisons covalentes.

III.1.2.2.6. Théorie des couches interfaciales de faible cohésion

Un système de deux solides adhérents ne peut donner lieu à une rupture apparemment interfaciale que dans le cas où le joint est "impropre", c'est-à-dire qu'il existe à l'interface une couche de plus faible cohésion, par exemple de l'air piégé ou des impuretés du type fraction de résine de faible masse moléculaire.

III.1.3. ENERGIE LIBRE DE SURFACE. ENERGIE REVERSIBLE D'ADHESION

III.1.3.1. Energie libre de surface

La notion d'adhésion est liée à celle d'énergie de surface. Il est donc nécessaire de rappeler la définition de celle-ci, et voir quelles sont les méthodes pour sa détermination.

A l'intérieur d'un corps, existe un certain nombre de forces de différentes natures qui assurent sa cohésion. En son centre, une molécule ou toute autre entité chimique se trouve dans un champ de forces uniformément réparties dont la résultante est nulle. Par contre, au voisinage de la surface, une molécule est fortement attirée vers l'intérieur, où la densité est plus forte et le nombre d'attractions plus grand qu'avec le milieu extérieur. La résultante est donc non nulle. Pour un liquide, cette résultante tend à réduire au maximum la surface.

Gibbs [121] définit l'énergie libre de surface γ comme la variation de la fonction enthalpie libre G par rapport à la variation de l'aire A :

$$\gamma = \frac{dG}{dA} \quad (16)$$

γ se présente comme une grandeur thermodynamique représentative de la cohésion moléculaire. Il est bien connu que la tension superficielle des liquides décroît lorsque la température augmente jusqu'à s'annuler à la température critique. La conjugaison de la pression et de la température est donc particulièrement intéressante pour faciliter l'adhérence en rendant plus facile le mouillage des substrats. A température et à pression données, γ ne dépend que de la nature du liquide.

III.1.3.2. Energie réversible d'adhésion

Le travail d'adhésion ou enthalpie libre d'adhésion W_a (ou de rupture) peut se définir comme le travail qu'il faut fournir par unité de surface pour séparer deux phases en contact et créer deux surfaces libres de façon irréversible. Il va falloir fournir un travail W_a égal à $\gamma_A + \gamma_B$ (surfaces créées), diminué du travail γ_{AB} produit par la suppression de l'interface. Dans le cas de l'adhésion entre un liquide et un solide, l'expression est la suivante :

$$W_{LS} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (17)$$

- où W_{LS} est le travail réversible d'adhésion
 γ_S est l'énergie de surface du solide
 γ_L est l'énergie de surface du liquide
 γ_{LS} est l'énergie interfaciale solide - liquide.

L'enthalpie libre d'adhésion étant donc une grandeur qui se définit indépendamment de toute autre, elle sera le meilleur paramètre énergétique pour décrire les interactions aux interfaces. Lorsque l'adhésion n'est due qu'aux forces intermoléculaires seules, les interactions de Keesom, de Debye et les liaisons hydrogène sont regroupées sous un même terme I^P représentant les **interactions polaires**. Les **interactions de dispersion** étant désignées par le terme I^D , l'énergie réversible d'adhésion W_{SL} vérifie la relation :

$$W_{SL} = I_{SL}^D + I_{SL}^P . \quad (18)$$

Fowkes [122] a évalué théoriquement que l'énergie d'interaction dispersive solide-liquide s'exprimait par la relation :

$$I_{SL}^D = 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} . \quad (19)$$

Par contre, il n'existe aucune équation théorique permettant de relier le terme d'interaction polaire I^P aux composantes polaires γ^P des énergies libres de surfaces. Par analogie à l'équation de Fowkes d'autres auteurs proposent la relation suivante :

$$I_{SL}^P = 2 \sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} . \quad (20)$$

III.1.4. MESURE DE L'ENERGIE DE SURFACE D'UN SOLIDE PAR MOUILLABILITE

L'énergie libre de surface est **directement** mesurable dans le cas de liquides, notamment par tensiométrie. Par contre, pour les solides, l'absence de mobilité des molécules ne permet pas une mesure directe de l'énergie libre de surface. Afin de déterminer le γ_S d'un solide, il est donc nécessaire de faire appel à des **méthodes indirectes**.

III.1.4.1. Modèle de Young

Une goutte de liquide déposée sur une surface parfaitement lisse et plane d'un solide adopte la forme d'une calotte sphérique. L'équilibre de contact de la goutte avec le solide est traditionnellement décrit comme l'intersection de trois interfaces par l'équation de Young [123] (Fig. 52).

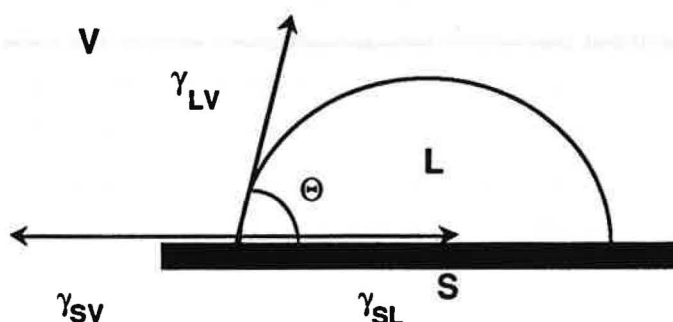


Fig. 52 : Intersection des trois interfaces à l'équilibre de contact de la goutte avec le solide.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (21)$$

- où γ_{SV} est l'énergie de surface du solide en présence de vapeur du liquide
 γ_{LV} est l'énergie de surface du liquide
 γ_{SL} est l'énergie interfaciale solide - liquide.

La présentation vectorielle de Young est contestable. Des approches plus rigoureuses ont été proposées permettant la mesure de l'énergie de surface par mouillabilité en faisant intervenir l'état de surface du solide (rugosité) contrairement à la surface idéale envisagée par Young. Nous ne développerons ici que la méthode à deux phases liquides, dont le principe est fondé sur la mesure de l'énergie libre d'un solide poreux, qui nous concerne plus particulièrement. Notons toutefois qu'il existe d'autres méthodes telles que celle de Fowkes qui dans le cas d'un solide non poreux conduit à des résultats similaires.

III.1.4.2. Méthode de détermination de l'énergie superficielle d'un solide dans un système à deux phases liquides

Elle a été mise au point par Schultz [124, 125]. Il s'agit de la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau dans un système à une phase solide et deux liquides.

L'énergie libre γ d'une surface peut être décomposée en une somme de plusieurs termes. Cependant, dans le cas général de l'interaction du verre avec des solides ou des liquides qui ne

sont pas susceptibles d'échanger des liaisons du type ioniques, métalliques ou autres, seuls les termes γ_S^D et γ_S^P interviennent.

γ_S^D est la composante de l'énergie de surface correspondant aux **interactions de dispersion** de London, et γ_S^P aux **interactions de nature polaire** telles que celles de type dipôle - dipôle, dipôle - dipôle induit, et liaisons hydrogène.

III.1.4.2.1. Méthode de détermination de γ_S^D

Soit un solide S immergé dans un liquide L_2 , non miscible à l'eau, sur lequel est déposée une goutte d'eau L_1 . Il suffit alors de mesurer l'angle de contact.

La représentation vectorielle d'après le modèle de Young pour ce système à trois phases est donnée sur le schéma suivant (Fig. 53) :

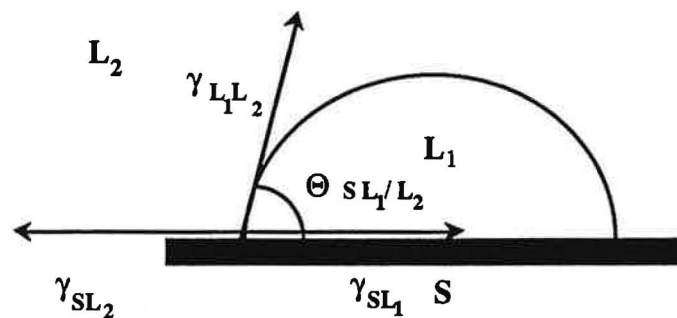


Fig. 53 : Représentation vectorielle du système à deux phases liquides.

La condition d'équilibre s'écrit alors :

$$\gamma_{SL_2} = \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2} \cos \theta_{SL_1/L_2} \quad (22)$$

où γ_{SL_1} est l'énergie interfaciale solide / eau (L_1)

γ_{SL_2} est l'énergie interfaciale solide / liquide apolaire (L_2)

$\gamma_{L_1L_2}$ est l'énergie interfaciale eau (L_1) / liquide apolaire (L_2).

L'énergie interfaciale solide / liquide apolaire, où seules interviennent les interactions de dispersion, peut encore s'écrire d'après l'expression de Good et Girifalco [126] :

$$\gamma_{SL_2} = \gamma_S + \gamma_{L_2} - 2(\gamma_S^D \cdot \gamma_{L_2}^D)^{1/2} \quad (23)$$

Les interactions de dispersion sont donc représentées par la moyenne géométrique des composantes de dispersion du solide et du liquide.

Par analogie, l'énergie interfaciale solide / eau s'écrit :

$$\gamma_{SL_1} = \gamma_S + \gamma_{L_1} - 2(\gamma_S^D \cdot \gamma_{L_1}^D)^{1/2} - I_{SL_1}^P \quad (24)$$

où $2(\gamma_S^D \cdot \gamma_{L_1}^D)^{1/2}$ correspond à l'énergie de dispersion
 $I_{SL_1}^P$ correspond à l'énergie due à des interactions autres que les interactions de dispersion.

En remplaçant γ_{SL_2} et γ_{SL_1} dans l'équation générale (22) de la condition d'équilibre, nous obtenons :

$$\gamma_S + \gamma_{L_2} - 2(\gamma_S^D \cdot \gamma_{L_2}^D)^{1/2} = \gamma_S + \gamma_{L_1} - 2(\gamma_S^D \cdot \gamma_{L_1}^D)^{1/2} - I_{SL_1}^P + \gamma_{L_1 L_2} \cos\theta \quad (25)$$

qui après simplification devient :

$$\gamma_{L_1} - \gamma_{L_2} + \gamma_{L_1 L_2} \cos\theta = 2(\gamma_S^D)^{1/2} [(\gamma_{L_1}^D)^{1/2} - (\gamma_{L_2}^D)^{1/2}] + I_{SL_1}^P \quad (26)$$

La mesure de l'angle de contact, pour une série de liquides apolaires dont l'énergie de surface est connue, permettra de tracer une droite de pente $2(\gamma_S^D)^{1/2}$ et d'ordonnée à l'origine $I_{SL_1}^P$.

III.1.4.2.2. Méthode de détermination de γ_S^P

Si le liquide L_2 apolaire est remplacé par un liquide polaire d'indice L, l'équation de Young s'écrit alors :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SL_1} + \gamma_{LL_1} \cos\theta \quad (27)$$

En exprimant les énergies interfaciales γ_{SL} et γ_{SL_1} suivant les expressions de Good et Fowkes (22) [127], nous obtenons :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D)^{1/2} - I_{SL}^P \quad (28)$$

$$\gamma_{SL_1} = \gamma_S + \gamma_{L_1} - 2(\gamma_S^D \cdot \gamma_{L_1}^D)^{1/2} - I_{SL_1}^P \quad (29)$$

En remplaçant ces deux expressions dans l'équation générale, nous pouvons alors déterminer I_{SL}^P . Ce terme peut être exprimé sous la forme d'une moyenne géométrique des composants polaires :

$$I_{SL}^P = 2 (\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P)^{1/2} . \quad (30)$$

La droite d'équation

$$I_{SL}^P = f [(\gamma_L^P)^{1/2}] \quad (31)$$

pour les différents liquides de composante polaire connue peut être tracée. Sa pente sera $2 (\gamma_S^P)^{1/2}$.

Cette méthode présente un grand intérêt car elle permet, par simple mesure d'angle de contact, de déterminer les deux composantes γ_S^D et γ_S^P de l'énergie de surface du solide, ainsi que les interactions polaires $I_{SL_1}^P$ entre le solide et l'eau, et I_{SL}^P entre le solide et le liquide polaire considéré.

III.1.4.3. Mesure de l'énergie superficielle d'un solide poreux

L'énergie superficielle d'un solide poreux (cas du bois) peut être mesurée par la méthode à deux liquides. Les auteurs recourent à un hydrocarbure en tant que liquide apolaire susceptible de remplir les pores du solide. Dès qu'un liquide polaire est déposé (par exemple l'eau), la formation d'une interface composite eau-solide et eau-hydrocarbure a lieu (Fig. 54).

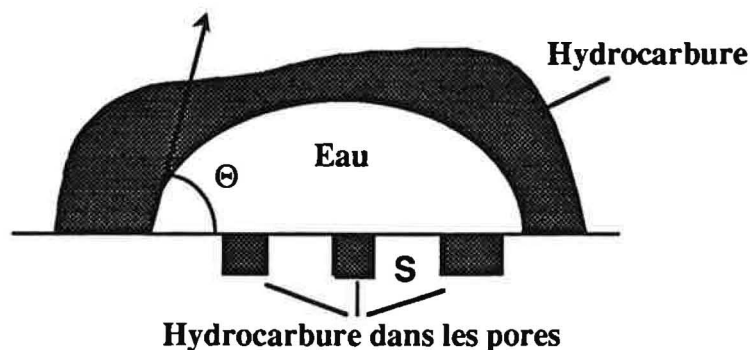


Fig. 54 : Mesure de l'énergie superficielle d'un solide poreux.

L'équation de Cassie - Baxter [128] peut être exploitée, à condition de connaître la porosité du système:

$$\cos\theta = s_s \cos\theta_s + s_p \cos\theta_h \quad (32)$$

$$s_s + s_p = 1$$

- où s_s est la fraction de surface occupée par le solide
 s_p est la fraction de surface occupée par les pores
 θ est l'angle expérimental
 θ_s est l'angle intrinsèque eau / solide
 θ_h est l'angle de l'eau sur une surface entièrement occupée par l'hydrocarbure.

Par définition, θ_h est égal à π , d'où :

$$\cos\theta = (1 - s_p) \cos\theta_s - s_p \quad (33)$$

soit :

$$\cos\theta_s = \frac{\cos\theta + s_p}{1 - s_p}.$$

III.2. ETUDE EXPERIMENTALE

L'objectif de cette étude est de déterminer les conséquences du traitement thermique du bois sur l'énergie superficielle et sur la mouillabilité du matériau par les résines d'imprégnation.

III.2.1. TECHNIQUE DE MESURE

La porosité et l'hétérogénéité du matériau bois sont à l'origine de l'évolution rapide de l'angle de contact. Nous avons donc dû mettre au point un dispositif de mesure permettant de surmonter ce problème et suivre les expériences en dynamique (Fig. 55).

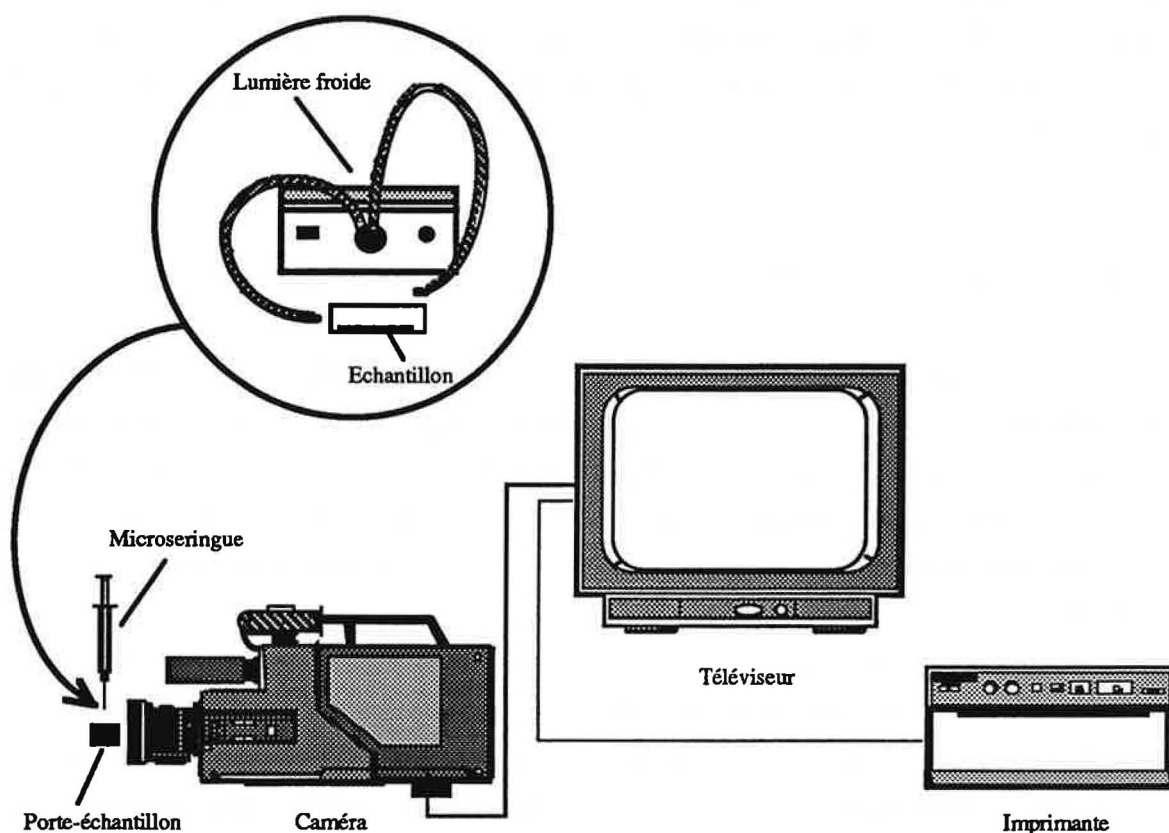


Fig. 55 : Schéma du dispositif.

L'échantillon de bois est placé dans une cuvette en verre, en contact avec l'objectif de la caméra. La position parfaitement horizontale de tout le système est assurée par un trépied et un niveau à bulle.

La caméra permet d'enregistrer et de mesurer l'angle de contact pour un temps quelconque, y compris pour $t = 0$ [129]. L'instrumentation de la technique de l'angle de contact permet l'évaluation de sa cinétique ainsi que l'obtention de l'angle formé au temps initial.

Deux techniques de mesure ont été adoptées :

1) **Méthode à une phase liquide.** L'angle de contact formé par une goutte d'eau sur les différents supports est mesuré en présence de la vapeur d'eau.

2) **Méthode à deux phases liquides.** Elle est fondée sur la mesure de l'angle de contact formé par une goutte d'eau sur les supports immergés dans une série de n-alcanes.

Pour les deux méthodes, le volume de la goutte déposée à l'aide d'une microseringue a été choisi arbitrairement à 6 μ l, l'influence de celui-ci sur la valeur d'angle de contact n'ayant été jusqu'alors pas déterminée. Cette valeur reste cependant dans le domaine des volumes notamment employés dans la littérature. Concernant le positionnement de la goutte par rapport au bord de l'échantillon, un compromis entre les effets de bord et la profondeur de champ de la caméra a été choisi.

III.2.2. ECHANTILLONNAGE

L'échantillonnage doit tenir compte de la variabilité du bois sur l'ensemble de la planche. La réтификаction est donc effectuée de façon à ce que chaque température de traitement, correspondant à *une série* sur la figure (Fig. 56), soit représentée par un échantillon prélevé sur **toute la largeur** de la planche. D'autre part, les échantillons avec une *même lettre* sont, eux, découpés sur **toute la longueur** de la planche où les caractéristiques du bois sont considérées comme constantes.

Les échantillons ont été prélevés à partir d'une demi-planche et répertoriés selon les directions x, y, et z. Dans un premier temps, nous avons effectué une découpe de barrettes numérotées selon y, du coeur ou duramen (A) à l'aubier (G), et de 1 à 6 selon x (Fig. 56).

Le traitement de réтификаction a été réalisé sur ces lamelles, seules celles numérotées 1 et 6 sont restées à l'état naturel. Les échantillons destinés aux mesures de mouillabilité proviennent des barrettes redécoupées selon les axes x et z.

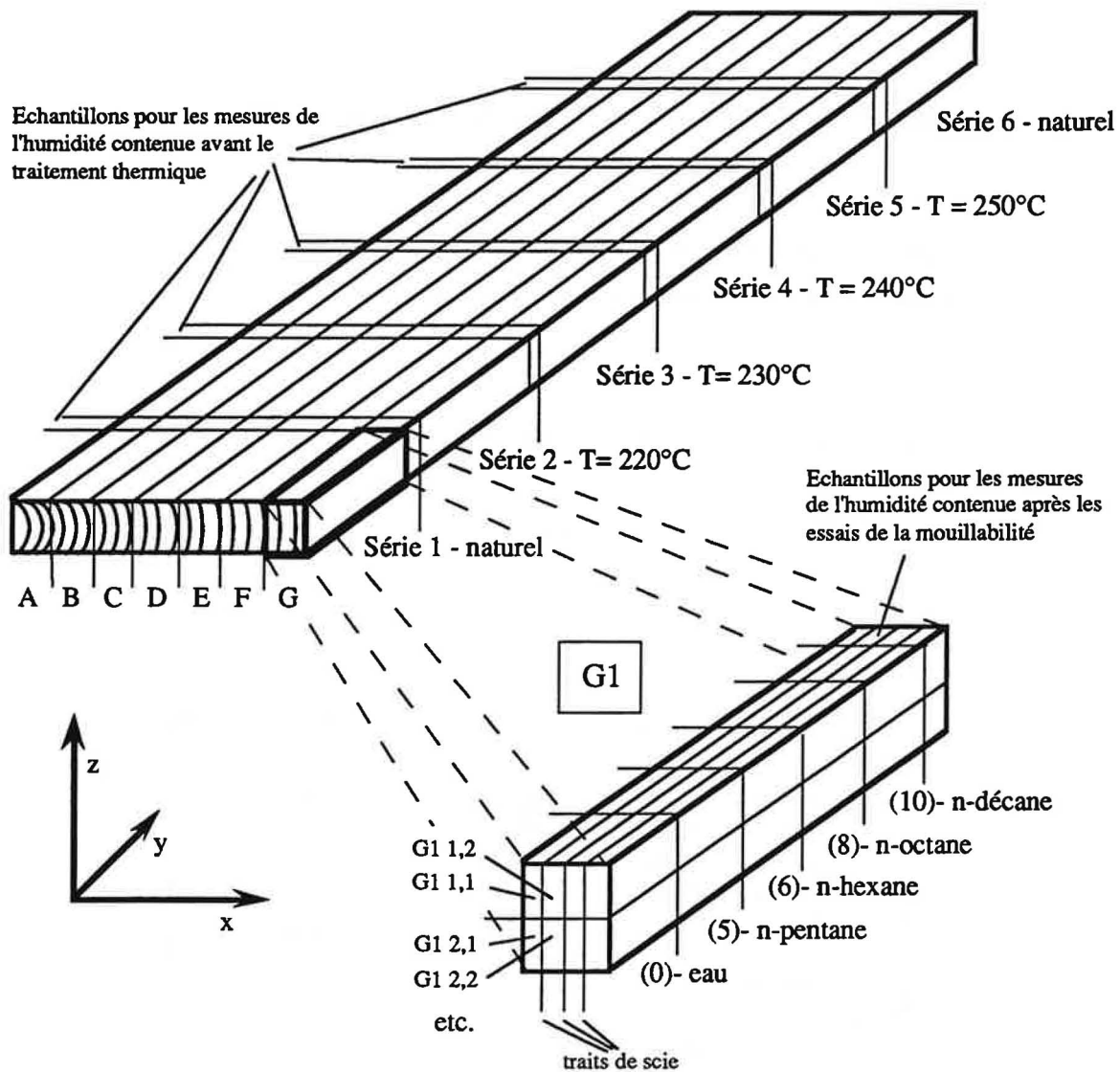


Fig. 56 : Schéma de découpe des échantillons.

III.2.3. INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES

III.2.3.1. Influence de l'humidité

Les molécules d'eau présentes dans un matériau modifient sa tension superficielle [130]. Cet effet est très important pour le bois quand l'humidité contenue dépasse 10 %. Les différents échantillons ont été conditionnés à 20°C et 65 % d'humidité jusqu'à masse constante afin de comparer les mesures obtenues. Les lamelles ont ensuite été rabotées, découpées en 5 échantillons de 50 mm de long et marquées :

- (0) - mesure de mouillabilité par la technique à **une phase liquide**
- (5) - mesure de mouillabilité en milieu **pentane**
- (6) - mesure de mouillabilité en milieu **hexane**
- (8) - mesure de mouillabilité en milieu **octane**
- (10) - mesure de mouillabilité en milieu **décane**.

La figure suivante (Fig. 57) montre le profil d'humidité des échantillons de charme du coeur (A) jusqu'à l'aubier (G) pour les différentes températures de traitement après le conditionnement précédant les mesures de mouillabilité.

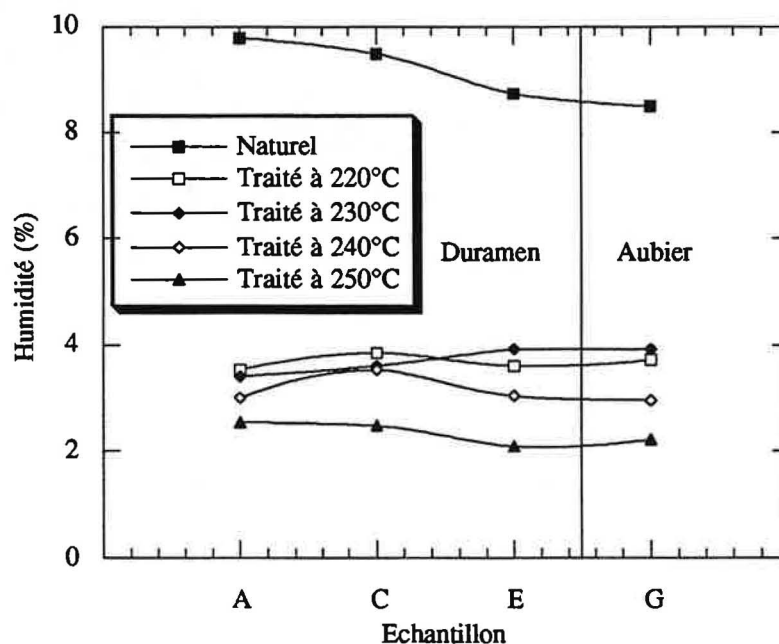


Fig. 57 : Profil d'humidité des échantillons de charme.

L'humidité moyenne en fonction de la température de traitement est présentée sur la Fig. 58.

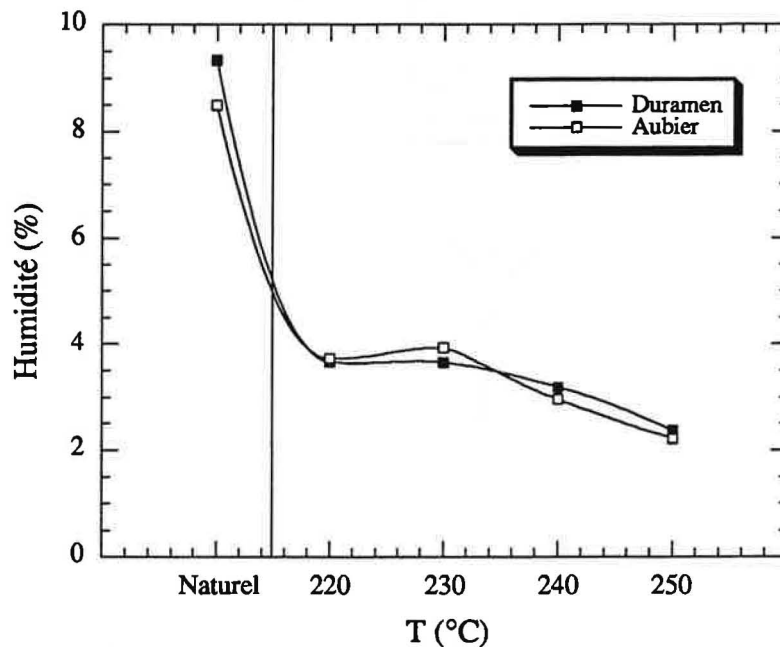


Fig. 58 : Influence de la température sur le taux d'humidité.

Comme précédemment, nous constatons une diminution du taux d'humidité du bois thermiquement traité par rapport au bois naturel. Le processus de réticulation détruit de nombreux sites -OH hydrophiles des hémicelluloses, donnant au bois un caractère plus hydrophobe. La quantité d'hémicelluloses détruites varie selon l'essence utilisée, les conditions de traitement, et tout particulièrement la température.

Le nombre de sites -OH sensibles à l'eau diminue avec l'augmentation de la température du traitement. La réticulation diminue ainsi les interactions hydrogène entre les molécules d'eau et le bois. Pour un conditionnement donné (température-humidité), la quantité d'eau présente dans le bois diminue donc avec l'augmentation de la température de traitement.

III.2.3.2. Influence de l'état de surface

Le modèle de Young considère la surface du solide comme lisse et plane, où le liquide forme une interface sous la forme d'un disque. Ce modèle exclut toute rugosité, porosité et hétérogénéité du matériau et ne peut être appliqué tel quel dans le cas du bois, car celui-ci présente une anisotropie de l'angle de contact et un étalement préférentiel de la goutte le long des fibres du bois (Fig. 59).

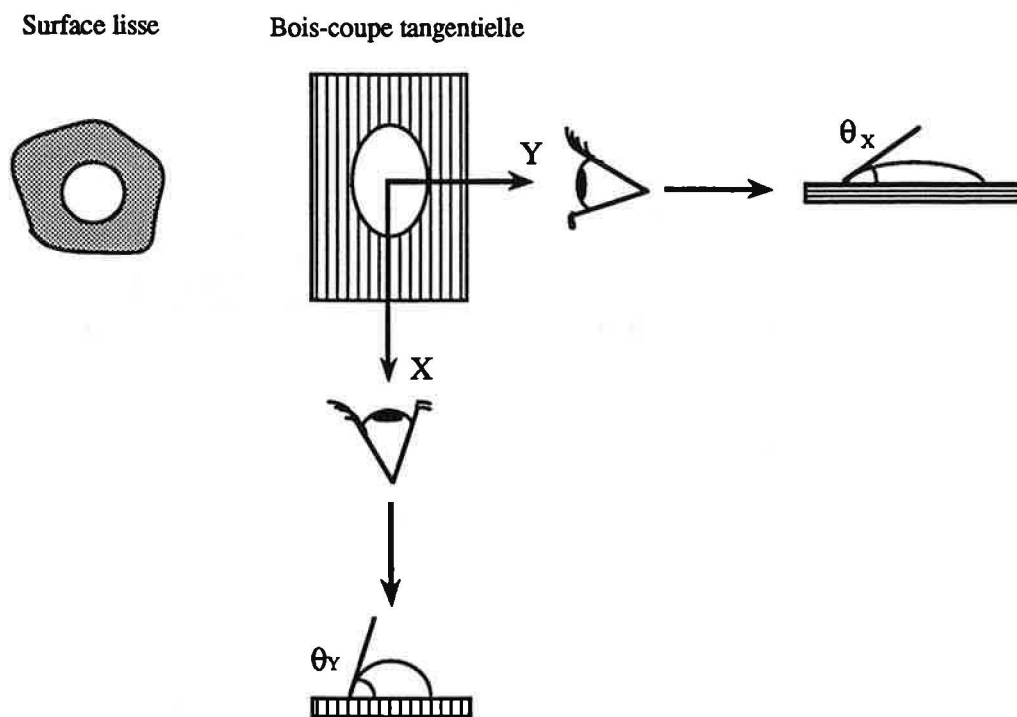


Fig. 59 : Influence de l'état de surface sur la géométrie de la goutte.

L'angle réel Θ_r du liquide sur un solide rugueux est relié à un angle théorique Θ_o (ou intrinsèque) du liquide sur le même solide lisse par la relation suivante [131] :

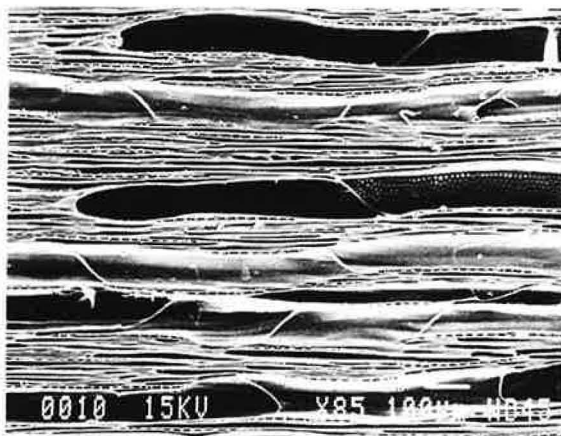
$$r = \frac{\cos \theta_r}{\cos \theta_o} \quad (34)$$

où r est le **facteur de rugosité**, représentant le rapport de l'aire de l'interface solide/liquide réelle et de l'aire apparente (géométrique) de cette interface. Le facteur de rugosité r est égal à 1 pour une surface lisse et est supérieur à 1 pour une surface rugueuse.

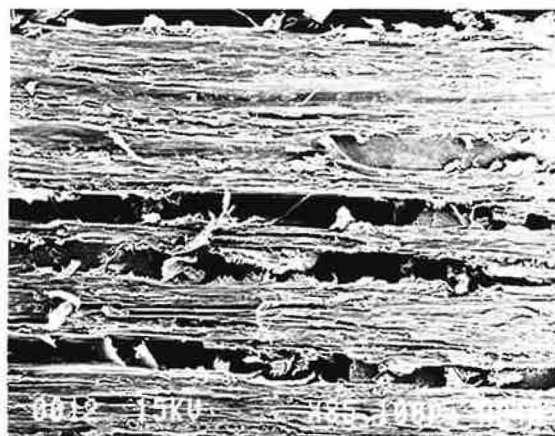
Rozumek [132] a démontré que l'angle de contact selon l'axe X ne subit pas l'influence de la rugosité du support. La mesure de Θ_x donne donc l'angle théorique liquide/bois. En outre, toute réduction de la rugosité entraîne une diminution de l'anisotropie de l'angle de contact.

Pour ces raisons, toutes les mesures ont été effectuées dans le sens des fibres du bois. Notons que la coupe déterminant la surface de mesure a été faite dans le plan tangentiel afin d'éviter la variabilité des bois initial et final du support. Le mode de préparation de la surface (lame de rasoir, rabotage, polissage) a également une influence considérable sur la mouillabilité. Si après l'utilisation de la lame de rasoir, la surface reste impeccable (Fig. 60), le rabotage, quant à lui, laisse cette dernière bien moins nette, car les parois cellulaires sont arrachées (Fig.

61). De plus, bien que l'aspect macroscopique de l'échantillon soit parfait, le polissage entraîne le décollement des parois cellulaires et leur transformation en poudre qui remplit à son tour les cavités du bois et fausse les mesures. Pour cette raison, la possibilité d'utiliser le polissage a été immédiatement rejetée. Entre les deux autres préparations, nous avons retenu le rabotage, procédé appliqué au niveau industriel.



lame de rasoir



rabotage

Fig. 60 et 61 : Influence de la préparation des échantillons sur l'état de surface.

Afin d'éliminer le problème de vieillissement, la finition de la surface par rabotage a été effectuée après le conditionnement, juste avant de commencer les mesures. Les modifications dues au rabotage lors de la création de la surface, entraînent une baisse de la polarité du support [133]. En effet, la création de la surface consomme beaucoup d'énergie, des liaisons sont rompues, les conformations des molécules de la surface sont perturbées, l'eau et des composés volatils s'évaporent. De plus, l'usinage induit des contraintes locales. Le nouveau bois ainsi exposé est non contaminé, de haute énergie superficielle. Sa surface est donc instable et capable d'évoluer. Neumann propose notamment quatre mécanismes de vieillissement :

- 1) migration d'extractibles vers la surface
- 2) modifications chimiques de la surface (de la matière ligneuse ou des extractibles)
- 3) adsorption de gaz, de vapeurs, de contaminants sur la surface
- 4) relaxation des chaînes macromoléculaires qui se trouvent en surface, dont l'arrangement a été perturbé par l'usinage.

III.2.3.3. Influence du temps

Au cours de la mesure, la valeur de l'angle de contact est fortement dépendante du temps. Nous avons choisi d'effectuer des mesures pour $t = 0$ ainsi que pour $t = t_{\text{équilibre}}$ à partir duquel l'angle diminue tout en gardant la surface de sa base constante. Ce temps sépare deux étapes :

- 1) l'**étape d'étalement** au cours de laquelle la surface de la base de contact entre le liquide et le solide augmente ce qui peut être dû à la contamination du support par le liquide autour de la goutte, ou le gonflement de ce dernier par le liquide.
- 2) l'**étape de diffusion**, est représentée par une baisse de l'angle de contact tout en gardant la surface de la base de contact constante. Celle-ci est causée par un transport moléculaire de matière et par une pénétration capillaire.

Pour la méthode à une phase liquide, la surface de la base de la goutte est constante au bout d'une minute. Dans le cas de l'utilisation d'une technique à deux phases liquides, l'équilibre est obtenu après deux minutes. Pour cette méthode, les mesures ont été effectuées immédiatement après l'immersion de l'échantillon dans le n-alcane afin d'éviter une influence possible par la migration des extractibles apolaires vers la surface de l'échantillon.

III.2.4. DETERMINATION DES DIFFERENTS PARAMETRES

III.2.4.1. Détermination de I_{SW}^P

Les interactions polaires I_{SW}^P échangées entre un solide (bois) et l'eau peuvent être déterminées à l'aide de deux méthodes.

La première est basée sur la mesure de l'angle de contact formé par des liquides dont les composantes de l'énergie de surface sont connues. Cette méthode est appelée selon son auteur la **méthode de Fowkes**. Cependant, elle ne sera pas appliquée pour les calculs dans notre travail, car nous avons préféré effectuer ces derniers à partir de la **méthode à deux phases liquides**, seule capable de surmonter le problème de la rugosité. Cette méthode est décrite dans le rappel théorique [§ III.1.4.2.] et fait appel à des valeurs connues, répertoriées dans le tableau suivant (Tab. IX). Néanmoins, nos mesures d'angles de contact portent sur les deux méthodes, ce qui nous conduit à rajouter dans le tableau les valeurs pour le diiodométhane.

	$\gamma_L^{(a)}$	$\gamma_L^d^{(a)}$	$\gamma_L^p^{(a)}$	$\gamma_{HW}^{(b)}$
Eau	72,6	21,6	51	-
Diiodométhane	50,8	48,5	2,3	-
Pentane	15,7	15,7	0	51,5
Hexane	18,4	18,4	0	50,5
Octane	21,3	21,3	0	49,8
Décane	23,4	23,4	0	51,0

γ_L^d - composante dispersive de l'énergie libre de surface du liquide

γ_L^p - composante polaire de l'énergie libre de surface du liquide

γ_{HW} - énergie libre interfaciale n-alcane / eau

(a) - d'après Rozumek [132]

(b) - d'après Schultz [125].

Tab. IX : Energies superficielles des liquides utilisées.

La méthode à deux phases liquides permet de déterminer les interactions polaires I_{SW}^P soit par la **régression linéaire** soit par l'**angle de contact** formé par des gouttes d'eau en **milieu octane**. Dans le cas de la régression linéaire, I_{SW}^P est déterminé à partir de l'équation générale :

$$\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \theta = 2 (\gamma_S^D)^{1/2} [(\gamma_W^D)^{1/2} - (\gamma_H^D)^{1/2}] + I_{SW}^P. \quad (35)$$

Connaissant les valeurs de l'angle de contact, il est alors possible de tracer la partie gauche de l'équation en fonction de $(\gamma_W^D)^{1/2} - (\gamma_H^D)^{1/2}$. Nous pouvons donc déterminer I_{SW}^P (ordonnée à l'origine) et γ_S^D (pente). Cependant, la présence éventuelle d'extractibles apolaires dans le bois nous conduit à être prudents. En effet, certains auteurs ont été obligé d'appliquer une autre méthode de détermination de γ_S^D [132]. Nous reviendrons sur ce problème dans le paragraphe III.2.3.2., entièrement consacré à l'influence des extractibles sur la mouillabilité, et à la possibilité de contamination des liquides de mesure par ces derniers.

La deuxième méthode permet d'obtenir la valeur de I_{SW}^P directement à partir de l'angle de contact formé par une goutte d'eau en milieu octane. Pour ce système particulier, γ_W^D est pratiquement égal à γ_H , simplifiant ainsi l'équation (35) :

$$I_{SW}^P = \gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \theta. \quad (36)$$

L' exemple de la détermination graphique de I_{SW}^P par la régression linéaire dans le cas d'échantillons du bois naturel à $t = 0$ est présenté dans la figure suivante (Fig. 62) :

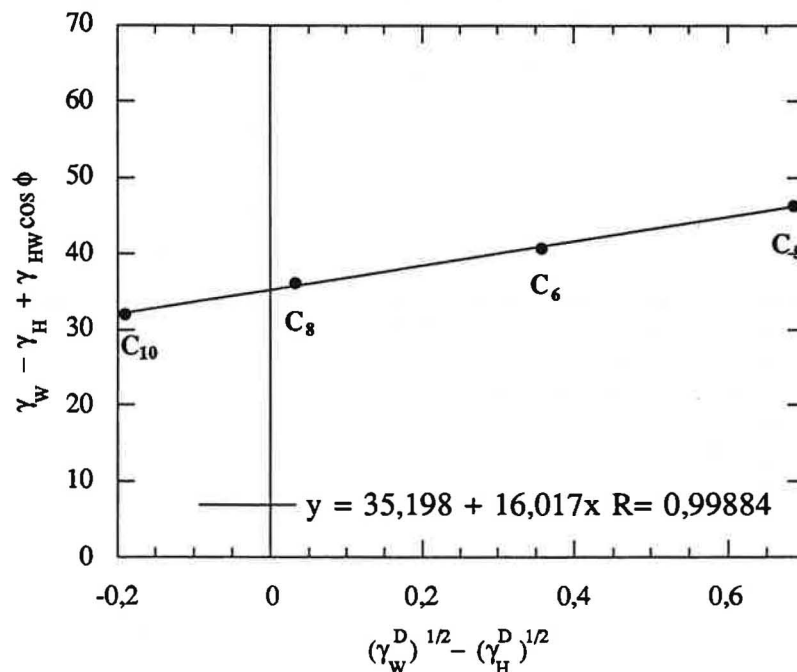


Fig. 62 : Détermination de la valeur des interactions polaires pour le bois naturel à $t = 0$.

Les résultats de I_{SW}^P calculés par les deux méthodes pour les échantillons naturel et traités, à temps de mesure différents, sont tracés sur la figure suivante (Fig. 63) :

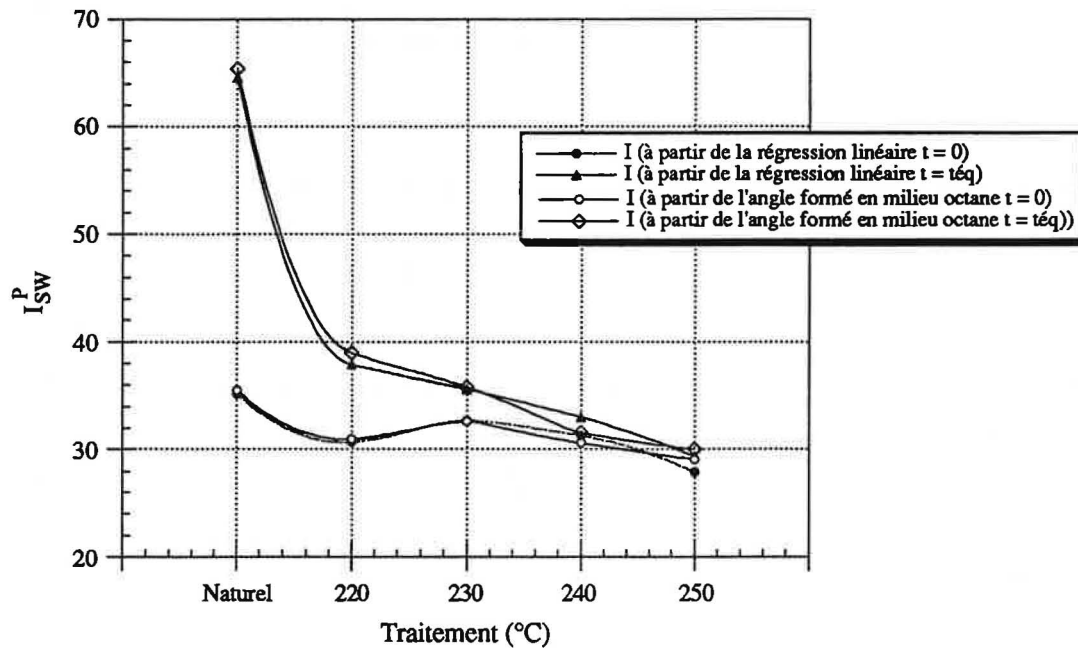


Fig. 63 : Comparaison des résultats calculés à partir des deux méthodes.

Nous constatons un bon accord entre les deux méthodes. Cependant, nous ne conserverons par la suite que les valeurs obtenues à partir de la régression linéaire, car elles répondent mieux à la variabilité de la composition chimique du bois. La méthode de calcul à partir de la valeur de l'angle de contact formé par une goutte d'eau en milieu octane est bien évidemment plus rapide car il n'est pas nécessaire d'employer les autres milieux. Toutefois, cette technique n'est applicable qu'aux matériaux possédant une structure homogène et très bien définie. Les valeurs des angles de contact sont répertoriées dans les tableaux de l'Annexe 10.

Chaque valeur est la moyenne obtenue à partir de 20 gouttes c'est-à-dire 40 valeurs (l'angle de contact est mesuré de chaque côté de la goutte).

III.2.4.2. Détermination de γ_S , γ_S^P , et γ_S^D

Plusieurs possibilités de détermination de l'énergie superficielle ont été proposées. Neumann [119] suggère de calculer γ_{SL} et γ_{SV} à partir de la méthode à une phase liquide à l'aide de l'équation d'état (37) :

$$\gamma_{SL} = \frac{(\sqrt{\gamma_{SV}} - \sqrt{\gamma_{LV}})^2}{1 - 0,015 \cdot \sqrt{\gamma_{SV} \cdot \gamma_{LV}}}. \quad (37)$$

Dans ce cas, la composante polaire de l'énergie de surface γ_S^P est calculée à partir de la relation :

$$I_{SW}^P = 2 \sqrt{\gamma_S^P \cdot \gamma_W^P}, \quad (38)$$

(I_{SW}^P étant déterminé à partir d'une méthode à deux phases liquides), et la composante dispersive γ_S^D à l'aide de l'équation :

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P, \quad (39)$$

γ_S correspond à γ_{SL} de l'équation d'état.

L'équation d'état (37) a été démontrée à l'aide de considérations thermodynamiques basées sur les équations pour un système contenant un solide, un liquide et sa vapeur. La pression de vapeur et la solubilité du solide sont supposées négligeables [134]. Or, cette équation a des limites mathématiques. Même si ces dernières peuvent être surmontées par l'algorithme proposé par Taylor [135], nous avons préféré, dans la mesure du possible, effectuer tous les calculs à partir de la même méthode - celle qui a servi à calculer les interactions polaires (méthode à trois phases). Les valeurs I_{SW}^P et γ_S^D étant connues, il est aisé de calculer la composante polaire γ_S^P et l'énergie superficielle γ_S à partir des équations (38) et (39). Nous éviterons ainsi de mélanger des méthodes fondées sur des théories différentes.

III.2.5. ETUDE DE LA POSSIBILITE DE CONTAMINATION DES LIQUIDES DE MESURE

Dans un système à deux phases liquides, deux types de contamination sont possibles. Le premier est celui de la contamination des hydrocarbures (apolaires) par des extractibles de nature apolaire. Inversement, la goutte d'eau (polaire) peut être contaminée par des extractibles polaires.

Afin de pouvoir utiliser cette méthode pour la détermination de la composante dispersive γ_S^D , il faut d'abord s'assurer que les liquides de référence ne sont pas contaminés par la migration possible des extractibles apolaires contenus dans le bois.

III.2.5.1. Influence des extractibles apolaires

Comme nous l'avons vu dans le rappel théorique, la méthode à deux phases liquides consiste en une immersion du bois dans une série de n-alcanes. Dans les conditions idéales, les extractibles contenus dans le bois ne devraient contaminer ni les n-alcanes, ni les gouttes d'eau. Cependant, de nombreux chercheurs ont été confrontés à ce problème. Rozumek [132] a démontré que les angles de contact d'une goutte d'eau formés sur le pin en milieu n-alcanes sont en ordre décroissant du pentane au hexadécane. Par contre, le classement est inversé après extraction :

$$\theta_{\text{hexadécane}} > \theta_{\text{octane}} > \theta_{\text{hexane}} > \theta_{\text{pentane}}.$$

Effectivement, le pin maritime contient des extractibles de nature apolaire (résine), donc susceptibles d'être éliminés par les hydrocarbures. Dans ce cas, la composante dispersive (donc non-polaire) ne peut pas être déterminée à partir de cette méthode.

Ceci nous a conduit à vérifier si la contamination des liquides de référence par des extractibles a lieu et à choisir ainsi la méthode de calculs.

Afin d'obtenir les taux d'extractibles apolaires, nous avons donc effectué l'extraction des échantillons par de l'hexane (qui appartient à la famille des hydrocarbures). Nous pouvons constater que le taux d'extractibles est faible. Nous considérons que la variabilité est due à l'erreur de pesée et que le taux d'extractibles est donc nul.

De plus, nos angles de contact en milieu alcane se classent dans l'ordre :

$$\theta_{\text{décane}} > \theta_{\text{octane}} > \theta_{\text{hexane}} > \theta_{\text{pentane}},$$

c'est-à-dire comme chez Rozumek pour des échantillons extraits, donc ne contenant plus des composants apolaires.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que la contamination des n-alcanes n'a pas lieu. Ceci nous permet de **déterminer la composante dispersive γ_S^D à l'aide de la méthode à deux phases liquides.**

III.2.5.2. Influence des extractibles polaires

Nous avons profité de cette étude pour vérifier le même phénomène pour les gouttes d'eau utilisées dans l'expérience. Il s'agit cette fois, bien évidemment, de la possibilité de contamination par des composants extractibles de nature polaire.

Dans ce but, nous avons extrait des échantillons de bois par de l'eau chaude. Nous constatons un taux important d'extractibles polaires (Fig. 64). Ce dernier varie en fonction de la température de traitement, ainsi que du temps d'extraction.

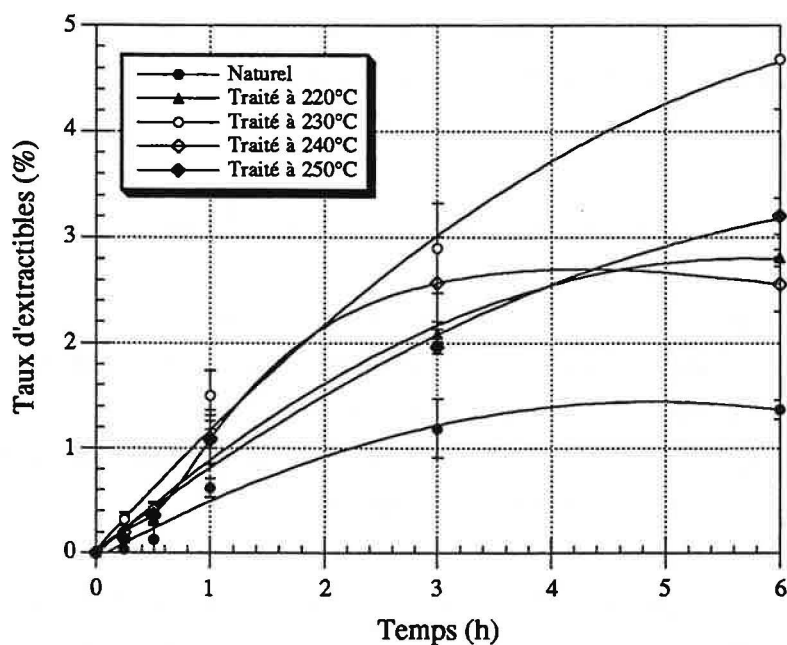


Fig. 64 : Taux d'extractibles des échantillons extraits par l'eau chaude.

Cependant, il s'agit des conditions expérimentales dures (l'eau bouillante) qui ne se reproduisent jamais pendant les mesures de mouillabilité. Nous avons donc eu recours à une expérience beaucoup plus fine.

Imaginons qu'un simple contact d'une goutte d'eau avec le bois au cours des mesures suffise pour que le passage d'extractibles dans celle-ci ait lieu. Nous avons donc pris un matériau de référence, non poreux et d'une composition chimique bien définie. Ensuite, nous avons déposé sur ce dernier les gouttes d'eau et mesuré les angles de contact afin d'obtenir les caractéristiques avec de l'eau **non polluée**. Nous avons ensuite déposé les gouttes d'eau non polluée sur les échantillons de bois. Après un laps de temps correspondant au temps réel de l'expérience, nous avons récupéré les gouttes considérées comme **polluées par des**

extractibles afin de les redéposer sur notre matériau de référence et mesurer à nouveau les valeurs d'angles de contact. Si l'extraction a lieu, l'angle de contact devrait être différent. Le matériau de référence utilisé a été le film de poly(éthylène téréphtalate) (PET) et les résultats ainsi obtenus sont présentés dans le tableau suivant (Tab. X) :

Echantillon	Angle (°)	Nombre de gouttes
Feuille PET + gouttes d'eau non-contaminées	75,9 ± 3,6	15
Feuille PET + gouttes d'eau récupérées sur le bois naturel	73,5 ± 4,4	15
Feuille PET + gouttes d'eau récupérées sur le bois traité à 240°C	76,1 ± 3,5	15

Tab. X : Etude de la contamination possible de l'eau par des extractibles polaires.

Comme les valeurs d'écart-type dépassent largement la différence des angles de contact, nous considérons cette différence est négligeable. Nous supposons alors que la contamination des liquides employés pour les mesures n'a pas lieu. Nous pouvons donc effectuer **tous les calculs à partir de la méthode à deux phases liquides.**

III.2.6. INFLUENCE DE L'HUMIDITE CONTENUE SUR LA MOUILLABILITE DU BOIS PAR L'EAU (à partir de la méthode à une phase liquide)

Lors du conditionnement, le bois reprend selon la température de traitement une certaine quantité d'eau, sous forme d'eau liée par l'intermédiaire de ses sites hygroscopiques. Or, ces sites sont en partie détruits lors du traitement thermique, et la reprise d'eau sous forme liée sera d'autant plus faible que la température du traitement sera élevée. Cette présence d'eau liée dans le bois favorise la mouillabilité du support par l'eau. La figure suivante (Fig. 65) montre non seulement l'influence de l'humidité contenue sur la mouillabilité, mais notamment celle du temps sur l'évolution de l'angle de contact formé par l'eau (selon la méthode à une phase liquide, c'est-à-dire sans le milieu n-alcane). Nous constatons qu'après la réтификаtion l'influence du temps est moins sensible.

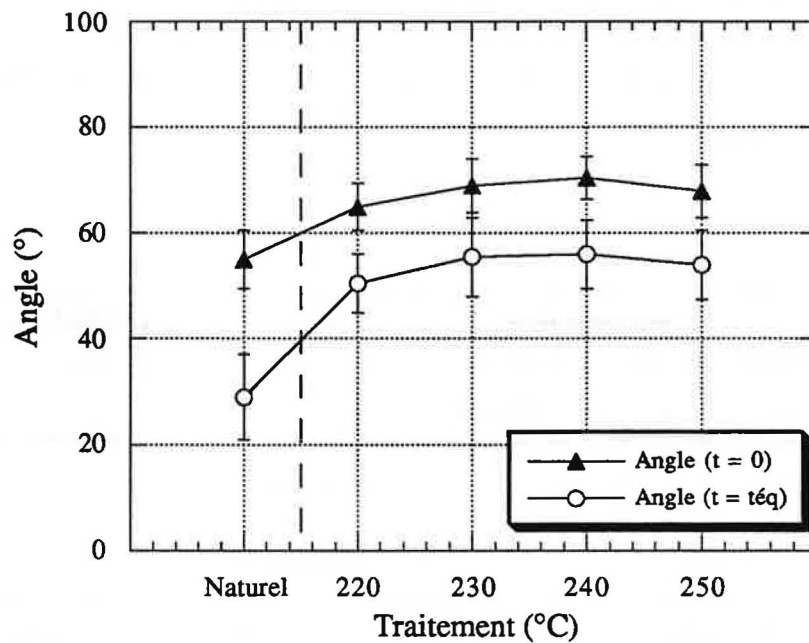


Fig. 65 : Evolution de l'angle de contact en fonction du temps et de l'humidité contenue (selon la méthode à une phase liquide).

L'hypothèse de la relation entre la présence d'eau liée (l'humidité contenue) et la mouillabilité est confirmée par la méthode à deux phases liquides présentée sur la figure suivante (Fig. 66).

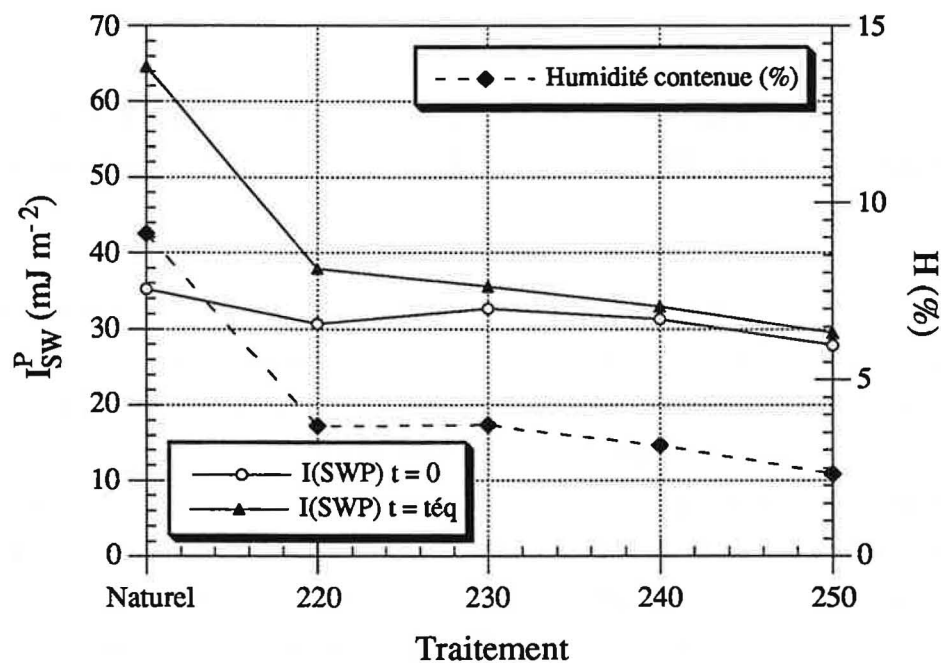


Fig. 66 : Influence de l'humidité sur les interactions polaires du bois.

Nous remarquons que pour t à l'équilibre, les courbes d'humidité et des interactions polaires ont le même comportement.

Il est en effet connu que les molécules hydrophiles sont dotées d'une bonne flexibilité. Ainsi, tournées en absence de liquide vers l'intérieur de l'échantillon, ces dernières se retournent vers l'extérieur dès que la surface et le liquide sont mis en contact, et les interactions peuvent avoir lieu. Cependant, la création de ces interactions demande un certain temps.

Nous concluons qu'il est **indispensable d'effectuer les calculs des propriétés superficielles à partir des angles de contact à $t = 0$** , car l'allure de cette courbe est indépendante de celle de l'humidité. Nous pouvons donc considérer qu'elle décrit des propriétés superficielles du bois sans prendre en compte l'humidité contenue.

Dans le cas, où des mesures d'angles de contact à $t = 0$ s'avèrent impossibles (manque de matériel d'enregistrement visuel), il est nécessaire de surmonter l'influence de l'humidité contenue dans le bois à t à l'équilibre. N'ayant pas la possibilité de sécher les échantillons à cause de la désactivation thermique possible du bois naturel, il faudrait conditionner le bois à différents taux d'humidité. Suite à des mesures de mouillabilité, il serait possible d'extrapoler l'angle de contact et donc l'énergie superficielle à taux d'humidité nul. Dans ce cas, nous aurions des vraies caractéristiques superficielles du matériau bois.

III.2.7. PROPRIETES SUPERFICIELLES DU BOIS CALCULEES A PARTIR DE LA METHODE A DEUX PHASES LIQUIDES

Le tableau suivant (Tab. XI) répertorie les valeurs des interactions polaires (I_{SW}^P), de l'énergie superficielle (γ_S) et ses composantes dispersive et polaire (γ_S^D et γ_S^P) en fonction de la température de traitement du bois à $t = 0$:

Echantillon $t = 0$	γ_S	γ_S^P	γ_S^D	I_{SW}^P
Naturel	70,3	6,1	64,2	35,2
Traité 220°C	50,9	4,6	46,3	30,7
Traité 230°C	53,3	5,2	48,1	32,7
Traité 240°C	48,7	4,8	43,9	31,3
Traité 250°C	46,9	3,8	43,1	27,9

Tab. XI : Influence de la température de traitement du bois sur les interactions polaires, l'énergie superficielle et ses composantes.

Toutes les valeurs diminuent avec l'augmentation de la température du traitement. Parmi les nombreuses théories susceptibles d'expliquer ce phénomène, la théorie de la **désactivation thermique** nous paraît particulièrement bien adaptée.

III.2.8. PHENOMENE DE LA DESACTIVATION THERMIQUE

De nombreux chercheurs se sont penchés sur ce problème. Rappelons que le terme de désactivation thermique est employé pour tout traitement du bois à température supérieure à 150°C. Dépassant largement cette valeur, le processus de réification peut très bien entraîner ce phénomène.

III.2.8.1. Désactivation thermique par oxydation

Chow [136] explique la désactivation thermique par une **oxydation**, due à la carboxylation des groupements hydroxyle et aldéhyde, se traduisant par une croissance de l'absorption d'un faisceau infra-rouge à 1730 cm⁻¹. Cette fréquence est caractéristique des groupements carbonyle.

Nous avons vérifié cette hypothèse par l'analyse infra-rouge en réflexion diffuse à transformée de Fourier (I.R.F.T.) du bois traité à différentes températures (Fig. 67). Il est connu que l'analyse quantitative par IR est très délicate. Nous avons exploité nos spectres par la méthode de Kubelka-Munk sur des échantillons à l'état massif. Leur surface a été coupée par une lame de rasoir afin d'obtenir une surface nette, mais présentant cependant une certaine rugosité (lumens des cellules) importante pour éviter la réflexion spéculaire.

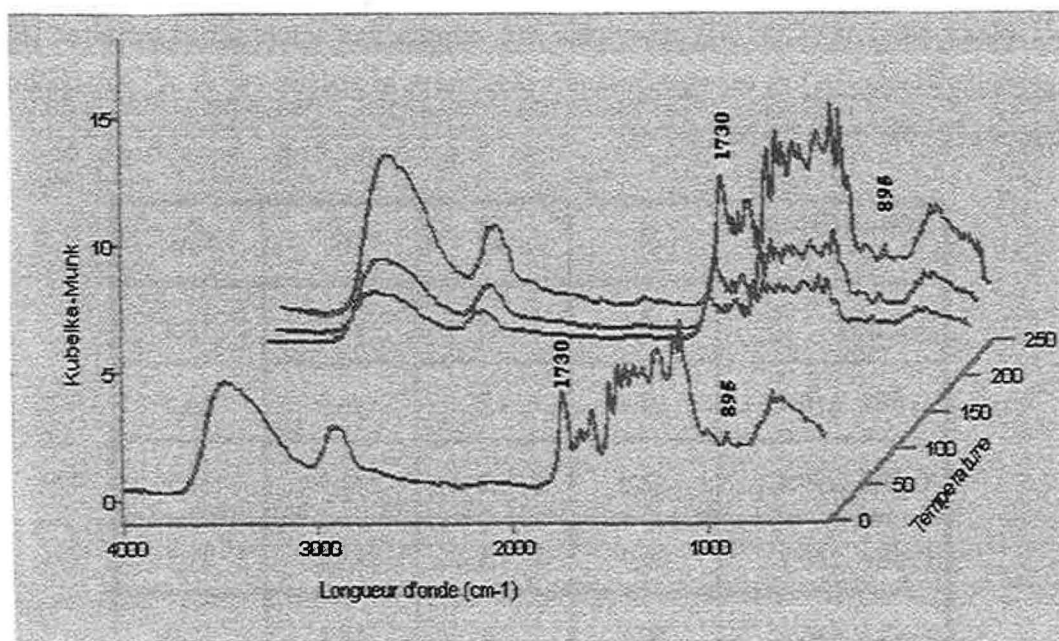


Fig. 67 : Spectres IR en réflexion diffuse des différents traitements du bois.

Toutes les valeurs présentées sont, dans un souci de rigueur, des intensités relatives, c'est le rapport entre l'intensité de notre bande et celle de la bande de référence (895 cm^{-1}) [137]. Effectivement, nous constatons une augmentation de l'absorption à 1730 cm^{-1} pour le bois rétifé (Fig. 68).

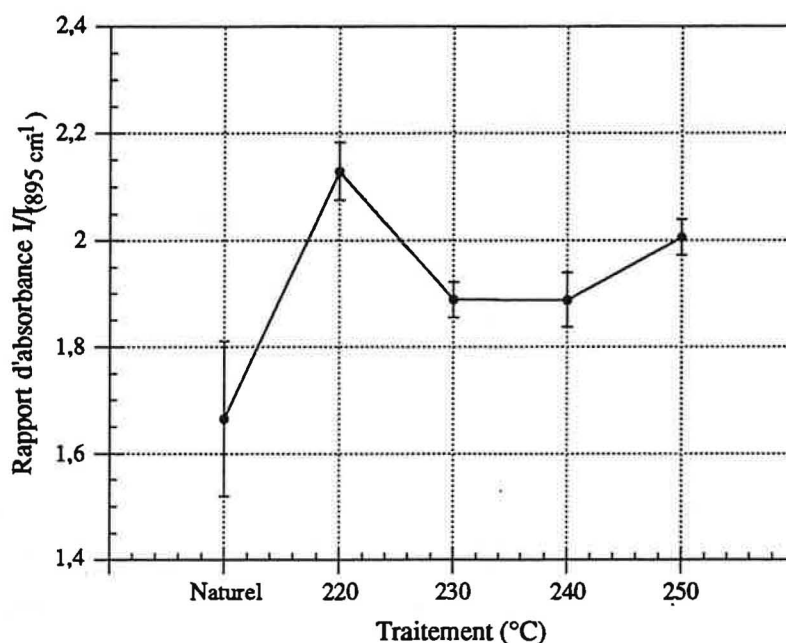


Fig. 68 : Intensité relative de la bande à 1730 cm^{-1} pour les différents traitements du bois.

III.2.8.2. Influence des extractibles sur la mouillabilité

Un autre facteur mis en cause à propos de la désactivation thermique est celui de la **migration des extractibles**. Plusieurs auteurs ont relié leur présence à la modification de la mouillabilité et de l'énergie superficielle du bois. Selon Kuo et *al.* [138], les extractibles se déposent sur les parois cellulaires et pour la plupart d'entre eux, une simple extraction à l'eau chaude est suffisante pour les éliminer. Les extractibles solubles dans l'eau sont transportés le long de la surface par cette dernière, et s'y déposent après son évaporation lors du séchage [139]. La quantité transportée varie avec la température, car celle-ci influe sur leur solubilité.

La présence d'extractibles sur la surface du bois influe sur la création de liaisons. Elle est affectée par la réduction de la mouillabilité, l'inhibition de la pénétration des adhésifs, le retardement ou l'accélération de la réticulation, ou par la dilution des adhésifs solides [140]. Selon Tinh et *al.* [141], l'élimination des extractibles améliore la mouillabilité des essences tropicales. Des résultats similaires ont été obtenus pour l'extraction de l'apitong par le mélange benzène-éthanol. Ainsi, l'élimination des extractibles de faible polarité entraîne une diminution de l'énergie superficielle [142]. Ce résultat semble être confirmé par d'autres auteurs [143], qui

relient l'augmentation de la mouillabilité à la présence d'extractibles polaires, et, au contraire, sa diminution à la présence d'extractibles de nature non-polaire.

En résumé, la contamination de la surface par des extractibles se traduit par :

- l'augmentation de la possibilité de **contamination** et de **réduction de la cohésion de l'adhésif**,
- le **blocage des sites réactifs** sur la surface du bois ce qui empêche la mouillabilité par l'adhésif,
- l'**augmentation de l'acidité du bois** par l'oxydation des extractibles qui facilite ainsi sa dégradation. De plus, l'acidité peut avoir une influence sur la réticulation de certaines résines (par exemple phénoliques), pour lesquelles la réduction du pH entraîne une gélification prématurée et, par conséquent, une pénétration difficile. Les extractibles peuvent notamment augmenter la solubilité aqueuse des résines déjà réticulées [139].

Etant donné que notre processus de traitement thermique génère un taux d'extractibles non négligeable, nous avons été amené à étudier leur influence sur la mouillabilité. Nous avons comparé la courbe des angles de contact en fonction du traitement du bois avec celles des taux d'extractibles, extraits au Soxhlet dans les solvants suivants : le mélange benzène-éthanol, l'eau chaude et l'hexane (Fig. 69). Les échantillons ont été extraits à l'état massif, car leur broyage pourrait fausser les résultats.

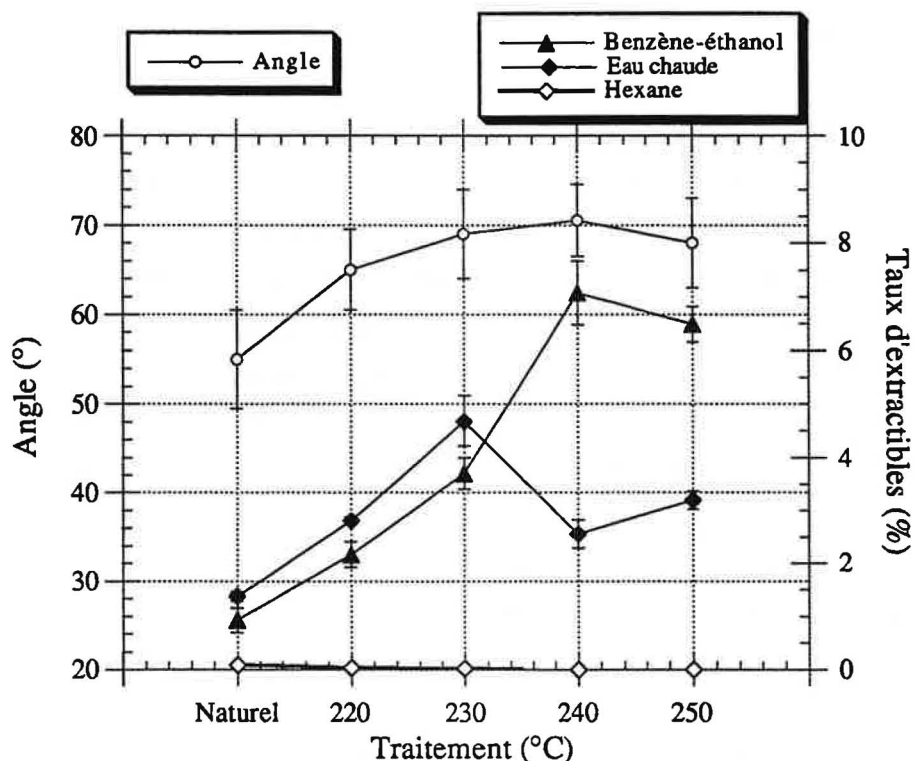


Fig. 69 : Influence des extractibles sur la mouillabilité du bois.

Nous remarquons que les valeurs des angles de contact augmentent jusqu'à 240°C. Seule la courbe de l'extraction dans le mélange benzène-éthanol, qui élimine des composants peu polaires, présente une allure similaire. En effet, le traitement de la réтификаction entraîne un changement du taux d'extractibles qui provient probablement de la destruction des hémicelluloses lors de ce procédé. Comme les extractibles contribuent à la grande acidité chez les feuillus [144], l'augmentation de ces derniers devrait se projeter sur le taux d'acides contenus, plus particulièrement étudiée dans le chapitre concernant les réactions de prétraitement.

Nous avons pu, au cours de cette étude, établir que la désactivation thermique consécutive au traitement de la réтификаction provenait essentiellement de l'augmentation du taux d'extractibles de nature peu polaire. Ces composés jouent un rôle important dans les phénomènes de surface suite aux transformations chimiques lors de la réтификаction. Il aurait été intéressant de les extraire et de refaire la mesure des angles de contact pour confirmer l'hypothèse précédente.

III.2.8.3. Autres théories de la désactivation thermique

Une autre théorie à ce sujet est proposée par De Bruyne [145], qui interprète la désactivation par la **formation de ponts éther** suite à une condensation de groupements hydroxyle des chaînes cellulosiques. Ils ne sont alors plus disponibles pour la liaison d'où la diminution de la mouillabilité du support. Elbez et Schambourg [146] expliquent ce phénomène par le **fluage de la lignine**, et Hillis [147] par la **dégradation des hémicelluloses**. Etant donné que la plastification de la lignine a lieu à partir de 100°C et que le début de la dégradation des hémicelluloses se situe autour de 80°C, les deux effets se produisent pendant la réтификаction. Cette théorie constitue une autre possibilité d'explication de nos résultats.

III.2.9. MOUILLABILITE DU BOIS PAR LES RESINES D'IMPREGNATION

La mouillabilité du bois par des résines résulte des interactions entre ces derniers, et conditionne entre autres la résistance mécanique des assemblages. Elle est donc indispensable à l'obtention d'une bonne adhésion. En effet, une bonne mouillabilité augmente l'aire de contact interfaciale bois/résine, ce qui par conséquent avantage la possibilité d'**accrochage mécanique**, d'**adsorption** et de **couplage chimique**. Les trois mécanismes responsables de l'adhésion au matériau bois sont ainsi favorisés.

Une bonne mouillabilité conditionne une bonne diffusion de la résine dans le support, qui conduit après la polymérisation à la formation d'une "interphase". Cette dernière assure ensuite le transfert des contraintes entre le bois et la résine.

Plusieurs études ont tenté de relier la mouillabilité avec la qualité de collage. Cependant, les mesures de mouillabilité décrites dans la littérature sont rendues difficiles par la viscosité des résines, car la théorie de mouillage considère un liquide non visqueux. Afin de pallier cet inconvénient, une méthode permettant de délimiter l'étalement visqueux et la diffusion, et d'accéder ainsi à l'angle de contact résine/bois intrinsèque, a été proposée [132]. Dans notre cas, nous n'avons pas abordé cet aspect du problème. En effet, nos monomères d'imprégnation ne sont pas visqueux.

III.2.9.1. Conditions expérimentales

Comme nous l'avons démontré dans les paragraphes III.2.3.2. et III.2.6., l'état de surface du support, ainsi que le taux d'humidité jouent un rôle important dans la mouillabilité. Nous avons donc fixé certaines conditions de mesure.

La première est celle de l'humidité. Si la détermination des propriétés superficielles du bois en tant que matériau exclut le séchage, ceci n'est plus vrai pour l'étude de la mouillabilité du bois par les monomères choisis. En effet, nous souhaitons simplement suivre le mouillage à l'aide de l'évolution de l'angle de contact sans effectuer les calculs. Afin de s'approcher le plus possible de la réalité, nous avons jugé plus correct de sécher préalablement les échantillons, car par la suite, l'imprégnation sera effectuée à partir d'échantillons à l'état anhydre.

Nous avons choisi le **rabotage** comme technique de préparation de la surface. Il s'agit, comme dans le cas précédent, du procédé le plus proche des pratiques industrielles.

Afin de réduire le nombre d'échantillons, nous n'avons comparé que la mouillabilité du **bois naturel** et celui du **bois traité à 240°C**, étudiés dans la suite de ce travail.

III.2.9.2. Evolution de l'angle de contact

Afin de déterminer une bonne compatibilité entre les adhésifs et le bois, il est nécessaire de mesurer l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps [148].

Nous avons donc suivi la cinétique de l'évolution des angles de contact formés par nos résines et certains agents liants. Les résultats obtenus pour le bois naturel sont présentés dans la figure suivante (Fig. 70) :

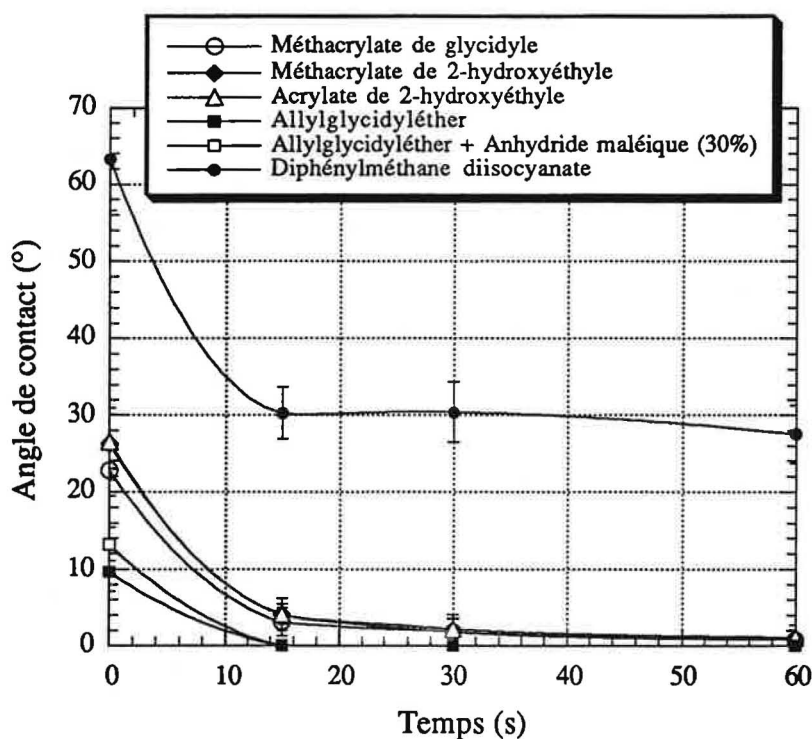


Fig. 70 : Evolution de l'angle de contact de produits d'imprégnation sur le bois naturel en fonction du temps.

Nous constatons une très bonne mouillabilité des échantillons par les résines choisies. De plus, cette dernière est amplifiée par le traitement de réticulation. L'allure des courbes étant identique, la seule différence réside en un mouillage plus rapide, puisque l'angle de contact est déjà indéterminable au bout de 15 secondes. Nous avons donc préféré présenter la courbe qui met bien en évidence la différence de mouillage entre les deux types de bois (Fig. 71). Il s'agit d'un des agents liants, du diphénylméthane diisocyanate. Nous remarquons une très nette différence entre les valeurs des angles de contact qui est principalement la conséquence de deux phénomènes.

Le premier, le plus marquant, concerne la différence de vitesse de pénétration dans le bois. Celle-ci dépend probablement de la porosité plus importante du bois réticulé [Chap. II et IV].

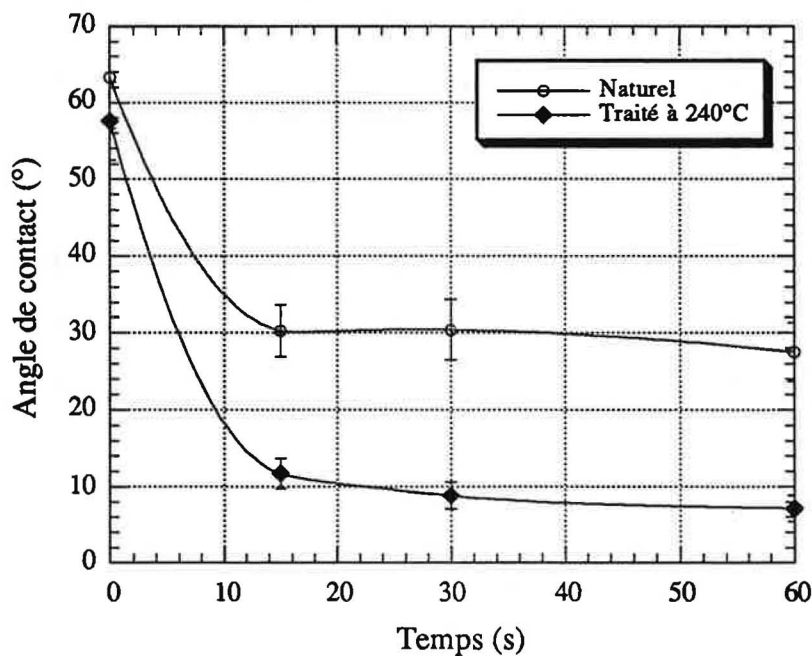


Fig. 71 : Evolution des angles de contact du diphenylmethane diisocyanate sur les bois naturel et réifié à 240°C.

Si la pénétration des résines dépend en général de la viscosité ainsi que de leur distribution moléculaire, l'angle initial ne dépend que de la nature chimique des chaînes polymériques [148]. Dans notre cas, l'angle initial nous a servi à montrer la différence entre les deux types de bois (Tab. XII).

Monomère	Naturel	Réifié
Méthacrylate de glycidyle	23,0 ± 3,5	12,5 ± 2,0
Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle	26,5 ± 4,5	24,5 ± 4,0
Acrylate de 2-hydroxyéthyle	26,5 ± 3,5	22,5 ± 3,5
Allylglycidyléther	9,5 ± 2,5	5,5 ± 1,5
Allylglycidyléther + 30% d'anhydride maléique	13,0 ± 2,0	10,5 ± 2,0
Diphénylméthane diisocyanate	63,5 ± 6,5	57,5 ± 5,0

Tab. XII : Angles initiaux des résines employées.

En effet, la différence dans le cas du méthacrylate de glycidyle et d'allylglycidyléther est significative. Pour les autres résines, il nous est plus difficile de conclure, car les résultats manquent de précision. Cependant, nous sommes capables d'affirmer que la différence de mouillage est due non seulement à la porosité, mais aussi aux changements physico-chimiques du bois lors de la réтификаtion, confirmés par les mesures des propriétés superficielles.

III.3. CONCLUSION

Nous avons déterminé les propriétés superficielles des bois naturel et traité à différentes températures. Pour le faire, nous avons vérifié les différentes possibilités de contamination de liquides de mesure. Aucune migration des extractibles n'ayant lieu, nous avons pu effectuer tous les calculs à partir de la méthode à deux phases liquides. Nous avons montré l'influence de l'humidité contenue sur la mouillabilité, liée directement à la nécessité d'effectuer tous les calculs à partir des angles de contact repérés à $t = 0$. Afin d'expliquer une diminution de toutes les valeurs des propriétés superficielles, la théorie de la désactivation thermique avec les différentes explications a été avancée.

Enfin, un bon mouillage étant primordial pour une bonne imprégnation, nous avons testé l'évolution de l'angle de contact de résines sur les différents types du bois. Ainsi, nous avons montré l'effet du traitement thermique sur l'amélioration de l'affinité du bois avec les résines employées.

CHAPITRE IV

ETUDE DU PROCEDE D'ELABORATION DU COMPOSITE BOIS - POLYMERE

IV. ETUDE DU PROCEDE D'ELABORATION DU COMPOSITE BOIS-POLYMERE

IV.1. PRETRAITEMENT DU BOIS PAR ESTERIFICATION

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents (Chap. I et II), l'imprégnation du bois peut améliorer certaines de ses propriétés, plus particulièrement la stabilité dimensionnelle et la dureté.

L'absence de liaison chimique entre le monomère et la paroi cellulaire du bois nous amène à introduire dans le traitement une étape supplémentaire : la **fonctionnalisation du bois par l'estérification**. Il nous faut en effet trouver des molécules bifonctionnelles capables de former des liaisons covalentes à la fois avec les sites réactifs du bois et ceux du monomère. Le choix de ces molécules dépend de la nature du monomère. Le but est de choisir l'agent liant permettant la réalisation d'un composite bois-polymère, dont les caractéristiques essentielles seraient une grande stabilité dimensionnelle et une dureté importante.

Une des familles utilisées en tant qu'agent liant (Chap. I) est celle des **anhydrides d'acides dicarboxyliques**. Ces derniers réagissent avec les groupements hydroxyle du bois en créant des fonctions carboxyle, capables de poursuivre la réaction avec le monomère. Ce type de traitement, jamais essayé auparavant sur le bois rétifé, constitue l'intérêt de ce chapitre.

IV.1.1. TAUX D'ACIDE

L'efficacité de la réaction du bois avec les anhydrides est conditionnée par la quantité de groupements carboxyle présents dans celui-ci après le traitement. Cette quantité se traduit par l'acidité et s'exprime en eq/kg. La détermination du **taux d'acide** et son calcul sont décrits dans l'Annexe 11.

Avant d'être estérifiés, les échantillons sont d'abord **extraits** par un mélange benzène-éthanol. Nous sommes conscients que cette extraction fragilise le bois en enlevant ses composés libres, et reste économiquement irréalisable au niveau industriel. Cependant, nous sommes obligés d'extraire l'excès d'anhydride après estérification afin d'obtenir les taux d'acide correspondant réellement à la quantité d'anhydride ayant réagi. Or, le départ de ce dernier pourrait être facilement associé au départ des extractibles, et fausser ainsi les résultats. Nous avons donc préféré extraire nos échantillons dans un premier temps, contrairement aux procédés industriels.

La nécessité de pouvoir comparer les résultats avec le bois d'origine nous a conduit à étudier les influences de la température de traitement et de l'extraction préalable sur le taux d'acide contenu (Fig. 72).

Nous constatons que les taux d'acide du charme extrait et non extrait sont quasiment constants et équivalents jusqu'à 230°C. Au-delà, le taux d'acide diminue brutalement dans le cas du bois extrait, alors que pour le bois non extrait nous observons une augmentation. L'allure de cette dernière courbe suit celle du taux d'extractibles pour le mélange benzène-éthanol (Chap. III).

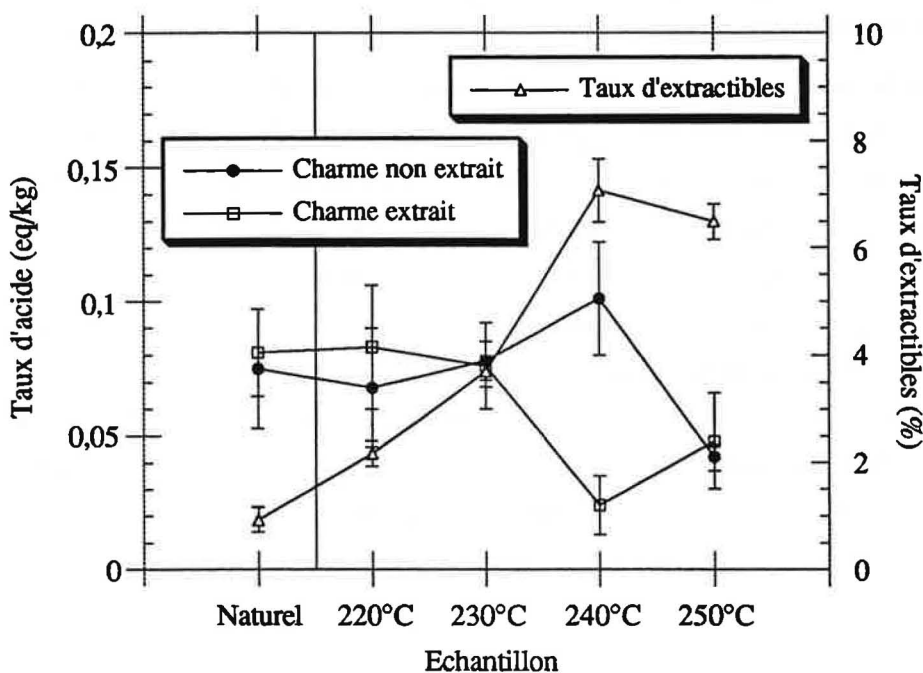


Fig. 72 : Influence de la température de traitement sur le taux d'acide.

Le traitement à 240°C semble entraîner un changement au niveau de l'extractibilité des acides contenus dans le bois par les solvants. Ce phénomène provient probablement de la **dégradation des hémicelluloses** qui a lieu dans ce domaine de températures. A 240°C, les chaînes polysaccharidiques sont coupées en petites fractions qui deviennent alors extractibles. Notons que les hémicelluloses ne sont pas initialement extractibles ce qui permet leur dosage dans le bois. Si cette théorie est juste, le pourcentage de pentosanes, représentant les hémicelluloses, devrait diminuer avec l'augmentation de la température de traitement, puisque les chaînes dépolymérisées sont éliminées pendant l'extraction. Effectivement, nous retrouvons ce résultat dans le tableau (Tab. III, Chap. II).

Notre explication du phénomène corrobore le peu d'informations connues sur les mécanismes de décomposition des hémicelluloses. Selon Fengel [149], leur décomposition se fait en deux étapes. Tout d'abord, les hémicelluloses sont coupées partiellement. Ensuite, les chaînes courtes se dépolymérisent en monomère et se décomposent en produits volatils. La décomposition directe des chaînes en produits volatils peut être aussi envisagée.

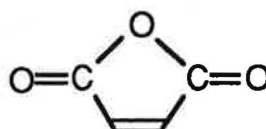
Il faut également remarquer qu'au cours du traitement, la thermocondensation des hémicelluloses avec la lignine a lieu, ce qui augmente artificiellement la teneur des dérivés ligneux à réseau tridimensionnel.

IV.1.2. ESTERIFICATION

Comme nous l'avons dit, l'estérification met en jeu les groupements hydroxyle du bois avec l'anhydride. On obtient ainsi du bois estérifié contenant des groupements carboxyle capables de réagir avec la fonction époxy ou hydroxyle du monomère.

Par la littérature, nous avons choisi pour nos essais préliminaires deux anhydrides (Chap. I), dont les formules sont présentées ci-dessous (Fig. 73) :

anhydride maléique :



anhydride succinique :

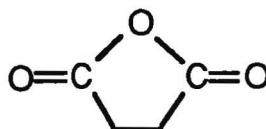


Fig. 73 : Anhydrides utilisés.

Nous avons travaillé avec des cubes de bois de 2 cm de côté séchés à 105°C, dont le prélèvement est identique à celui décrit dans le Chapitre III. Les échantillons subissent ensuite une extraction au soxhlet pendant 14 heures avec un mélange benzène-éthanol (2/1 volumique), puis avec de l'acétone pendant 6 heures avant d'être séchés jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

La réaction se déroule dans un réacteur équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant (Fig. 74), pour différentes températures de réaction, sans solvant, en présence de carbonate de sodium comme catalyseur et avec un large excès d'anhydride durant une heure.

L'excès d'anhydride est extrait au soxhlet avec de l'acétone pendant 6 heures. Les échantillons sont ensuite séchés dans l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

L'estérification du bois est réalisée à différentes températures de réaction et avec différents anhydrides afin de déterminer leur influence sur la quantité de fonctions carboxyle créées dans le bois. Celle-ci est alors évaluée à l'aide du taux d'acide (TA), dont la détermination a été effectuée à l'aide d'un pH-Stat VIT 90 équipé de l'autoburette Radiometer ABU 91.

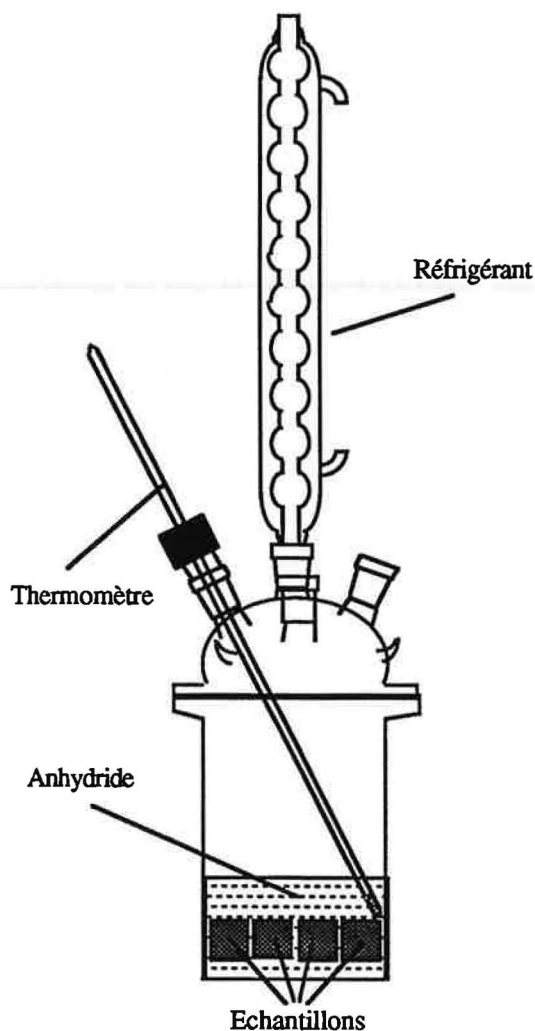


Fig. 74 : Schéma du réacteur.

IV.1.2.1. Essais préliminaires - anhydride succinique

Les essais préliminaires avec l'**anhydride succinique** (point de fusion 117-119°C) se sont traduits par des modifications importantes de l'échantillon; à savoir l'apparition de fissures macroscopiques et d'une couche d'anhydride recristallisé. L'échantillon a de ce fait subi une importante déformation qui ne pouvait pas être justifiée par sa très bonne réactivité avec l'anhydride succinique ($1,65 \pm 0,14$ eq/kg pour le bois rétifé à 220°C). Nous avons donc testé l'**anhydride maléique (AM)**, largement utilisé dans la littérature [88, 89, 91, 107] (point de fusion 51-53°C).

IV.2.1.2. Réaction avec l'anhydride maléique

Les valeurs de taux d'acide pour l'anhydride maléique sont élevées et corroborent celles publiées dans la littérature [107].

La figure suivante (Fig. 75) présente l'influence de la température de traitement du bois sur sa réactivité avec l'anhydride maléique à différentes températures de réaction. Le taux d'acide augmente avec la température d'estérification du bois et reste bien supérieur à celui du bois avant la réaction.

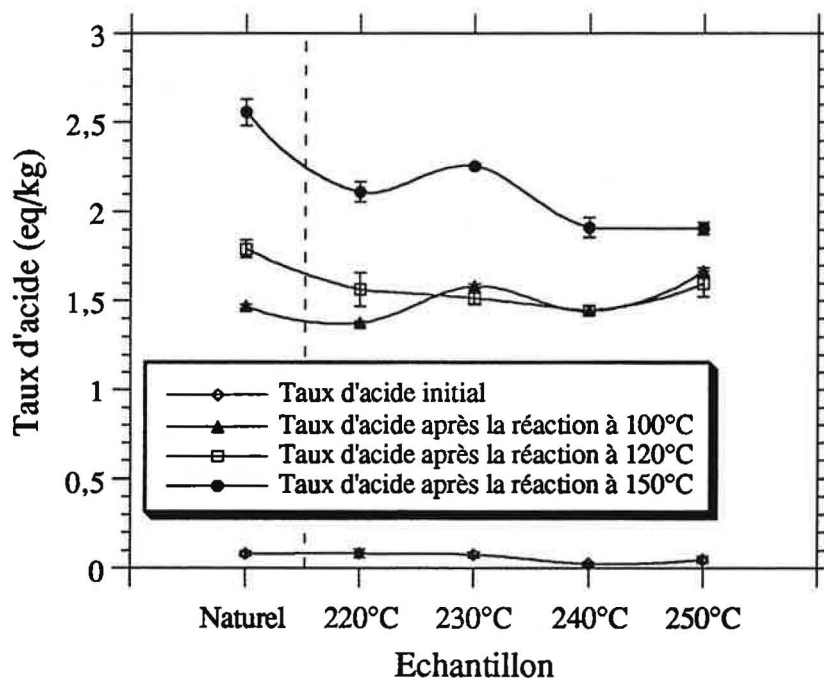


Fig. 75 : Influence de la température du traitement thermique sur la réactivité du bois avec l'anhydride maléique à différentes températures de réaction.

La température de 150°C est trop élevée, car le bois devient excessivement fragile et sa couleur plus foncée. De plus, des fissures macroscopiques apparaissent et les échantillons se déforment. Nous avons donc été amenés à faire une étude plus approfondie concernant le choix de l'anhydride.

IV.1.3. CHOIX DES ANHYDRIDES

Le bois utilisé dans la plupart des travaux de références sur la réaction d'estérification se trouve sous forme de poudre. Notre but étant de travailler sur le bois massif, un problème majeur est apparu : la recristallisation de l'anhydride à l'intérieur de l'échantillon. En effet, le point de fusion élevé de certains anhydrides (par exemple, celui de l'anhydride succinique se situe entre 117 et 119°C) implique deux conséquences. Nous sommes d'une part obligés de travailler à température relativement élevée. D'autre part, dès que l'échantillon est sorti du réacteur et amené à température ambiante, la cristallisation a immédiatement lieu provoquant des fissures macroscopiques dans la masse du bois et détériorant l'échantillon. Les anhydrides utilisés ont donc été choisis de manière à ne pas dénaturer l'échantillon initial.

En résumé, il nous faut des anhydrides dont le point de fusion est bas, ou encore mieux, des anhydrides liquides à température ambiante. La récapitulation des anhydrides disponibles sur le marché et leurs propriétés sont présentées dans les tableaux (Tab. A I et A II, Annexe 12).

Après avoir éliminé les produits dont les caractéristiques ne sont pas intéressantes, nous avons retenu les anhydrides qui correspondent aux exigences suivantes :

- économique : un prix bas
- physique : un point de fusion au-dessous de 51-53°C
(point de fusion de AM)
sans couleur prononcée
- biologique : une toxicité nulle ou moindre.

Les produits sélectionnés sont les suivants :

- **anhydride dodécényle succinique** :
 - un prix bas
 - liquide à température ambiante
 - de couleur marron clair
 - une toxicité nulle
- **anhydride cis-cyclohexanedicarboxylique** :
 - un prix bas
 - point de fusion 30°C
 - transparent
 - non toxique mais irritant.

IV.1.3.1. Estérification par les anhydrides dodécényle succinique et cyclohexanedicarboxylique

La figure suivante (Fig. 76) montre l'influence de la température de traitement du bois avec l'anhydride dodécényle succinique (DDSA) sur le taux d'acide à différentes températures de réaction.

Nous constatons une augmentation de la réactivité des bois naturel et traité à 220°C avec la température de réaction. Par contre, les échantillons réifiés à température plus élevée (230, 240 et 250°C) ont des maximums de réactivité à 70 et 100°C. La réaction se montre moins efficace à 120°C.

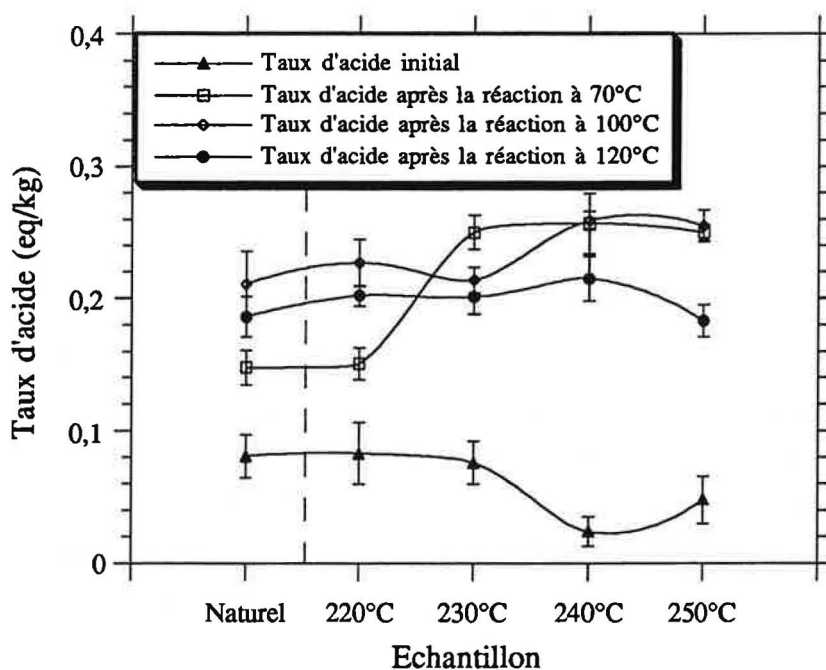


Fig. 76 : Influence de la température du traitement thermique sur la réactivité du bois avec l'anhydride dodécényle succinique à différentes températures de réaction.

La figure Fig. 77 présente les taux d'acide obtenus lors des réactions avec l'anhydride cyclohexanedicarboxylique (ACHD). Ces taux augmentent avec la température de réaction. Quant au traitement thermique du bois, il n'a pas d'influence sur ces valeurs.

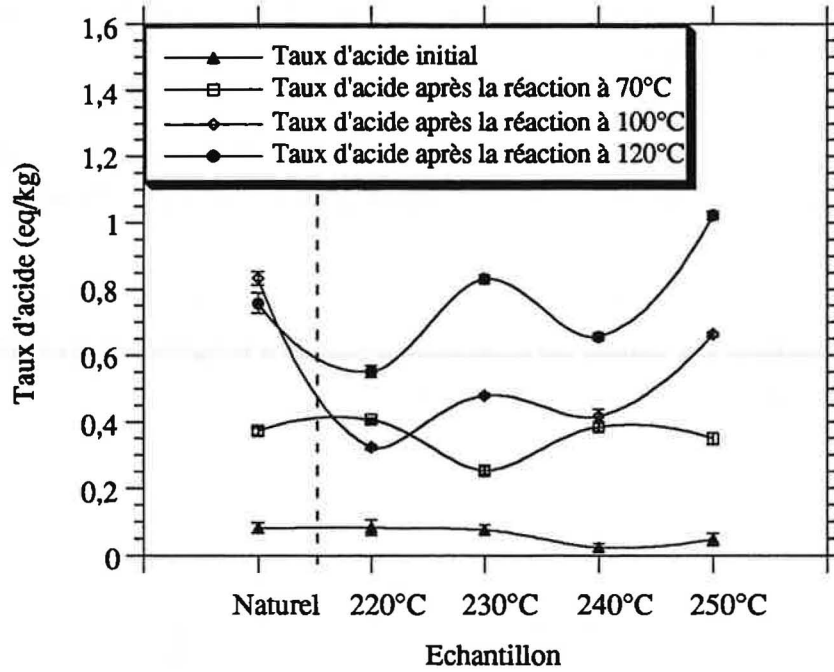


Fig. 77 : Influence de la température du traitement thermique sur la réactivité du bois avec l'anhydride cyclohexanedicarboxylique-1,2 à différentes températures de réaction.

Les variations des valeurs sont dues aux nombreux facteurs intervenant dans la réaction. En effet, outre l'influence possible des composés chimiques du bois, la réaction même peut se dérouler de deux façons. La **réaction principale** (Fig. 78) produit les groupements carboxyle, nécessaires pour la suite de la réaction et facilement mesurables par le taux d'acide. Au contraire, lors de la **réaction secondaire** (Fig. 79), une molécule d'anhydride réagit avec deux fonctions hydroxyle du bois. Les groupements hydroxyle ainsi bloqués ne peuvent pas avoir des interactions avec l'eau, mais ne participent plus à la réaction avec le monomère.

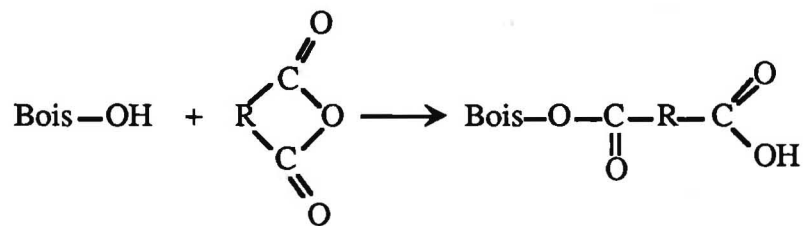


Fig. 78 : Réaction principale (souhaitée) de l'anhydride avec le bois.

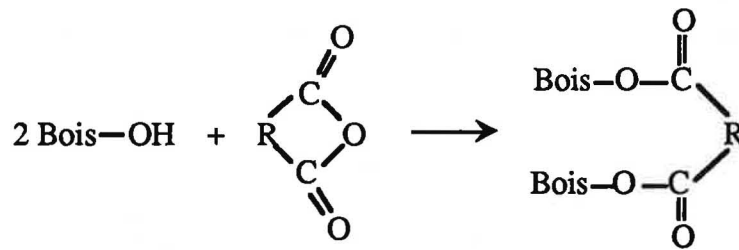
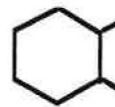


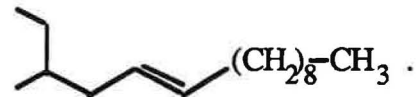
Fig. 79 : Réaction secondaire indésirable pendant le prétraitement.

où R représente la chaîne suivante :

* dans le cas du prétraitement avec ACHD :



* dans le cas du prétraitement avec DDSA :



Toutefois, il est surprenant que le bois réifié semble toujours aussi réactif malgré la destruction des hémicelluloses contenant les groupements -OH. En effet, ces derniers sont les seuls capables de réagir avec l'anhydride. Afin de s'assurer de ce phénomène, nous avons effectué la réaction d'estérification sur un nombre d'échantillons statistiquement significatif provenant de toute la largeur de la planche. Mais, les essais ont été limités à une seule température de réaction (70°C) et deux séries de bois : le charme naturel et réifié à 240°C. L'analyse a été effectuée dans les deux plans de cernes - **radial (R)** et **tangentiel (T)** et l'échantillonnage prélevé au **milieu (1)** et au **bord (2)** du cube (Fig. 80). Ainsi, cette étude nous permet de mettre en évidence non seulement la différence de réactivité entre les deux bois, mais aussi l'homogénéité du traitement (Fig. 81 et 82).

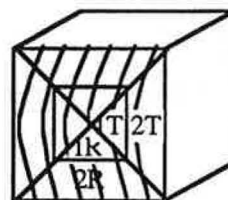


Fig. 80 : Prélèvement de l'échantillon pour l'analyse du taux d'acide.

Effectivement, le bois rétifé réagit plus facilement avec les anhydrides. Cette réactivité est encore amplifiée après extraction préalable par le mélange benzène-éthanol.

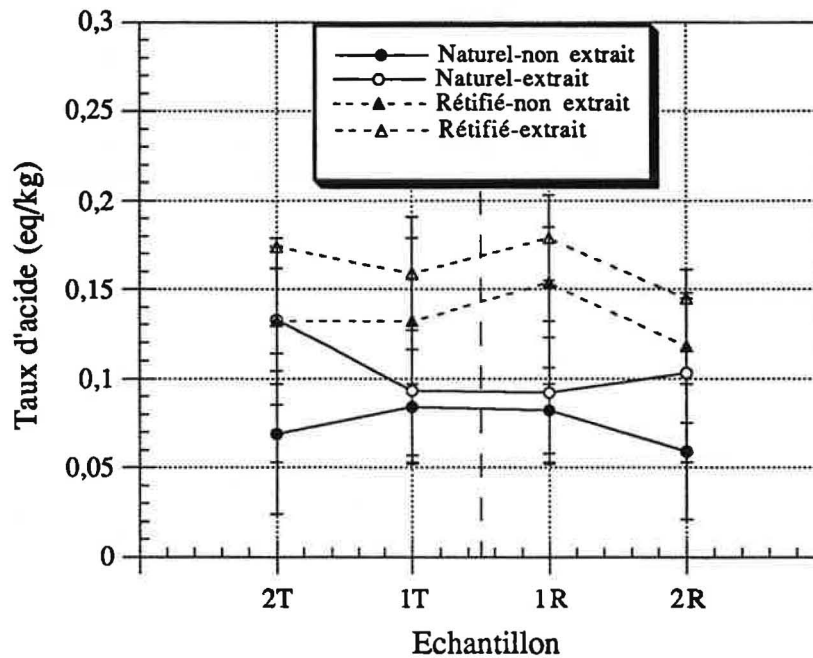


Fig. 81 : Différence de réactivité des bois naturel et rétifé et homogénéité du traitement - DDSA.

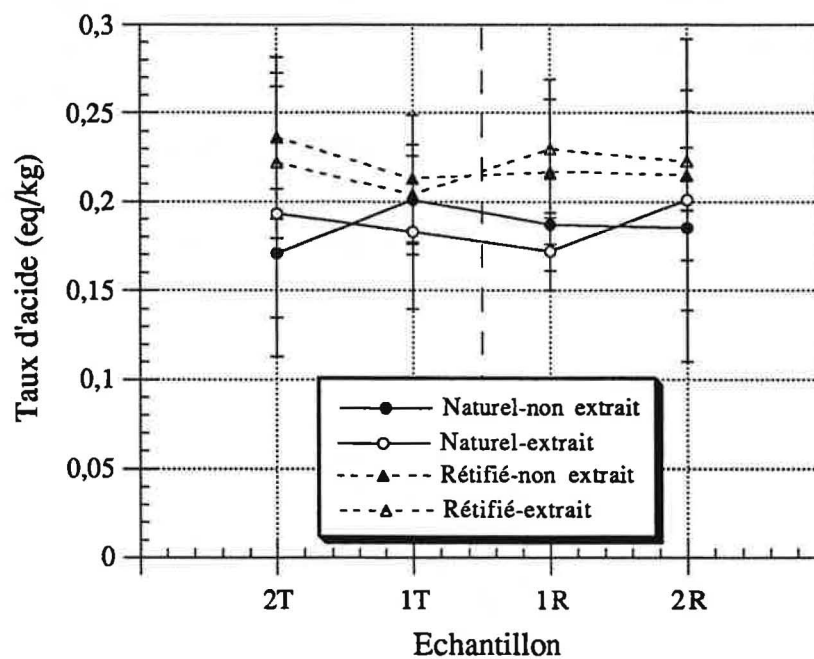


Fig. 82 : Différence de réactivité des bois naturel et rétifé et homogénéité du traitement - ACHD.

Pourtant, nous rappelons que le taux d'acide du bois rétifé extrait est plus bas que celui du bois non-extrait (Tab. XVI).

	Naturel	Rétifié (240°C)
Non extrait	0,075 ± 0,022	0,101 ± 0,021
Extrait	0,081 ± 0,015	0,024 ± 0,011

Tab. XVI : Valeurs des taux d'acide originaux.

Etant donné que l'extraction élimine une partie des composants, l'augmentation de la réactivité pourrait être d'origine stérique. Nous revenons ainsi au problème de la **porosité**.

Afin de cerner ce changement de la porosité, nous avons déterminé la **masse volumique vraie**, c'est-à-dire celle qui prend en compte uniquement la matière ligno-cellulosique sans les lumens de cellules. Les mesures sont faites sur le pycnomètre Accupyc 1330 avec des échantillons préalablement séchés.

Malgré la dispersion des résultats, la comparaison statistique des moyennes (Tab. XVII) montre une baisse de la masse volumique consécutive au traitement. Cette diminution correspond à une augmentation de la porosité, d'où la pénétration plus facile des molécules réactives dans la structure du bois.

	Masse volumique vraie (gcm ⁻³)
Naturel	1,445 ± 0,007
Rétifié (240°C)	1,390 ± 0,011

Tab. XVII : Masse volumique vraie des bois naturel et rétifé.

Cependant, ces résultats ne sont à prendre en compte qu'à titre comparatif, car la possibilité d'interactions entre le matériau bois et l'hélium peut fausser les valeurs absolues.

Afin de déterminer l'efficacité des anhydrides utilisés, nous avons comparé les taux d'acide obtenus pour chacune des températures de réaction (Fig. 83, 84 et 85).

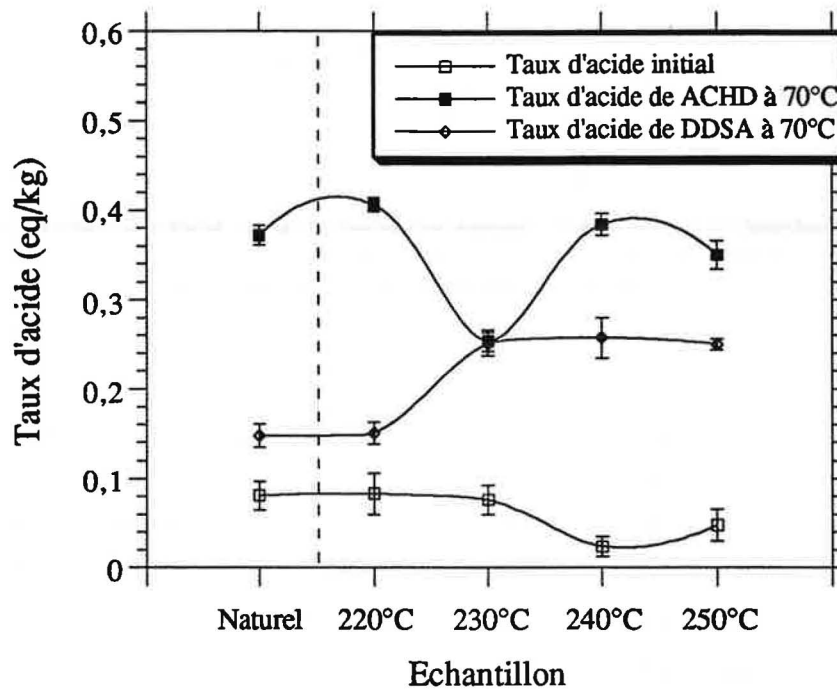


Fig. 83 : Influence de la température de réification sur la réactivité du bois avec deux anhydrides (ACHD, DDSA) après réaction à 70°C.

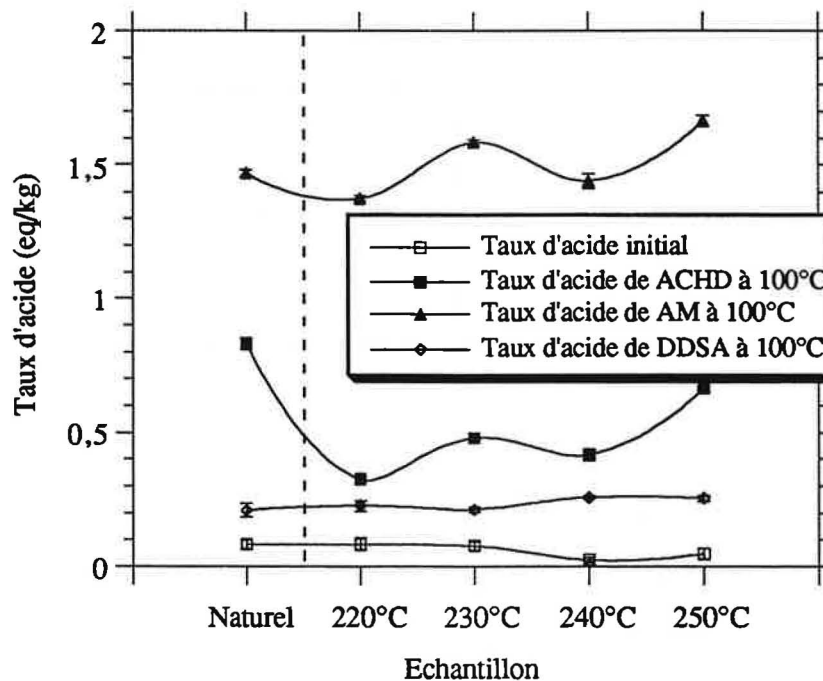


Fig. 84 : Influence de la température de réification sur la réactivité du bois avec trois anhydrides après réaction à 100°C.

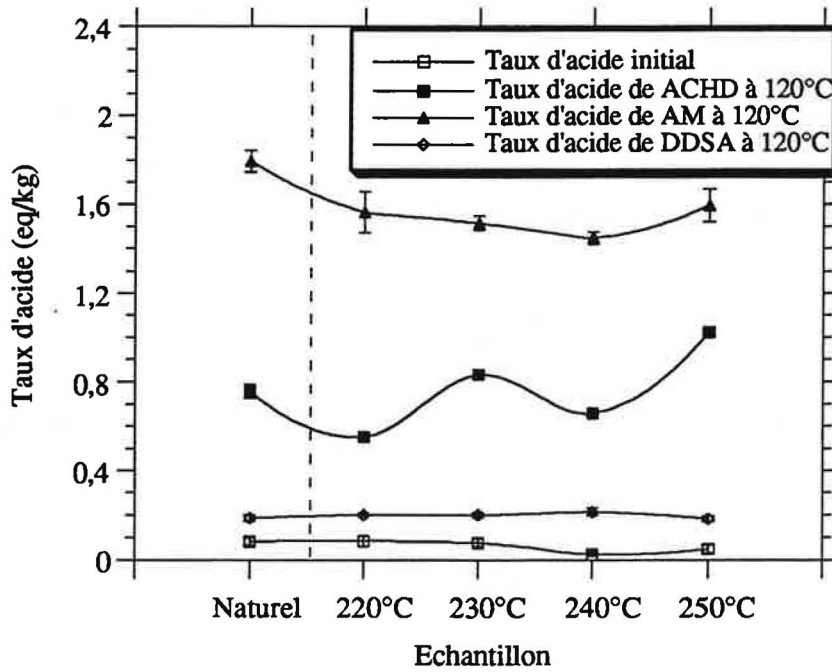


Fig. 85 : Influence de la température de réification sur la réactivité du bois avec trois anhydrides après réaction à 120°C.

La réactivité des anhydrides vis-à-vis du bois se classe (dans l'ordre décroissant) : anhydride succinique > anhydride maléique > anhydride cyclohexanedicarboxylique > anhydride dodécényle succinique (Fig. 86), vraisemblablement à cause de leur structure différente.

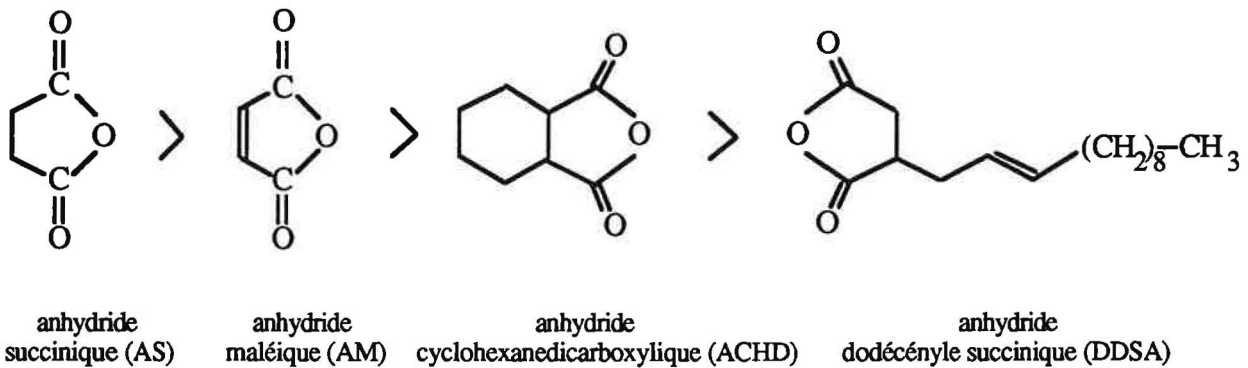


Fig. 86 : Réactivité des anhydrides utilisés.

La molécule d'anhydride doit être relativement petite pour pouvoir accéder aux groupements -OH du bois. L'encombrement stérique dû à la longue chaîne aliphatique de l'anhydride dodécényle succinique explique sa faible réactivité. En ce qui concerne la différence de réactivité entre les anhydrides cyclohexanedicarboxylique et maléique, la présence de la double liaison est

apparemment moins gênante que le cycle supplémentaire. En outre, le cycle étant très tendu, l'anhydride maléique s'ouvre plus facilement en présence d'un nucléophile.

La différence de réactivité entre les anhydrides maléique et succinique est due au mécanisme de la réaction entre un alcool et un anhydride. Rappelons qu'il s'agit d'un mécanisme d'addition - élimination dont le schéma réactionnel est le suivant (Fig. 87) [91]:

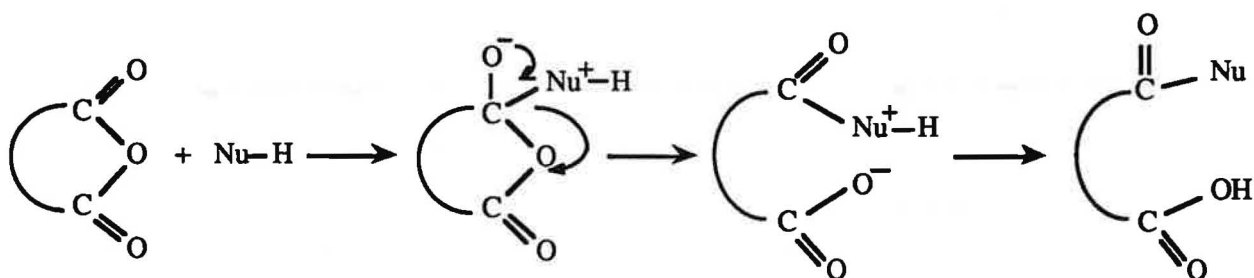


Fig. 87 : Schéma du mécanisme de la réaction entre un nucléophile et un anhydride.

L'attaque de l'agent nucléophile dans la première étape se fait d'autant plus facilement que le déficit électronique sur le carbone de la fonction carbonyle est important. Or dans notre cas, les électrons π de la double liaison de l'anhydride maléique sont délocalisés vers la fonction carbonyle et diminuent par conséquent le déficit électronique sur l'atome de carbone de cette fonction. Cette délocalisation n'a pas lieu avec l'anhydride succinique.

IV.2. IMPREGNATION

L'imprégnation se déroule dans un réacteur équipé d'une ampoule de coulée et d'un séparateur de vide (Fig. 88). Ce dernier assure deux fonctions : soit la **suction** de l'excès de l'**agent liant** avant imprégnation (par différence des pressions entre réacteur et séparateur de vide), soit une simple **élimination** de l'excès du **monomère** après l'imprégnation (le système reste à pression atmosphérique).

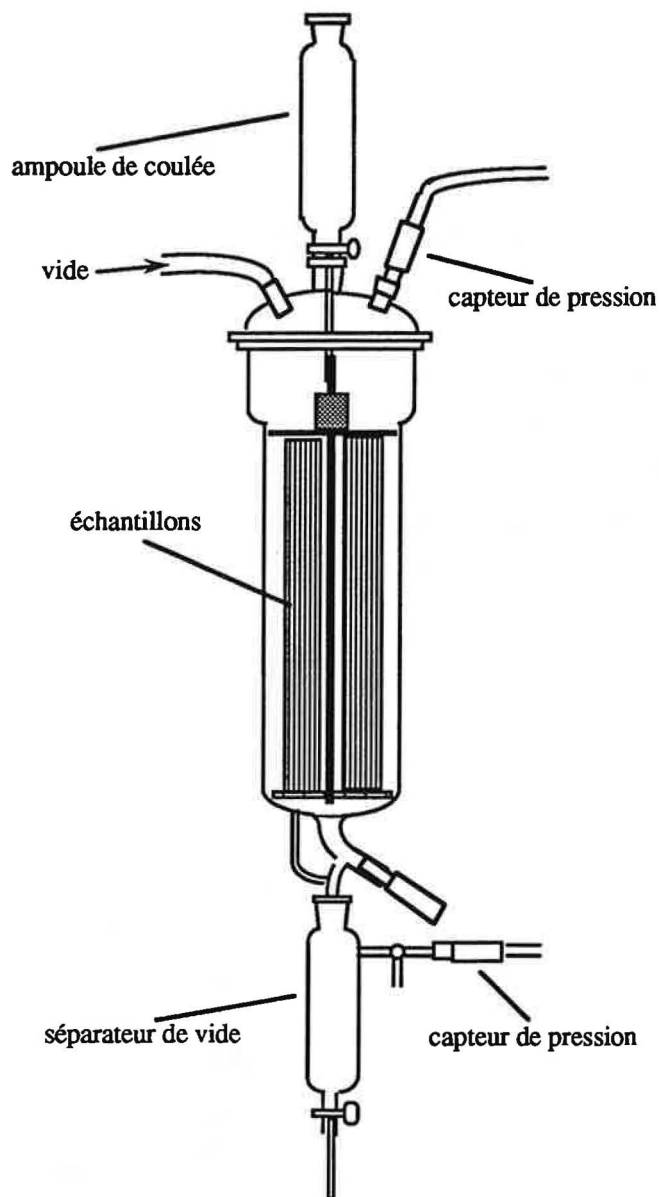


Fig. 88 : Schéma du dispositif d'imprégnation.

Les échantillons de bois secs sont pesés et mesurés dans les trois directions principales (radiale, tangentielle et longitudinale). Ils sont ensuite introduits dans le réacteur, séparés les uns des autres à l'aide de grilles, et chargés pour éviter leur flottement. L'ensemble est mis sous vide (≤ 10 mbar) pendant 30 minutes afin d'éliminer l'air des pores.

Le monomère contenant l'initiateur est alors doucement introduit sous vide jusqu'à immersion complète des échantillons et le système ramené lentement à pression atmosphérique. Le monomère étant d'une très faible viscosité, l'application d'une pression habituellement employée pour assurer une bonne pénétration, n'est pas nécessaire.

Après l'imprégnation, les échantillons de bois sont essuyés afin d'éliminer l'excès de monomère, pesés, mesurés, emballés dans du papier aluminium et polymérisés thermiquement.

IV.2.1. ETUDE DE LA POLYMERISATION EN DSC

Avant de commencer les mesures de cinétique d'imprégnation du bois avec les monomères, nous avons effectué une étude de la polymérisation en DSC.

Les études thermiques ont été effectuées en régime dynamique sur un appareil SETARAM du type TG-DSC 111. Le programme de températures est défini entre 20 et 200°C avec une vitesse de chauffe de 5°C min⁻¹.

La polymérisation, réaction très exothermique, s'accompagne d'un dégagement gazeux important pouvant entraîner l'expulsion accidentelle du couvercle et la détérioration du tube d'appareillage. Nous avons donc eu recours à des creusets en acier inox dont l'étanchéité est assurée par un joint en nickel. Nous avons pu ainsi atteindre des pressions élevées. Nous rappelons qu'il est impératif que la masse de l'échantillon soit toujours identique, car elle a une influence primordiale sur la tension de vapeur. La figure suivante (Fig. 89) présente l'exemple du GMA avec 0,5, 1 et 2% de peroxyde.

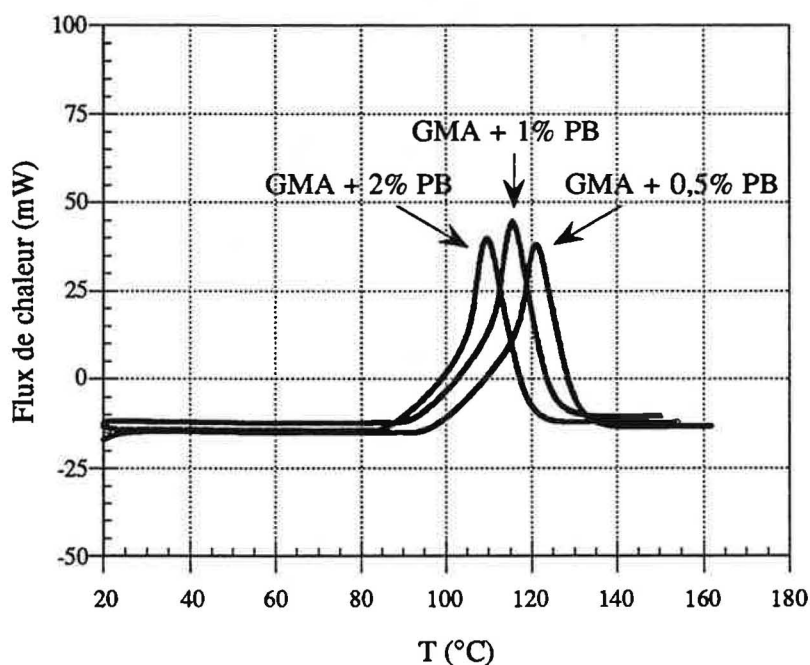


Fig. 89 : DSC de la polymérisation du GMA.

L'augmentation ou la diminution du pourcentage d'initiateur influence uniquement la vitesse initiale de polymérisation. Par contre, le pourcentage de peroxyde ne modifie pas la quantité de chaleur dégagée par la réaction. Ces observations sont identiques pour tous les monomères utilisés. Nous nous limiterons pour la suite du travail à des monomères contenant **1% de peroxyde de benzoyle**.

La polymérisation de la double liaison de l'**allylglycidyléther (AGE)** par la simple présence du peroxyde s'avère, contrairement à la littérature, pratiquement impossible. En effet, sa structure stéréochimique, qui entraîne la création d'un radical stable, permet difficilement une telle réaction. Son mélange avec l'anhydride maléique est alors indispensable, car c'est essentiellement la double liaison de ce dernier qui copolymérise avec le monomère. Par la suite, ce produit ne sera donc employé qu'en **mélange avec l'anhydride maléique**.

IV.2.2. INFLUENCE DU TEMPS SUR LE TAUX D'IMPREGNATION

La facilité d'imprégnation des échantillons est une condition essentielle pour la réussite du traitement. Dans un premier temps, nous l'avons étudié à l'aide d'échantillons cubiques de 2 cm de côté, prélevés dans différentes parties de la planche. La quantité de monomère introduit a été déterminée à l'aide du **taux d'imprégnation**, défini par la formule suivante :

$$TI (\%) = \frac{m_I - m_A}{m_A} \cdot 100 \quad (40)$$

où TI est le taux d'imprégnation
 m_I est la masse de l'échantillon après l'imprégnation
 m_A est la masse de l'échantillon avant l'imprégnation.

Les figures suivantes montrent les taux d'imprégnation en fonction du temps pour des échantillons de bois naturel (Fig. 90) et de bois rétifé (Fig. 91). Le traitement a été effectué avec les monomères HEA, GMA, HEMA et le mélange AGE-AM (100 : 30).

Pour tous les traitements, les taux d'imprégnation augmentent rapidement durant les 15 premières minutes. La plupart du monomère est alors absorbée par les échantillons lors du retour à la pression atmosphérique. Ensuite, les pentes des courbes pour des échantillons de bois naturel (Fig. 90) diminuent fortement jusqu'à des taux d'imprégnation pratiquement constants.

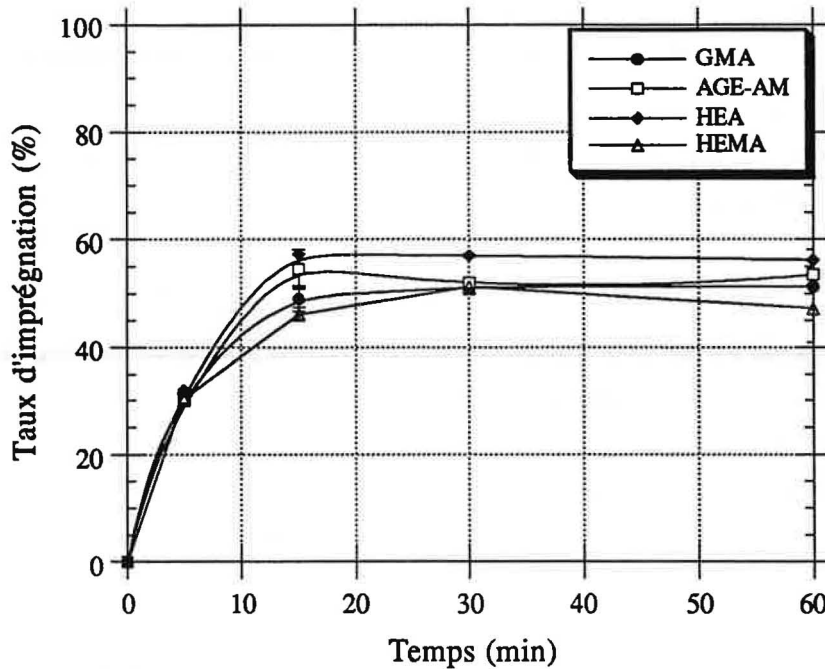


Fig. 90 : Taux d'imprégnation du bois naturel traité avec le GMA, le mélange de AGE-AM, le HEA et le HEMA.

Contrairement aux échantillons de bois naturel, les taux d'imprégnation des échantillons de bois rétifé (Fig. 91), traités avec le HEA, le GMA et le mélange AGE-AM continuent à croître après une heure d'imprégnation, même si cette croissance est lente. Les valeurs du taux d'imprégnation pour le HEMA semblent rester constantes. Nous l'expliquons à nouveau par la différence de masse volumique apparente des échantillons utilisés.

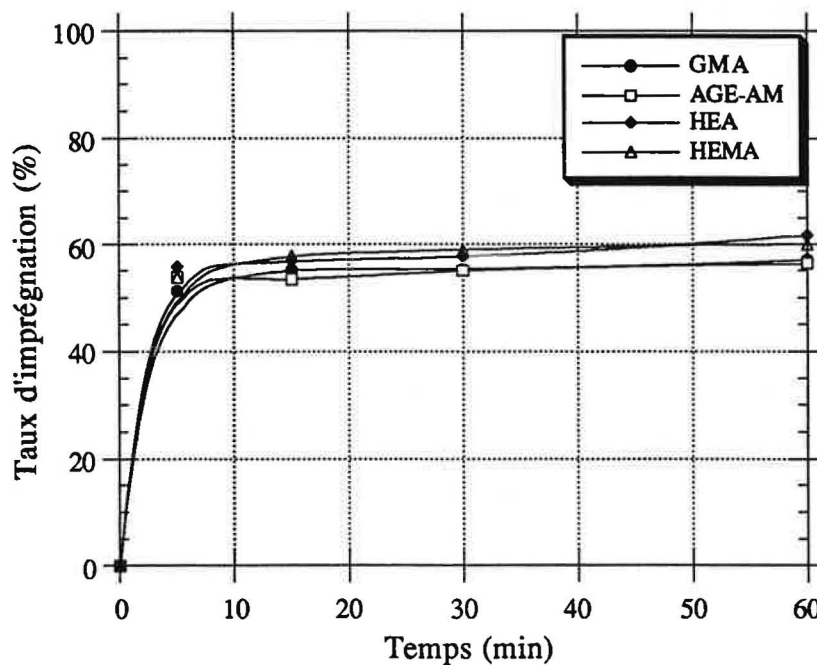


Fig. 91 : Taux d'imprégnation du bois rétifé traité avec le GMA, le mélange de AGE-AM, le HEA et le HEMA.

IV.2.3. INFLUENCE DE LA RETIFICATION SUR LE TAUX D'IMPREGNATION

La réтификаction modifie l'aptitude du bois à s'imprégner (Fig. 92). La figure correspond à l'imprégnation avec le GMA, mais les résultats sont aussi valables pour les autres produits. En effet, les taux d'imprégnation du bois rétifé sont à chaque moment plus élevés que ceux du bois naturel. Pourtant, l'influence de la masse volumique apparente sur les résultats a été éliminée par le choix d'échantillons de **même masse volumique apparente**. De plus, la masse volumique apparente du bois naturel diminue pendant la rétificaction. Si nous avons choisi les échantillons selon la masse volumique apparente avant la rétificaction, les différences entre les courbes seraient encore plus marquées.

La croissance plus forte des courbes pendant les premières minutes est due à l'entrée plus rapide du monomère à l'intérieur des cavités des échantillons du bois rétifé. En effet, les expériences de mouillabilité avec les résines employées et le diphénylméthane diisocyanate ont montré leur plus grande affinité vis-à-vis du bois rétifé. Les observations faites sur l'imprégnation semblent confirmer cette constatation.

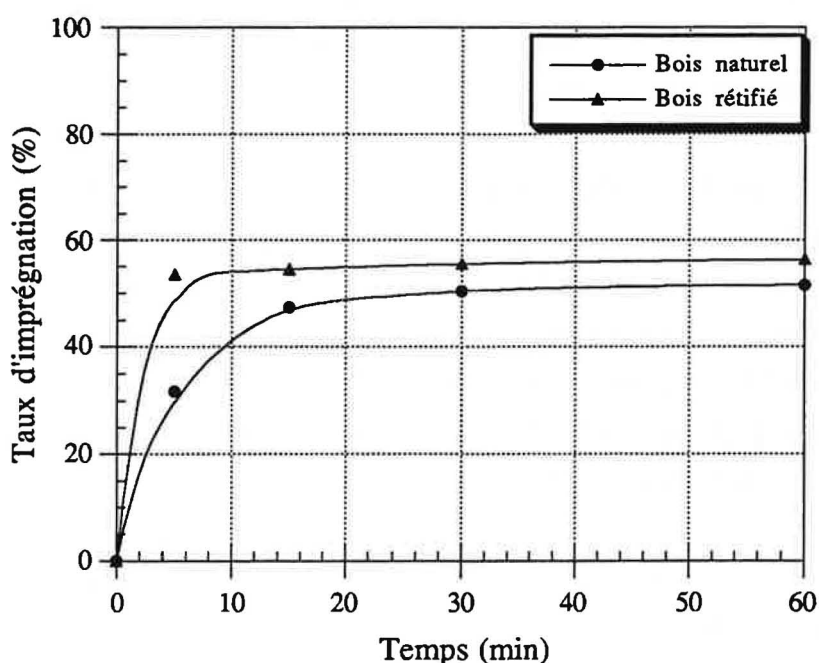


Fig. 92 : Imprégnation avec le GMA.

IV.2.4. MASSE VOLUMIQUE APPARENTE ET SON INFLUENCE SUR LE TAUX D'IMPREGNATION

L'échantillonnage est un de nos principaux problèmes rencontrés lors de l'interprétation des résultats obtenus. En effet, une mesure particulière des propriétés physiques d'un échantillon

peut être très différente de celle d'un autre échantillon, bien qu'appartenant à la même espèce de bois, voire à un même arbre. Pour information, le coefficient de variation (divergence du standard divisée par la moyenne multipliée par cent) pour une mesure des différentes propriétés physiques pour des échantillons d'une espèce de bois est de l'ordre 10 à 38%. Le facteur responsable de cette dispersion est la variation de la **masse volumique** des échantillons.

Par définition, la masse volumique d'une substance homogène est le rapport de sa masse et de son volume.

Dans le cas d'un matériau hétérogène comme le bois, elle est influencée par les caractéristiques des éléments anatomiques qui le composent. Elle dépend de la structure interne du bois, de la position de l'échantillon sur l'axe de l'arbre, de sa distance par rapport au centre, de la présence et de la quantité d'extractibles ainsi que de la proportion de bois initial et de bois final. Nous parlons de la masse volumique apparente du bois.

Pour pouvoir comparer les échantillons traités et non-traités, leur masse volumique apparente ainsi que leur masse spécifique devraient être identiques. Malheureusement, les grands écarts de masse volumique enregistrés entre les échantillons d'un groupe entraînent une différence d'efficacité des traitements.

En effet, la masse volumique contribue aux changements des propriétés du bois, par exemple au gonflement volumique (par reprise d'humidité), à la dureté de surface et à la solidité en compression, et cela non seulement dans le cas du bois non-traité mais aussi pour les composites.

Entre la masse volumique et l'augmentation de masse existe un effet mutuel : plus la masse volumique du bois est faible, plus on peut retenir d'eau. En effet, l'eau peut entrer par force capillaire dans les pores libres (trachéides, vaisseaux, etc.), représentant un grand pourcentage du volume total. Ainsi, le pourcentage d'absorption d'eau est plus élevé pour le bois ayant une masse volumique faible. Au contraire, le taux de gonflement volumique augmente avec la masse volumique du bois, parce que celui-ci contient plus de matériau lignocellulosique capable d'absorber l'eau au niveau moléculaire [150].

Nous avons donc essayé de comparer les taux d'imprégnation des bois naturel (Fig. 93) et rétifé (Fig. 94) en fonction de la masse volumique apparente. Nous constatons la diminution du taux d'imprégnation avec l'augmentation de la masse volumique apparente, indépendamment du monomère utilisé.

Les échantillons de bois naturel (Fig. 93) se trouvent dans une zone étroite de masse volumique apparente (0,7 - 0,75 g/cm³). Ainsi, il est possible de comparer les valeurs des taux d'imprégnation pour les différents monomères. Pour une masse volumique apparente identique, les taux d'imprégnation décroissent dans l'ordre suivant : HEA > mélange AGE-MA > GMA > HEMA.

Dans les zones de plus haute masse volumique apparente, les valeurs des taux d'imprégnation semblent se rapprocher. Cependant, avant de conclure, une vérification de ces résultats s'impose en multipliant les essais.

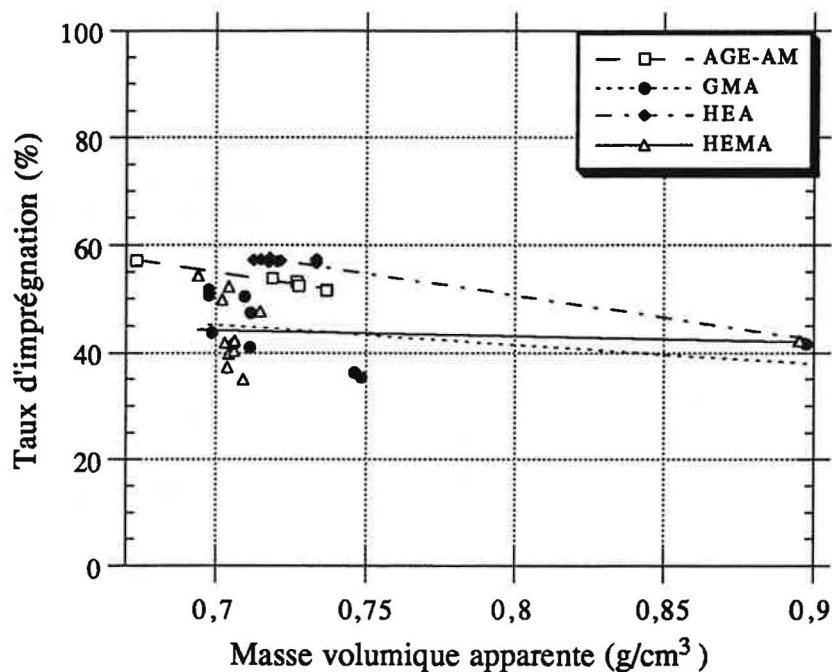


Fig. 93 : Taux d'imprégnation du bois naturel imprégné avec le GMA, le HEA, le HEMA, et le mélange de AGE-AM en fonction de la masse volumique apparente.

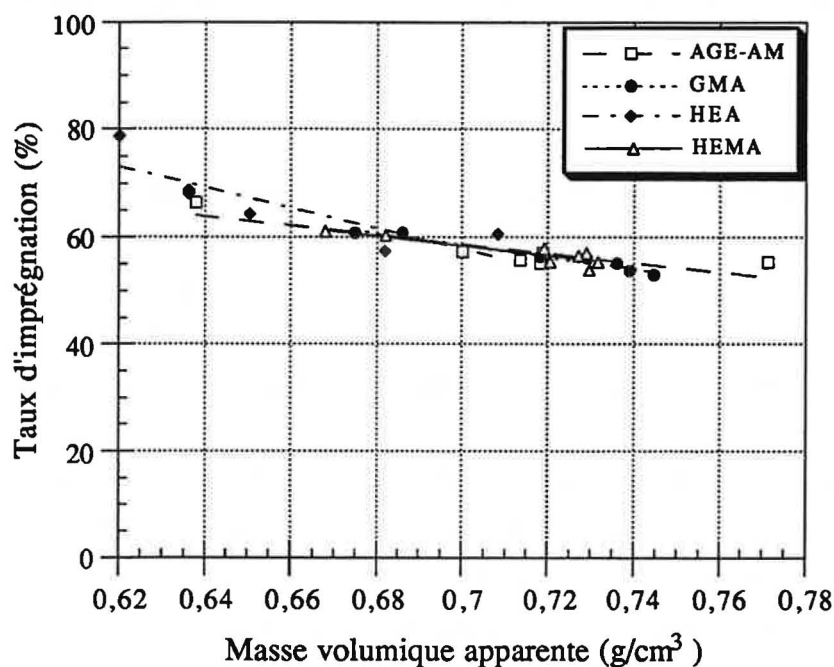


Fig. 94 : Taux d'imprégnation du bois rétifé imprégné avec le GMA, le HEA, le HEMA et le mélange de AGE-AM en fonction de la masse volumique apparente.

Comme nous l'avons déjà constaté, les taux d'imprégnation sont toujours plus élevés pour le bois rétifé que pour le bois naturel, malgré leurs masses volumiques apparentes identiques. La figure suivante (Fig. 95) représentant les taux d'imprégnation en fonction de la masse volumique apparente des bois naturel et rétifé traités avec le GMA, en est un parfait exemple. Il en est de même pour les imprégnations avec les autres monomères (HEA, HEMA et le mélange AGE-AM).

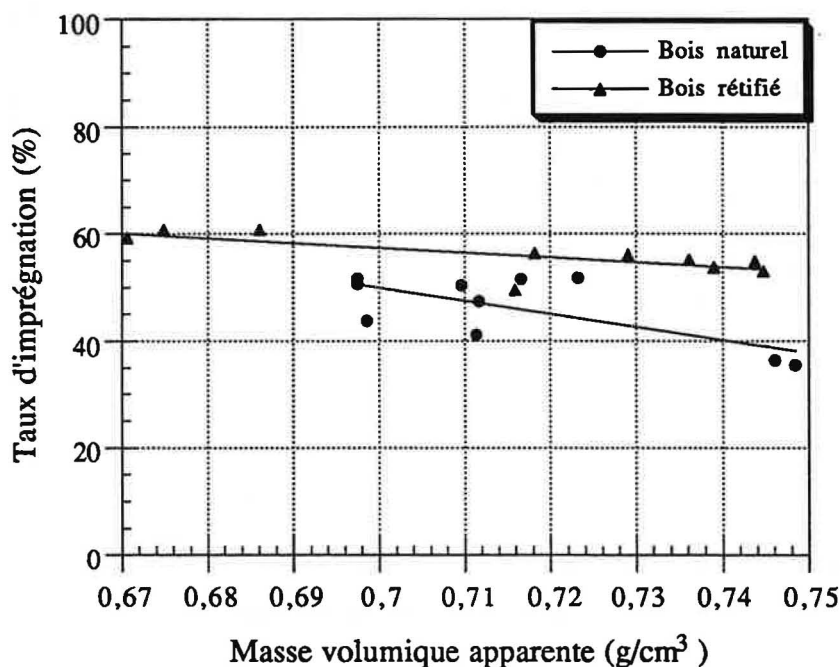


Fig. 95 : Taux d'imprégnation des bois naturel et rétifé imprégnés avec le GMA en fonction de la masse volumique apparente.

IV.2.5. IMPREGNATION DES ECHANTILLONS DE GRANDE TAILLE

Dans l'industrie des parquets, les dimensions des échantillons à imprégner sont bien plus importantes. Comme l'imprégnation se fait plus facilement dans le sens **longitudinal** (direction des lumens), la longueur de l'échantillon peut pour des temps d'imprégnation courts nuire à l'homogénéité du traitement.

Nous avons donc essayé de traiter de gros échantillons de 2cm (R)*2cm (T)*34cm (L), dont la surface du **plan transversal** est bien moins importante que celle des autres plans. La diffusion des monomères au coeur des échantillons est ainsi défavorisée. La figure suivante (Fig. 96) présente les cinétiques d'imprégnation avec le GMA des échantillons naturel et rétifé. Ce dernier a toujours tendance à s'imprégner plus facilement.

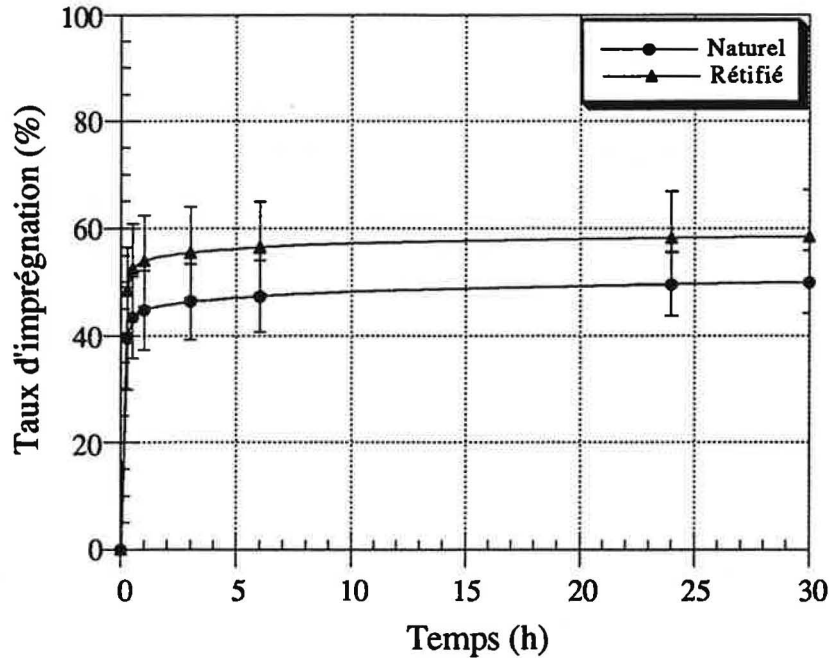


Fig. 96 : Imprégnation des bois naturel et rétifé en fonction du temps - échantillons 2cm*2cm*34cm.

Même si le mode d'imprégnation n'a pas changé, l'imprégnation reste relativement rapide. En effet, la majorité du monomère pénètre dans l'échantillon au bout de 30 minutes.

Afin de connaître la différence entre les trois surfaces correspondant aux trois plans ligneux, nous avons recouvert deux de ces plans avec de la résine "Araldite". Elle ne pénètre pas le bois en profondeur et résiste bien aux monomères utilisés. Nous avons pu ainsi suivre la participation des différentes faces sur la vitesse d'imprégnation du bois naturel (Fig. 97) et du bois rétifé (Fig. 98).

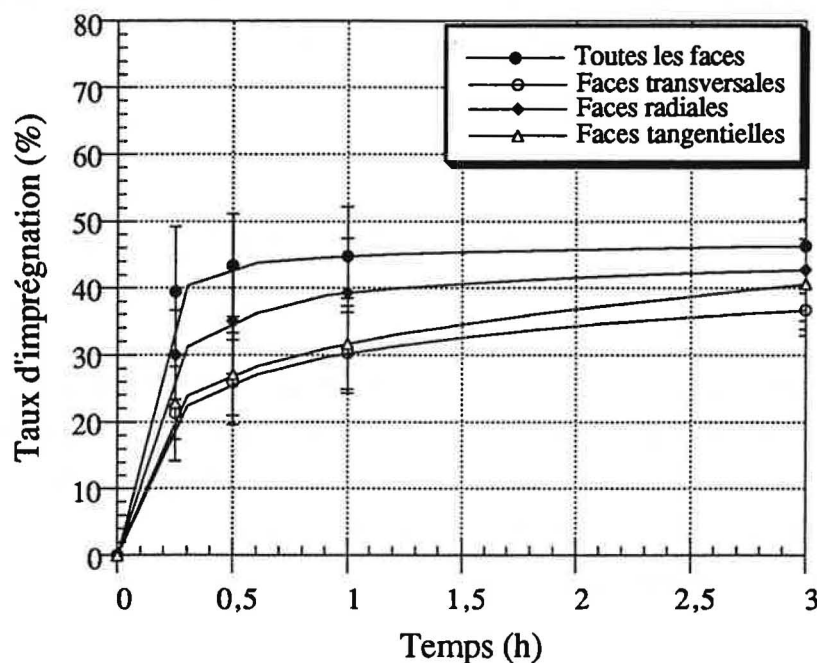


Fig. 97 : Influence des différents plans ligneux sur l'imprégnation du bois naturel en fonction du temps - échantillons 2cm*2cm*34cm.

Dans les deux cas, l'imprégnation se fait dans l'ordre suivant : d'abord par les faces **radiales**, puis **tangentielles** et enfin **transversales**. Il est vrai que les faces transversales sont défavorisées par leur surfaces (17 fois plus petites), mais grâce au bon mouillage par les résines, l'imprégnation se fait rapidement par les autres faces. Comme nous pouvons le constater, malgré les dimensions importantes des échantillons, l'imprégnation est relativement rapide. En effet, le taux d'imprégnation atteint 50% au bout de 30 minutes.

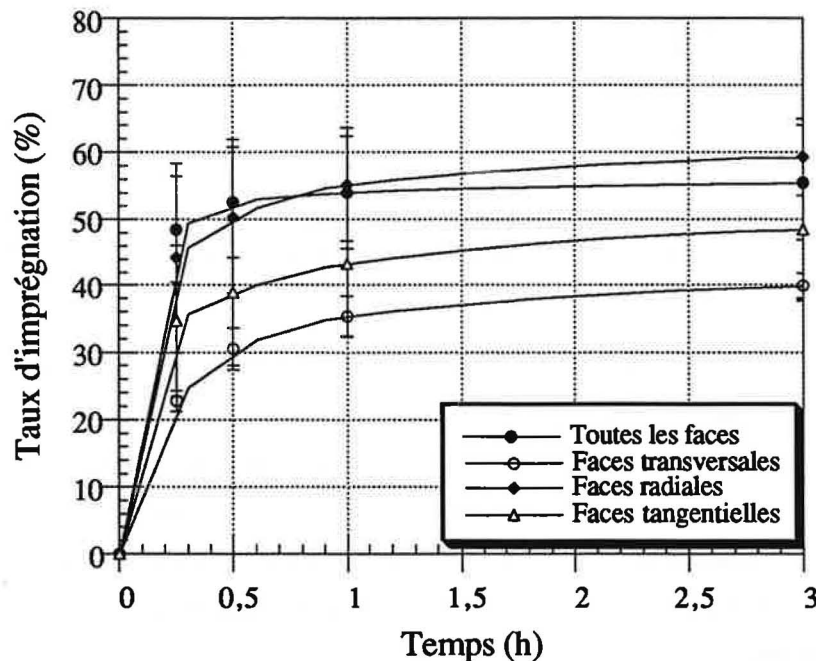


Fig. 98 : Influence des différents plans ligneux sur l'imprégnation du bois rétifé en fonction du temps - échantillons 2cm*2cm*34cm.

IV.3. PREPARATION DES COMPOSITES PAR IMPREGNATION DU BOIS ESTERIFIE

La suite de notre travail repose sur le couplage de deux modes de traitements décrits précédemment : le **prétraitement** suivi d'une **imprégnation et polymérisation *in situ***. Dans un premier temps, nous utiliserons le mode de **polymérisation thermique** par **convection**. Dans le dernier chapitre de notre travail, nous essayerons de polymériser la résine choisie par **énergie microondes**.

En plus du taux d'imprégnation (§ IV.2.2.), d'autres définitions sont nécessaires pour la compréhension des résultats décrits ultérieurement :

* **Le taux de prétraitement** décrit le gain de poids obtenu après le prétraitement. Il est calculé selon l'équation suivante :

$$TP (\%) = \frac{m_P - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (42)$$

où

TP est le taux de prétraitement
 m_P est la masse de l'échantillon après le prétraitement
 m_0 est la masse de l'échantillon avant le prétraitement.

* **Le taux total** représente le gain de poids obtenu après l'ensemble de traitement (le prétraitement et l'imprégnation) :

$$TS (\%) = \frac{m_I - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (43)$$

où

TS est le taux total
 m_I est la masse de l'échantillon après l'imprégnation
 m_0 est la masse de l'échantillon avant le prétraitement.

IV.3.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Afin d'optimiser nos résultats de ASE et de dureté, nous avons couplé l'imprégnation avec le prétraitement du bois. L'emploi d'échantillons de **bois naturel et rétifé à 240°C** en forme de cube de 2 cm de côté a permis d'enchaîner immédiatement les essais de ASE. Pour simplifier les expériences, **le bois n'a pas été préalablement extrait.**

Nous avons effectué le criblage de tous les produits, selon le schéma suivant (Fig. 99) :

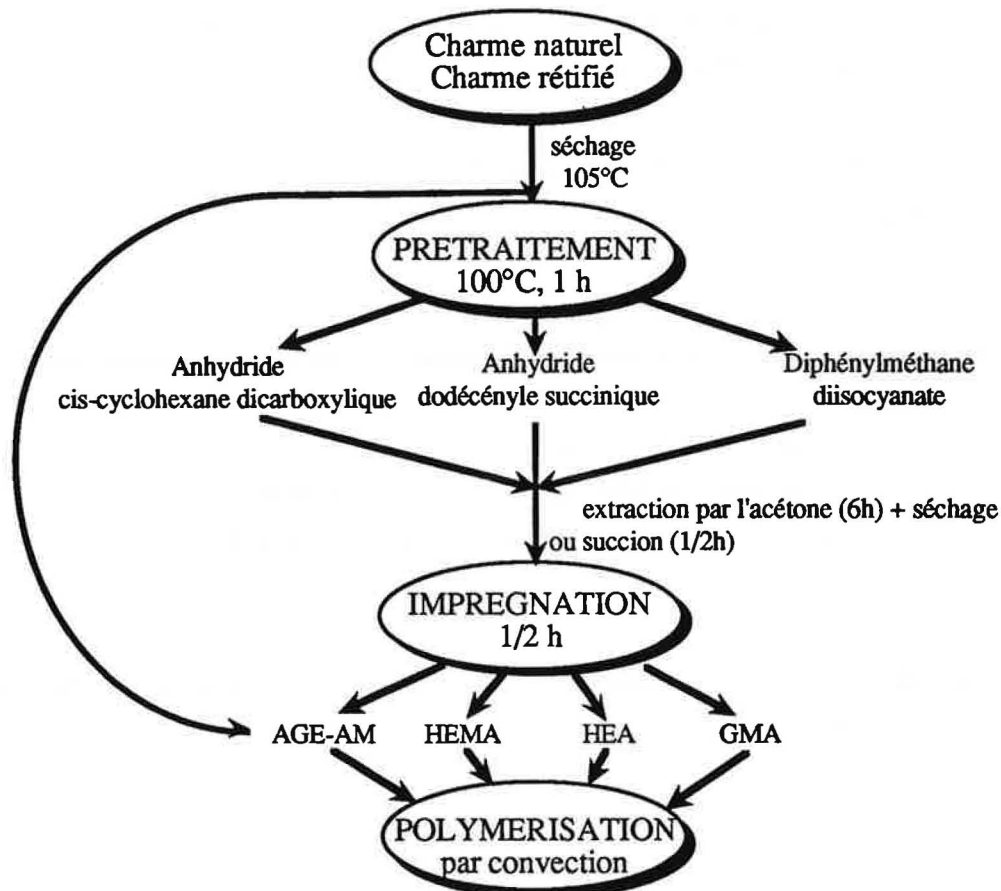


Fig. 99 : Schéma de préparation des composites bois - polymère.

La **succion** a pour but d'extraire l'excès du produit au moyen de différence des pressions dans le réacteur. Elle équivaut ainsi à l'extraction par l'acétone.

IV.3.2. INFLUENCE DU PRETRAITEMENT SUR LE TAUX D'IMPREGNATION

Nous savons que la présence du monomère est plus importante dans les échantillons de faible masse volumique. Cette dernière décroît plus rapidement lors de l'extraction avec l'acétone que par le processus de succion d'où la différence des taux d'imprégnation obtenus (Fig. 100). En effet, l'extraction par l'acétone des chaînes non liées à la matrice est plus efficace qu'une simple application du vide. Nous observons donc un taux d'imprégnation plus élevé, synonyme d'une augmentation de la quantité de monomère absorbée.

Dans le cas de prétraitement avec l'ACHD, ce dernier recristallise sur les parois des lumens, dès que la température de réaction descend au-dessous de son point de fusion (entre 30 et 33°C). La couche d'anhydride diminue le diamètre de la cellule donc le volume "libre" qui peut être rempli par les monomères.

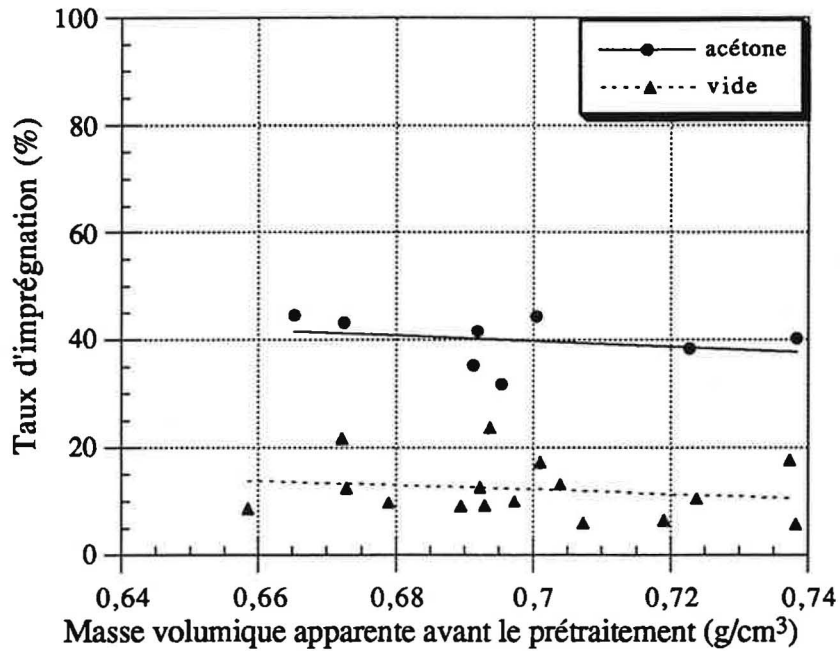


Fig. 100 : Comparaison des taux d'imprégnation entre le bois extrait par l'acétone ou par succion après le prétraitement en fonction de la masse volumique apparente avant le prétraitement. Echantillons de bois naturel et rétifé, prétraités avec le ACHD ou le DDSA.

Les différences de taux d'imprégnation dues à la réтификаtion du bois, remarquées dans le cas d'imprégnation sans prétraitement, disparaissent (Fig. 101). Elles sont probablement compensées par une plus grande réactivité du bois rétifé vis-à-vis des agents liants. Le taux de prétraitement est plus élevé pour le bois rétifé que pour le bois naturel, d'où un taux total plus important pour le bois rétifé (Fig. 102).

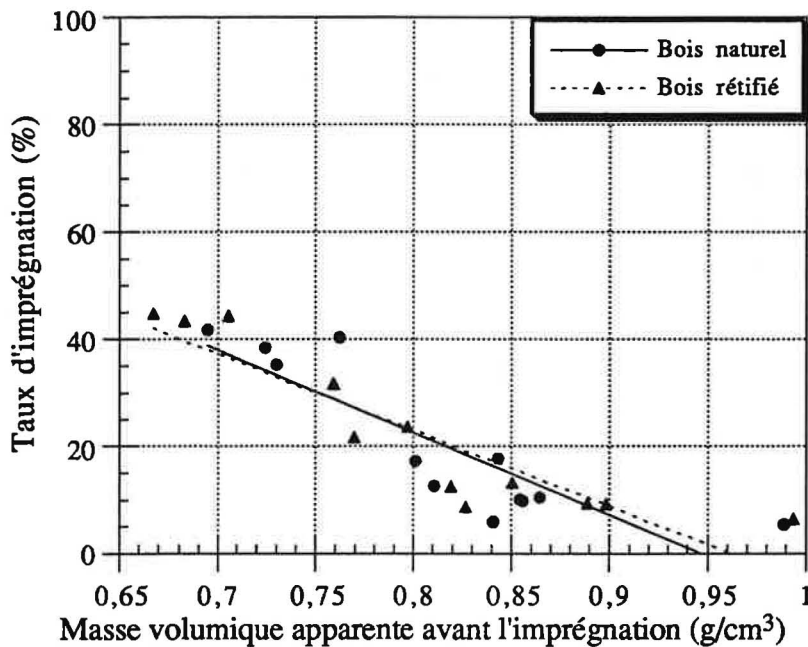


Fig. 101 : Comparaison des taux d'imprégnation entre les bois naturel et rétifé après le prétraitement en fonction de la masse volumique apparente avant l'imprégnation. Echantillons prétraités avec le ACHD ou le DDSA et extraits par l'acétone.

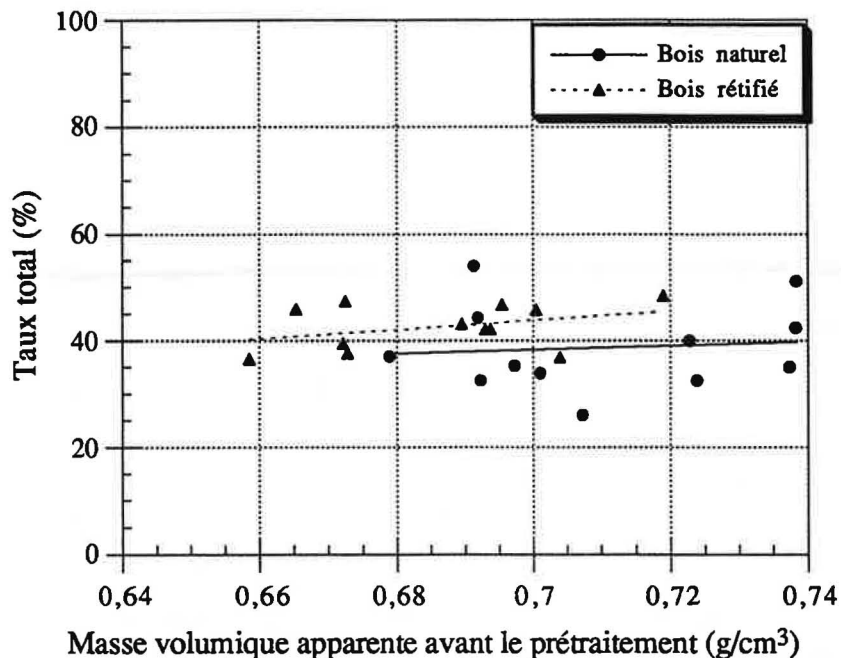


Fig. 102 : Comparaison du taux total du bois naturel et celui du bois rétifé en fonction de la masse volumique apparente avant le prétraitement. Echantillons prétraités avec le ACHD ou le DDSA, extraits par l'acétone ou par succion et imprégnés avec le GMA, le HEA ou le HEMA.

Le prétraitement des échantillons semble avoir une influence négative sur le gain de poids (taux total) provenant du traitement (prétraitement + imprégnation) (Fig. 103). En effet, les échantillons prétraités et extraits par l'acétone ou par succion présentent un taux total d'imprégnation plus bas que ceux qui n'ont subi aucun prétraitement avant d'être imprégnés.

Nous n'avons analysé que les échantillons dont l'excès d'anhydride a été extrait par l'acétone. Nous rappelons que seule la différence entre les deux courbes est importante. La pente apparente de la droite représentant le taux d'imprégnation en fonction de la masse volumique apparente ne correspond pas à la réalité et est sans signification. Il ne s'agit que du résultat de l'observation de l'ensemble des monomères utilisés.

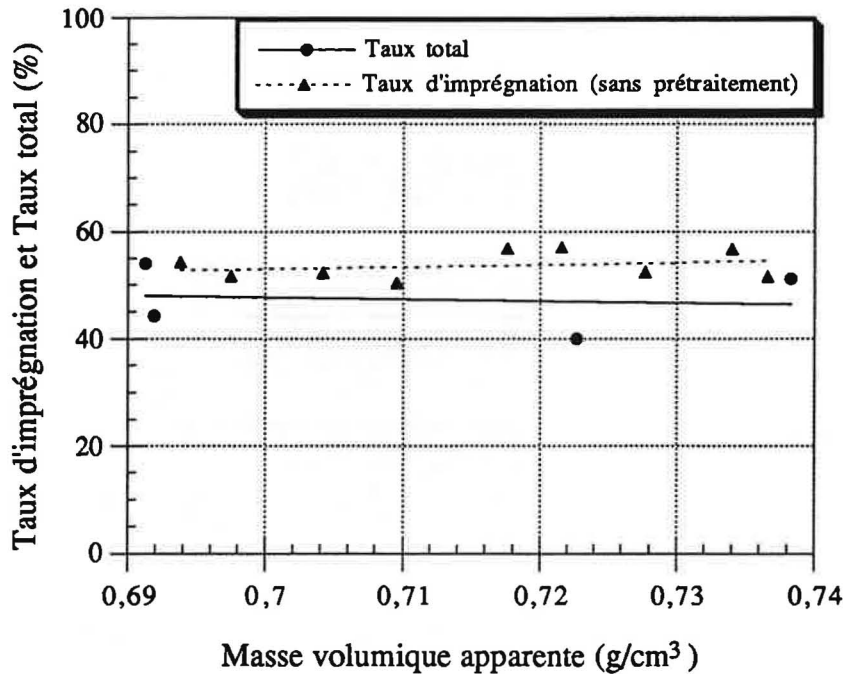


Fig. 103 : Comparaison entre les taux d'imprégnation du bois non-prétraité et le taux total du bois prétraité et celui du bois extrait par l'acétone en fonction de la masse volumique apparente du bois non-traité. Echantillons de bois naturel et rétifé.

IV.4. RESISTANCE AU GONFLEMENT - ASE

L'amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois est un des objectifs principaux des traitements du bois. Les expériences ont été réalisées dans une enceinte climatique (65% d'humidité, 20°C) où les échantillons ont séjourné jusqu'à stabilisation de leur masse. Le gonflement des échantillons ainsi que la reprise de masse sont alors mesurés. Ils le seront à nouveau après modification des conditions opératoire (85% d'humidité, 25°C) [selon la norme NF B 51-264 - Annexe 13].

IV.4.1. ASE DU BOIS IMPREGNE

Les valeurs du **coefficient conventionnel dimensionnel (ASE)** (humidité 65 %, température 20°C) des échantillons des bois naturel et rétifé imprégnés sans être préalablement prétraités sont tracées sur la figure suivante (Fig. 104).

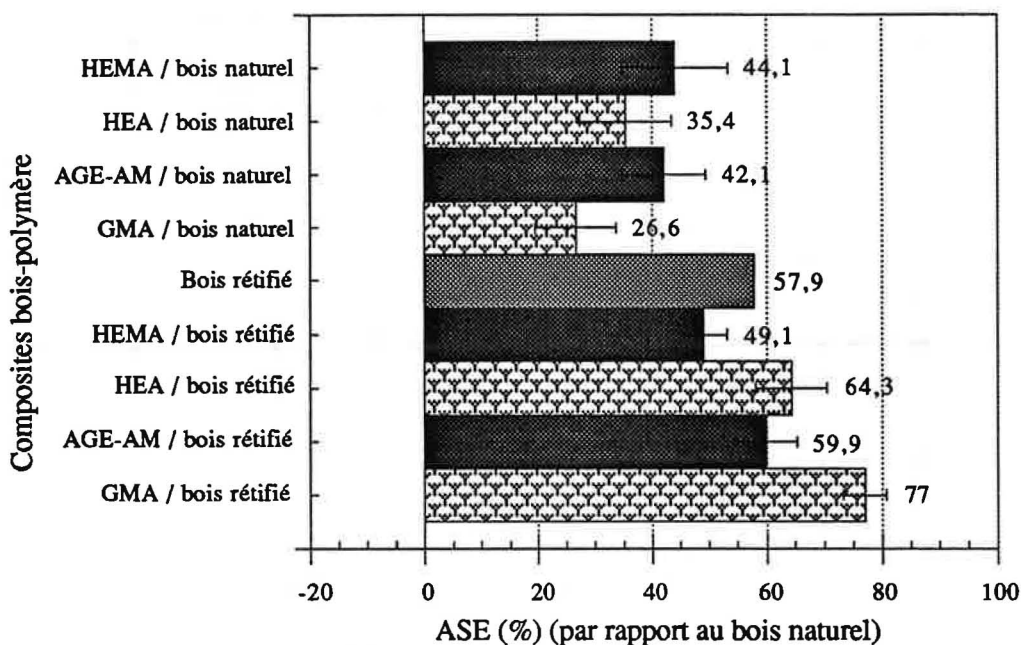


Fig. 104 : ASE des bois naturel et rétifé, imprégnés avec le HEMA, le HEA, le GMA et le mélange AGE-AM (calculés par rapport au bois naturel).

Nomenclature:

DDSA, ACHD
HEA, HEMA, GMA
AGE - AM

prétraitement avec DDSA ou ACHD
imprégnation avec le HEA, le HEMA ou le GMA
imprégnation avec le mélange AGE-AM.

Pour le bois rétifé, les valeurs de ASE obtenues par imprégnation avec les différents monomères décroissent dans l'ordre suivant : GMA > HEA > AGE-AM > HEMA. Les résultats sont inversés pour le traitement du bois naturel, c'est-à-dire : HEMA > AGE-AM > HEA > GMA. Nous en déduisons que la **réтификаction** entraîne un **changement** dans la **réaction de polymérisation**.

Compte tenu de la complexité du bois, il est difficile de déterminer avec exactitude l'origine de ce phénomène. Néanmoins, la sensibilité de la réaction de polymérisation aux impuretés est bien connue. Nous pouvons donc imaginer que le bois naturel contient des composés chimiques qui **empêchent** la polymérisation de nos produits. Dans le cas du GMA, cette impossibilité d'atteindre des hautes masses moléculaires entraîne l'**hydrophilie** du polymère, d'où le gonflement des composites préparés à partir du **bois naturel**. Cette hypothèse peut notamment être appliquée aux monomères HEMA et HEA. Dans ces deux cas particuliers, la situation est **inverse**. En effet, il s'agit de polymères dits "hydrogel", c'est-à-dire que leur hydrophilie augmente avec la croissance de la masse moléculaire. Or, l'augmentation de cette dernière est gênée par la présence des impuretés. Les composites possèdent ainsi une meilleure résistance au gonflement.

Plan	Naturel		Rétifié	
	Gonflement (%)	% par rapport au T	Gonflement (%)	% par rapport au T
T	4,42 ± 0,32	100	1,93 ± 0,27	100
R	3,48 ± 0,22	78,7	1,60 ± 0,23	82,9
L	0,29 ± 0,15	6,74	0,16 ± 0,08	8,29

Tab. XV : Influence de la réтификаion sur l'anisotropie de gonflement.

L'effet de l'imprégnation du bois rétifé sur l'augmentation de ASE est schématisé sur la figure suivante (Fig. 106). Dans ce cas, nous avons pris pour base de calcul le bois rétifé sans aucun traitement.

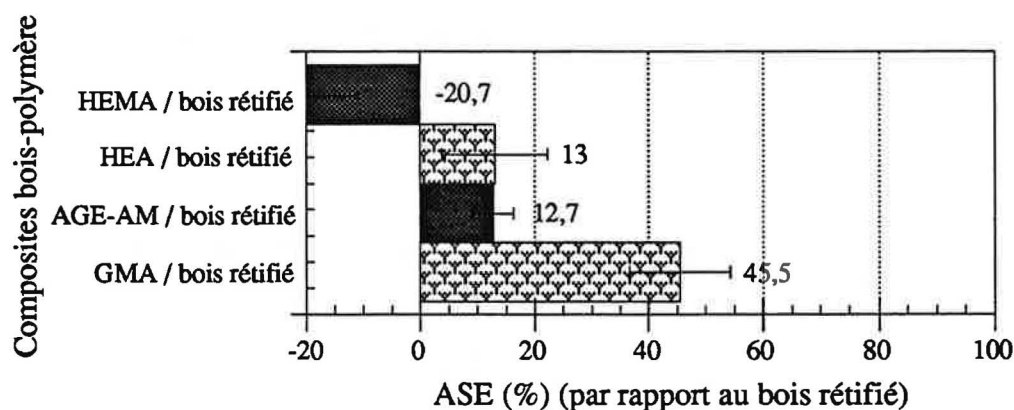


Fig. 106 : ASE des bois rétifés, imprégnés avec le HEMA, le HEA, le GMA et le mélange AGE-AM (calculés par rapport au bois rétifé).

IV.4.2. ASE DU BOIS ESTERIFIÉ ET IMPREGNE

Si en prétraitant le bois naturel, nous obtenons une légère amélioration de la résistance au gonflement, les mêmes expériences sur le bois rétifé n'apportent pas de modifications significatives (Fig. 107).

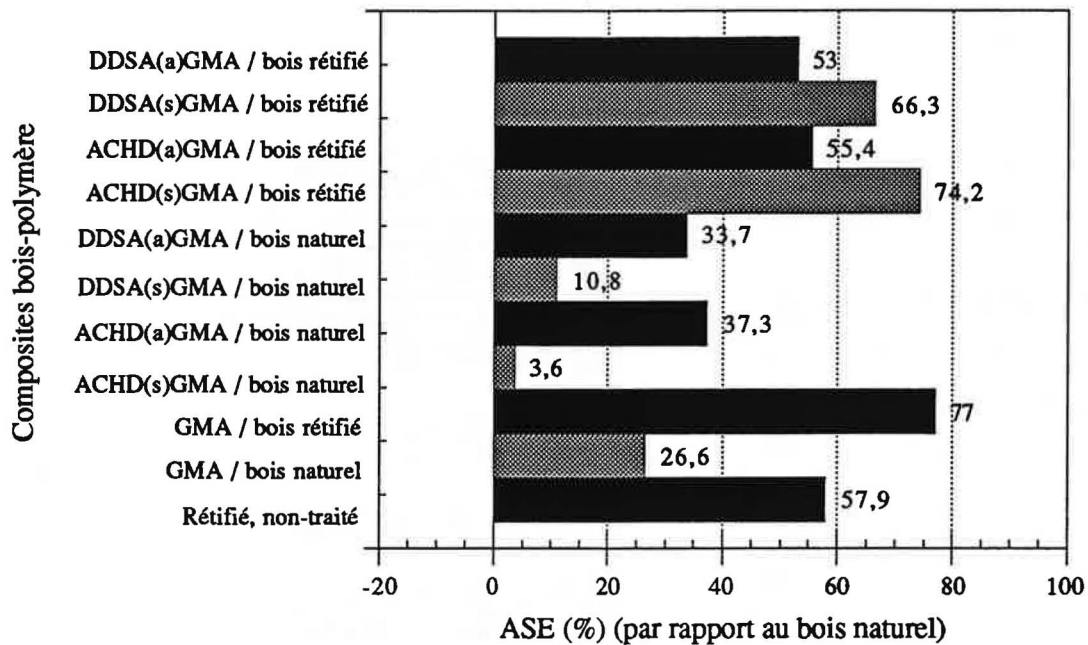


Fig. 107 : ASE du bois naturel et rétifé, imprégnés avec le GMA, préalablement ou non prétraité avec le DDSA ou le ACHD.

Nomenclature:

- (a) extraction du réactif par l'acétone
- (s) extraction du réactif par succion

Nous rappelons que dans le cas du GMA, la réaction principale du monomère avec la paroi cellulaire de bois estérifié par les anhydrides se déroule de façon suivante (Fig. 108) :

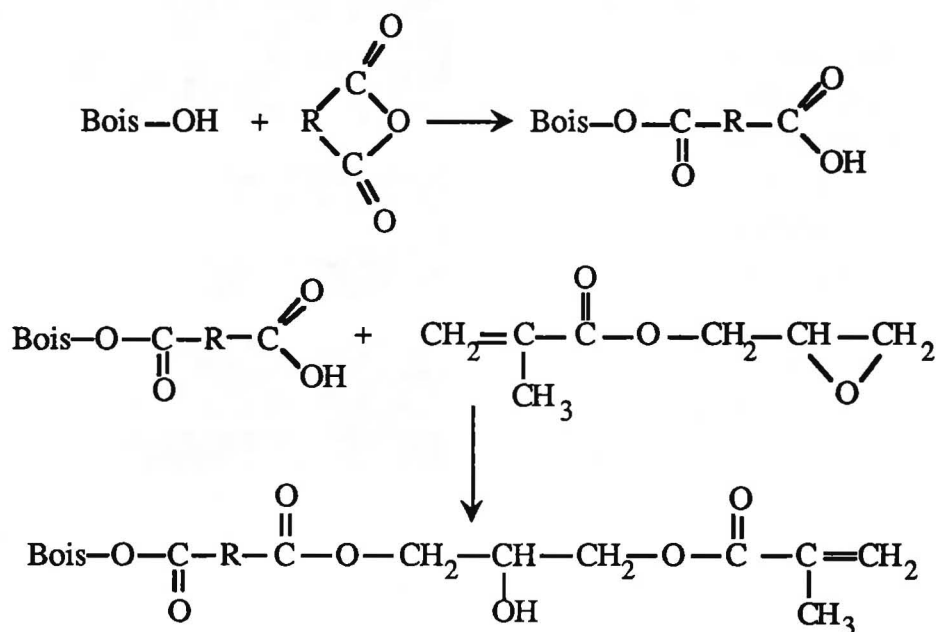


Fig. 108 : Réaction du GMA avec le bois estérifié.

L'imprégnation avec le HEA (Fig. 109) ne provoque aucune amélioration visible pour les bois naturel et rétifé.

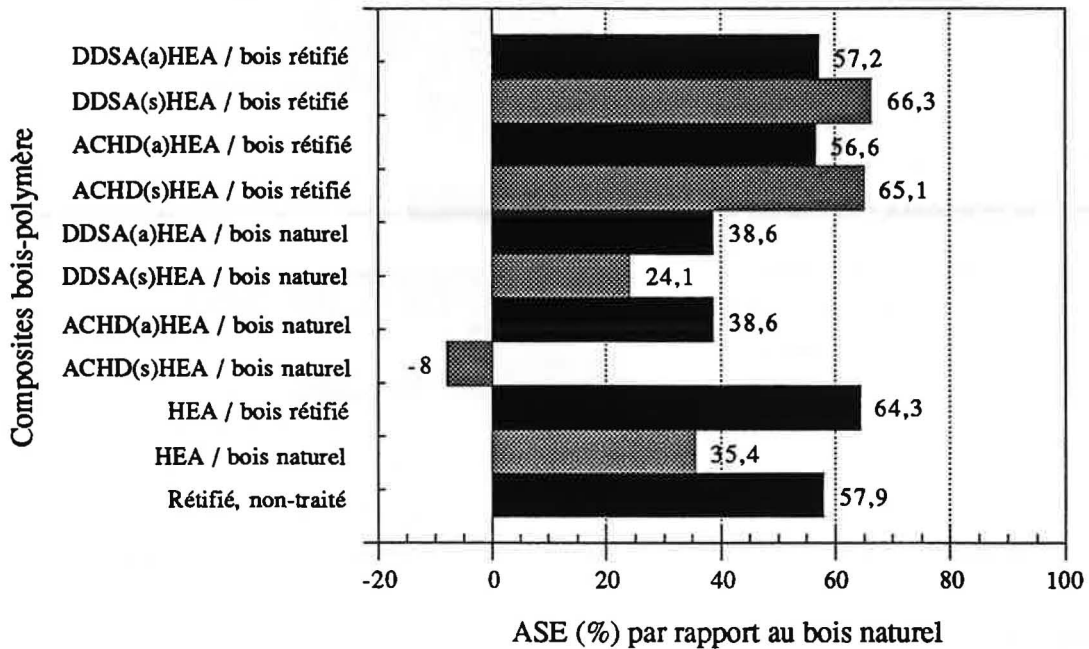


Fig. 109 : ASE du bois naturel et rétifé, imprégné avec le HEA, préalablement ou non prétraité avec le DDSA ou le ACHD.

Les résultats les plus significatifs proviennent de l'imprégnation du bois naturel estérifié avec le HEMA (Fig. 110).

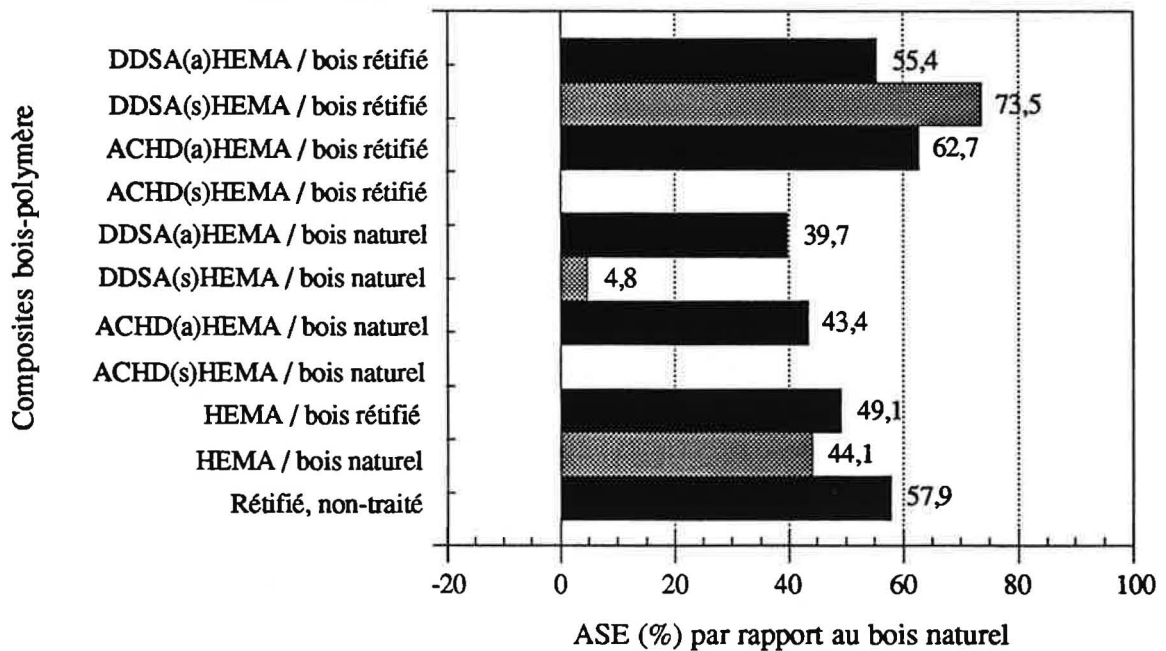


Fig. 110 : ASE du bois naturel et rétifé, imprégné avec le HEMA, préalablement ou non prétraité avec le DDSA ou le ACHD.

Sa réaction générale avec le bois estérifié, similaire à celle avec le HEA, est décrite sur la figure suivante (Fig. 111) :

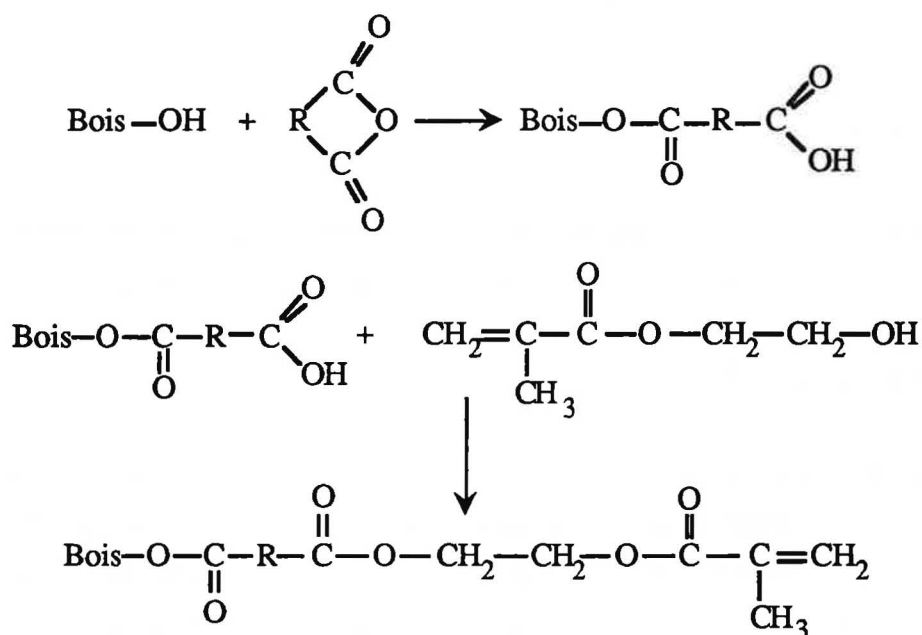


Fig. 111 : Réaction du HEMA avec le bois estérifié.

Les résultats d'imprégnation du bois estérifié par les trois monomères ont un point commun. La meilleure efficacité de la résistance au gonflement du **bois naturel** résulte d'un prétraitement avec le ACHD ou le DDSA suivi d'une **extraction par l'acétone**. Inversement, pour le traitement du **bois rétifé**, le plus grand ASE est obtenu quand l'excès de réactif est **extrait par succion**. Ce phénomène est indépendant du type de monomère et de l'anhydride utilisés. Nous sommes donc confronté au problème rencontré dans le paragraphe traitant de l'imprégnation seule.

Cette fois la présence de l'anhydride, dont la quantité dépend du mode d'extraction, intervient dans la réaction de polymérisation. Elle est plus élevée après la succion qu'après l'extraction par l'acétone et joue un rôle primordial pour le taux de **copolymère** formé. En effet, la présence plus importante d'anhydride est à l'origine du taux de copolymère plus grand. Par conséquent, il y a moins de polymère pur de grande masse moléculaire. Ceci dans le cas du **bois rétifé imprégné** avec le HEMA et le HEA entraîne une **augmentation de ASE**. Au contraire, l'extraction par l'acétone laisse moins d'anhydride, d'où un taux de copolymère moindre, un polymère plus pur et la baisse de ASE.

Pour le **bois naturel**, la situation est **inversée**. Les impuretés empêchent une bonne copolymérisation des monomères, le HEMA et le HEA restent hydrophiles (**ASE bas**). L'extraction à son tour privilégie la formation du copolymère et entraîne l'amélioration de la résistance au gonflement.

Nous constatons le même phénomène pour tous les monomères utilisés. Cependant, l'apparition du copolymère dans la structure du GMA diminue la résistance du composite aux changements des dimensions, quelque soit le mode d'extraction.

IV.5. DURETE "BRINELL"

Parallèlement à la stabilité dimensionnelle, l'augmentation de la **dureté** s'avère un des objectifs importants pour les traitements du bois. Des applications beaucoup plus étendues pourraient être alors envisagées. Le principe de mesure, déjà utilisé dans le deuxième chapitre, est décrit dans l'Annexe 7.

La dureté des échantillons de bois et des composites bois-polymère est fortement dépendante du **plan ligneux**. En effet, la taille d'empreinte change selon la direction dans laquelle elle est effectuée. Afin d'obtenir une vue d'ensemble des résultats, nous n'évoquons ici que la moyenne des duretés obtenues dans les trois directions. Les valeurs de dureté dans les directions radiale, tangentielle et longitudinale sont présentées dans l'Annexe 14.

La figure suivante (Fig. 112) indique les résultats des duretés des échantillons de bois naturel, rétifé et imprégnés avec le HEA, le HEMA, le GMA ou le mélange AGE-AM.

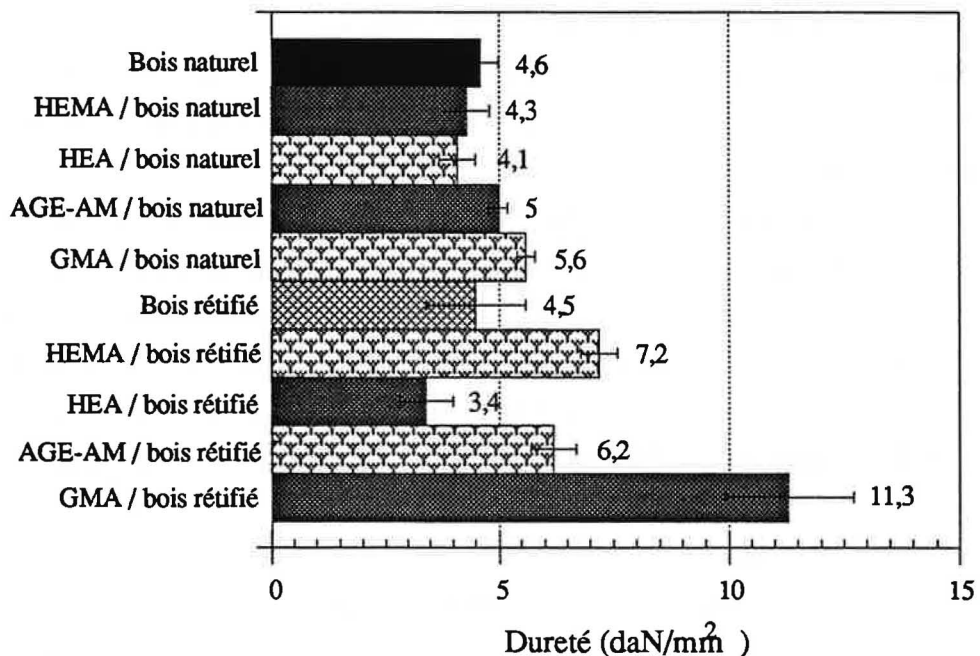


Fig. 112 : Dureté des échantillons de bois naturel, rétifé et imprégnés avec le AGE-AM, le HEA, le HEMA ou le GMA.

En comparant les valeurs du bois naturel avec celles du bois rétifié, nous remarquons une influence non négative de la rétification sur la dureté.

Les résultats les moins satisfaisants sont obtenus pour le traitement avec le **HEA**, qu'il s'agisse du bois naturel ou rétifié, car il se comporte dans le bois comme un **plastifiant**. Cette propriété peut être modifiée par la réaction de ses groupements hydroxyle avec les anhydrides, telle qu'elle est exposée dans le paragraphe IV.4.2.

L'imprégnation des bois naturel et rétifié par le mélange **AGE-AM** n'améliore que légèrement la dureté. La difficulté d'atteindre des hautes masses moléculaires explique vraisemblablement la médiocrité des résultats. La polymérisation est entravée par la **stabilité des radicaux libres** : le polymère est donc plus cassant.

L'imprégnation du bois par le **HEMA** et le **GMA** se traduit par une valeur pratiquement double pour le bois rétifié par rapport au bois naturel imprégné. Si l'obtention de la haute masse moléculaire de **HEMA** est gênante pour la stabilité dimensionnelle du composite, elle est bénéfique à la dureté.

La polymérisation du **GMA** est possible soit par la **double liaison**, soit par le **cycle époxy**. En réalité, les deux types de polymérisation existent en parallèle et leur rapport varie selon certains paramètres tels que le milieu, la présence des impuretés, ... La polymérisation de la **double liaison** donne un polymère **linéaire** et dur. L'ouverture du **cycle époxy** permet d'augmenter la fonctionnalité du polymère et de créer ainsi un taux plus ou moins important de **réseau tridimensionnel**. Le polymère devient moins soluble mais caoutchoutique, d'où la chute de la dureté. Nos résultats nous permettent de supposer que la participation du cycle époxy à la polymérisation du **GMA** dans le bois rétifié est bien moins importante que dans le cas du bois naturel. La différence des duretés peut être ainsi expliquée.

Les duretés Brinell obtenues pour les bois naturel et rétifié, préalablement prétraités par le **DDSA** ou le **ACHD** et respectivement imprégnés avec le **GMA**, le **HEA** et le **HEMA** sont schématisées sur les figures suivantes (Fig. 113, 114, 115). L'absence de certaines valeurs ne correspond pas à une dureté nulle, mais à la fragilité excessive des échantillons qui a empêché les mesures.

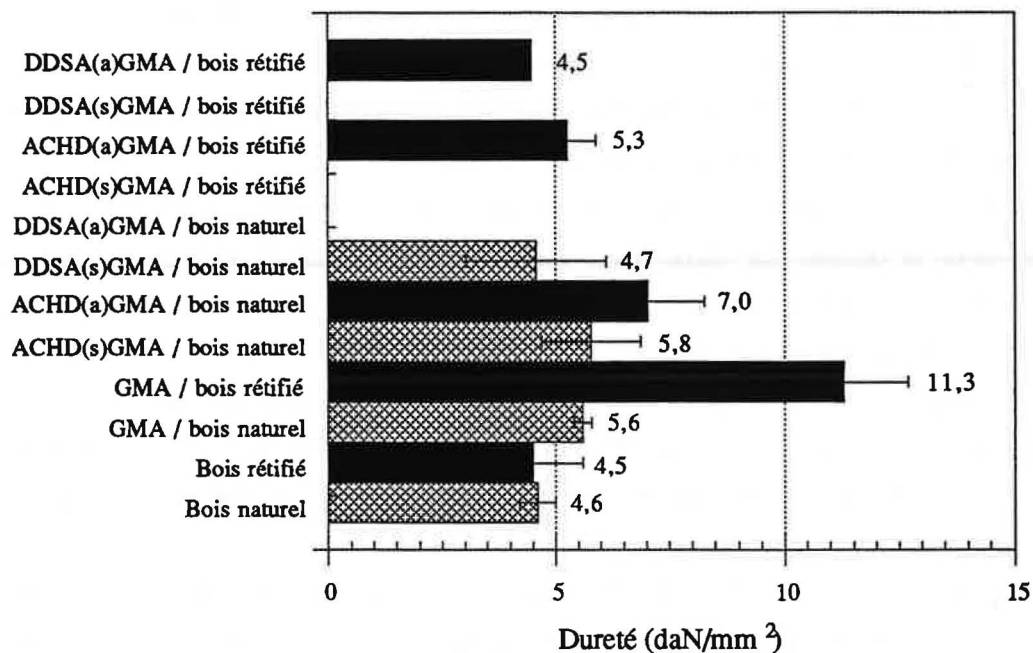


Fig. 113 : Dureté du bois naturel et réifié, imprégné avec le GMA, préalablement ou non prétraité avec le DDSA ou le ACHD.

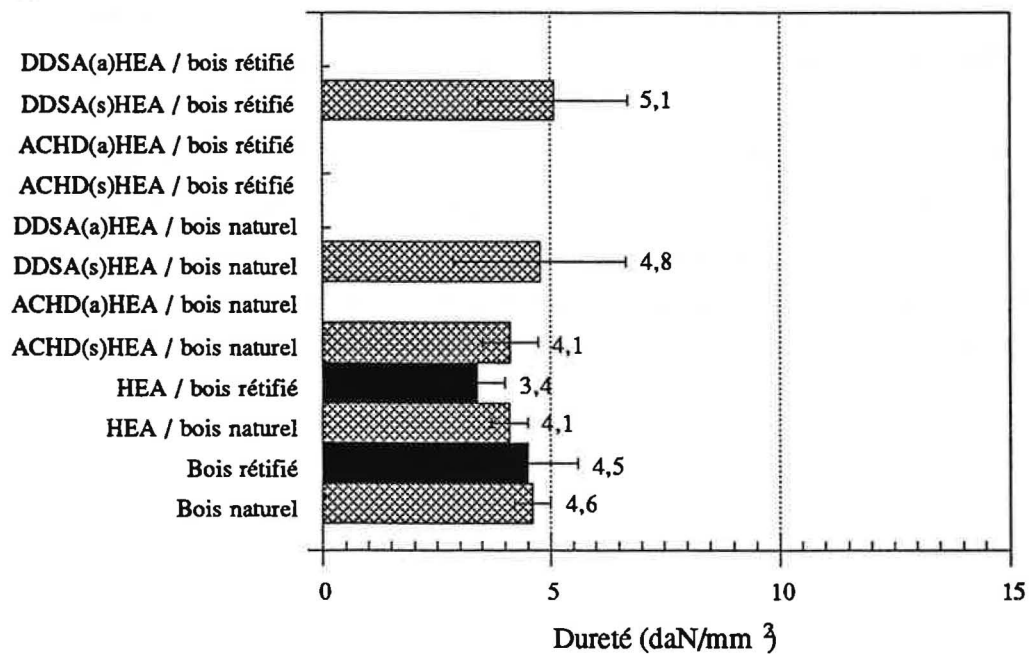


Fig. 114 : Dureté du bois naturel et réifié, imprégné avec le HEA, préalablement ou non prétraité avec le DDSA ou le ACHD.

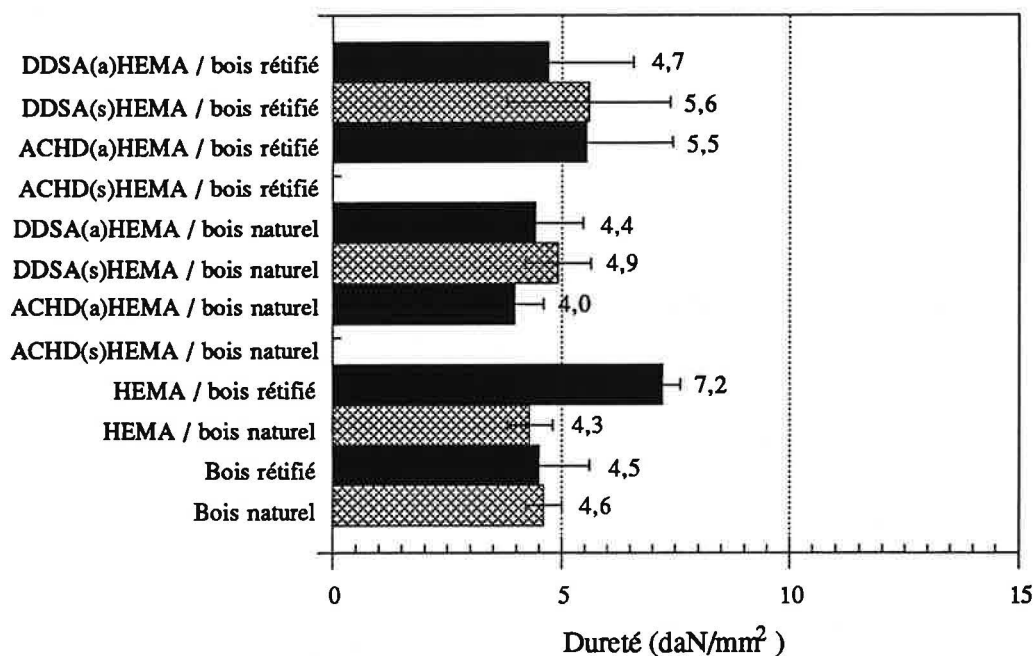


Fig. 115 : Dureté du bois naturel et réifié, imprégné avec le HEMA, préalablement ou non prétraité avec le DDSA ou le ACHD.

En résumé, la formation du copolymère n'améliore pas la dureté des échantillons. Au contraire, ces derniers deviennent fragiles. L'exception est faite dans le cas du HEA, dont la réaction, comme nous l'avons prévu, ne pouvait qu'améliorer la dureté.

En plus des anhydrides précédemment testés, nous avons réalisé des essais avec un **diisocyanate** (diphénylméthane diisocyanate). Cependant, ce traitement a posé un certain nombre de problèmes. En effet, la viscosité de ce produit est relativement élevée et l'élimination de l'excès par succion devient impossible. La nécessité d'utiliser des solvants ainsi que la médiocrité des propriétés mesurées nous ont amené à abandonner ce traitement.

IV.6. CONCLUSION

L' introduction d'une étape supplémentaire dans l'élaboration des composites bois-polymère avait pour but de créer des liaisons chimiques entre les deux matériaux. Cependant, l'estérification du bois à l'état massif est bien moins évidente que dans le cas de la poudre. Malgré certaines améliorations de ASE (imprégnation avec le HEA et le HEMA du bois naturel prétraité), nous ne travaillerons par la suite qu'avec une simple imprégnation. En effet, les

résultats obtenus ne justifient pas le surcoût et les conditions relativement drastiques de la réaction.

Afin de choisir le monomère le plus approprié, nous avons rassemblé les résultats dans le tableau suivant (Tab. XVI) :

	Naturel			Rétifié		
	ASE	Dureté	Efficacité	ASE	Dureté	Efficacité
-	0	4,7 ± 0,5		57,9 (+)	4,5 ± 1,1 (0)	(0)
HEMA	44,1 (+)	4,3 ± 0,5 (0)	(0)	49,1 (-)	7,2 ± 0,4 (+)	(-)
HEA	35,4 (+)	4,1 ± 0,4 (-)	(-)	64,1 (+)	3,4 ± 0,6 (-)	(-)
AGE-AM	42,1 (+)	5,0 ± 0,2 (0)	(0)	59,9 (0)	6,2 ± 0,5 (+)	(0)
GMA	26,6 (+)	5,6 ± 0,2 (+)	(+)	77,0 (+)	11,3 ± 1,4 (+)	(+)

Tab. XVI : Récapitulation des caractéristiques des composites bois-polymères.

Légende :

- + amélioration de la propriété de plus de 10%
- détérioration de la propriété de plus de 10%
- 0 variation de la propriété comprise entre ±10%.

Notre objectif principal est l'amélioration des propriétés du bois. C'est pourquoi pour la suite de notre travail, concernant l'étude de la possibilité de la polymérisation *in situ* par l'énergie des microondes, nous retenons le méthacrylate de glycidyle (GMA). En effet, c'est le seul produit qui apporte en couplage avec le bois rétifé à la fois une augmentation de dureté et une importante stabilité dimensionnelle.

CHAPITRE V

**EMPLOI DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES
POUR LA REALISATION DES COMPOSITES
BOIS - POLYMERES**

V. EMPLOI DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES POUR LA REALISATION DES COMPOSITES BOIS - POLYMERE

Le but de ce chapitre est d'analyser les propriétés diélectriques du bois dans un champ électrique ainsi que son comportement après imprégnation par un monomère. Notre optique est de prouver la potentialité de la méthode de polymérisation dans la masse par les **microondes**. Elle pourrait donc se substituer à la méthode de radiation par **rayonnement γ** extrêmement limitante pour l'industrie et d'un investissement élevé.

L'application des microondes dans l'industrie du bois est maintenant courante que ce soit pour le séchage des vernis ou des revêtements de surface, soit pour le collage. Dans tous les cas, les applications sont réalisées pour la plupart en surface. Peu d'études ont été effectuées dans le cas d'une irradiation microondes dans la masse.

V.1. INTRODUCTION

Au cours des dernières années, l'utilisation des techniques basées sur les hautes fréquences et les microondes (Fig. 116) [151] s'est fortement accrue. Dans l'industrie du bois, elles ont permis d'améliorer les procédés de séchage, ainsi que la qualité de la matière première employée. Cependant, le développement des technologies recourant aux champs électromagnétiques nécessite une bonne connaissance des propriétés électriques et diélectriques du matériau.

Les caractéristiques électriques du bois, soumis à l'influence d'un courant continu ou d'un courant alternatif basse fréquence (20-50 Hz) ont été étudiées dès le début du 20^{ème} siècle. Les recherches traitant de l'action d'un courant alternatif haute fréquence sur les propriétés du bois ont démarré seulement vers 1930.

Grâce à l'avancée technologique des microondes, l'industrie a pu, dès 1950, les exploiter pour mesurer le taux d'humidité, pour déterminer l'épaisseur d'un matériau, et enfin pour en détecter les défauts. C'est ainsi que les premiers générateurs pour le chauffage du bois et des matériaux à base de bois ont vu le jour.

Nous présentons ici les différentes propriétés du bois placé dans un champ électromagnétique, telles que sa polarisation, ses paramètres diélectriques, etc...

SPECTRE ELECTROMAGNETIQUE

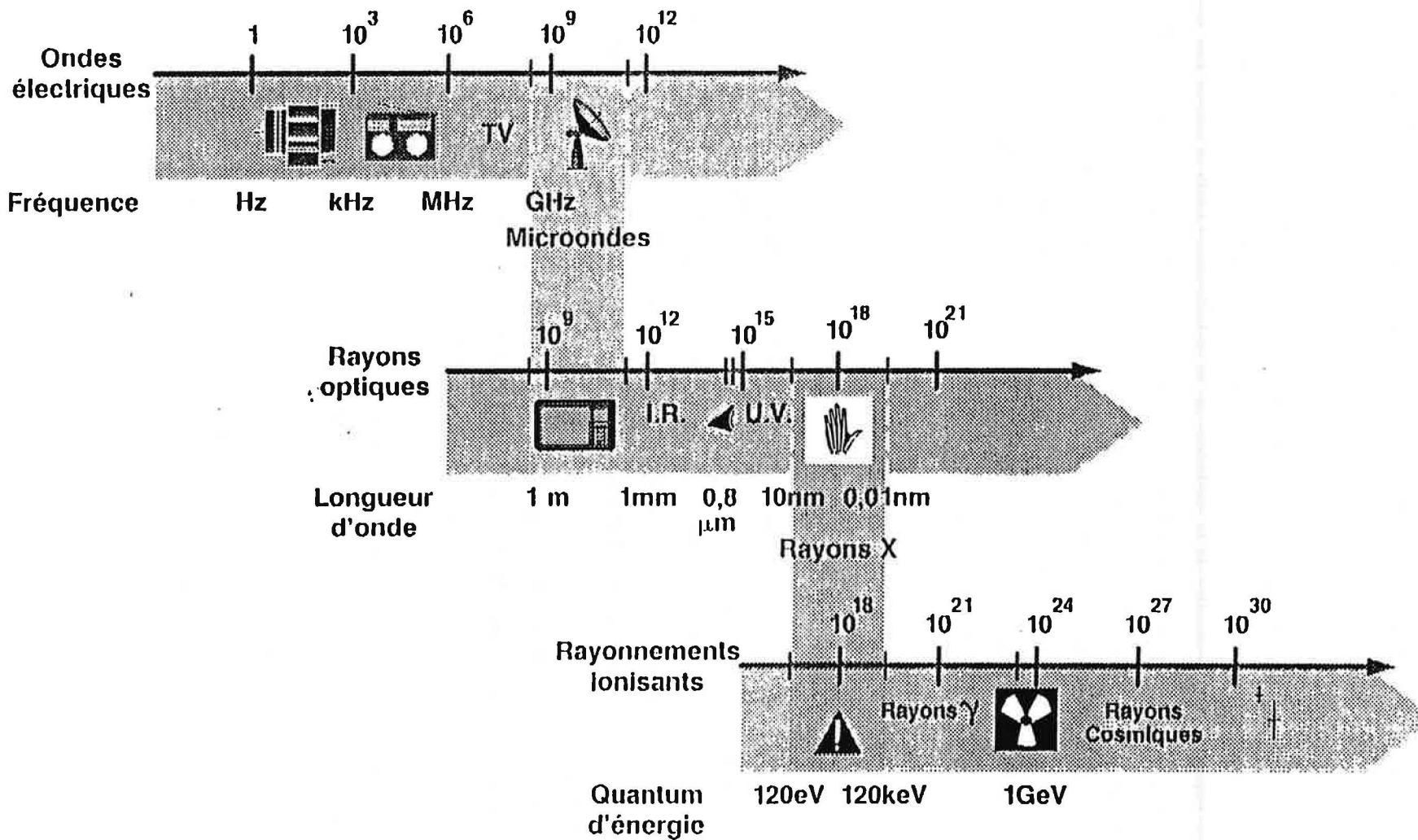


Fig. 116 : Position des microondes dans le spectre électromagnétique.

V.2. PROPRIETES DIELECTRIQUES DU BOIS - RAPPELS THEORIQUES

V.2.1. INTERACTIONS ENTRE UN CHAMP ELECTROMAGNETIQUE ET LE BOIS [152]

Nous avons vu dans le chapitre consacré à l'étude bibliographique que le bois est un matériau de structure et de composition complexes qui sont à l'origine de ses propriétés particulières vis-à-vis du champ électromagnétique.

Un champ électromagnétique possède deux composantes, appelés **champ électrique** et **champ magnétique**. L'influence de chacun de ces champs sur le bois est différente. L'effet du champ magnétique est négligeable et il ne sera pas pris en compte. Par contre, l'influence du champ électrique est très importante et entraîne les déplacements de charges électriques dans le matériau.

Les matériaux sont classés en trois groupes différents, suivant leur comportement vis-à-vis d'une onde électrique : les **conducteurs**, les **diélectriques** (ou **isolants**) et les **semi-conducteurs**. Les conducteurs ont des conductivités électronique ou ionique élevées : leur résistivité est comprise entre 10^{-8} et $10^{-5} \Omega.m$. Les diélectriques possèdent une très faible conductivité (résistivité entre 10^{+7} et $10^{+17} \Omega.m$), et les semi-conducteurs occupent une place intermédiaire entre les deux catégories précédentes (résistivité entre 10^{-6} et $10^{+9} \Omega.m$).

La résistivité du bois sec se situe entre 10^{13} et $10^{15} \Omega.m$ ce qui le classe parmi les **diélectriques**. Cependant, si le taux d'humidité augmente, la résistivité diminue et devient comparable à celles des **semi-conducteurs**. Dès que le taux d'humidité dépasse le point de saturation des fibres, le bois se comporte comme un **conducteur ionique**.

Une des plus importantes propriétés intrinsèques du bois est son aptitude à se polariser. Cet effet est provoqué par le changement d'orientation des dipôles permanents des composants du bois sous l'influence d'un champ électrique externe. Les bois humides ou même secs sont considérés comme des **diélectriques polaires**.

Le vecteur de polarisation \vec{P} est la valeur moyenne des moments dipolaires par unité de volume.

$$\vec{P} = \sum \vec{p} / V \quad (44)$$

Il dépend linéairement de la valeur du champ électrique \vec{E} . Le bois est donc un diélectrique linéaire, pour lequel on peut écrire :

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon' - 1) \epsilon_0 \vec{E} \quad (45)$$

- où χ est la susceptibilité électrique du milieu
 ϵ_0 est la constante diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$).
 ϵ' est la constante diélectrique relative.

L'estimation quantitative de la polarisabilité d'une substance est exprimée à l'aide de la constante diélectrique relative ϵ' . Le résultat de $\epsilon' \epsilon_0$ (F/m) est appelé la **constante diélectrique absolue** de la substance.

Dans un **matériau isotrope**, les directions des vecteurs \vec{P} et \vec{E} sont identiques. Dans le cas d'un **matériau anisotrope**, la susceptibilité électrique dépend de la direction de \vec{E} .

La polarisation totale d'une substance est la somme de tous les types de polarisation, et peut être également reliée à N (nombre de moments dipolaires) par unité de volume.

Ainsi, la polarisation totale du bois \vec{P} est composée de cinq types de polarisation :

$$\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_z + \vec{P}_a + \vec{P}_v + \vec{P}_d \quad (46)$$

- où \vec{P}_e est la polarisation électronique
 \vec{P}_z est la polarisation électrolytique
 \vec{P}_a est la polarisation ionique (atomique)
 \vec{P}_v est la polarisation interfaciale (structurale)
 \vec{P}_d est la polarisation dipolaire (d'orientation).

Les équations (45) et (46) sont deux expressions de la polarisation reliant le concept macroscopique de constante diélectrique aux paramètres moléculaires suivant la polarisabilité a , la quantité de dipôles moléculaires N et la valeur locale du champ électrique \vec{E} . Ces paramètres permettent d'aborder l'étude du phénomène de polarisation diélectrique en fonction de la fréquence, de la température, du stade de l'agglomération des substances et de l'intensité de l'onde externe.

V.2.1.1. Polarisation électronique

Elle est le résultat du déplacement des orbitales électroniques par rapport au noyau sous influence d'un champ électrique externe. Ce type de polarisation a lieu dans tous les atomes de la substance et apparaît presque spontanément après l'application du champ électrique (10^{-14} à 10^{-16} s). C'est pourquoi elle n'est pratiquement pas dépendante de la température ni de la fréquence de l'onde, et elle n'est pas liée à la perte d'énergie.

V.2.1.2. Polarisation électrolytique

Dans le matériau humide, l'application d'un courant continu entraîne un processus d'électrolyse dû au déplacement des ions dissociés. Tous les matériaux présentent une polarisation résiduelle électrochimique ou électrolytique. Au moment de l'application de l'onde électrique, il y a augmentation de ce type de polarisation. Sa valeur est dans le cas du bois constante et elle est égale approximativement de 10^{-4} à 10^{-2} s.

V.2.1.3. Polarisation ionique (atomique)

Elle est due au déplacement élastique des atomes dans les molécules, ou au déplacement des ions dans une substance contenant des liaisons ioniques. Les centres des charges positives et négatives, confondus avant l'application de l'onde électrique, sont séparés, et un moment électrique apparaît. La polarisation augmente avec la température. En effet, l'expansion thermique écarte les ions loin l'un de l'autre ce qui entraîne une diminution des forces d'attraction. Le temps nécessaire pour la production de ce type de polarisation est environ 10^{-13} à 10^{-12} s.

V.2.1.4. Polarisation interfaciale

Elle a lieu dans les matériaux diélectriques hétérogènes, composés de corps ayant des propriétés différentes. Le bois est un matériau hétérogène contenant les trois états de la matière : solide, liquide et gazeux. La **phase solide** est constituée par les parois cellulaires du bois dont la surface absorbe l'humidité. La **phase gazeuse** est présente dans les canaux interfibrillaires et dans des cavités partiellement remplies d'air et de vapeur. Dès que le taux d'humidité dépasse le point de saturation des fibres, les cavités se remplissent d'eau (la **phase liquide**).

Les composants de la paroi cellulaire ont une conductivité électrique bien moins importante que l'eau. Les potentiels entre l'eau et les composants cellulaires étant différents, les molécules d'eau portent une charge de signe opposé à celui des composants cellulaires. Pendant l'application d'un champ électrique, les électrons libres et les ions, qui sont présents dans les éléments conducteurs et semi-conducteurs des parois cellulaires, commencent à se déplacer dans chaque élément de volume, ce qui entraîne l'apparition d'un moment dipolaire. Le schéma suivant montre le résultat de la polarisation des éléments conducteurs dans le bois (Fig. 117) :

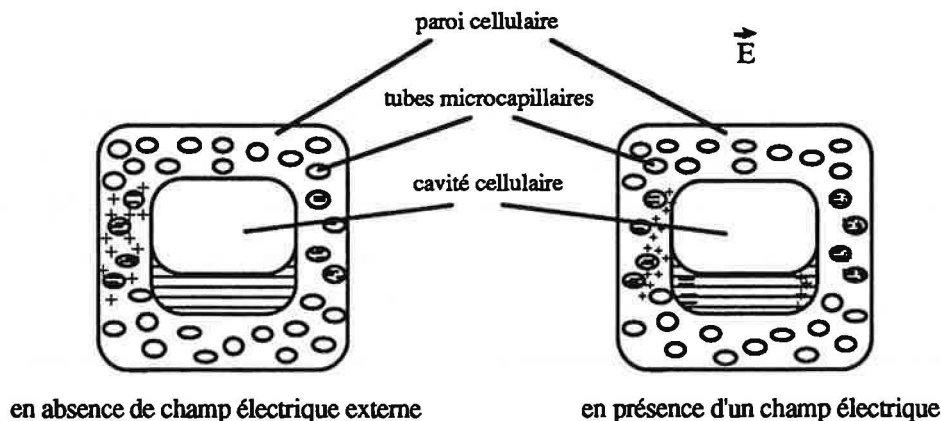


Fig. 117 : Polarisation de la cellule du bois.

Le déplacement des charges est limité par l'hétérogénéité du bois.

V.2.1.5. Polarisation dipolaire (ou d'orientation)

En absence de champ électrique, les molécules dipolaires sont orientées aléatoirement dans l'espace. Lorsque le champ est appliqué, il y a orientation de ces molécules suivant sa direction. Ce type de polarisation se superpose au mouvement thermique des molécules, et est donc influencé par la température. La polarisation se manifeste dans les gaz, dans les liquides (l'eau) et dans les substances amorphes. La rotation a lieu notamment dans les polymères ou pendant un changement d'état, et ne concerne pas uniquement des molécules entières. Les macromolécules constituant les parois cellulaires du bois (la cellulose, les hémicelluloses et la lignine) sont le siège de ce type de polarisation. Le processus est conditionné par la réorientation des groupements polaires tels que $-OH$ ou $-CH_2OH$ par rapport aux parties de macromolécule en mouvement. Dans ce cas, le terme spécial de la **polarisation dipôle-radical** est employé. La transition entre le phénomène de polarisation et sa disparition, due à une variation de l'intensité du champ électrique, marque l'apparition de la **relaxation diélectrique**. Elle peut être notamment définie comme un délai de réponse pour un système soumis à des forces extérieures.

Après la disparition du champ dans un système statique, la polarisation dipolaire est perturbée par le mouvement thermique des molécules. Ce phénomène peut être décrit par la loi exponentielle suivante :

$$P_d(\tau) = P_d(0) \exp(-\tau/\tau_0) \quad (47)$$

- où $P_d(0)$ est le niveau de la polarisation au moment de suppression de l'onde $\tau = 0$
 τ_0 est la constante de temps du processus de diminution de la polarisation (le temps de relaxation de la polarisation dipolaire)
 τ est le temps.

Le **temps de relaxation** est la durée nécessaire pour que la polarisation diélectrique se réduise à $1/e$ de sa valeur après la suppression de l'onde. La valeur de τ_0 se situe habituellement entre 10^{-6} et 10^{-12} s. C'est pour cette raison que la polarisation dipolaire se manifeste aux fréquences inférieures à 10^{+12} Hz. Notons que sa valeur augmente considérablement avec la diminution de la température.

Dans un système oscillatoire, l'orientation des dipôles dans le champ électrique a lieu avec retard. Ce dernier entraîne une dissipation de l'énergie électrique sous forme de chaleur, qui est à l'origine de l'échauffement des substances diélectriques dipolaires, et en particulier du bois.

Tous les types de polarisation cités ont lieu dans le bois dès que ce dernier est soumis à l'action d'une onde électrique. Cependant, leur importance relative varie en fonction de la fréquence de l'onde. En général, la polarisation du bois P est décrite comme la somme de deux composantes, appelées **polarisation instantanée P_m** et **polarisation de relaxation P_r** . La polarisation instantanée est composée des polarisations électronique et ionique (atomique). Ces polarisations suivent immédiatement toutes les variations du champ. Les polarisations dipolaire, interfaciale et électrolytique réagissent avec un certain retard et constituent la composante de relaxation. L'évolution de la polarisation générale du bois en fonction de l'augmentation immédiate de la puissance de l'onde \vec{E} est présentée dans la figure suivante (Fig. 118) :

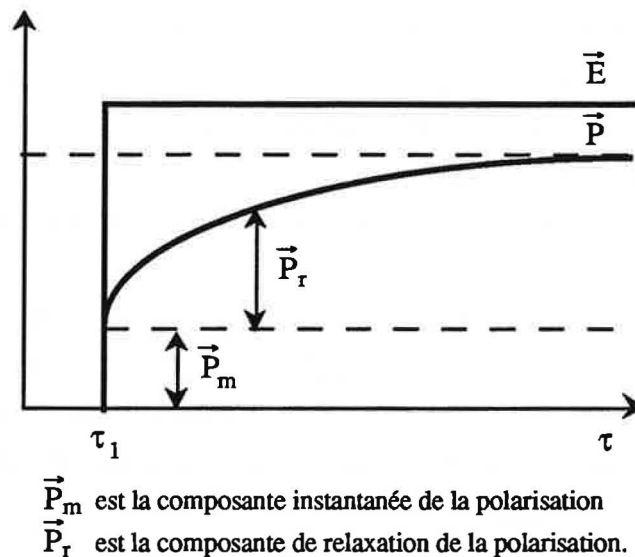


Fig. 118 : Evolution de la polarisation du bois après augmentation immédiate de la puissance de l'onde électrique.

Les deux composantes ne participent pas à la polarisation globale de la même façon. Ceci dépend de la gamme des fréquences utilisées. La gamme employée par les hautes et ultra-hautes fréquences ($10^5 - 10^{10}$ Hz) ne permet pas d'observer l'influence des polarisations électrolytiques (la constante de temps étant $10^{-4} - 10^2$ s), ionique et électronique ($10^{-12} - 10^{-16}$ s). Les composantes dipolaire et interfaciale jouent un rôle primordial dans la polarisation du bois.

V.2.2. PARAMETRES DIELECTRIQUES DU BOIS

Sous l'action d'un champ électrique alternatif, le bois révèle ses propriétés diélectriques, qui peuvent être caractérisées par : la **constante diélectrique relative** (ϵ'), la **constante d'absorption diélectrique** (ϵ'') et la **tangente de l'angle de pertes diélectriques** ($\text{tg}\delta$).

La **constante diélectrique relative** permet de comparer les forces des interactions entre les charges électriques dans le milieu par rapport au vide. Elle est définie comme le rapport entre la capacité d'un condensateur comprenant un séparateur en bois et la capacité du même condensateur à vide.

La **constante d'absorption diélectrique** représente la propriété la plus importante, car son maximum correspond à celui de la puissance dissipée, primordiale pour l'échauffement d'un matériau.

La **tangente de l'angle de pertes diélectriques** du bois définit la fraction de la puissance appliquée qui est absorbée par le matériau et se transforme en énergie thermique. Cette constante est égale au rapport entre le courant actif et le courant réactif dans le matériau ou entre les puissances réelle et réactive.

Les trois constantes sont reliées entre elles par l'équation : $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \text{tg}\delta$.

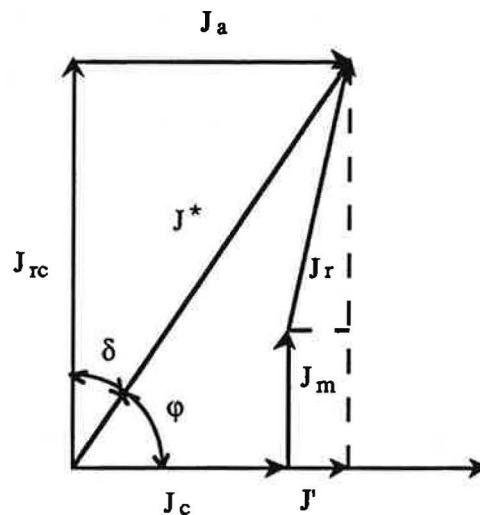
L'introduction de la notion de constante diélectrique a pour but de faciliter la détermination de la puissance dissipée dans un isolant. En utilisant ϵ^* et en connaissant la puissance de l'onde électrique \vec{E} , il est possible de déterminer les composantes active et réactive de la densité de courant, et donc les puissances réelle et réactive. Les propriétés diélectriques sont déterminées à l'aide de la constante diélectrique complexe :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon' (1 - j\text{tg}\delta) \quad (48)$$

- où ϵ' est la partie réelle de la constante diélectrique
 ϵ'' est la partie imaginaire (le facteur d'absorption, ou facteur de pertes)
 $\text{tg}\delta$ est la tangente de l'angle de pertes ($\text{tg}\delta = \epsilon'' / \epsilon'$).

Notons, que l'utilisation de $\text{tg}\delta$ peut entraîner une certaine erreur, car le maximum de sa valeur ne correspond pas exactement au maximum de la puissance dissipée [§ II.4.1.2.]. Cependant, notre rappel théorique nécessite l'intégration de ce facteur, car il reste le plus utilisé dans la littérature.

Les paramètres ϵ' , ϵ'' et $\text{tg}\delta$ sont les paramètres principaux du bois. Rappelons que l'angle de pertes δ peut être décrit par les composantes J_a (active) et J_c (réactive, due au déplacement du courant). La densité totale J^* du courant forme alors avec la force électrique de l'onde un angle égal à $\varphi = \pi / 2 - \delta$ (Fig. 119).



- J^* est le courant total
- J_a est la composante active du courant
- J_{rc} est la composante réactive du courant
- J_c est le courant de conduction
- J_r est le courant de déplacement de relaxation
- J' est la composante active du courant de déplacement
- δ est l'angle de pertes diélectriques
- φ est l'angle de la phase de déplacement

Fig. 119 : Les courants dans le bois sous action de l'onde alternative externe \vec{E} .

Les paramètres ϵ'' et ϵ' ou $\text{tg}\delta$ participent à tous les calculs liés aux interactions entre le champ électromagnétique et le bois. Ils dépendent de la densité du bois, du taux d'humidité, de la température, de la fréquence de l'onde ainsi que de son orientation vis-à-vis de la direction des fibres.

V.2.2.1. Modèle physique du bois en tant que diélectrique à composantes multiples

Il y a trois niveaux d'hétérogénéité dans le bois, liés à sa constitution et sa composition : un niveau **macrostructural** (vaisseaux, canaux ligneux, rayons etc.), un niveau **microstructural** (cellules, parois cellulaires) et un niveau **moléculaire** (la cellulose, les

hémicelluloses, les lignines, les extractibles, les sels, l'eau etc.). Dans la pratique, il est impossible d'évaluer l'influence de tous ces paramètres. Pour cette raison, l'analyse théorique des propriétés diélectriques du bois est simplifiée en le considérant comme un mélange de quelques composants. L'analyse est donc faite au niveau macroscopique ce qui permet de déterminer les paramètres diélectriques du matériau fictivement uniforme.

Le bois sec peut être considéré comme un matériau ayant deux composants : la substance de la paroi cellulaire et l'air. Dans le bois humide, lorsque le taux d'humidité se situe au-dessous du point de saturation des fibres, il est nécessaire d'ajouter le troisième composant : l'eau liée. Le quatrième composant - l'eau libre - intervient après le point de saturation des fibres. Tous ces composants ont une influence sur les propriétés diélectriques. Les paramètres diélectriques d'un mélange diélectrique peuvent être décrits pour ϵ'_m à l'aide des équations de Lichtenecker et de Rother, et pour $\text{tg}\delta_m$ par l'équation de Büchner.

$$(\epsilon'_m)^k = V_1 \cdot (\epsilon'_1)^k + V_2 \cdot (\epsilon'_2)^k + V_3 \cdot (\epsilon'_3)^k + V_4 \cdot (\epsilon'_4)^k \quad (49)$$

$$\text{tg}\delta_m \cdot k = \quad (50)$$

$$= \frac{V_1 \cdot \left(\frac{\epsilon'_1}{\cos\delta_1}\right)^k \cdot \sin\delta_1 \cdot k + V_2 \cdot \left(\frac{\epsilon'_2}{\cos\delta_2}\right)^k \cdot \sin\delta_2 \cdot k + V_3 \cdot \left(\frac{\epsilon'_3}{\cos\delta_3}\right)^k \cdot \sin\delta_3 \cdot k + V_4 \cdot \left(\frac{\epsilon'_4}{\cos\delta_4}\right)^k \cdot \sin\delta_4 \cdot k}{V_1 \cdot \left(\frac{\epsilon'_1}{\cos\delta_1}\right)^k \cdot \cos\delta_1 \cdot k + V_2 \cdot \left(\frac{\epsilon'_2}{\cos\delta_2}\right)^k \cdot \cos\delta_2 \cdot k + V_3 \cdot \left(\frac{\epsilon'_3}{\cos\delta_3}\right)^k \cdot \cos\delta_3 \cdot k + V_4 \cdot \left(\frac{\epsilon'_4}{\cos\delta_4}\right)^k \cdot \cos\delta_4 \cdot k}$$

où $\epsilon'_1, \epsilon'_2, \epsilon'_3, \epsilon'_4, \delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4, V_1, V_2, V_3$ et V_4 sont les constantes diélectriques, les angles de pertes et les volumes des substances de la paroi cellulaire, de l'air, de l'eau liée et de l'eau libre.

Le coefficient k varie de 0 à 1. Sa détermination se fait soit expérimentalement soit à partir d'un principe théorique.

Si la valeur de $\text{tg}\delta$ de tous les composants est inférieur à 0,1, l'équation précédente se simplifie :

$$\text{tg}\delta_m = \frac{V_1 \cdot (\epsilon'_1)^k \cdot \text{tg}\delta_1 + V_2 \cdot (\epsilon'_2)^k \cdot \text{tg}\delta_2 + V_3 \cdot (\epsilon'_3)^k \cdot \text{tg}\delta_3 + V_4 \cdot (\epsilon'_4)^k \cdot \text{tg}\delta_4}{V_1 \cdot (\epsilon'_1)^k + V_2 \cdot (\epsilon'_2)^k + V_3 \cdot (\epsilon'_3)^k + V_4 \cdot (\epsilon'_4)^k} \quad (51)$$

En connaissant les paramètres diélectriques du bois humide au point de saturation des fibres, il est possible de déterminer les paramètres diélectriques du bois pour une humidité supérieure à ce point à l'aide d'un modèle simplifié. Dans ce cas, le bois est considéré comme un matériau à trois composantes : le bois au point de saturation des fibres (30% d'humidité à 20°C), l'air et l'eau libre. En ce qui concerne l'air, celui-ci est dans le bois humide remplacé par l'eau. Le

volume d'air remplacé par de l'eau est égal à celui de l'eau absorbée et la part de l'air dans la constante diélectrique diminue de $V_4 \cdot \epsilon_2'$. Dans ce cas, on peut écrire :

$$\epsilon_m' = \epsilon_{\text{bPSF}}' + V_4 \cdot (\epsilon_4' - \epsilon_2') = \epsilon_{\text{bPSF}}' + V_4 \cdot (\epsilon_4' - 1) \quad (52)$$

où ϵ_4' , ϵ_{bPSF}' et ϵ_2' sont les constantes de l'eau libre, du bois à l'humidité contenue égale au point de saturation des fibres et de l'air ($\epsilon_2' = 1$).

Humidité contenue (%)	Masse volumique (g/cm ³)					
	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
40	0,026	0,035	0,044	0,052	0,061	0,070
60	0,078	0,105	0,130	0,156	0,183	0,210
80	0,130	0,174	0,218	0,260	0,305	0,350
100	0,182	0,244	0,305	0,365	0,426	-
120	0,235	0,313	0,392	0,470	-	-

Tab XVII : Quantité de l'eau libre dans le bois (T = 20°C).

La valeur de $\text{tg}\delta_m$ est égale à :

$$\text{tg}\delta_m = \text{tg}\delta_{\text{bPSF}} + V_4 \cdot \text{tg}\delta_4 \quad (53)$$

- où $\text{tg}\delta_{\text{bPSF}}$ est la tangente de l'angle de pertes du bois au point de saturation des fibres
 $\text{tg}\delta_4$ est la tangente de l'angle de pertes de l'eau libre
 V_4 est le volume d'eau libre dans le bois.

Pour pouvoir déterminer les constantes diélectriques du **bois sec**, il faut le considérer comme un matériau à deux composantes : la substance de la paroi cellulaire et l'air. Dans ce cas, le coefficient k de l'équation (52) est 1/3. L'équation devient ainsi :

$$(\epsilon_m')^{1/3} = V_1 \cdot (\epsilon_1')^{1/3} + V_2 \cdot (\epsilon_2')^{1/3}. \quad (54)$$

V.2.2.2. Paramètres diélectriques de la paroi cellulaire et de ses éléments

La répartition des principaux composants (la cellulose, les hémicelluloses et la lignine) varie en fonction de l'espèce du bois ce qui entraîne des différences de propriétés diélectriques.

La cellulose et les hémicelluloses sont des polysaccharides qui constituent environ 70 - 75% de la substance du bois. Ils déterminent donc les propriétés diélectriques de la paroi cellulaire. Les molécules de la cellulose sont composées de glucose dont le degré de polymérisation est environ 10 000.

La lignine est le mélange de polymères polaires, caractérisés par la polarisation de type électronique et ionique (atomique). Ils ne sont pas liés aux pertes d'énergie, car leur temps de relaxation est important. Ces substances de haute masse moléculaire, contenant de nombreux groupements polaires, présentent sous action d'une onde électrique une polarisation dipôle-radicalaire [§ V.I.2.1.].

Les macromolécules de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine montrent sous un champ électrique une conductivité ionique dont l'augmentation est due à la présence d'autres composants conducteurs dans la paroi cellulaire.

V.2.2.2.1. Polarisation de la cellulose

Le processus de polarisation de la cellulose est associé au déplacement et à la rotation des groupements hydroxyle (-OH), hydroxyméthyle (-CH₂OH), tout comme des molécules entières de la cellulose.

L'influence de la fréquence sur ϵ'_1 et $\text{tg}\delta_1$ de la cellulose sèche est présentée dans la figure suivante (Fig. 120).

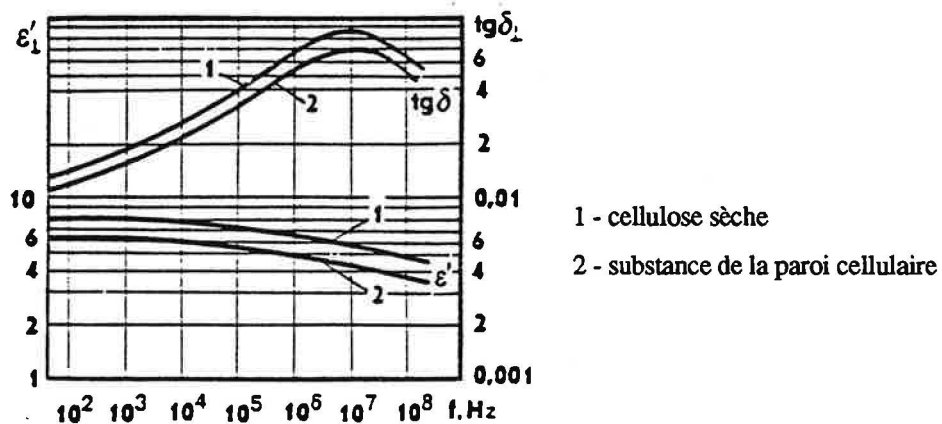


Fig. 120 : Influence de la fréquence sur les propriétés diélectriques de la cellulose.

La constante diélectrique diminue avec l'augmentation de la fréquence. Au contraire, $\text{tg}\delta$ dans les mêmes conditions augmente jusqu'au point maximum, situé à 10^7 Hz pour diminuer ensuite.

Chaque unité de glucose dans la cellulose contient trois groupements hydroxyle. Leur présence est responsable de la polarité de la cellulose. En effet, les groupements hydroxyle sont capables de s'orienter par rapport au reste de la chaîne sous l'action des ondes électromagnétiques. Ce processus est la cause de la polarisation dipolaire. La constante

diélectrique (ϵ') du triacétate de cellulose, qui ne contient pas de groupements -OH, est égale à 4 (10^3 Hz, 25°C), celle de la cellulose régénérée à 7. Ceci montre la participation des groupements hydroxyle à la polarisation de la cellulose.

Les propriétés diélectriques de la cellulose sont déterminées par les propriétés de β -D-glucose, contenant des liaisons β -D-glucosidiques. La cellulose est constituée de molécules simples et identiques. La différence des temps de relaxation est due simplement au nombre de motifs glucose contenu. De plus, les fibres cellulosiques contiennent des régions amorphes (50-60% de bois) et des régions cristallines. Le processus de relaxation qui a lieu dans la cellulose humide sous influence des ondes électromagnétiques est donc lié à la polarisation d'orientation des dipôles de hydroxyméthyle (-CH₂OH) dans les régions amorphes. Les propriétés diélectriques de la cellulose dépendent ainsi de la proportion relative des régions cristallines ($\rho_c = 1,59 \text{ g/cm}^3$) et amorphes ($\rho_a = 1,47 \text{ g/cm}^3$). Cependant, les mesures des paramètres diélectriques de la cellulose s'avèrent très difficiles. Leur détermination est possible à partir d'un mélange contenant la cellulose, l'air et les substances non polaires ayant des paramètres diélectriques connus. Les paramètres de la cellulose sont ensuite calculés théoriquement (équations (49) et (50)).

V.2.2.2.2. Les hémicelluloses

Les propriétés diélectriques du glucomannane, l'un des nombreux composants des hémicelluloses, s'approchent de celles de la cellulose. A 20°C , quand la fréquence passe de $3 \cdot 10^2$ à 10^6 Hz, la constante d'absorption (ϵ'') du glucomannane augmente de 0,06 à 0,15. La ressemblance avec la cellulose s'explique par la présence des groupements hydroxyméthyle dans les deux composants. Le xylane, qui ne contient pas ce type de fonctions, a des propriétés diélectriques faibles. ϵ'' du xylane à 20°C pour une fréquence $3 \cdot 10^2 - 10^6$ Hz varie entre 0,05 - 0,07 et à $t = -20^\circ\text{C}$ est égal à 0,03 - 0,04.

V.2.2.2.3. Les lignines

Les propriétés diélectriques de la lignine sont plus faibles que celles de la cellulose et cela malgré la présence des groupements polaires comme -OH et -CH₂OH.

La constante diélectrique à 20°C et pour une fréquence de 50 à $3 \cdot 10^6$ Hz peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

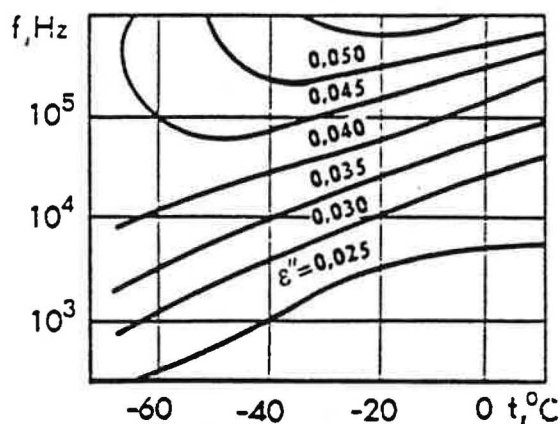
$$\epsilon'_1 = (\rho / 1,34) \cdot (\epsilon'_1 - 1) + 1 \quad (55)$$

où ϵ'_1 est la constante diélectrique de la lignine sèche à masse volumique $1,34 \text{ g/cm}^3$. Les autres paramètres de la lignine sont présentés dans le tableau suivant (Tab. XVIII) :

	ρ (g/cm ³)	Fréquence (Hz)						
		50	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	3.10 ⁶
ϵ_1'	1,34	4,25	4,24	4,19	4,13	4,06	3,96	3,89
ϵ_1''	1,23	-	3,97	3,93	3,87	3,81	3,72	-
tg δ_1	1,23	-	0,0004	0,006	0,007	0,009	0,013	-

Tab. XVIII : Paramètres diélectriques de la lignine.

La constante d'absorption de la lignine est rendue plus complexe de par sa dépendance vis-à-vis de la fréquence et de l'humidité contenue dans le matériau (Fig. 121).

Fig. 121 : Constante d'absorption diélectrique ϵ'' de la lignine en fonction de la fréquence et de l'humidité contenue dans le matériau.

V.2.2.2.4. Les autres constituants

La paroi cellulaire contient certains constituants inorganiques. Cependant, ceux-ci n'ont qu'une faible influence sur les paramètres du bois, car leur quantité est négligeable (environ 0,3%).

V.2.2.3. Paramètres diélectriques de la paroi cellulaire

Tous les composants présents dans la paroi cellulaire (la cellulose, les hémicelluloses et la lignine) contribuent aux paramètres diélectriques. Leur influence dépend de leurs quantité et propriétés. Ceci explique la difficulté de calculer théoriquement les paramètres diélectriques de

la paroi cellulaire. Norimoto [153] a construit un modèle mathématique de la paroi cellulaire d'une trachéide qui est le suivant :

$$1 / \epsilon'_{cw} = \cos^2\phi / \epsilon'_{cw1} + \sin^2\phi / \epsilon'_{cw2} \quad (56)$$

où ϵ'_{cw1} et ϵ'_{cw2} sont les constantes diélectriques de la paroi cellulaire dans les directions parallèle et perpendiculaire aux microfibrilles
 ϕ est l'angle relatif des microfibrilles vis-à-vis de l'axe longitudinal de la cellule.

V.2.2.4. Caractéristiques diélectriques de l'air et de l'eau

V.2.2.4.1. L'air

Dans les conditions ordinaires, la variation de la constante diélectrique relative de l'air est très faible. Pour cette raison, on lui attribue dans les calculs la valeur 1, indépendamment de la fréquence.

V.2.2.4.2. L'eau

Il y a trois formes d'eau liée dans le bois : l'eau **monomoléculaire**, l'eau **polymoléculaire** et l'eau **capillaire** (dans l'ordre décroissant des énergies des liaisons). Les eaux **monomoléculaire** et **polymoléculaire** appartiennent au groupe d'eau **adsorbée**. Il s'agit, comme leur nom l'indique, de l'eau adsorbée par les surfaces des microfibrilles, où elle forme des intercouches. L'eau est liée sur la paroi cellulaire par des forces physiques et chimiques.

L'eau condensée **capillaire** remplit les pores et est liée sur le bois par des forces capillaires.

La couche monomoléculaire d'eau réagit fortement avec la paroi cellulaire et ces interactions diminuent avec l'augmentation du nombre de couches.

Afin d'estimer l'influence des différentes formes d'eau sur les propriétés diélectriques, les quatre groupes d'humidité sont distingués :

- a) l'humidité monomoléculaire (le bois sec - 5% d'humidité contenue)
- b) l'humidité polymoléculaire (de 5% à 18-23%)
- c) l'humidité capillaire (de 18-23% jusqu'au point de saturation des fibres)
- d) l'eau libre (au-delà du point de saturation des fibres).

Dès que la quantité d'humidité dépasse le point de saturation des fibres, les molécules d'eau libre réagissent avec les ondes électromagnétiques indépendamment du bois et de l'eau liée. Les propriétés diélectriques de l'eau libre sont, mises à part certaines anomalies, très bien connues. L'eau est constamment dissociée en ions hydroxyle (-OH) et hydronium (H_3O^+). Grâce à eux, l'eau possède une conductivité électrique. A chaque instant, une molécule d'eau aura une tendance à se lier avec ses quatre voisines. Ceci entraîne un système spatial, similaire à celui d'un polymère. De nombreuses anomalies des propriétés sont causées par la génération des structures séparées des différents composants qui sont préservés par l'eau pendant un certain temps. La constante diélectrique de l'eau à 20°C est d'environ 80, et à 200°C elle est égale à 34,6.

L'influence de la fréquence sur la constante diélectrique et $\text{tg}\delta$ est représentée sur la Fig. 122.

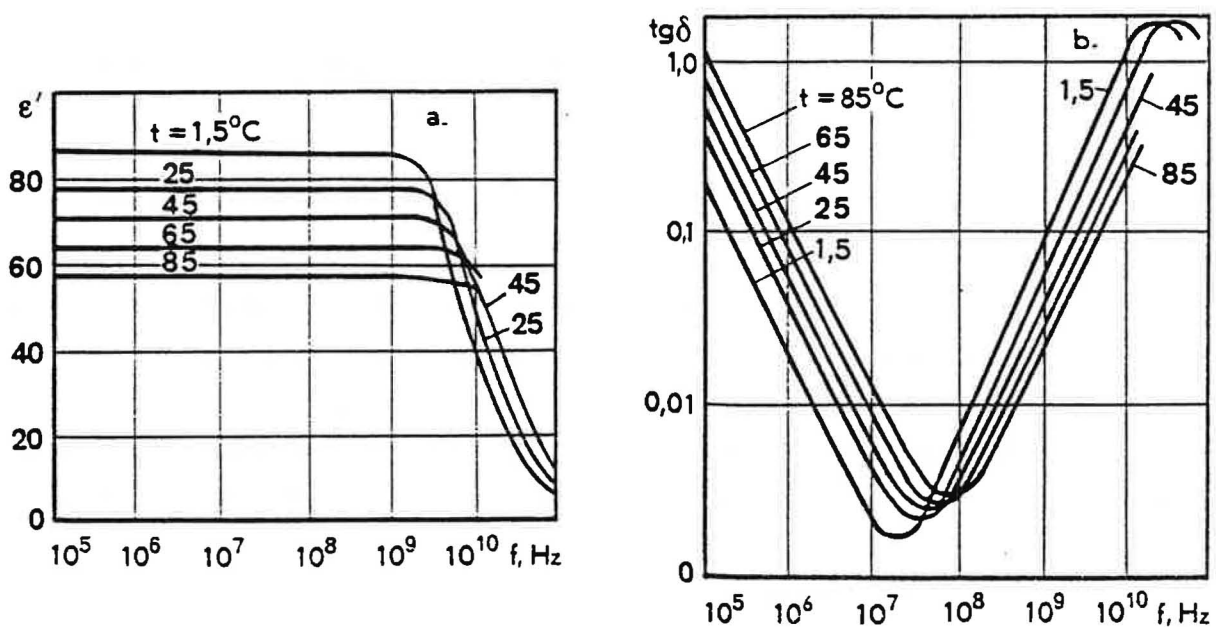


Fig. 122 : Influence de la fréquence sur les propriétés diélectriques.

V.3. PARTIE EXPERIMENTALE

V.3.1. MESURES DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DU BOIS

Les mesures des propriétés diélectriques du bois s'avèrent très délicates. En effet, il est nécessaire de bien maîtriser certains paramètres : le **choix de la technique de mesure**, la **préparation des échantillons** ou l'**influence des différents facteurs** sur les propriétés diélectriques du bois (la fréquence et la puissance de l'onde électrique et son orientation vis-à-vis des principaux axes d'anisotropie du bois, la température et l'humidité, le traitement chimique).

V.3.1.1. Choix de la technique de mesure

V.3.1.1.1. Introduction

L'avantage du chauffage par microondes est d'être un transfert d'énergie direct. Il donne la possibilité de réduire le gradient thermique, car la conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique a lieu au sein des matériaux. Le rendement du transfert d'énergie dépend des pertes diélectriques. Ces dernières, ainsi que l'effet Joule, réchauffent les matériaux de basse conductivité. Cependant, la plupart des matériaux et particulièrement les diélectriques purs, ont des pertes trop petites pour permettre le chauffage par irradiation directe (Fig. 123).

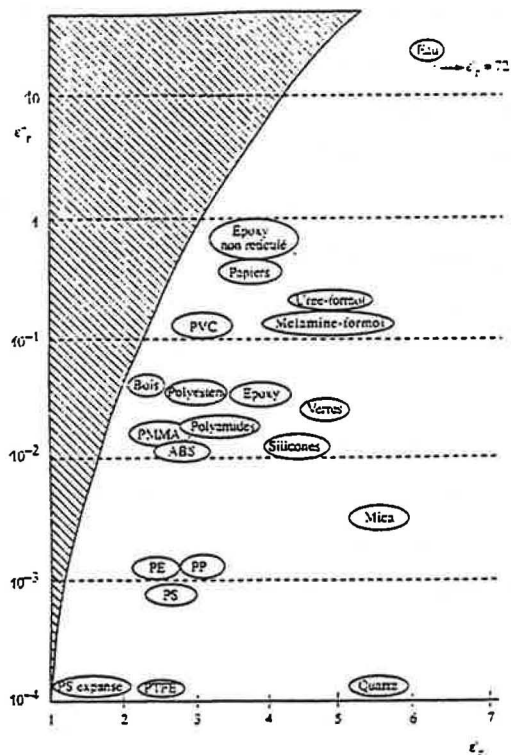


Fig. 123 : Caractéristiques diélectriques de quelques matériaux [154].

La nécessité de concentrer l'énergie s'est traduit par le développement des **cavités résonantes**. Ainsi, la plupart des matériaux peuvent être chauffés par microondes.

Le transfert d'énergie est déterminé par la variation de la permittivité complexe, d'où la nécessité d'une bonne connaissance du comportement du matériau diélectrique en fonction de la température. En dehors des caractéristiques diélectriques et de leurs variations, la description des phénomènes diélectriques doit comporter notamment les dimensions géométriques des matériaux, leurs formes et la disposition des interfaces entre les matériaux [154]. De plus, la connaissance de la permittivité complexe est importante pour l'information sur les interactions dipôle-dipôle dans le matériau. En effet, les fréquences microondes permettent d'étudier la liberté des groupements polaires, spécialement les interactions de l'eau avec les autres matériaux.

V.3.1.1.2. Installation - cavité résonante

Parmi les différentes techniques de mesures diélectriques existantes, celle des petites perturbations en cavité résonante est certainement une des plus utilisées [155]. Elle est en effet particulièrement bien appropriée au suivi cinétique des paramètres diélectriques [156]. Dans cette méthode, les perturbations de la fréquence et de l'amplitude de la résonance électromagnétique de la cavité dues à la présence de l'échantillon sont comparées avec une référence permettant ainsi de déterminer la permittivité complexe de la substance.

La permittivité et les pertes diélectriques sont déterminées par deux mesures distinctes et indépendantes. Cette méthode est donc une des plus précises et, en même temps, une étape indispensable dans la caractérisation des propriétés diélectriques du matériau. Nous avons décidé d'utiliser le système basé sur la méthode Ollivon-Delmotte [156], couplé à un asservissement de la température via un flux d'air à température contrôlée. Lors de l'application d'un champ microondes de puissance déterminée, les paramètres diélectriques du matériau sont mesurés par deux systèmes distincts (Fig. 124) [157]. Le premier permet de déterminer la fréquence de résonance et la surtension maximale de la cavité en appliquant une puissance de mesure de 1 Watt, parallèlement à un balayage en fréquence. Il s'agit d'une phase très courte, de l'ordre d'un dixième de seconde. Après avoir calé la cavité à la fréquence de résonance, une puissance de microondes déterminée est appliquée. C'est le chauffage constituant la deuxième phase. Le temps de chauffage étant très supérieur au temps de mesure, la puissance appliquée peut être considérée comme constante.

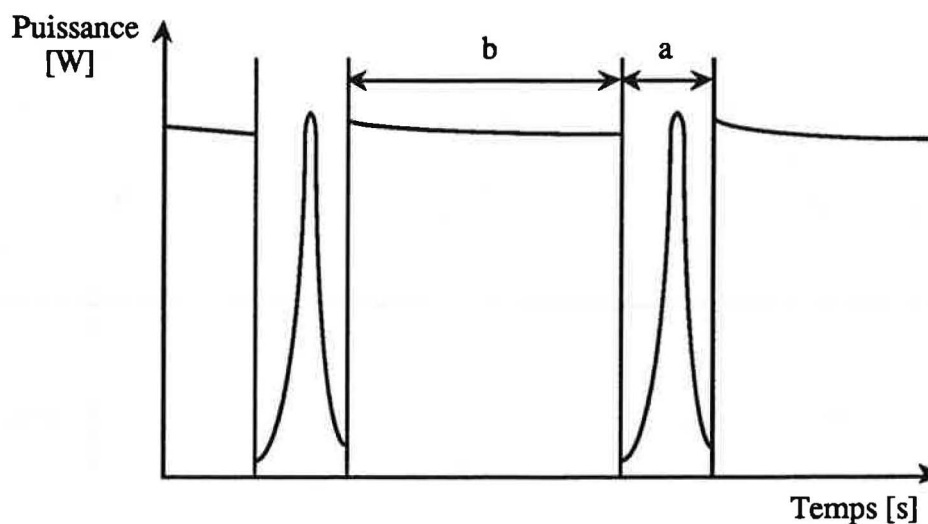


Fig. 124 : Variation du coefficient de surtension de la cavité
 a) phase de mesure correspondant au balayage en fréquence
 b) phase de chauffage à la fréquence de résonance.

Si la fréquence est calée sur le maximum de surtension, l'énergie absorbée par l'échantillon est constante et optimum sur un large domaine de ϵ'' . La variation du coefficient de surtension de la cavité compense donc la variation des pertes diélectriques du matériau. La valeur ϵ'' contrôle l'apport énergétique au moment où elle tend à s'annuler, c'est-à-dire aux extremums. Pour des valeurs de pertes énergétiques trop importantes, le coefficient de surtension de la cavité diminue fortement. Le champ généré dans la cavité devient alors trop faible pour entretenir une procédure de chauffage. Les valeurs de coefficient de surtension obtenues pour les matériaux étudiés correspondent au domaine où l'apport énergétique est constant. Cette propriété permet donc de considérer l'apport énergétique des microondes comme constant pendant la variation de la permittivité complexe du matériau, due à l'évolution de la température ou des propriétés physico-chimiques,

V.3.1.1.3. Appareillage de mesures

La cavité résonante utilisée est présentée sur la Fig. 125 [156, 158]. Il s'agit d'une cavité rectangulaire TE 013 (Fig. 126) de longueur $3\lambda_0/2$ dont le coefficient de surtension à vide à 10 GHz est de l'ordre de 2000.

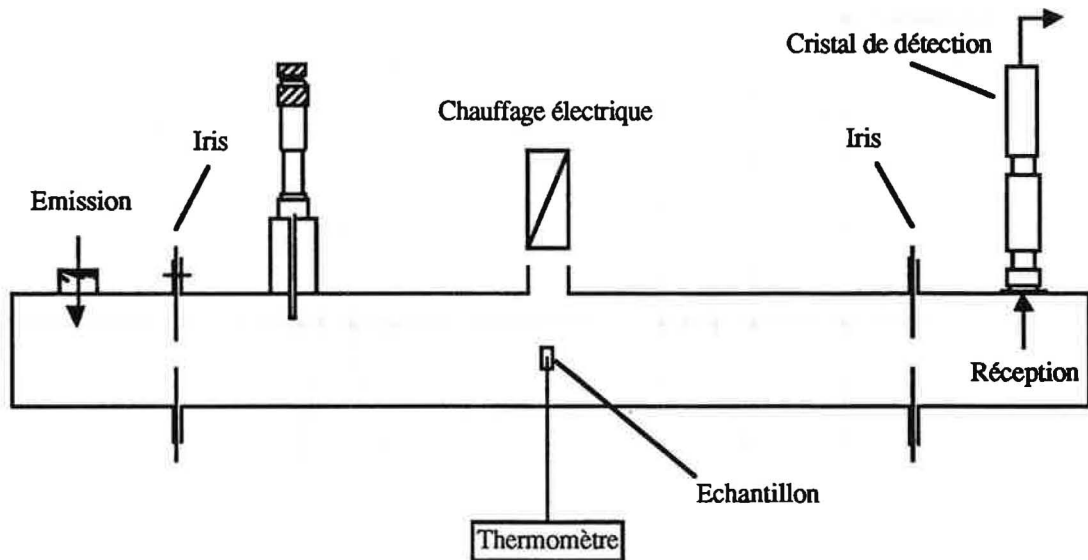


Fig. 125 : Schéma de la cavité résonante.

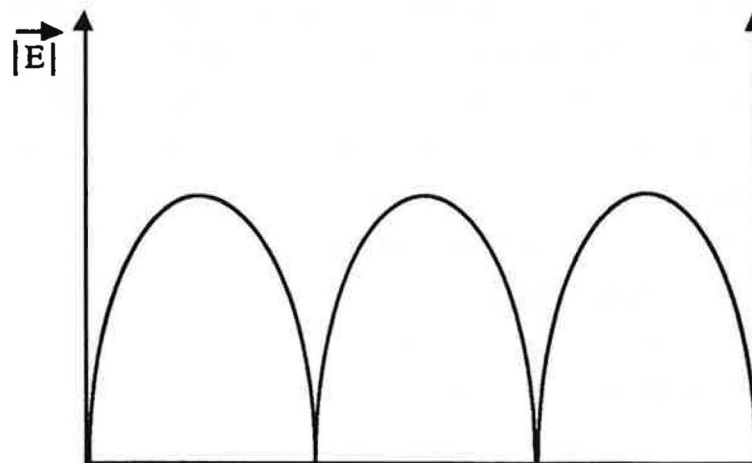


Fig.126 : Distribution du module du champ électrique le long de la cavité résonante (mode TE 013).

Une faible perturbation de cette cavité par un petit échantillon (rapport de volume entre la cavité et l'échantillon de l'ordre de 1000) permet d'obtenir la fréquence de résonance de la cavité ainsi que le coefficient de surtension, différents de ceux mesurés avec la cavité vide.

A partir de la théorie des perturbations, il est possible d'énoncer l'équation suivante :

$$\frac{2(F_0 - F_1)}{F_0} + j \left[\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \right] = (\epsilon_r - 1) \frac{\int_v E_0 E_1 dv}{\int_v E_0^2 dV} \quad (57)$$

- où F_0 est la fréquence de la cavité vide
 Q_0 est le coefficient de surtension de la cavité vide
 E_0 est le champ électrique de la cavité vide
 F_1, Q_1 et E_1 sont les mêmes grandeurs pour la cavité chargée
 v est le volume de l'échantillon
 V est le volume de la cavité.

Le rapport v / V étant de l'ordre de grandeur de 10^{-3} , et en supposant que le champ électrique est uniforme à proximité de l'échantillon cylindrique, la relation précédente nous permet d'écrire :

$$\epsilon_r' = 1 + \left[\frac{F_0 - F_1}{F_0} \right] \frac{V}{2v} \quad \epsilon_r'' = \left[\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \right] \frac{V}{4v} \quad (58)$$

Cette méthode a été utilisée pour connaître la permittivité complexe du bois en fonction de la puissance des microondes employée.

Nous rappelons pour mémoire que l'échauffement d'un matériau polaire sous microondes est conditionné par la dissipation d'une partie de l'énergie du champ électromagnétique en chaleur. Cette dissipation correspond au transfert énergétique, dont l'optimum se situe à la fréquence où ϵ'' passe par un maximum. Du point de vue macroscopique, la puissance dissipée en chaleur dans le volume V est donnée par la relation suivante :

$$P_d = \iiint_v \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' |E_{int}^2| dV \quad (59)$$

où E_{int} est le champ électrique interne.

Comme nous l'avons vu précédemment dans le rappel théorique, la plupart des résultats sont présentés à l'aide de $tg\delta$. Or, son maximum est légèrement décalé par rapport à celui de ϵ'' .

Nous préférons donc employer par la suite essentiellement les valeurs de ϵ'' , dont le maximum correspond au maximum de transfert énergétique optimal.

Les mesures de permittivité ainsi que le chauffage proviennent d'une source microonde. Les perturbations en cavité, mesurées à des intervalles réguliers avec un large balayage de fréquence autour du maximum, sont comparées avec les références (Fig. 127). Ces derniers, représentés par les alcools aliphatiques du méthanol au décanol ou l'eau permettent de déterminer les constantes diélectriques ϵ' et ϵ'' de l'échantillon. En ce qui nous concerne, nous avons eu le recours au décanol.

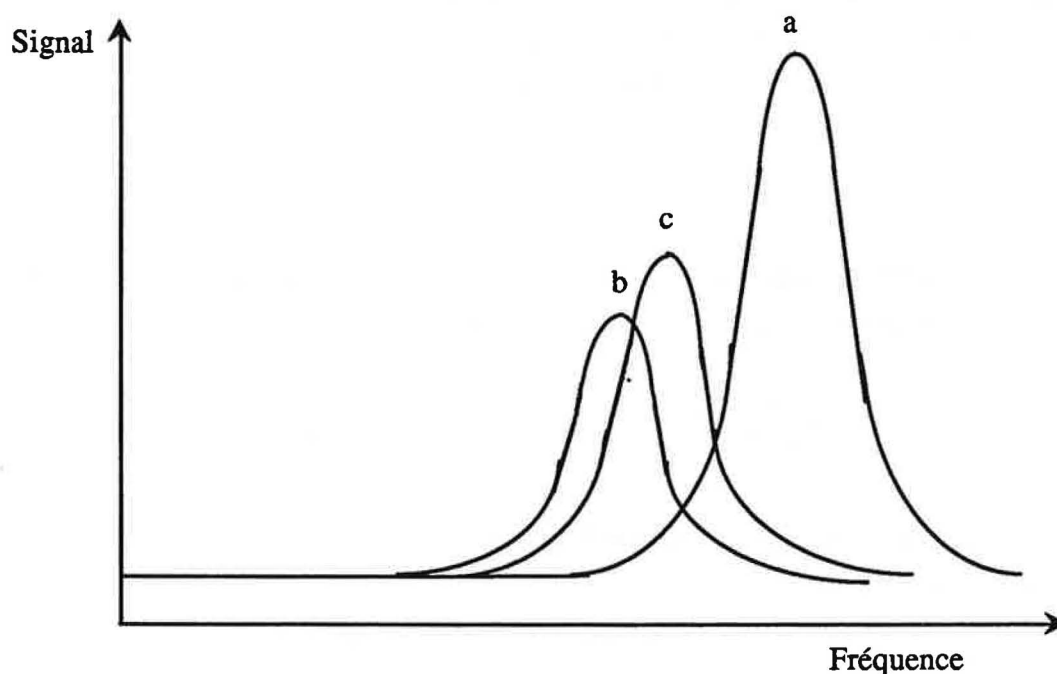


Fig. 127 : Spectre général de résonance en fréquence d'une cavité : a) vide, b) avec étalon (décanol), c) avec le bois.

V.3.1.2. Préparation des échantillons

La variabilité naturelle du bois a une influence considérable sur les résultats obtenus. Il est donc nécessaire de tenir compte de la macrostructure du bois (rayons, vaisseaux). Quant au volume de l'échantillon, ce dernier doit être suffisant pour contenir toutes les hétérogénéités du bois.

En fonction des études antérieures effectuées au laboratoire, nous avons choisi un porte-échantillon de forme cylindrique (9mm(l) * 8mm (d)) qui présente une permittivité et des pertes satisfaisantes dans les cas des petites perturbations. Nous avons donc préparé des échantillons

cylindriques, taillés dans les trois axes principaux du bois et avec un trou borgne finissant au milieu de l'échantillon (Fig. 128).

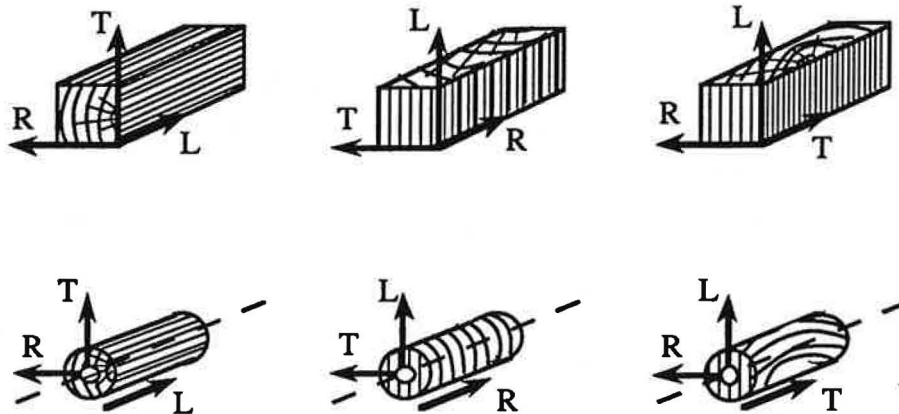


Fig. 128 : Schéma de préparation des échantillons selon les différents axes (L - longitudinal, R - radial, T - tangential).

L'évolution de la température a été suivie par un thermomètre à fluorescence Luxtron à l'aide d'une fibre optique introduite dans le tube en quartz. Ce dernier sert de support pour le porte-échantillon en téflon avec le couvercle du même matériau. Le tube en quartz a été choisi pour minimiser les pertes de conductivité thermique. La résolution du thermomètre est de $0,1^{\circ}\text{C}$.

La figure suivante (Fig. 129) représente la section de la cavité contenant l'échantillon. Nous rappelons qu'il est impératif que celui-ci soit placé dans la région où le champ électrique est maximal.

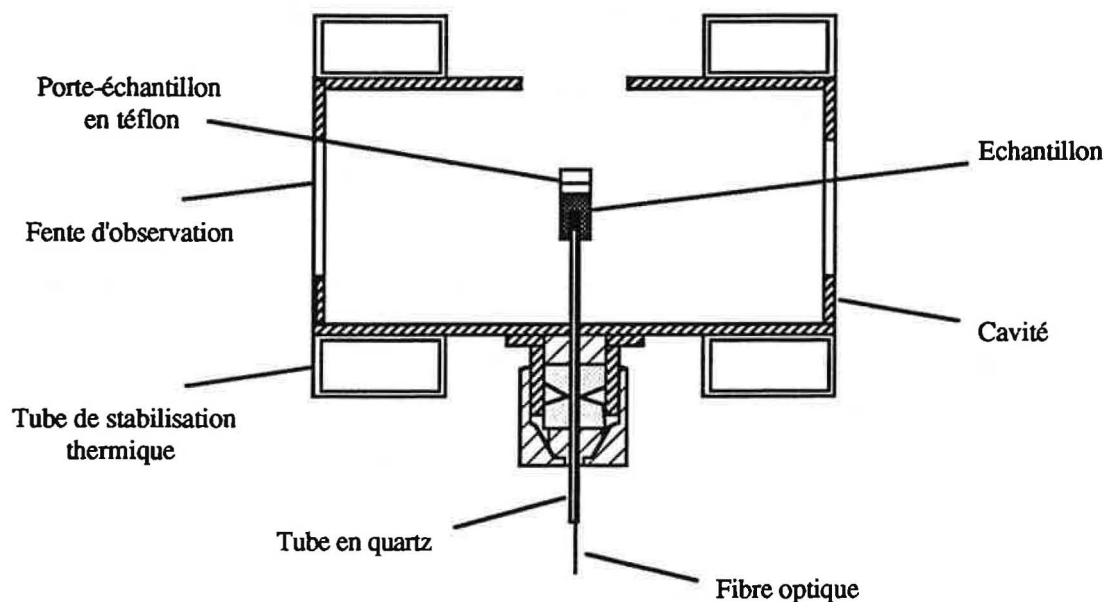


Fig. 129 : Section de la cavité résonante avec l'échantillon.

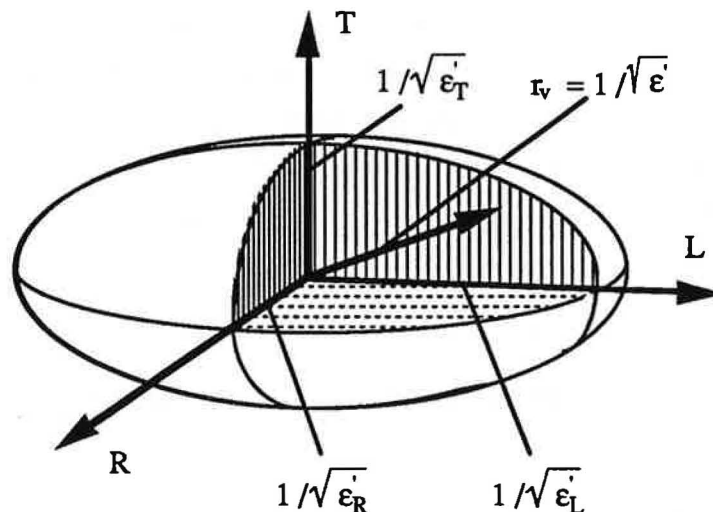
V.3.1.3. Influence des différents paramètres sur les propriétés diélectriques

V.3.1.3.1. Influence de l'anisotropie du bois et de la réтификаtion

L'interprétation géométrique des paramètres diélectriques du bois est représentée par un ellipsoïde dont les axes correspondent aux trois directions généralement utilisées : longitudinale (L), radiale (R) et tangentielle (T).

Si les propriétés du bois sont décrites par exemple dans la direction radiale, le vecteur \vec{E} est orienté parallèlement à cet axe et la direction de propagation de l'onde sera contenue dans le plan longitudinal-tangentiel. Parmi l'infinité de directions possibles, deux sont remarquables : les parallèles à l'axe tangentiel et à l'axe longitudinal respectivement.

Dans le cas où le vecteur \vec{E} est orienté parallèlement à l'axe tangentiel, la direction de propagation de l'onde s'effectuera dans le plan longitudinal-radial. De même, les propriétés diélectriques du bois seront mesurées dans la direction longitudinale, si le vecteur \vec{E} est parallèle à l'axe longitudinal, et la direction de propagation de l'onde est contenue sur la face arrière des échantillons (Fig. 130).



ϵ' est la constante diélectrique dans l'orientation donnée du vecteur de puissance de l'onde électrique

ϵ'_L est la valeur de la constante diélectrique dans la direction longitudinale

ϵ'_R est la valeur de la constante diélectrique dans la direction radiale

ϵ'_T est la valeur de la constante diélectrique dans la direction tangentielle

r_v est le rayon de vecteur de la surface caractéristique d'un ellipsoïde.

Fig. 130 : Ellipsoïde des constantes diélectriques dans le bois.

On peut considérer que les réactions chimiques, ou du moins certaines d'entre elles, sont accélérées sous l'effet de microondes sans être modifiées. Nous avons effectivement vérifié que les valeurs de ϵ'' se trouvent dans le même domaine pour les deux types de chauffage : classique et par microondes. En ce qui concerne le chauffage par microondes, nous avons choisi le mode continu en appliquant la puissance selon le schéma suivant (Fig. 131) :

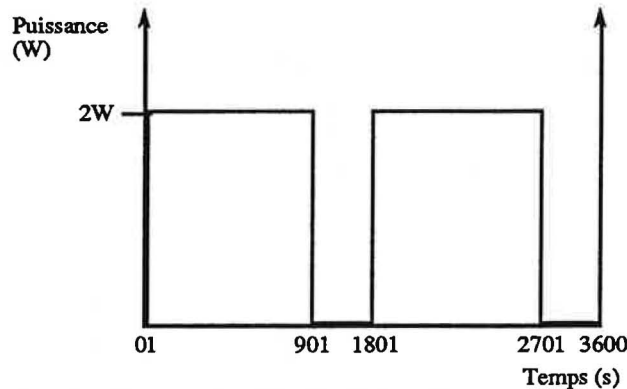


Fig. 131 : Schéma d'application de la puissance au cours de l'expérience.

Nous pouvons ainsi suivre à la fois la réponse de l'échantillon à la puissance imposée et l'évolution du matériau au cours de l'expérience. La réaction du matériau à la puissance imposée est mesurée par l'intermédiaire de ϵ' , ϵ'' et de la température; son évolution par application de deux cycles successifs.

Les figures suivantes (Fig. 132 et 133) décrivent le comportement du bois placé dans le champ électrique. Nous avons choisi ici l'exemple du bois naturel. La puissance appliquée pour toutes les expériences a été 2W. Les trois valeurs (ϵ' , ϵ'' et la température) sont, bien sûr, mesurées en même temps.

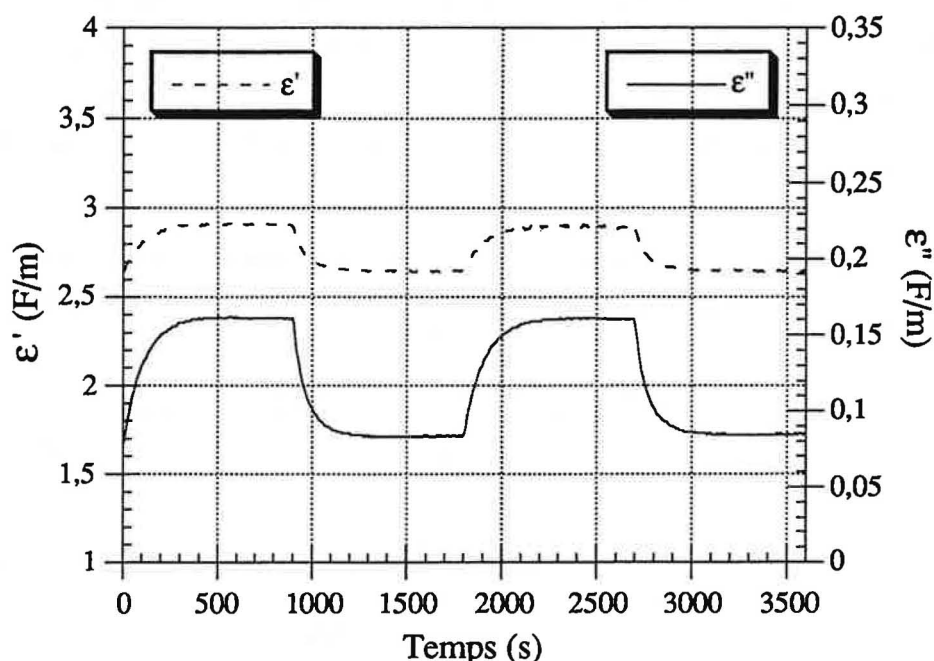


Fig. 132 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du bois naturel en fonction du temps (puissance appliquée : 2W).

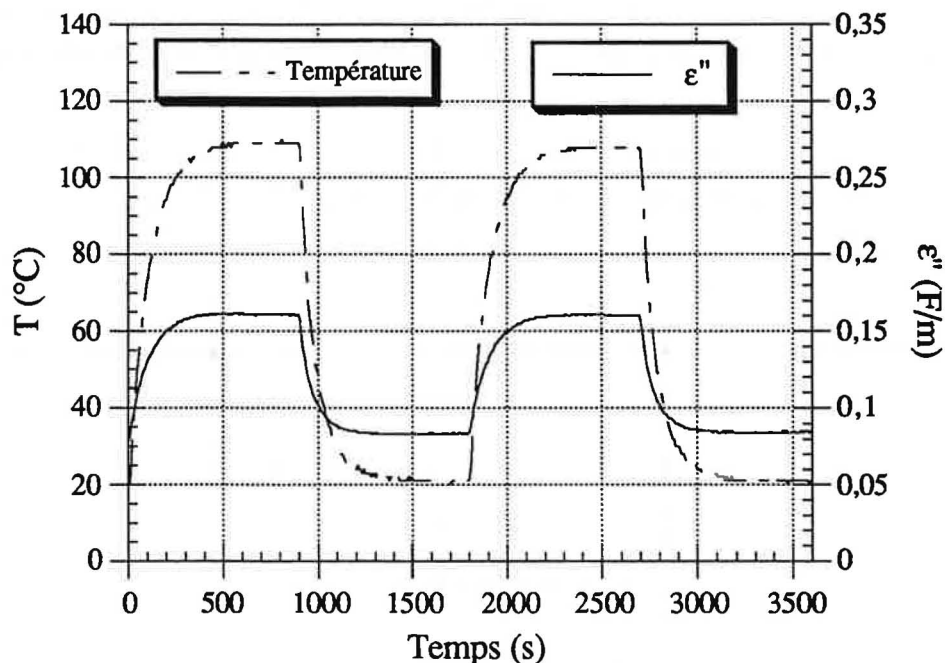


Fig. 133 : Evolution de ϵ'' et de la température du bois naturel en fonction du temps (puissance appliquée : 2W).

Comme nous pouvons le constater, toutes les caractéristiques augmentent jusqu'à un palier dès l'application du champ, puis reviennent progressivement à leurs valeurs d'origine après sa suppression. Toutes les expériences ont été effectuées suivant ce modèle. Cependant, par la suite nous ne présenterons que les résultats de ϵ'' comme une fonction de la température. Ce type de présentation permet en effet de suivre plus facilement l'évolution du matériau. Les résultats de ϵ' ne seront donnés que s'il est nécessaire.

Grâce à la coupe dans les trois axes, les échantillons des bois naturel et rétifé nous ont permis de déterminer non seulement l'influence du traitement de réтификаtion, mais aussi celle de l'anisotropie sur leur comportement dans le champ électromagnétique. Le tableau suivant (Tab. XIX) présente les valeurs de ϵ' et ϵ'' à 20°C (avant que le champ électromagnétique ne soit appliqué).

Direction	Naturel				Rétifié			
	ϵ'		ϵ''		ϵ'		ϵ''	
	O (1)	P(2)	O (1)	P(2)	O (1)	P(2)	O (1)	P(2)
L	2,651	2,561	0,080	0,091	2,565	2,587	0,073	0,077
R ⁽³⁾	2,414	-	0,058	-	2,400	-	0,050	-
T	2,288	2,179	0,052	0,091	2,290	2,229	0,046	0,051

(1) Plan de cernes orthogonal à la direction de propagation de l'onde.

(2) Plan de cernes parallèle à la direction de propagation de l'onde.

(3) Une seule possibilité de l'orientation du plan de cernes.

Tab. XIX : Propriétés diélectriques des échantillons après l'application de la puissance de 2W.

Même si la relation entre ϵ'' et la variation de la température des échantillons pour une puissance donnée n'est pas linéaire, une loi de variation existe. Afin de quantifier l'influence de l'anisotropie, nous présentons la réponse des bois à la puissance des microondes de 2W par l'intermédiaire de la température mesurée au milieu des échantillons (Tab. XX) (valeurs des plateaux, Fig. 133).

Direction	Température (°C)			
	Naturel		Rétifié	
	Orthogonal (1)	Parallèle (2)	Orthogonal (1)	Parallèle (2)
L	109	113	100	102
R ⁽³⁾	80	-	78 - 79	-
T	75	79 - 80	72	77 - 78

(1) Plan de cernes orthogonal à la direction de propagation de l'onde.

(2) Plan de cernes parallèle à la direction de propagation de l'onde.

(3) Une seule possibilité de l'orientation du plan de cernes.

Tab. XXIII : Températures des échantillons après l'application de la puissance de 2W.

Nous constatons que pour une densité du bois et une fréquence de l'onde données, les valeurs les plus importantes de ϵ' , ϵ'' et de la température du bois sec sont obtenues pour le vecteur \vec{E} orienté parallèlement aux fibres, c'est-à-dire dans le sens longitudinal. Dans les autres directions, les valeurs de propriétés diélectriques se classent dans l'ordre suivant :

$$\epsilon'_L > \epsilon'_R > \epsilon'_T, \quad \epsilon''_L > \epsilon''_R > \epsilon''_T \quad \text{et} \quad T_L > T_R > T_T.$$

Ce phénomène peut être expliqué par la structure du bois et plus précisément par l'orientation des cellules (trachéides et fibres) et de la plupart des microfibrilles de la paroi cellulaire. En effet, les chaînes cellulosiques, qui forment la base des microfibrilles, présentent des caractéristiques diélectriques importantes dans la direction des fibres correspondant au sens longitudinal, d'où les valeurs élevées suivant cet axe.

La différence entre les directions radiale et tangentielle est moins significative. Les valeurs les plus importantes lorsque le vecteur \vec{E} est orienté dans la direction radiale sont expliquées par la présence des rayons orientés dans cette direction.

L'exemple de l'évolution de ϵ'' en fonction de la température pour les échantillons naturel et rétifié est présenté sur la figure suivante (Fig. 134). Il s'agit des échantillons dont la hauteur correspond au sens longitudinal. Le vecteur \vec{E} est donc orienté dans cette direction.

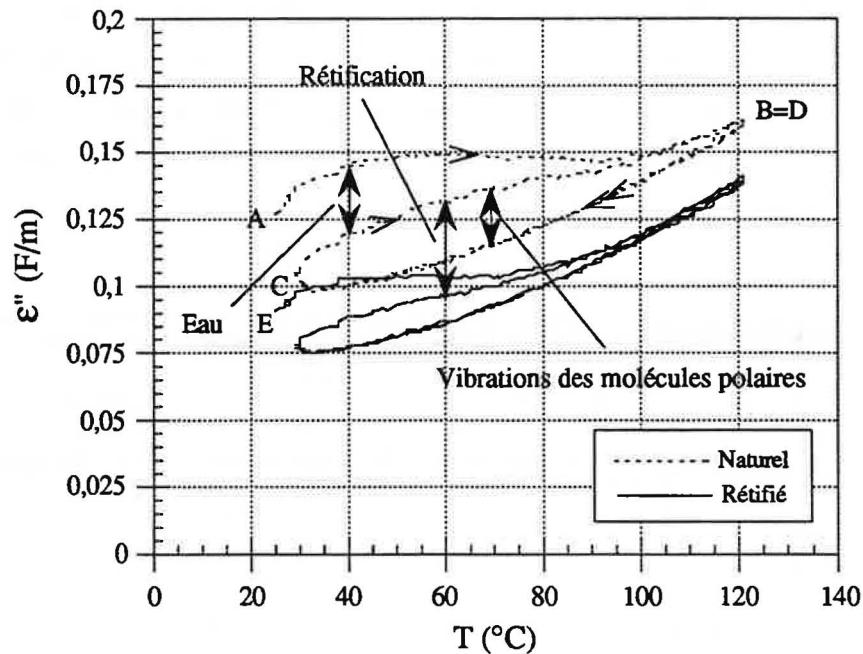


Fig. 134 : Evolution de ϵ'' du bois naturel et du bois rétifé en fonction de la température.

L'allure de la courbe correspond à deux cycles application-suppression du champ électromagnétique successifs :

- Partie : AB - première application du champ électromagnétique
- BC - première suppression du champ électromagnétique
- CD - deuxième application du champ électromagnétique
- DE - deuxième suppression du champ électromagnétique.

Les valeurs plus élevées de ϵ'' (la différence de niveaux entre AB et CD) sont sans doute dues à la présence de l'humidité. En effet, même si les échantillons ont été préalablement séchés, ils ont repris une certaine quantité d'eau pendant le temps de refroidissement dans le dessiccateur. En outre, nous constatons pour le bois rétifé, non seulement un décalage des courbes vers des valeurs plus faibles, mais aussi une différence moins importante entre les parties BC et CD.

Nous pouvons donc en déduire que la rétifé entraîne une diminution de la réponse à la puissance appliquée due au blocage des vibrations de molécules polaires. En effet, les produits de thermocondensation proviennent en partie des hémicelluloses, détruites pendant le processus de rétifé, et qui modifient la lignine présente en réticulant avec elle. Ces liaisons, renforçant le réseau tridimensionnel déjà existant, bloquent encore d'avantage le mouvement possible de la lignine sous le champ électromagnétique.

La réтификаction a donc un double effet : d'une part, la destruction des hémicelluloses contenant des glucomannanes dont des groupements hydroxyméthyle sont capables de s'orienter dans le champ électrique, et d'autre part l'immobilisation de la lignine. De plus, la réтификаction semble diminuer l'anisotropie du bois.

V.3.1.3.2. Influence de l'humidité et de la température

Nous avons travaillé essentiellement sur le bois sec pour deux raisons :

Premièrement, l'imprégnation est effectuée toujours à partir du bois sec. Deuxièmement, la disparition de l'eau sous toutes ses formes simplifie le système [§ V.2.2.1. et V.2.2.4.2.].

Pour information, il faut savoir que la température a une influence considérable sur les propriétés diélectriques du bois. Afin d'estimer cette influence, Debye a établi la corrélation entre le temps de relaxation τ et les constantes moléculaires :

$$\tau = 4 \pi r_m^3 \eta / K_b T \quad (60)$$

où r_m est le rayon de la sphère de la molécule

η est la viscosité - influence des forces des liaisons moléculaires

K_b est la constante de Boltzmann

T est la température absolue.

Même si cette équation n'est valide que pour les solutions diluées, elle permet de vérifier qualitativement l'influence de la température sur les paramètres diélectriques du bois. En effet, les valeurs du temps de relaxation τ diminuent avec l'augmentation de la température, d'où l'existence d'un maximum de la tangente de l'angle de perte dans les régions de haute fréquence (Fig. 135).

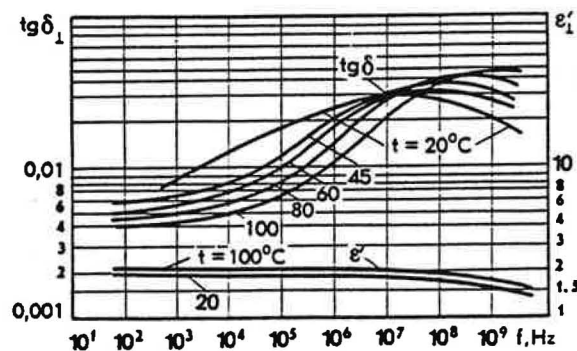


Fig. 135 : Influence de la température sur les paramètres diélectriques du bois.

Les valeurs du temps de relaxation τ_m et de la fréquence f_m en fonction de la température sont répertoriées dans le tableau suivant (Tab. XXI):

	T (°C)				
	20	40	60	80	100
τ_m (s)	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$
f_m (Hz)	$1 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^9$

Tab. XXI : Influence de la température sur le temps de relaxation et la fréquence.

V.3.1.3.3. Les caractéristiques diélectriques du bois modifié par imprégnation

Le but de la modification du bois par les différents produits d'imprégnation (monomères, oligomères, résines) est d'améliorer les performances du bois d'origine. De plus, le traitement augmente sa durée de vie et stabilise ses propriétés diélectriques. La modification des propriétés diélectriques suite aux traitements est définie par la structure et les propriétés des composants, leurs interactions avec le bois et la quantité de remplissage.

Si l'indice désignant le polymère est appelé p et celui du bois b, la quantité de remplissage du bois est en général donnée par le taux d'imprégnation :

$$TI[\%] = \frac{m_p}{m_b} \cdot 100 \quad (61)$$

où m_p est la masse de remplissage
 m_b est la masse de bois sec.

Glukhov et al. [159] conseillent d'effectuer le calcul de la valeur ϵ'_m du bois modifié par le remplissage à partir de l'équation suivante :

$$\epsilon'_m = \epsilon'_b + (\rho_b s - \rho_p) \epsilon'_p - (\rho_b s - \rho_p) \epsilon'_a \quad (62)$$

où ϵ'_b , ϵ'_p et ϵ'_a sont les valeurs des constantes diélectriques du bois, du remplissage et de l'air
 ρ_b et ρ_p sont les masses spécifiques du bois et du remplissage
 $s = \frac{m_p}{m_b}$.

La tangente de l'angle de perte $\text{tg}\delta_m$ du bois modifié peut être calculée par l'équation suivante :

$$\text{tg}\delta_m = \text{tg}\delta_b + V_n \text{tg}\delta_p \quad (63)$$

où V_n est le volume relatif de remplissage du bois
 $\text{tg}\delta_b$, $\text{tg}\delta_p$ sont les tangentes de l'angle de perte du bois et du remplissage.

L'imprégnation peut être effectuée par de nombreux produits. Les caractéristiques de certains entre eux sont présentées dans le tableau suivant (Tab. XXII) :

Polymères	ϵ'	ϵ''	$\text{tg}\delta$
Polyacrylonitrile	4,2	0,126	0,03
Acétate de polyvinyle	3,1	0,0140	0,0045
Chlorure de polyvinyle	3,2 - 3,3	0,0576 - 0,0627	0,018 - 0,019
Polyméthacrylate de méthyle	2,6 - 3,8	0,052 - 0,114	0,02 - 0,03
Polystyrène	2,5 - 2,6	0,0005 - 0,0010	0,0002 - 0,0004
Polyéthylène	2,2 - 2,3	0,0004 - 0,0005	0,0002
Résines de polyester	2,8 - 5	0,028 - 0,225	0,010 - 0,045
Résines de furanne (réticulées)	3,5 - 6	0,028 - 0,111	0,008 - 0,0185
Résines époxydes (réticulées)	3,5 - 6	0,035 - 0,180	0,01 - 0,03

Tab. XXII : Caractéristiques diélectriques de certains polymères.

Dans le cas du bois imprégné par le styrène (taux d'imprégnation 54 %), le maximum de $\text{tg}\delta$ se trouve à la même fréquence que celui du bois non traité. Par contre, l'imprégnation du bois par le méthacrylate de méthyle déplace ce maximum vers les hautes fréquences. De plus, la valeur absolue de $\text{tg}\delta$ est bien plus faible. Les mesures de $\text{tg}\delta$ du bois imprégné par le méthacrylate de méthyle (MMA) donnent le même caractère de $\text{tg}\delta = \phi(f)$ pour le vecteur \vec{E} orienté le long des fibres comme dans son orientation transversale, mais les valeurs absolues de $\text{tg}\delta$ dans le sens parallèle sont plus élevées.

La modification du bois par les polymères augmente l'énergie d'activation de la polarisation dipolaire, qui passe de 32-43 kJ/mole pour le bois non traité à 59 kJ/mole dans le cas du bois imprégné par le styrène (taux d'imprégnation de 55 %) et à 67 kJ/mole pour le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) (taux d'imprégnation égal de 65 %).

V.3.2. POLYMERISATION PAR LES MICROONDES

Le chauffage généré par microondes peut être d'une part plus homogène et d'autre part plus économique. Ces deux avantages sont essentiels pour les réactions de polymérisation. Afin d'optimiser la polymérisation, il est nécessaire d'adapter non seulement le rayonnement électromagnétique incident, mais aussi les processus physiques, chimiques et thermiques survenant dans le matériau lors de la polymérisation. Les résultats expérimentaux montrent une certaine différence entre les deux modes de transfert d'énergie (par convection et par microondes). En effet, les gradients thermiques sont inversés, les réactions chimiques accélérées et la qualité de certains matériaux modifiée. Il faut également prendre en compte la réactivité particulière des corps polaires vis-à-vis du champ électrique appliqué.

V.3.2.1. Influence des différents additifs sur la polymérisation

Après avoir déterminé les caractéristiques diélectriques du bois seul, nous avons utilisé le même dispositif de mesure pour réaliser la polymérisation *in situ*. Afin de limiter le nombre d'expériences, celles-ci ont été réalisées uniquement sur le bois rétifé, imprégné par le méthacrylate de glycidyle (GMA), car ce dernier s'est montré le plus efficace des monomères précédemment utilisés.

Si le processus d'imprégnation reste le même [Chap. IV], la composition de la solution d'imprégnation a subi certaines modifications. En effet, nous avons fait varier plusieurs paramètres : le catalyseur (peroxyde de benzoyle (PB) ou α, α' -azo-bis-isobutyronitrile (AIBN)), le milieu (acide ou basique) et, pour finir, la structure même du polymère en ajoutant le méthacrylate de méthyle (MMA) afin d'obtenir un copolymère.

Le tableau suivant (Tab. XXIII) répertorie les valeurs initiales de ϵ' , ϵ'' et ϵ''_{\max} du bois rétifé seul ainsi que des monomères de base (puissance appliquée - 2W). Quant à ϵ''_{\max} , celui-ci peut être considéré comme un témoin diélectrique de la réaction de polymérisation.

Produit	2W			
	ϵ'	ϵ''	ϵ''_{\max}	
Bois rétifé seul	L	2,688	0,078	0,147
	R	2,400	0,050	0,080
	T	2,290	0,046	0,069
GMA + 1% PB		4,803	0,656	0,421
GMA + 1% AIBN		4,620	0,657	0,474

Tab. XXIII: Valeurs initiales de ϵ' , ϵ'' et ϵ''_{\max} du bois rétifé et des monomères de base.

La grande différence de ϵ'' entre le bois et les monomères aura une influence considérable sur la facilité d'échauffement de ces derniers.

La figure suivante (Fig. 136) montre la variation de ϵ'' et de la température du méthacrylate de glycidyle contenant comme initiateur de polymérisation soit 1% de peroxyde de benzoyle (PB), soit 1% de α, α' -azo-bis-isobutyronitrile (AIBN), en fonction du temps. Nous rappelons qu'il s'agit toujours du même protocole expérimental :

A - application de l'onde de puissance 2W

B - suppression de l'onde

C et D - répétition du cycle.

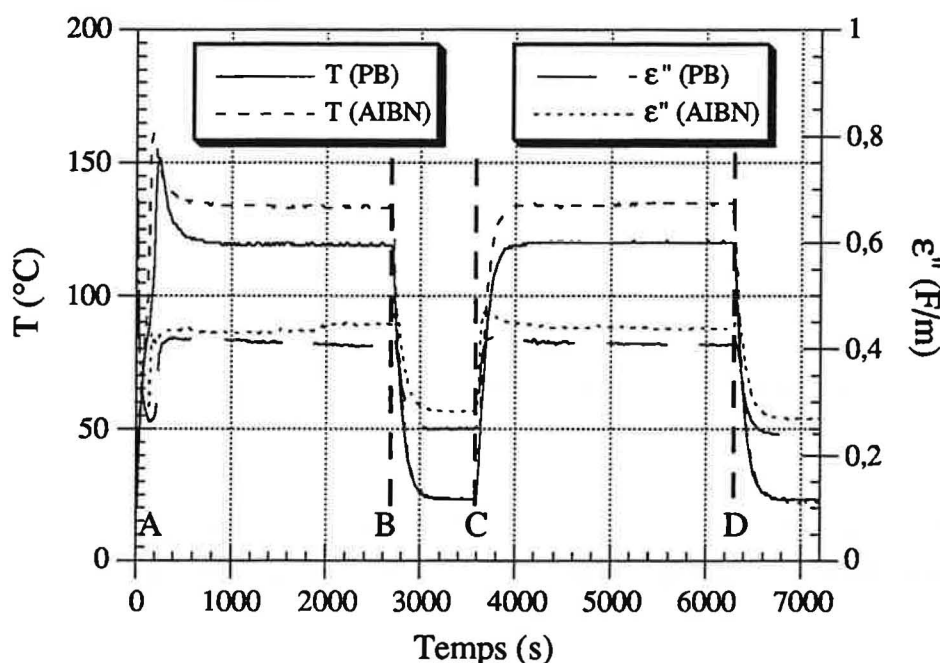


Fig. 136 : Variation de ϵ'' et de la température du GMA contenant soit 1% de PB, soit 1% de AIBN en fonction du temps.

Les pics sur les courbes de température traduisent une forte exothermicité des réactions de polymérisation. Grâce au chauffage par microondes, la réaction démarre très vite après le début de l'expérience, 3 minutes pour l'AIBN et 4 minutes pour le PB.

Même si la quantité d'initiateurs peut sembler infime, la différence de leur structure chimique et de leur activité catalytique est à l'origine de la modification de comportement du monomère dans le champ électrique. A partir des figures ci-dessous (Fig. 136 et 137), nous constatons une légère différence dans la variation de ϵ'' des deux monomères. En effet, après une baisse initiale de ϵ'' qui correspond à la gélification du GMA, les valeurs de ϵ'' du GMA contenant l'AIBN (Fig. 136) augmentent brusquement dès que la température de l'échantillon atteint 120°C. Cette augmentation est due probablement à l'ouverture des cycles époxydes avec la formation de -OH, car elle est accompagnée par la baisse de ϵ' . L'effet d'hystérésis représenté par les portions CD et DE pourrait être dû à une poursuite des réactions chimiques à partir des

états réactionnels intermédiaires (cf. ci-après pages 186 et 187), à moins qu'il ne s'agisse simplement d'une imperfection expérimentale, due aux variations très rapides de température entre l'ambiante et 100°C, à la descente comme à la montée.

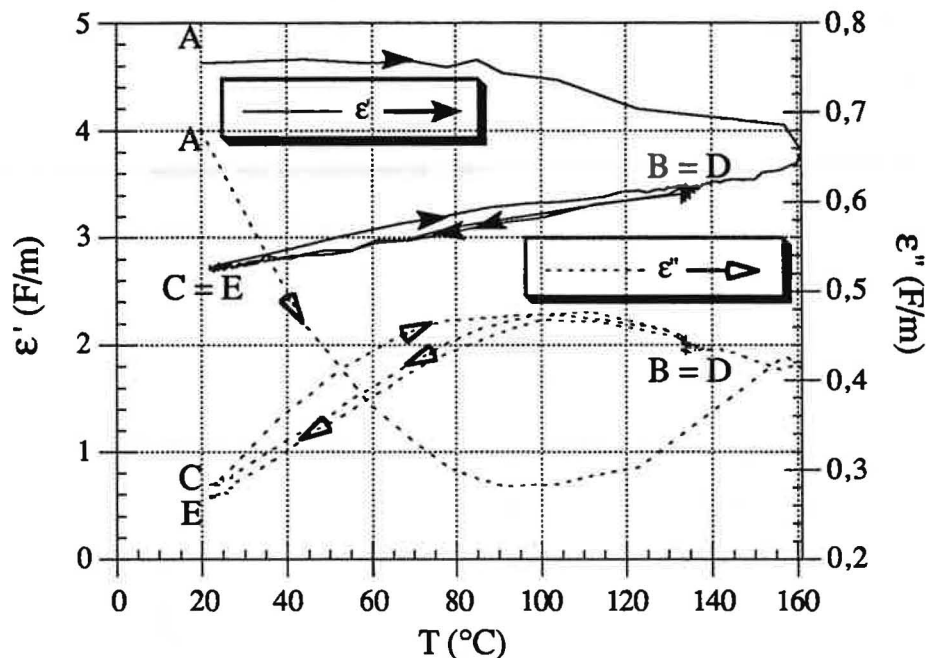


Fig. 137 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du GMA contenant 1% de AIBN en fonction de la température.

Dans le cas du PB (Fig. 138), cette augmentation de ϵ'' se situe à des températures plus élevées, vers 140°C. L'efficacité moins grande du catalyseur nécessite une énergie d'activation plus forte.

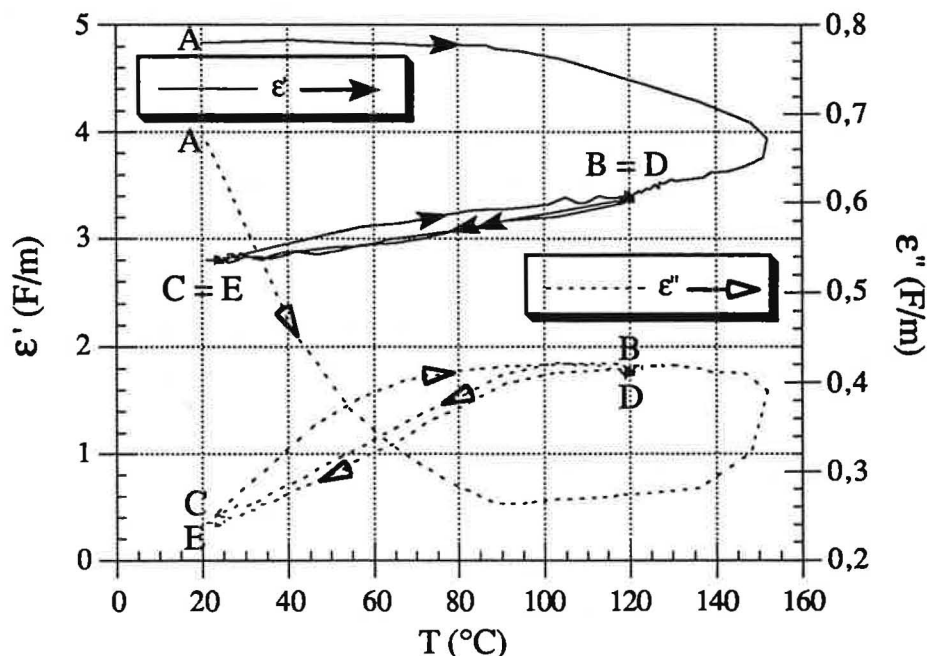


Fig.138 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du GMA contenant 1% de PB en fonction de la température.

Afin de mettre en évidence la différence des traitements, nous avons choisi pour chacun d'entre eux les courbes représentant les échantillons taillés dans le sens longitudinal, dont le plan de cernes est orienté orthogonalement à la direction de propagation de l'onde. Nous n'exposerons que ces résultats. Ceux obtenus dans les autres axes d'anisotropie suivent la même variation. La puissance appliquée est 2W.

Nous pouvons constater que toutes les courbes présentent la même évolution de ϵ'' au début de l'expérience, provenant à la fois de la polymérisation et de l'évaporation du monomère. Ces courbes suggèrent une relaxation à basse température dans le matériau initial.

Le bois étant un matériau plus neutre, toutes les valeurs sont déplacées vers les valeurs plus basses par rapport au monomère seul.

En ce qui concerne le GMA contenant le peroxyde de benzoyle (Fig. 139), le matériau n'évolue plus pendant le deuxième cycle.

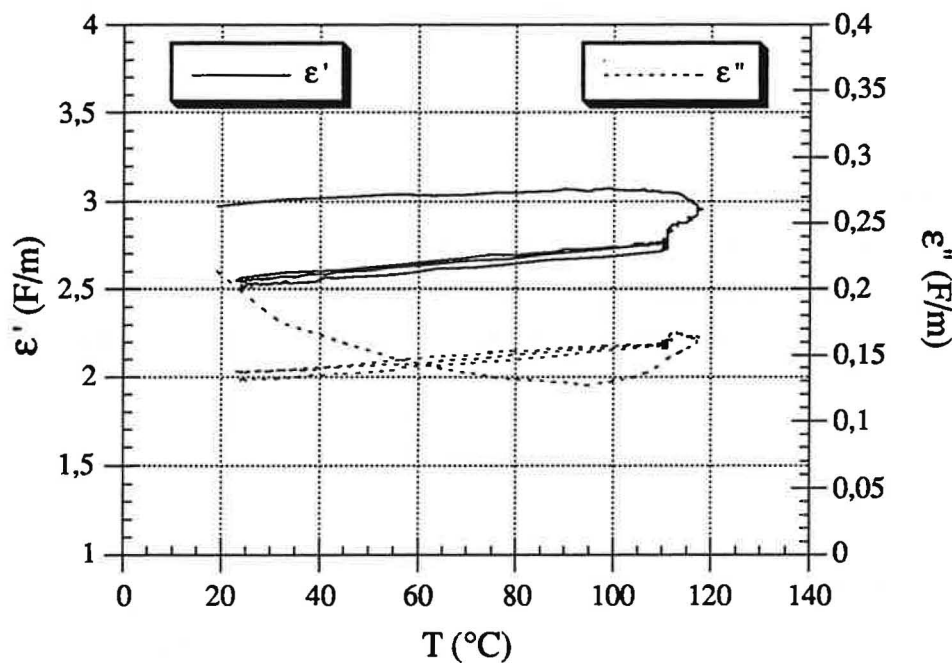


Fig. 139 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du bois rétifé imprégné par le GMA contenant 1% de PB en fonction de la température.

Dans le cas du bois imprégné par le GMA contenant 1% de AIBN (Fig.140), le ϵ'' diminue pendant le deuxième cycle : le matériau continue donc d'évoluer.

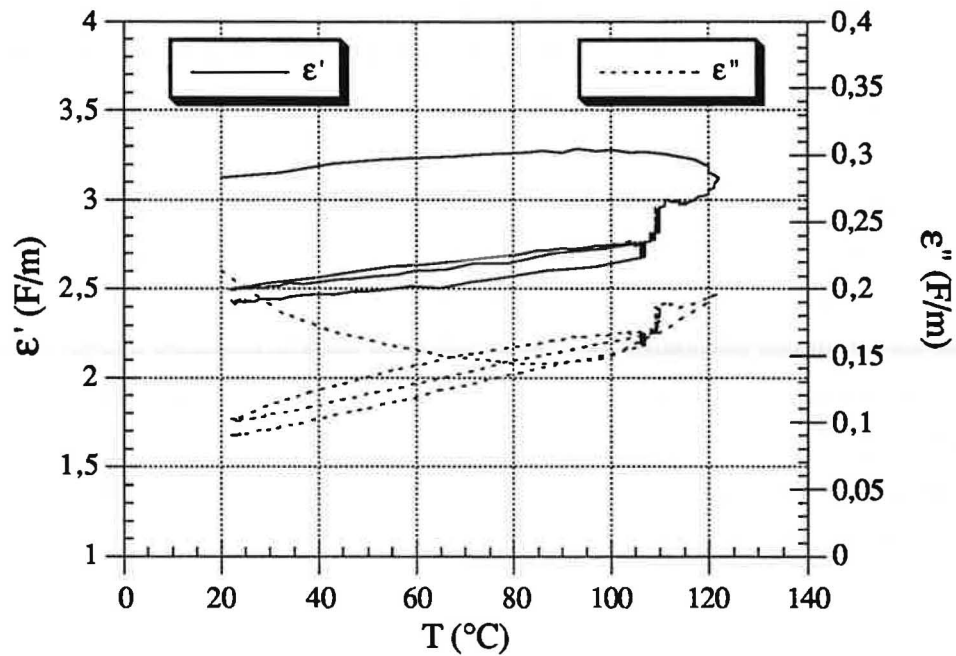
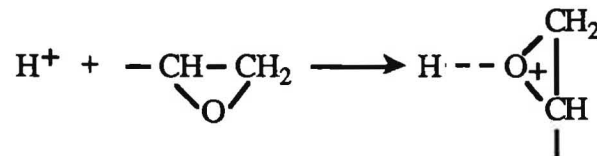


Fig. 140 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du bois rétifé imprégné par le GMA contenant 1% de AIBN en fonction de la température.

Le monomère employé contient, outre sa double liaison, une fonction époxy. Nous avons donc tenté de favoriser la polymérisation de cette dernière en utilisant un milieu acide ou basique. Il est en effet connu que la présence d'un acide (Fig. 141) ou d'une base (Fig. 142) facilite l'ouverture du cycle époxy et démarre ainsi la polymérisation ionique.

Acides :

amorçage :



propagation :

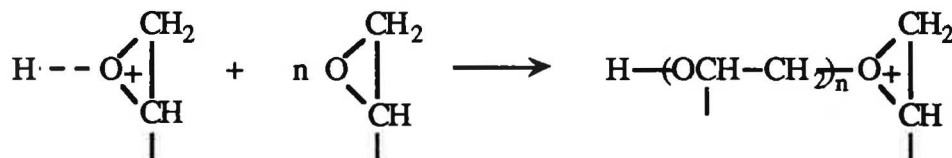


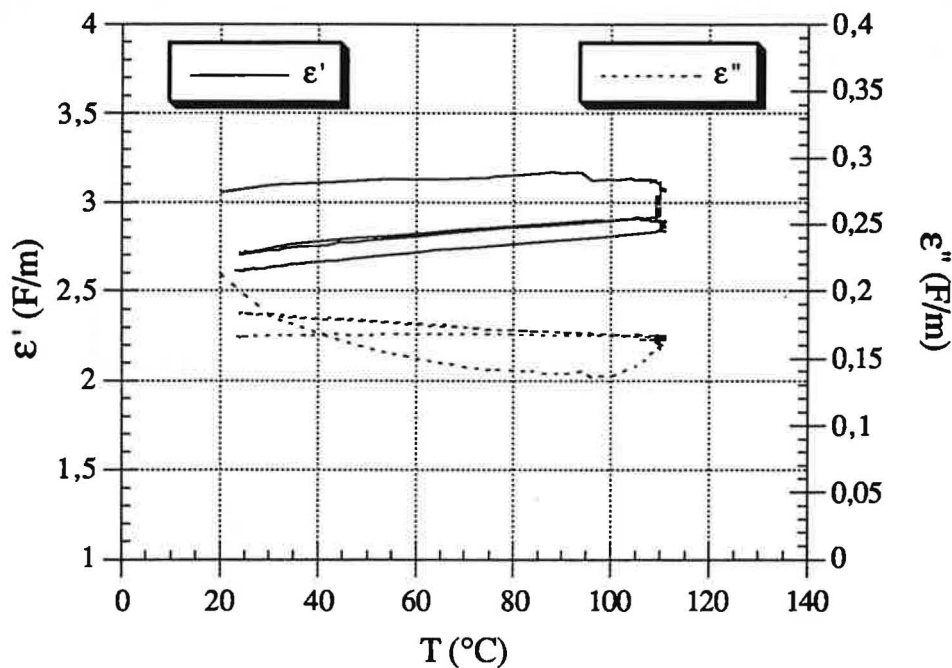
Fig. 141 : Ouverture du cycle époxy en présence d'un acide et polymérisation.

Bases :
amorçage :

propagation :


Fig. 142 : Ouverture du cycle époxy en présence d'une base et polymérisation.

Les figures suivantes décrivent l'évolution de ϵ' et ϵ'' du GMA contenant, outre l'initiateur (PB), soit l'acide sulfurique (Fig. 143), soit l'amine tertiaire (N, N-diméthylbenzylamine) (Fig. 144).


 Fig. 143 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du GMA contenant 1% d'acide sulfurique en fonction de la température.

Dans notre cas, le milieu acide retarde considérablement la réaction de polymérisation. Cet effet est encore plus marqué par l'ajout d'amine tertiaire (base). En effet, le matériau évolue peu pendant l'expérience, ce qui correspond à des taux de conversion faibles. Ces types de réaction ne représentent donc aucun intérêt pour la suite de notre étude.

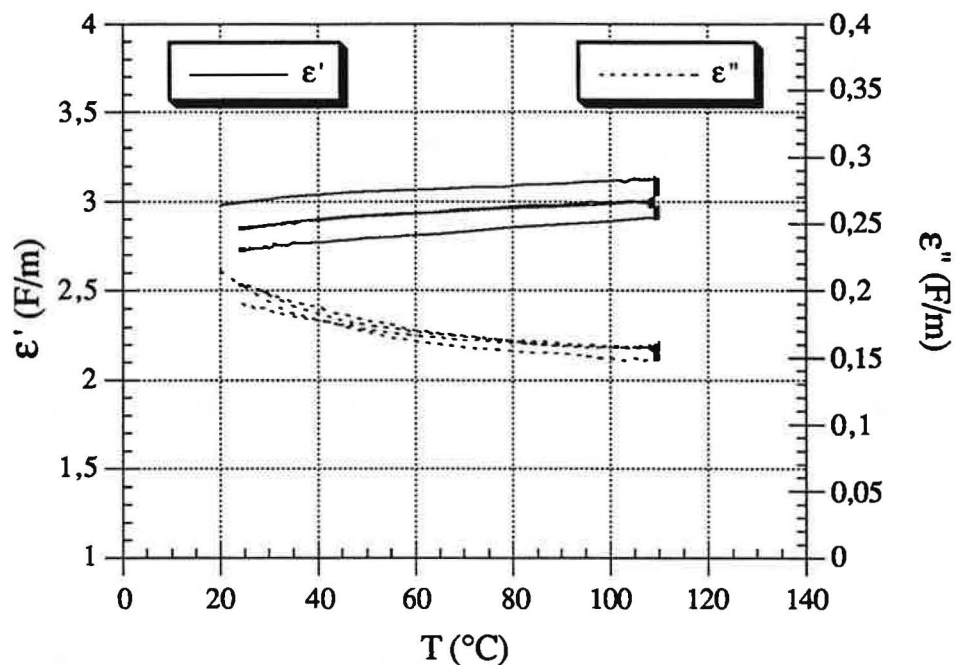


Fig. 144 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du GMA contenant 1% d'amine tertiaire en fonction de la température.

L'imprégnation par le mélange GMA/MMA (Fig. 145) se traduit par un déplacement des ϵ' et ϵ'' vers des valeurs plus faibles par rapport aux autres expériences. Ceci vient sans doute en partie d'un taux d'imprégnation faible. Nous constatons notamment une certaine évolution du matériau lors du deuxième cycle.

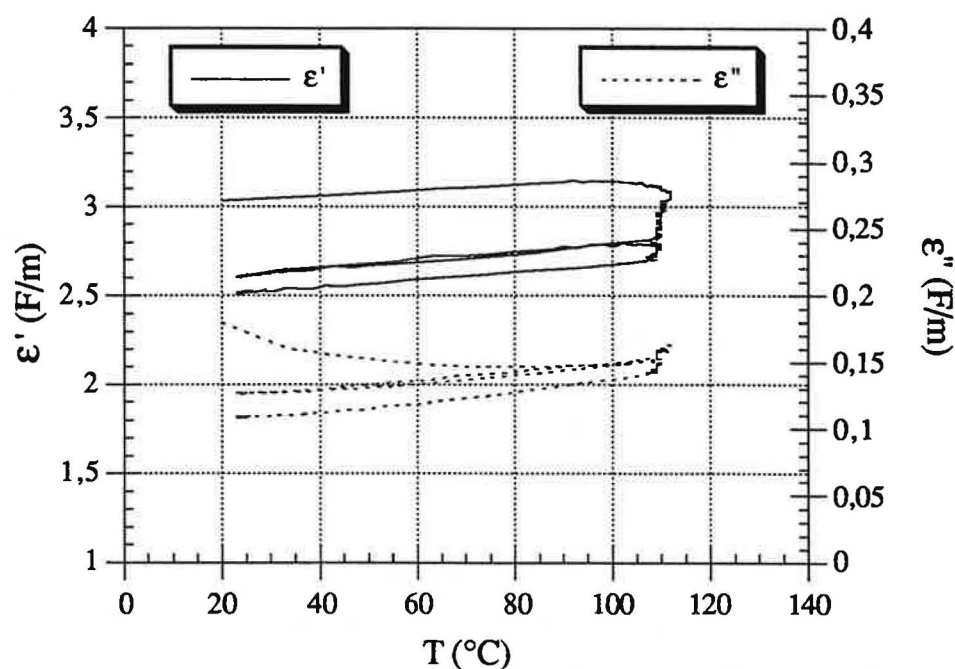


Fig. 145 : Evolution de ϵ' et ϵ'' du mélange GMA/MMA contenant 1% de PB en fonction de la température.

V.3.2.2. Influence du traitement sur le taux de conversion

Comme nous l'avons déjà dit, les valeurs ϵ' et ϵ'' ont une importance capitale pour l'échauffement du matériau et donc pour le déroulement de la réaction de polymérisation. ϵ''_{\max} est la valeur du coefficient d'absorption observée pour la température maximale atteinte pendant l'opération.

Pour les calculs des taux de conversion (TC) (Tab. XXIV), les échantillons sont d'abord placés sous vide afin d'éliminer le monomère. Ensuite, ils sont séchés jusqu'à l'obtention de la masse constante. Le taux de conversion a été calculé selon l'équation suivante :

$$TC (\%) = \frac{m_p}{m_M} \cdot 100 \quad (61)$$

où m_M est la masse du monomère contenu dans l'échantillon avant la réaction
 m_p est la masse du polymère contenu dans l'échantillon après la réaction.

Type d'imprégnation	2W			Taux d'impr.(%)		Taux de conv. (%)	
	ϵ'	ϵ''	ϵ''_{\max}	avant manip.	après séch.		
GMA + 1% PB	L	2,978	0,212	0,167	56,3	-	-
	R	2,845	0,147	0,153	59,3	-	-
	T	2,712	0,143	0,152	59,7	-	-
GMA + 1% AIBN		3,115	0,208	0,196	57,2	52,6	86,7
		2,964	0,168	0,152	60,1	49,4	82,3
		2,870	0,155	0,166	57,4	44,1	76,8
GMA + 1% H ₂ SO ₄		3,075	0,210	0,166	60,3	27,4	45,5
		2,895	0,153	0,123	57,5	12,7	22,1
		2,756	0,145	0,152	58,2	11,9	20,5
GMA + 1% amine tertiaire		2,986	0,210	0,153	51,8	11,7	22,5
		2,820	0,154	0,123	51,4	7,2	14,0
		2,785	0,140	0,156	53,8	14,5	27,0
GMA/MMA (50/50) + 1% PB		3,028	0,178	0,164	39,3	15,4	39,2
		2,797	0,137	0,132	34,3	7,8	31,9
		2,606	0,122	0,143	26,9	8,6	22,8

Tab XXIV : Résultats obtenus pour les différents traitements.

L = longitudinal
 R = radial
 T = tangentiel.

Les valeurs présentées ont été obtenues pour une puissance de 2W. Pour information, presque toutes les expériences ont aussi été réalisées à 2,5W. Cependant, les conditions de couplage ne sont pas satisfaisantes et l'emploi de cette puissance est à l'origine de perturbations qui ne permettent pas d'exploiter les résultats obtenus.

Les taux d'imprégnation (TI) ont été calculés à partir des pesées effectuées juste avant les mesures des propriétés diélectriques et non celles qui ont suivi l'imprégnation. En effet, nous avons voulu diminuer l'influence du temps d'attente entre l'imprégnation pratiquée à St-Etienne et les mesures diélectriques qui ont eu lieu à Paris. Bien que l'imprégnation ait été réalisée au dernier moment, que les échantillons aient ensuite été emballés dans de l'aluminium et transportés à froid afin d'empêcher toute évaporation ou polymérisation, nous ne pouvions éviter une certaine évolution du matériau. Nous citerons en particulier le mélange GMA/MMA dont le taux d'imprégnation a considérablement baissé entre les deux manipulations.

Nous avons été notamment dans l'incapacité de déterminer les valeurs des taux de conversion du GMA contenant 1% de PB. En effet, ces échantillons ont été immédiatement utilisés pour le microscope électronique à balayage.

Malgré leur aspect dispersé, les résultats sont cohérents. Le classement des valeurs des taux de conversion pour les différentes solutions d'imprégnation corrobore celui des ϵ''_{\max} , ainsi que l'allure des courbes décrivant l'évolution du matériau dans le temps, c'est-à-dire :

$$\epsilon''_{\max} (\text{GMA/AIBN}) > \epsilon''_{\max} (\text{GMA/H}_2\text{SO}_4) > \epsilon''_{\max} (\text{GMA/MMA}) > \epsilon''_{\max} (\text{GMA/amine tertiaire})$$

et

$$\text{TC} (\text{GMA/AIBN}) > \text{TC} (\text{GMA/H}_2\text{SO}_4) > \text{TC} (\text{GMA/MMA}) > \text{TC} (\text{GMA/amine tertiaire}).$$

V.3.2.3. Influence de l'anisotropie sur le taux de conversion

Du point de vue de l'anisotropie, le classement des valeurs des taux de conversion est identique à ceux observés pour ϵ' et ϵ'' , c'est-à-dire $\text{TC}_L > \text{TC}_R > \text{TC}_T$. En effet, le bois imprégné garde la mémoire du bois sec et les valeurs sont seulement déplacées. Le cas exceptionnel est celui du GMA contenant l'amine tertiaire. Effectivement, ϵ''_{\max} est plus important dans l'axe tangentiel que dans l'axe longitudinal. Même si les valeurs ϵ du bois sont anisotropes et suivent une loi de mélange sans doute compliquée, la température reste le facteur déterminant. Nous pouvons donc considérer que ϵ''_{\max} décrit surtout l'avancement de la réaction à un moment donné. En effet, d'après les courbes, le démarrage de cette réaction est apparemment difficile, mais une fois la barrière franchie, son déroulement est identique aux

autres traitements. Le taux de conversion dépend donc de ϵ''_{\max} qui est, quant à lui, directement lié à la température de réaction, facteur déterminant.

La différence d'avancement de réaction selon les axes d'anisotropie est particulièrement bien visible sur les figures suivantes (Fig. 146 et Fig. 147). Ces dernières représentent la différence des pertes diélectriques entre le bois rétifé imprégné et le bois rétifé. La première correspond aux valeurs initiales ($\Delta\epsilon'' = \epsilon''_{\text{bois rétifé imprégné}} - \epsilon''_{\text{bois rétifé}}$), alors que la deuxième représente les valeurs obtenues à la température maximale ($\Delta\epsilon''_{\max}$) de la réaction. Nous sommes tout à fait conscients que les courbes ne correspondent pas aux valeurs absolues, car la loi des mélanges est beaucoup plus complexe qu'une simple addition des deux valeurs. Néanmoins, elles peuvent bien servir pour démontrer l'influence de l'anisotropie sur l'avancement de la réaction (ϵ''_{\max}).

En général, le degré d'avancement est accompagné par la baisse de ϵ'' . En superposant les deux courbes, nous obtenons un effet de miroir avec un déplacement vers les valeurs plus basses. Ce phénomène est proportionnel à l'avancement de la réaction. En effet, dans l'axe L, nous obtenons le meilleur couplage matériau-champ électromagnétique, ce qui accélère le transfert de chaleur. Par conséquent, l'évolution du matériau est rapide. L'effet est moins important pour l'axe R, et encore plus faible pour l'axe T.

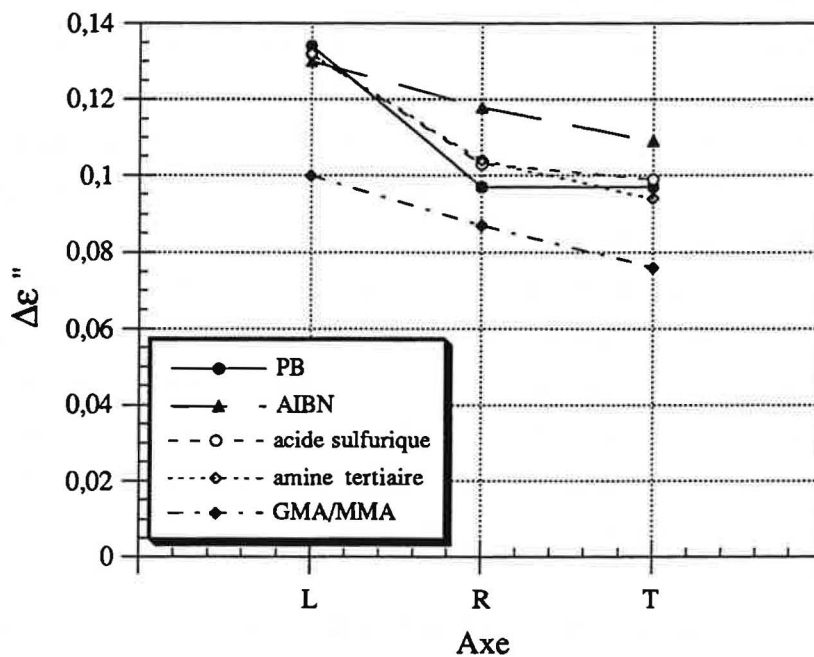


Fig. 146 : Influence de l'anisotropie sur l'avancement de la réaction - $\Delta\epsilon''$ (valeurs initiales).

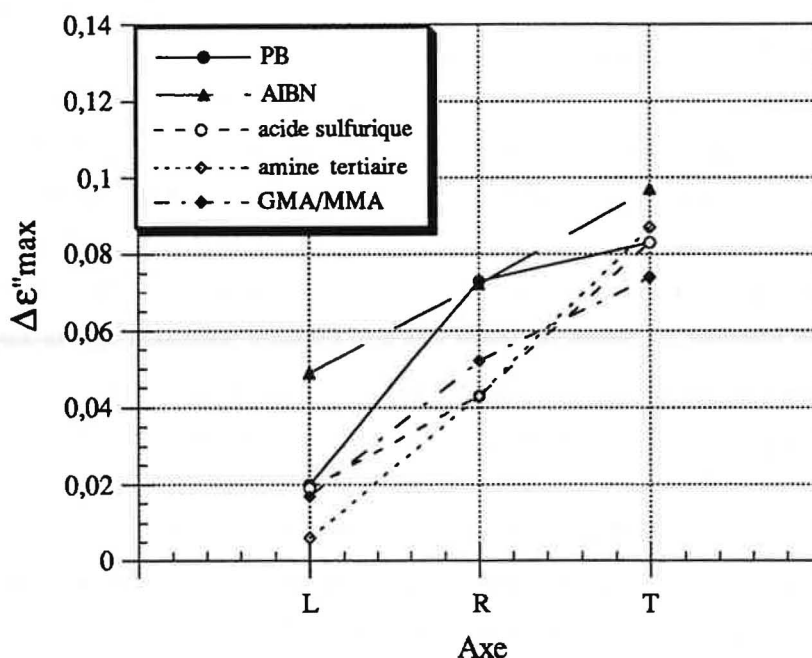


Fig. 147 : Influence de l'anisotropie sur l'avancement de la réaction - ϵ''_{\max} (valeurs à la température maximale de réaction).

Selon la loi d'anisotropie [157], le ϵ'' du polymère étant plus élevé que celui des fibres (dans notre cas les fibres de bois), la polymérisation est accélérée si les fibres sont orientées parallèlement au champ électrique. Effectivement, c'est le cas de l'échantillon taillé dans le sens longitudinal.

Dans le cas opposé, c'est-à-dire si les valeurs ϵ'' du polymère sont plus faibles que celles des fibres de bois, l'échantillon devrait être positionné de manière que le champ diélectrique soit perpendiculaire à la direction des fibres.

Du point de vue couplage électrique, les résultats de l'anisotropie semblent logiques. Pour cela, nous pouvons imaginer que l'échantillon taillé dans le sens longitudinal peut être représenté comme une accumulation de fibres, tandis que celui taillé dans le sens radial comme une accumulation de disques. Il est connu que le couplage est plus efficace en fil qu'en disque. En ce qui concerne les échantillons taillés dans l'axe tangentiel, leur structure est plus désordonnée ce qui entraîne un plus mauvais couplage.

V.3.2.4. Homogénéité de la répartition du polymère dans le composite

Il s'agit surtout d'un problème pratique. Cependant, celui-ci peut avoir de graves conséquences sur les propriétés finales du composite.

En effet, il est connu que l'augmentation de la température au sein du matériau est beaucoup plus rapide en utilisant les microondes qu'en chauffant par convection et que les gradients

thermiques sont inversés. L'eau par exemple [160], est repoussée vers l'extérieur entraînant une augmentation d'humidité à la surface de l'échantillon. Le phénomène est identique pour le bois imprégné. Afin de diminuer l'évaporation excessive, il est donc indispensable d'emballer l'échantillon ou d'utiliser un porte-échantillon et de choisir des conditions de polymérisation telles que la réaction soit la plus rapide possible. Nous évitons ainsi le déplacement du monomère vers l'extérieur et la création de cavités vides.

Les micrographies suivantes représentent le bois rétifé imprégné par le GMA contenant 1% d'AIBN. Il s'agit donc du polymère qui a montré les meilleures performances de vitesse de polymérisation. Les taux de conversion sont alors élevés et les pertes de masse minimales.

La première photo (Fig. 148) correspond à la couche supérieure de l'échantillon. Quant à la deuxième (Fig. 149), elle représente l'échantillon coupé au milieu. Comme nous pouvons le constater, il n'y a pas de différence significative entre les deux couches.

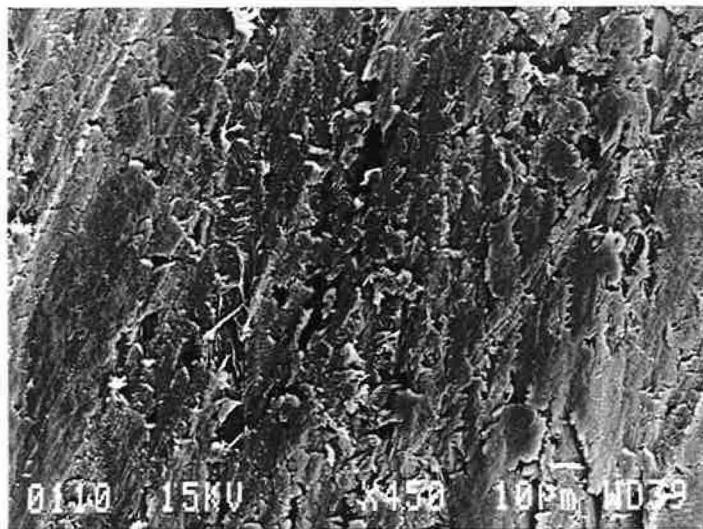


Fig. 148 : Couche supérieure du composite bois rétifé-GMA contenant 1%AIBN.

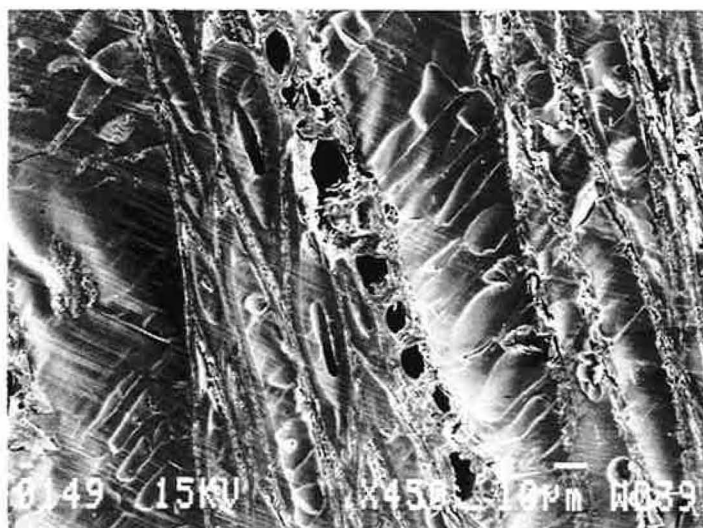


Fig. 149 : Couche centrale du composite bois rétifé-GMA contenant 1%AIBN.

V.4. CONCLUSION

Bien qu'il s'agisse d'essais préliminaires qui ne font qu'aborder le problème de la polymérisation du bois imprégné sous microondes, nous avons obtenu des résultats fort intéressants.

La caractérisation par les propriétés diélectriques a de nouveau révélé l'importance de l'anisotropie du bois avec des répercussions considérables sur l'échantillonnage utilisé. Si l'anisotropie semble être légèrement diminuée par la réification, elle ne disparaît pas. Au contraire, elle reste très marquée même après l'imprégnation. Il est donc capital d'orienter le champ électromagnétique par rapport aux principaux axes du bois afin d'obtenir le meilleur couplage matériau-champ électromagnétique possible. En effet, ce dernier et la présence des différents additifs ont une influence sur la vitesse de polymérisation et conditionnent ainsi la qualité du composite obtenu. Les meilleures performances sont obtenues pour le monomère contenant 1% de AIBN.

**CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES**

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le travail précédemment décrit visait à l'élaboration d'un nouveau composite à base de bois présentant entre autres une bonne stabilité dimensionnelle et une dureté satisfaisante. La complexité du sujet est mise en évidence par la diversité des domaines scientifiques mis en jeu : chimie organique, chimie des polymères, physico-chimie (étude de mouillabilité), physique (emploi de l'énergie des microondes).

L'imprégnation par la résine traditionnellement employée dans l'industrie ne stabilise le bois que par un blocage mécanique. Le procédé de réticulation permet une meilleure stabilité dimensionnelle par rapport à un bois naturel imprégné. En effet, l'augmentation est plus que notable par rapport au bois naturel (plus de 50%). Elle est due à un accroissement du caractère hydrophobe du matériau.

Cependant, l'absence d'interactions suffisamment fortes entre le bois réticulé et la résine ne peut empêcher une ségrégation des deux phases lors du retrait survenant pendant la polymérisation. Si le procédé de réticulation entraîne une amélioration importante de la stabilité dimensionnelle, la modification chimique apportée ne s'avère guère plus efficace que dans le cas du bois naturel face à l'énergie de cohésion du polymère. Il en résulte une interface faible, d'où des propriétés hygroscopiques et mécaniques médiocres par rapport à celles escomptées. Néanmoins, la présence du polymère freine la cinétique de reprises d'eau et d'humidité et améliore les caractéristiques de dureté du matériau.

Afin d'apporter au bois les propriétés propres du polymère, il est nécessaire d'utiliser des composés (agents liants ou monomères) capables de créer entre le bois et le polymère des liaisons chimiques. L'interface ainsi créée autoriserait un transfert de contraintes lors d'une sollicitation mécanique ainsi qu'un blocage du système bois-polymère, en lui conférant une bonne stabilité dimensionnelle.

Nous avons donc testé en parallèle deux types de traitements en utilisant soit un agent liant (anhydrides succinique, maléique, dodécényle succinique et cyclohexane dicarboxylique), soit des monomères contenant les fonctions capables de réagir avec les groupements hydroxyle du bois (le méthacrylate de glycidyle (GMA), l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (HEA), le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) et le mélange de l'allylglycidyléther (AGE) et de l'anhydride maléique (AM)). Ces monomères sont multifonctionnels et possèdent un groupement ester, un groupement hydroxyle (HEA, HEMA) ou glycidyle (GMA), et une double liaison susceptible de polymériser. Les groupements hydroxyle donnent aux monomères une plus grande polarité d'où leur capacité à créer des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyle du matériau lignocellulosique.

Outre leurs groupements réactifs, les monomères sont d'une viscosité très faible. Ils entrent donc facilement dans les lumens et sont suffisamment polaires pour être polymérisables par l'énergie des microondes. Ils ne changent pas l'aspect du bois de par leur transparence, leur toxicité est nulle ou moindre et leur prix raisonnable. Quant à l'allylglycidyléther, son mélange avec l'anhydride maléique est indispensable, car sa double liaison assure la copolymérisation avec le monomère. En effet, la polymérisation de la liaison allyl du monomère est difficile de par la stabilité du radical.

La réactivité du monomère avec la matrice du bois ou, dans le cas d'un prétraitement, avec les agents liants est primordiale. Si les monomères ne mouillent pas les parois cellulaires, l'affinité entre les deux composants n'existe pas. Les polymères ainsi formés ne remplissent que les lumens du bois. Un tel traitement n'a aucune ou très peu d'influence positive sur la stabilité dimensionnelle du bois.

Une bonne mouillabilité du bois par les monomères permet à ces derniers de pénétrer dans les parois cellulaires et d'avoir une très grande affinité avec les composants du bois. Nous avons donc déterminé les propriétés superficielles des bois naturel et rétifé à différentes températures. Pour ce faire, nous avons vérifié les différentes possibilités de contamination de liquides de mesure. Aucune migration des extractibles n'ayant lieu, nous avons pu opérer tous les calculs à partir de la méthode à trois phases. Nous avons montré l'influence de l'humidité contenue sur la mouillabilité, liée directement à la nécessité d'effectuer tous les calculs à partir des angles de contact repérés à $t = 0$. En effet, les molécules hydrophiles sont capables de se tourner vers la surface dès que cette dernière entre en contact avec le liquide et d'établir ainsi les interactions physiques. Cependant, ce phénomène n'a pas lieu immédiatement ce qui permet d'exécuter les calculs à partir des mesures à $t = 0$. Afin d'expliquer une diminution de toutes les valeurs des propriétés superficielles, la théorie de la désactivation thermique a été avancée. Plusieurs phénomènes liés les uns aux autres interviennent : carboxylation des groupements hydroxyle et aldéhyde, traduite par une croissance de l'absorption à 1730 cm^{-1} (I.R.T.F.), présence des extractibles, dégradation des hémicelluloses et fluage de la lignine dus à la réтификаtion.

Enfin, un bon mouillage étant primordial pour une bonne imprégnation, nous avons testé l'évolution de l'angle de contact de résines sur les différents types du bois. Ainsi, avons-nous montré l'effet du traitement thermique sur l'amélioration de l'affinité du bois avec les résines employées.

L'introduction d'une étape supplémentaire dans l'élaboration des composites bois-polymère visait à créer des liaisons chimiques entre les deux matériaux. Cependant, l'estérification du bois à l'état massif est bien moins évidente que pour une poudre. Malgré certaines améliorations du coefficient de stabilisation dimensionnelle conventionnel (ASE) (imprégnation avec le HEA et le HEMA du bois naturel prétraité), nous n'avons travaillé par la suite qu'avec une simple

imprégnation. En effet, les résultats obtenus ne justifient pas le surcoût et les conditions relativement drastiques de la réaction. Si le prétraitement est un moyen de stabiliser de manière efficace le bois fragmenté (poudre, copeaux...), nous ne le trouvons pas intéressant dans le cas du bois massif. Dans l'avenir, il serait intéressant de tester d'autres produits d'imprégnation sans se préoccuper de la phase de prétraitement qui représente la partie la plus coûteuse dans l'élaboration du composite.

Le seul produit qui apporte en couplage avec le bois rétifé à la fois une augmentation de dureté et une importante stabilité dimensionnelle est le méthacrylate de glycidyle (GMA). Ce procédé a été retenu pour l'étude de la polymérisation du bois imprégné par les microondes.

La caractérisation par les propriétés diélectriques a de nouveau révélé l'importance de l'anisotropie du bois avec des répercussions considérables sur l'échantillonnage utilisé. Si l'anisotropie semble être légèrement diminuée par la réтификаion, elle ne disparaît pas, mais reste très marquée même après l'imprégnation. Il est donc capital d'orienter le champ électromagnétique par rapport aux principaux axes du bois afin d'obtenir le meilleur couplage matériau-champ électromagnétique possible. En effet, ce dernier et la présence des différents additifs ont une influence sur la vitesse de polymérisation et conditionnent ainsi la qualité du composite obtenu. Les meilleures performances sont obtenues pour le monomère contenant 1% de AIBN. Par contre, l'addition d'un acide ou d'une base, favorisant l'ouverture du cycle époxy du monomère, diminue considérablement la vitesse de polymérisation liée à un taux de conversion faible.

La complexité du comportement du bois dans un champ électrique et l'hétérogénéité de ce dernier n'ont pas permis la polymérisation d'échantillons de grande taille et la comparaison de leurs propriétés vis-à-vis de ceux préparés par convection. En effet, la transition à des dimensions de parquets nécessitera l'étude de la concurrence évaporation-polymérisation ainsi que de l'homogénéité du traitement liée au transfert de chaleur dans le bois et à l'emplacement des sources microondes. De plus, la coupe et le positionnement des échantillons par rapport au champ électromagnétique doit prendre en compte l'anisotropie du bois. Cependant, le meilleur couplage matériau-champ électrique est obtenu pour le vecteur orienté le long des fibres, ce qui correspond habituellement à la longueur des parquets. Le problème de tri d'échantillons n'est donc pas d'actualité. Quant à la difficulté d'une découpe tangentielle-radiale précise, elle ne devrait pas intervenir, car la différence des valeurs diélectriques entre ces deux plans est moindre. Malgré ces quelques points restant à résoudre, l'avenir industriel de cette technique de polymérisation dans la masse est très prometteur grâce à son faible coût, son accessibilité et sa rapidité de mise en oeuvre.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Guitard D., 1987 : Mécanique du matériau bois et composites, France, Cepandus.
- [2] Huet C., Bourgoïn D., Richemond S., 1986 : Rhéologie des matériaux anisotropes, CR 19e coll. GFR, Paris, Cepandus, p. 413-426.
- [3] Monties B., 1980 : Les polymères végétaux, Gauthier-Villars Ed., Paris, p. 47.
- [4] Howard E.T., Manwiller F.G., 1969 : Wood Science, 2, p. 77.
- [5] Mariaux A., 1983 : L'ultrastructure du bois, dans Ecole d'hiver sur le bois, ARBOLOR, Albe, janvier 1983.
- [6] Gril J., 1988 : Une modélisation du comportement hygro-rhéologique du bois à partir de sa microstructure, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI.
- [7] Sjöström E., 1981 : Wood chemistry : fundamentals and applications, ed. Academia Press, New York.
- [8] Mark R.E., 1967 : Cell wall mechanics of tracheïds, Yale University Press, New Haven.
- [9] Joseleau J.P., 1980 : Les hémicelluloses, dans Les polymères végétaux, Ed. Monties, Bordas, Paris, p. 87-121.
- [10] Poliquin J., 1981 : Anatomie et structure du bois, L'ingénieur , 67, 343, p.7-13.
- [11] Stamm A.J., 1964 : Wood and cellulose science, New York, Ronald Press.
- [12] Sarkanen K.V., Ludwig C.H., 1971 : Definitions and nomenclature in lignins, occurrence, formation, structure and reactions. Ed. Sarkanen K.V. et Ludwig C.H., Wiley-Interscience, p. 11-18.
- [13] Adler E., 1977 : Lignin chemistry - past, present and future, Wood Sci. Technol., 11, p. 169-218.
- [14] Hillis W.E., 1975, J. of the Institute of Wood Sci., 7, 2, p. 60-67.
- [15] Scallan A.M., 1974 : Wood Sci., 6, p. 266.

- [16] Norimoto M., Gril J., Rowell R.M., 1992 : Rheological properties of chemically modified wood : relationship between dimensional and creep stability, *Wood and Fiber Sci.*, **24** (1), p. 29-30.
- [17] Nakano,T., 1995 : Note on a formulation of a water adsorption process of wood, *Wood Sci. Technol.*, **29**, p. 231-233.
- [18] Kajita S., 1959 : Studies on the water sorption of wood, *Wood research*, **23**, p.1-61.
- [19] Yamada T., 1959 : Adsorption of wood, *Wood research*, **9**, p.42-62.
- [20] Droin-Josserand A., Taverdet J.L., Vergnaud J.M., 1989 : Modelling the process of moisture absorption in three dimensions by wood samples of various shapes : cubic, parallelepipedic, *Wood Sci. Technol.*, **23** (3), p. 259-271.
- [21] Droin-Josserand A., Taverdet J.L., Vergnaud J.M., 1989 : Modelling the absorption and desorption of moisture by wood in an atmosphere of constant and programmed relative humidity, *Wood Sci. Technol.*, **22** (4), p. 299-309.
- [22] Chrastil J., 1989 : Quantitation of Water Absorption, Swelling, and Drying of Biological Materials Soaking of Rice and Soaking and Drying of Wood, *J.Agric.Food Chem.*, **37**, p. 965-968.
- [23] Langwig J.E., Meyer J.A., Davidson R.W., 1969 : New monomers used in making wood-plastics, *Forest Prod.J.* , **19** (11), p 57-61.
- [24] Moore G.R., Kline D.E., Blankenhorn P.R., 1983 : Impregnation of wood with a high viscosity epoxy resin, *Wood and Fiber Sci.*, **15** (3), p. 223-234.
- [25] Stamm A.J., 1964 : The swelling of basewood by vinyl monomers, *Wood Sci.*, **23** (2), p. 165-172.
- [26] Siau J.F., 1984 : Transport processes in wood, *Springer Verlag*, Berlin, Allemagne, p. 245.
- [27] Autio T., Mietinem, 1970 : Experiments in Finland on properties of wood polymer combinations, *Forest Prod. J.*, **20** (3), p. 257-277.

- [28] Hartmann S., 1969 : Modified wood with aqueous polyurethane systems, *Forest Prod. J.*, **19** (5), p. 39-42.
- [29] Meyer J.A., 1965 : Treatment of wood polymer systems using heat-catalyst technique, *Forest Prod. J.*, **15** (9), p. 362-364.
- [30] Siau J.F., Meyer J.A., 1966 : Comparison of the properties of heat and radiation cured wood-polymer composites, *Forest Prod. J.*, **16** (8), p. 47-56.
- [31] Beall F.C., Meyer J.A., Skaar C., 1966 : Direct and RF heating of wood-plastic composites, *Forest Prod. J.*, **16** (9), p.99-106.
- [32] Meyer J.A., 1965: Treatment of Wood-Polymer Systems Using Catalyst-Heat Techniques, *Forest Prod. J.*, **9**, p. 362-364.
- [33] Pascault J.P., 1991 : *Chimie et mise en oeuvre des mélanges réactifs*.
- [34] Schneider M.H., 1994 : Wood Polymer Composites, *Wood and Fiber Sci.*, **26** (1), p. 142-151.
- [35] Siau J.F., 1969 : The swelling of basswood by vinyl monomers, *Wood Sci.*, **1** (4), p. 250-253.
- [36] Schneider M.H., Phillips J.G., 1991 : Elasticity of wood and wood polymer composites in tension, compression and bending, *Wood Sci. Technol.*, **25**, p. 361-364.
- [37] Schneider M.H., Brebner K.I., Hartley, 1991 : Swelling of a cell lumen filled and a cell-wall bulked wood polymer composites in water, *Wood Sci. Technol.*, **23** (2), p. 165-172.
- [38] Schneider M.H., Phillips J.G., Tingley D.A., Brebner K.I., 1990 : Mechanical properties of polymer -impregnated sugar maple, *Forest Prod. J.*, **40** (1), p. 37-41.
- [39] Schneider M.H., Phillips J.G., Tingley D.A., Brebner K.I., 1989 : Toughness of polymer impregnated sugar maple at two moisture contents, *Forest Prod. J.*, **39** (6), p. 11-14.

- [40] Stamm A.J., 1977 a : Dimensional changes of wood and their control., I.S. Goldstein, ed. *Wood technology : Chemical aspects*. ACS Symposium Series 43, American Chemical Society, Washington, D.C., p.372.
- [41] Goldstein I.S., Loos W.E., 1973 : *Special treatments*. D.D. Nicholas, ed. Wood deterioration and its prevention by preservative treatments, Vol. 1 : Degradation and protection of wood, Syracuse University Press, Syracuse, N.Y.,U.S.A., p. 341-371.
- [42] Furuno T., Goto T., 1973 : The penetration of MMA monomer into the woody cell wall, *Mokkuzai Gakkaishi*, **19** (6), p. 271-274.
- [43] Kumar S., 1994 : Chemical Modification of Wood, *Wood and Fiber Sci.*, **26** (2), p. 270-280.
- [44] Meyer J.A., 1968 : Crosslinking affects sanding properties of wood plastic, *Forest Prod. J.*, **18** (5), p. 89.
- [45] Rowell R.M., Konkol P., 1988 : Treatments that Enhance physical Properties of Wood, General Technical Report FPL-GTR-55.
- [46] Feist W.C., Rowell R.M., Ellis W.D., 1991: Moisture Sorption and Accelerated Weathering of Acetylated and Methacrylated Aspen, *Wood and Fiber Science*, **23** (1), p.128-136.
- [47] Beak F.C., Witt A.E., Bosco L.R., 1973 : Hardness and Hardness Modulus of Wood-Polymer Composites, *Forest Prod. J.*, **23** (1), p. 56-60.
- [48] Kenaga D.L., Fennessey J.P., Stannett V.T., 1962 : Radiation grafting of vinyl monomers to wood, *Forest Prod. J.*, **12** (4), p. 161-168.
- [49] Bryant B.S., 1966 : The Chemical Modification of Wood from the Point of View of Wood Science and Economics, *Forest Prod. J.*, **16** (2), p. 20-27.
- [50] Wang X.-M., Riedl B., Christansen A.W., Gemer R.L., 1995 : The effects of temperature and humidity on phenol-formaldehyde resin bonding, *Wood Sci. Technol.*, **29**, p. 253-266.
- [51] Kajita H., Imamura Y., 1991 : Improvement of physical and biological properties of particleboards by impregnation with phenolic resin, *Wood Sci. Technol.*, **26**, p. 63-70.

- [52] Olivares M., Guzman J.A., Natho A., Saavedra A., 1988 : Kraft lignin utilization in adhesives, *Wood Sci. Technol.*, **22**, p. 157-165.
- [53] Conner A.H., River B.H., Lorenz L.F., 1986 : Carbohydrate Modified Phenol-Formaldehyde Resins, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **6**(4), p.591-613.
- [54] R.V.Subramanian, 1983 : Bioactive Wood-Polymer Composites, dans *The Chemistry of Solid Wood*.
- [55] Anonymous, 1946 : Arboneeld for treating wood. Bull. of E.I. du Pont de Nemours & Co, Wilmington, Del.
- [56] Wallström L., Lindberg K.A.H., 1995 : Wood surface stabilization with Polyethyleneglycol, PEG, *Wood Sci. Technol.*, **29**, p. 109-119.
- [57] Yasuda R., Minato K., 1995 : Chemical modification of wood by non-formaldehyde cross-linking reagents. Part 3. Mechanisme of dimensional stabilization by glyoxal treatment and effect of the addition of glycol., *Wood Sci. Technol.*, **29**, p.243-251.
- [58] Rowell R.M., 1983b : Chemical modification of wood, *Forest Prod. Abs.*, **6** (12), p. 363-381.
- [59] Rudkin A.W., 1950 : The role of hydroxyl group in the gluing of wood, *Austral. J. Appl. Sci.*, **1**, p.270-283.
- [60] Narayanamurthi D., Handa B.K., 1953 : Acetylated woods, *Das Papier*, **7**, p. 87-92.
- [61] Kalnins M.A., 1984: Chemical modification of wood for improved decay resistance, *Wood Sci.*, **15** (2), p. 81-89.
- [62] Goldstein I.S., Dreher W.A., Jeroski E.B., 1959 : Wood processing inhibition against swelling and decay, *Ind. Eng. Chem.*, **51** (10), p. 1313-1317.
- [63] Rowell R.M., Gutzmer D.I., 1975 : Chemical Modification of Wood : Reactions of Alkylene Oxides with Southern Yellow Pine, *Wood Sci.*, **7** (3), p. 240-246.
- [64] Rowell R.M., Ellis W.D., 1984 : Reaction of epoxides with wood, USDA Forest Serv. Forest Prod. Lab. Res. Paper 451, Madison, WI.

- [65] Rowell R.M., Hart S.V., Esenther G.R., 1979 : Resistance of alkylene-oxide modified southern pin to attack by subterranean termites, *Wood Sci.*, **11** (4), p. 271-274.
- [66] Rowell R.M., 1982 : Wood preservation and stabilization by chemical modification of the substance. Chemical aspects of wood technologie, Maddel. Svens. Traforskning Inst. A 772, p. 32-39.
- [67] Johnson B.R., Rowell R.M., 1988 : Resistance of chemically modified wood to marine borers, *Matr. Org.*, **23** (2), p. 147-156.
- [68] Stamm A.J., Baechler R.H., 1960 : Decay Resistance and Dimensional Stability of Five Modified Woods, *Forest Prod. J.*, **10**, p. 22-26.
- [69] Akitsu, H., Norimoto M., Morooka T., 1991 : Vibrational properties of chemically modified wood, *Mokkuzai Gakkaishi*, **37** (7), p. 590-597.
- [70] Yano H., Minato K., 1993 : Controlling the timbre of woden musical instruments by chemical modification, *Wood Sci. Technol.*, **27**, p. 287-293.
- [71] Rowell R.M., Simonson R., Hess S., Plackett D.V., Cronshaw D., Dunningham E., 1994 : Acetyl distribution in acetylated whole wood and reactivity of isolated wood cell-wall components to acetic anhydride, *Wood and Fiber Sci.*, **26** (1), p. 11-18.
- [72] Kopers acetylated wood, 1961 : Dimensionally stabilized wood, New Materials Technical Information (RDW-400) E-106.
- [73] Militz H., 1991 : Improvement of shrinking and swelling behavior and durability of wood by treatment with non-catalyzed acetic anhydride, *Holz Roh-Werkst.*, **49** (4), p.147-152.
- [74] Plackett D.V., Dunningham E.A., Singh A.P., 1992 : Weathering of chemically modified wood, *Holz Roh-Werkstoff und Werkstoff*, **50**, p. 135-140.
- [75] Rowell R.M., Lichtenberg R.S., Larsson P., 1993 : Stability of acetylated wood to environmental changes, *Wood and Fiber Sci.*, **25** (4), p. 359-364.
- [76] Dreher W.A., Goldskin I.S., Cramer G.R., 1964 : Mechanical Properties of Acetylated Wood, *Forest Prod. J.*, **14**, p. 66-68.

- [77] Yano H., Makudai J., Norimoto M., 1988 : Improvements in the piano pin-blocks, *Mokkuzai Gakkaishi*, **34** (2), p. 94-99.
- [78] Yano H., Norimoto M., Rowell R.M., 1993 : Stabilization of acoustical properties of wooden musical instruments by acetylation, *Wood and Fiber Sci.*, **25** (4), p. 395-403.
- [79] Schvalbe K.P., 1988 : The problem of freeing acetylated wood from byproducts of the treatment and ways of solving it, *Trudy Lativ. Sel. Adak.*, **253**, p. 45-51.
- [80] Singh D., Dev I., Kumar S., 1992 : Chemical modification of wood with acetic anhydride, *J. Timb. Dev. Assoc.* (India), **38** (1), p. 5-8.
- [81] Frisch K.C., Rumaio L.P., Pizzi A., 1983 : *Wood adhesives : Chemistry and Technology. A. Pizzi Ed.*, Marcel Dekker, New York, p. 289
- [82] Seborg R.M., Milett M.A., Stamm A.J., 1945 : Heat-stabilized compressed wood-Staypak, *Mechanical Engineering*, **67** (1), p. 25-31.
- [83] Guyonnet R., 1994 : Séminaire COMETT Cluny 7-9 décembre.
- [84] Tarkow H., Southerland C., 1964: Interaction of wood polymeric materials.I. Nature of the absorbing surface, *Forest Prod.J.*, **14** (4), p. 184-186.
- [85] Burmester A., Wille W., 1973 : Verbesserung der Formbeständigkeit von Buchenholz durch Tränkung mit Diisocyanat und Vinylmonomeren nach W.A.N.-Trocknung, *Holz Roh-Werkstoff*, **31**, p. 12-17.
- [86] Liptakova E., Paprzycki O., 1984 : Badania adhezji miedziarstwowej powlok lakierowych na drewnie, *Polimery Tworzywa Wielkoczyst.*, **29** (1), p.22-24.
- [87] Paprzycki O., Urbanik E., Wnuk R., 1986 : Naprezenia wewnetrzne w utwardzajacych sie zywicach impregnacyjnych stosowanych do produkcji oklein sztucznych, *Pr.Instyt. Technol. Drew. Poznan*, **33**(3/4), p. 77-90.
- [88] Maldas D., Kokta B.V., 1991 : Influence of Maleic Anhydride as a Coupling Agent on the Performance of Fiber-Polystyrene Composites, *Polymer Engineering and Science*, **31** (18), p. 1351-1357.

- [89] Maldas D., Kokta B.V., 1991 : Surface modification of wood fibers using maleic anhydride and isocyanate as coating components and their performance in polystyrene composites, *J.Adhesion Sci.Technol.*, **5** (9), p. 727-740.
- [90] Maldas D., Kokta B.V., 1990 : Influence of Phthalic Anhydride as a Coupling Agent on the Mechanical Behavior of Wood Fiber-Polystyrene Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, **41**, p. 185-194.
- [91] Nouwezem Mehenou R., 1992 : Valorisation des résidus lignocellulosiques : Obtention de matériaux thermodurcissables, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [92] Kokta B.V., Maldas D., Kuruvilla A., 1990 : Graft Copolymerization of Nitrogen Oxide Treated Thermomechanical Pulp, *Eur.Polym. J.*, **26** (3), p. 349-353.
- [93] Manrich S., Agnelli J.A.M., 1989 : The Effect of Chemical Treatment of Wood and Polymer Characteristics on the Properties of Wood - Polymer Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, **37**, p. 1777-1790.
- [94] Maldas D., Kokta B.V., 1989 : The Effect of Aging Conditions on the I.Chemithermomechanical Pulp as a Reinforcing Filler, *Composites Science andTechnology*, **36**: p. 167-182.
- [95] Maldas D., Kokta B.V., 1989 : Improving adhesion of wood fiber with polystyrene by the chemical treatment of fibre with a coupling agent and the influence on the mechanical properties of composites, *J. Adhesion Sci.Technol.*, **3** (7), p. 529-539.
- [96] Maldas D., Kokta B.V., 1989 : Influence of Coupling Agents and Treatments on the Mecanical Properties of Cellulose Fiber-Polystyrene Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, **37**, p. 751-775.
- [97] Schneider M.H., Brebner K.I., 1985 : Wood-polymer combinations : The chemical modification of wood by alkoxysilane coupling agents, *Wood Sci. Technol.*, **19**, p. 67-73.
- [98] Maldas D., Kokta B.V., 1990 : Influence of Polar Monomers on the performance of Wood Fiber Rainforced Polystyrene Composites.I. Evaluation of Critical Condition, *Intern. J. Polymeric Mater.*, **14**, p. 165-189.
- [99] Kodama M., Karimo I., 1986 : *Journal of Applied Polymer Science*, **32**, 5057; 5345.

- [100] Gaylord N.G. : U.S. Pat., 3 645 939 (Feb. 29, 1972).
- [101] Mathias L.J., Wright J.R., 1989 : New wood-polymer composites : Impregnation and in situ polymerization of hydroxymethacrylates, *Polymer Reprints* , **30** (1), p. 233-234.
- [102] Mathias L.J., Lee S.I., Wright J.R., Warren S.C., 1991 : Improvement of Wood Properties by Impregnation with Multifunctional Monomers, *J. of Applied Pol. Sci.*, **42**, p. 55-67.
- [103] Takemura A., Glasser W.G., 1993 : Multiphase Materials with Lignin X. A novel graft copolymer with hydroxyalkyl lignin; *Mokuzai Gakkaishi*, **39** (2) , p. 198-205.
- [104] Ohkoshi M., 1991 : Bonding of Wood by Thermoplasticizing the Surfaces II.: Possible crosslinking of wood by the graft-copolymerizing of styrene onto allylated surfaces, *Mokuzai Gakkaishi*, **37** (10), p. 917-923.
- [105] Schneider M.H., 1995: New cell wall and cell lumen wood polymer composites, *Wood Sci. Technol.*, **29**, p. 121-127.
- [106] Matsuda H., 1993 : Preparation and properties of oligoesterified wood bloks based on anhydride and epoxide, *Wood sci.Technol.* **27**, p. 23-34.
- [107] Matsuda H., Ueda M., Mori H., 1988 : Preparation and crosslinking of oligoesterified woods based on maleic anhydride and allyl glycidylether, *Wood sci.Technol.* , **22**, p. 21-32.
- [108] Matsuda H., Ueda M., Mori H., 1988 : Preparation and crosslinking of oligoesterified woods based on phthalic anhydride and glycidyl methacrylate, *Wood sci.Technol.*, **22**, p. 335-344.
- [109] Ueda M., Matsuda H., Matsumoto Y., 1992 : Dimensional Stabilisation of Wood by Simultaneous Oligoesterification and Vinyl Polymerisation, *Mokuzai Gakkaishi*, **38** (5), p. 458-465.
- [110] Shen C.H., Springer G.S., 1981 : dans *Environmental Effects of Composites Materials*, ed. G.S., Technomic, Westport Conn., p. 15-33.

- [111] Boey F.Y.C., Chia L.H.L., 1989 : Modelling the effects of a radiation induced polymer impregnation of the moisture of wood-polymer composites, *Radiat. Phys. Chem.*, **34** (5), p. 739-742.
- [112] Rowell R.M., Moisuk R., Meyer J.A., 1982 : Wood Polymer Composites : Cell wall Grafting with Alkylene Oxides and Lumen Treatments With Methyl Methacrylate, *Wood sci.*, **15** (2), p. 90-96.
- [113] Wright J.R., Mathias L.J., 1992 : New Wood Polymer Composites Containing Ethyl α -Hydroxymethyl Acrylate Polymers, *Polymer Engineering and Science*, **32** (5), p. 370-375.
- [114] Rowell R.M., Ellis W.D., 1978 : Determination of dimensional stabilization of wood using the water-soak method, *Wood Fiber*, **10**, p. 104-111.
- [115] Fujimura T., Inoue M., 1992 : Improvement of the Durability of Wood with Acrylic High Polymers IV, *Mokuzai Gakkaishi*, **38** (3), p. 264-269.
- [116] Abdel-Mohdy F.A., El-Sawy S.M., 1991 : Effect of fluoredated monomer treatment on some physical and mechanical properties of wood, *Pigment and Resin Technology*, (2), p. 13-15.
- [117] Militz H., 1993 : Treatment of timber with water soluble dimethylol resons to improve their dimensional stability and durability, *Wood sci.Technol.*, **27**, p. 347-355.
- [118] Schneider M.H., Brebner K.I., 1985 : Wood polymer combinations : The chemical modification of wood by alkoxy silane coupling agents, *Wood sci.Technol.*, **19**, p. 67-73.
- [119] Neumann A.W., 1974 : Contact angles and their temperature dependence : Thermodynamic status, measurement, interpretation and application, *Advances in Colloid and Interface Science*, **4**, p. 105-191.
- [120] Chabert B., 1991 : Propriétés superficielles et interfaciales dans les matériaux macromoléculaires, Support de D.E.A., Université Claude Bernard.
- [121] Gibbs J.W., 1928 : *Collected Works*, ed. Longmans Green, New York, London, Toronto.

- [122] Fowkes F.M., 1967 : Surfaces and Interfaces 1, Chemical and Physical Characteristics, Ed. J.J. Burke, N.L.Reed, U.Weiss, Syracuse University Press, New York.
- [123] Young T., 1855 : Miscellaneous Works, ed. G.Peacock, Vol.1, J.Murray, London.
- [124] Schultz J., Tsutsumi K., Donnet J., 1977 : Surface properties of high energy solids - I. Determination of the dispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to water and n-alcane, *Journal of Colloid Interface Sci.*, **59** (2), p.272-276.
- [125] Schultz J., Tsutsumi K., Donnet J., 1977 : Surface properties of high energy solids - II. Determination of the non dispersive component of the surface free energy of adhesion on water polar liquids, *Journal of Colloid Interface Sci.*, **59** (2), p.277-282.
- [126] Good R.J., Girifalco L.A., 1957 : A theory of the estimation of surface and interfacial energies, *J. of Physical Chemistry*, **61**, p.904.
- [127] Fowkes F.M., 1964 : Ind. and Eng. Chem.
- [128] Cassie A.B.D., Baxter S., 1944 : Trans. Farad. Soc., **40**, p. 546.
- [129] Kalnins M.A., Katzenberger C., Schmieding S.A., Brooks J.K., 1988 : Contact Angle Measurement on Wood Using Videotape Technique, *Journal of Colloid Interface Sci.*, **125** (1), p. 344-346.
- [130] Wellons J.D., 1980 : Wettability and gluability of Douglas-fir veneer, *For. Prod. J.*, **30**(7), p.53.
- [131] Wenzel R.N., 1936 : *Ind. and Eng. Chem.*, **28**, p. 988.
- [132] Rozumek O., 1986 : Etude de la mouillabilité d'un matériau cellulosique : le bois. Relation mouillabilité - adhésion, Thèse de Doctorat de l'Université de Haute Alsace.
- [133] Stumbo D.A., 1964 : Influence of surface aging prior to gluing on bond strength of Douglas - Fir and Redwood, *For. Prod. J.*, **14**, p. 582.
- [134] Moy E., Neumann A.W., 1987 : Solid/liquid interfacial tensions from contact angle and direct force measurements, *Journal of Colloid Interface Sci.*, **119** (1), p.296.

- [135] Taylor C.P.S., 1984 : Implementing Neumann's equation of state on a programmable hand calculator, *Journal of Colloid Interface Sci.*, **100** (2), p.589.
- [136] Chow S.Z., 1971 : Infrared spectral characteristics and surface inactivation of wood at high temperatures, *Wood Sci. and Technol.*, **5**, p.27.
- [137] Avat F., 1993 : Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois (20-300°C) : Transformations chimiques et caractéristiques physico-chimiques, Thèse de Doctorat à l'Ecole des Mines de St-Etienne.
- [138] Kuo M., Dicarlo D., Hse Ch., 1984 : Influence of Extractives on Bonding Properties of White and Southern Red Oak, *J. Adhesion*, **16** (4), p. 257-278.
- [139] Hse C.Y., Kuo M., 1988 : Influence of extractives on wood gluing and finishing - a review, *For. Prod. J.*, **38** (1), p. 52-56.
- [140] Plomley K.F., Hillis W.E., 1976 : The influence of wood extractives on the glue-wood bond, *Holzforshung*, **30** (1), p. 14.
- [141] Chen C.M., 1970 : Effect on extractive removal on a adhesion and wettability of some tropical woods, *For. Prod. J.*, **20** (1), p.36.
- [142] Tinh N., Pollisco F.S., Casilla R.C., 1977 : Effect of extraction on wettability and gluability of Apitong, *J. of Adhesion*, **9** (1), p. 63.
- [143] Jordan D.L., Wellons J.D., 1977 : Wettability of dipterocarp veneers, *Wood Science*, **10** (1), p. 22.
- [144] Wellons J.D., 1981 : Bonding in wood composites, dans Adhesion in cellulosic and wood-based composites, Nato Conference Series, ed. Plenum Press, New York.
- [145] De Bruyne N.A., 1940 : Why does glue stick, *Wood*, **5** (3), p. 68.
- [146] Elbez G., Shambourg F., 1985 : Collage du bois à haute température, Etude R 397, CTBA.
- [147] Hillis W.E., 1984 : High temperature and chemical effects on wood stability - Part I - General considerations, *Wood Sci. and Technol.*, **18**, p.281.

- [148] Adao M.H., Cabrita G.M., Gomez C.M., Almeida B.S., Fernandez A.C., Bordado J.C., 1993 : Wetting of cork by polymeric adhesives, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7** (4), p. 375-384.
- [149] Fengel D., 1966 : *Holz als Roh und Werstoff*, **24**, p. 9-14, 98-104.
- [150] Mathias L.J., Wright J.R., 1993 : Physical Characterisation of Wood and Wood-Polymer Composites : an Update, *J. of Applied Pol. Sci.*, **48**, p. 2225-2226.
- [151] Berteaud A.-J., Delmotte M., 1993 : *La Recherche*, **24**, p.286-294.
- [152] Torgovnikov G.I., 1993 : *Dielectric Properties of Wood and Wood-Based Materials*, ed. Springer-Verlag.
- [153] Norimoto M., 1976 : Dielectric Properties of wood, *Wood Res.*, **59/60**, p.106-152.
- [154] Delmotte M., Jullien H., 1990 : Mise en oeuvre des matériaux composites à matrice organique sous apport d'énergie des micro-ondes, *Composites*, **2**, p. 17-20.
- [155] C.N.R.S. Formation, 1988 : *Transfert de l'énergie des microondes dans les matériaux diélectriques*, Thiais.
- [156] Ollivon M., Quinquenet S., Seras M., Delmotte M., Moré C., 1988 : Microwave dielectric measurements during thermal analysis, *Thermochimica Acta*, **125**, p. 141-153.
- [157] Urro P., 1992 : Caractérisation et modélisations chimique et diélectrique de la réticulation sous microondes de matériaux composites résine époxydique / fibres de verre. Influence de la nature des constituants et de l'anisotropie du matériau, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- [158] Aussudre S., Priou A., Jullien H., Delmotte M., Thullier F.M., Boulonnais D., Sailleau J., 1988 : Emploi des ondes électromagnétiques dans les techniques de réalisation de matériaux composites, *La recherche aérospatiale*, **5**, p. 1-13.
- [159] Glukhov V.I., Matveer V.K., Shiriajeva G.V., 1973 : Dielectric properties of some plastics of wood origin, *Plastics*, **5**, p. 25-27.
- [160] Norimoto M., Gril J., 1989 : Wood Bending Using Microwave Heating, *J. of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, **24**, (4), p. 203-212.

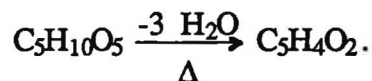
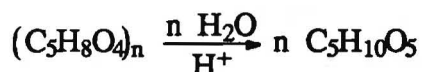
ANNEXES

ANNEXE 1

DOSAGE DES PENTOSANES

Principe :

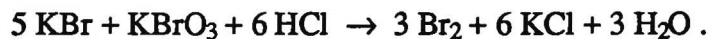
Sous l'action d'un acide minéral les pentosanes sont hydrolysés en pentoses (xylose et arabinose) qui sont déshydratés en furfural.



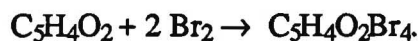
Les réactions précédentes ne sont pas totales et par convention le taux de pentosanes est calculé à l'aide de la formule empirique suivante :

$$\% \text{ pentosanes} = \% \text{ furfural} \cdot 1,7.$$

Le furfural est isolé par distillation et dosé par la méthode au bromure - bromate. Le mélange bromure - bromate en milieu acide conduit à la formation de brome par une réaction d'oxydo-réduction :

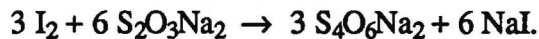


Le brome ainsi formé s'additionne sur les liaisons éthyléniques du furfural selon un mécanisme d'addition classique :



Le brome en excès est oxydé par un iodure, l'iode ainsi libéré est alors dosé par du thiosulfate de sodium.





Mode opératoire:

Peser 0,7 g de bois sec extrait au mélange alcool-benzène (1/2) et introduire la prise d'essai dans un ballon à distiller de 250 ml à col long en prenant soin à ce que les fibres n'adhèrent pas aux parois. Ajouter alors 100 ml d'acide chlorhydrique à 13,5 % avec du produit antimousse. Fermer l'appareillage et verser dans l'ampoule supérieure 30 ml d'acide à 13,5%. Distiller, en chauffant au bec bunsen, à la vitesse de 30 ml de distillat toutes les 10 minutes. Chaque fois que 30 ml de distillat sont recueillis, ajouter le même volume d'acide dans le ballon à distiller de façon que le niveau reste constant. Recueillir ainsi 300 ml de distillat que l'on mélangera. Prélever 100 ml de cette solution acide de furfural et ajouter 25 ml du mélange bromure-bromate 0,1 N; boucher soigneusement le récipient et laisser réagir 1 heure à l'abri de la lumière afin d'éviter les substitutions par le brome. Après réaction, ajouter 10 ml d'iodure de potassium à 10%, attendre 10 minutes le dégagement de l'iode qui sera dosé par le thiosulfate de sodium 0,1 N.

Un essai à blanc sera effectué sur l'acide chlorhydrique à 13,5 %.

Calcul:

$$\% \text{ furfural} = 0,72 \cdot \frac{V_2 - V_1}{M}$$

où

V_1 est le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de l'essai à blanc

V_2 est le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de l'essai

M est la masse de bois sec.

$$\% \text{ pentosanes} = \% \text{ furfural} \cdot 1,7$$

$$\% \text{ pentosanes / brut} = \frac{\% \text{ pentosanes} \cdot (100 - E)}{100}$$

où

E est le taux d'extrait au mélange alcool / benzène.

ANNEXE 2

DOSAGE DE LA LIGNINE

(selon la norme ASTM/D1106-5)

Mode opératoire:

Peser 1 gramme de bois sec préalablement broyé et de granulométrie 425 microns, le placer dans la cartouche filtrante d'un extracteur soxhlet. Extraire 4 heures à l'aide d'alcool à 95% (cette extraction n'est pas indispensable si l'échantillon ne contient ni tannin, ni catéchol). Puis extraire au mélange alcool-benzène (1V/2V). Enlever l'excès de solvant par filtration sous vide et laver avec 50 ml d'alcool à 95%. Transférer dans un bécher placé dans un bain-marie bouillant et extraire dans 400 ml d'eau bouillante pendant 3 heures. Filtrer, laver avec 100 ml d'eau chaude puis finalement avec 50 ml d'alcool à 95%. Laisser sécher à l'air.

Transférer le bois extrait dans un petit bécher surmonté d'un verre de montre et additionner lentement sous agitation 15 ml d'acide sulfurique à 72% froid. Mélanger au moins une minute. Laisser l'acide réagir durant 2 heures à la température de 18-20°C dans un bain thermostaté en agitant fréquemment. Laver dans un erlenmeyer de 1 litre, diluer à 3% l'acide sulfurique par addition de 560 ml d'eau distillée et faire bouillir sous reflux pendant 4 heures. Attendre ensuite que les insolubles se déposent au fond du ballon, filtrer au moyen d'un creuset filtrant préalablement séché à 100-105°C, peser à poids constant après refroidissement au dessiccateur. Le résidu est la lignine extraite à l'acide sulfurique.

ANNEXE 3

DETERMINATION DES VARIATIONS DIMENSIONNELLES SOUS L'INFLUENCE DE L'HUMIDITE ATMOSHERIQUE

(selon la norme NF B 51-264)

Mode opératoire :

Les échantillons sont conditionnés jusqu'à stabilisation de masse, dans une atmosphère d'humidité et de température constantes.

Phase 1 : 65 % humidité relative, 20°C

Phase 2 : 85 % humidité relative, 25°C.

Ensuite, les variations dimensionnelles en épaisseur, longueur et largeur (correspondant aux directions tangentielle, radiale et longitudinale), des échantillons sont mesurées.

Appareillage :

Enceinte climatisée permettant d'obtenir les moyennes de réglages et les tolérances maximales suivantes :

65 % d'humidité relative \pm 5 % d'humidité relative et 20°C \pm 2°C

85 % d'humidité relative \pm 5 % d'humidité relative et 25°C \pm 2°C

30 % d'humidité relative \pm 5 % d'humidité relative et 25°C \pm 2°C.

ANNEXE 4

COEFFICIENTS DE RETRACTIBILITE

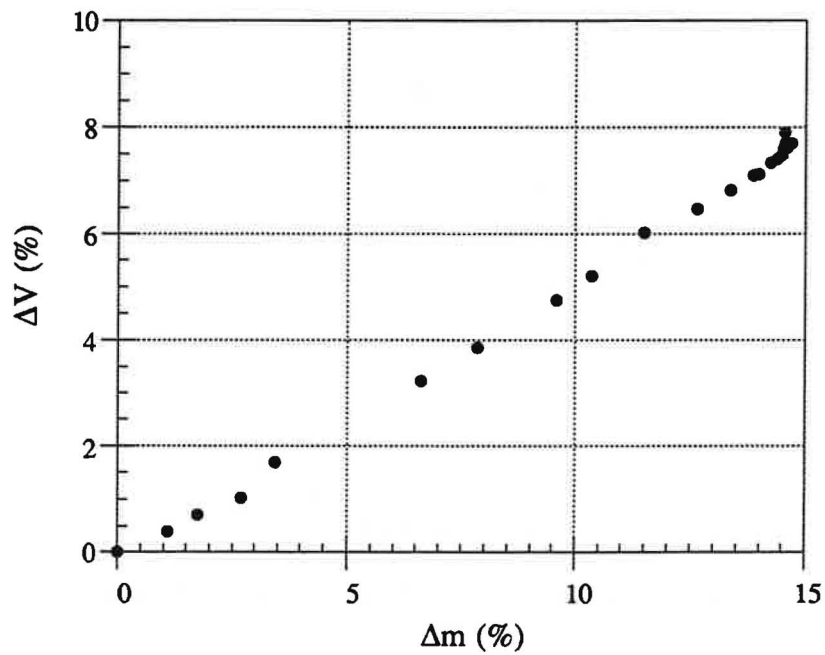


Fig. A1 : Coefficient de rétractibilité du bois naturel.

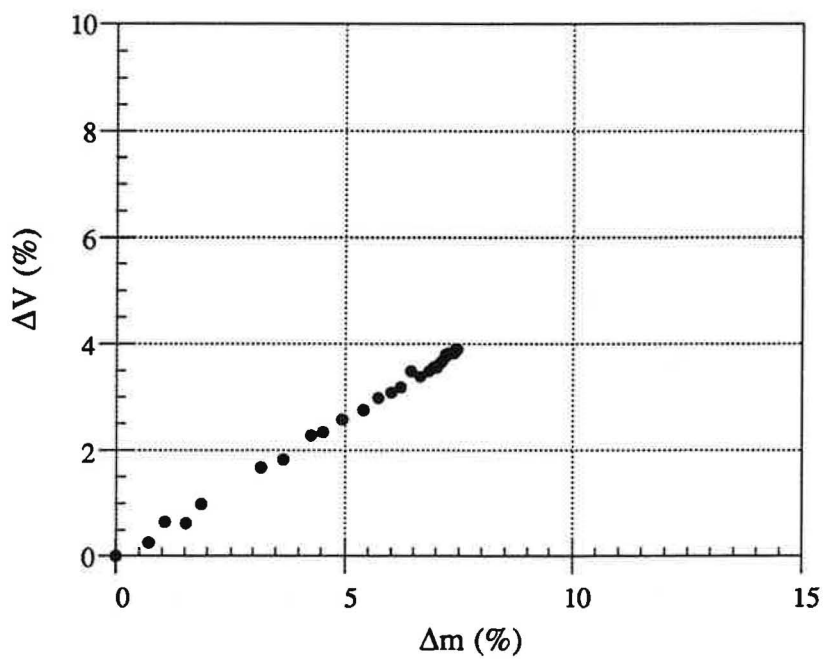


Fig. A2 : Coefficient de rétractibilité du bois réifié.

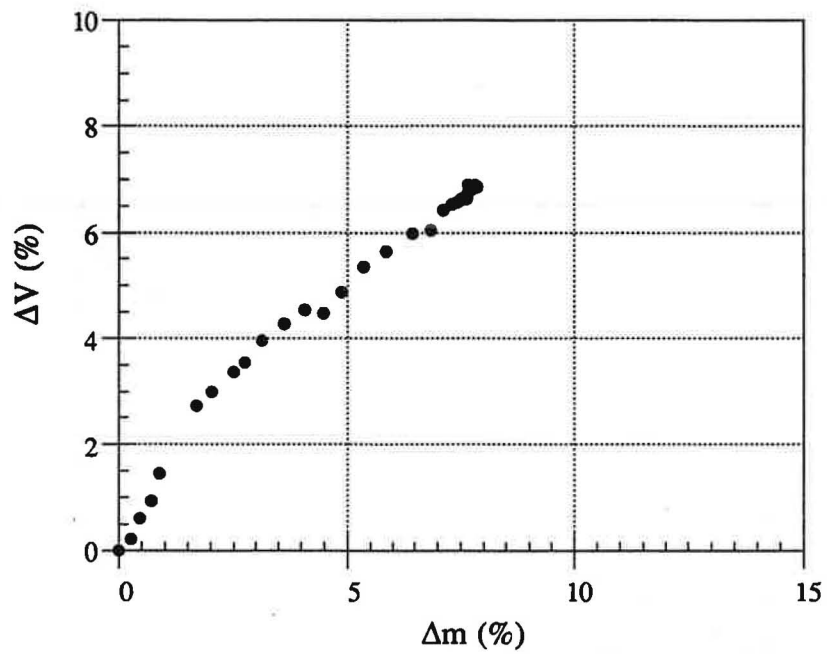


Fig. A3 : Coefficient de rétractibilité du composite bois naturel-polymère.

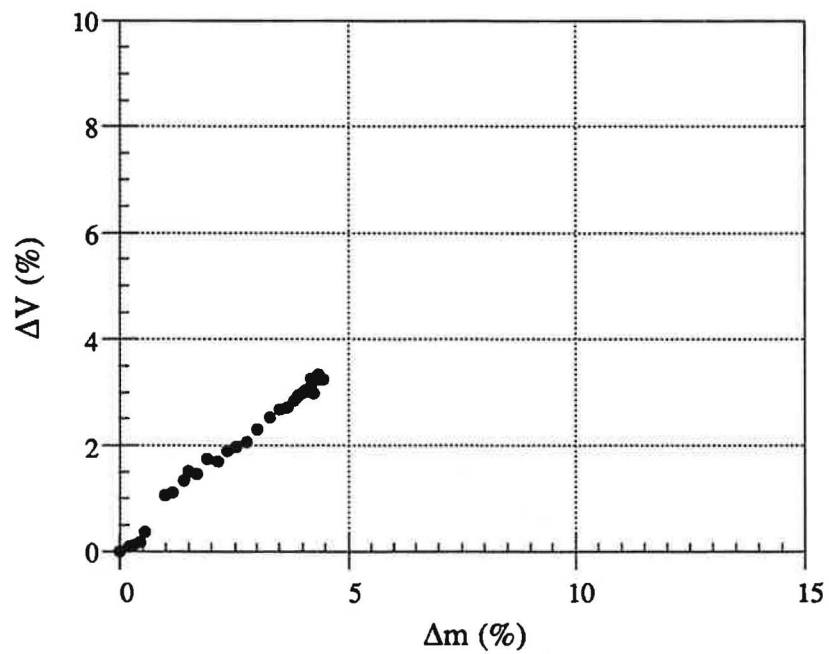


Fig. A4 : Coefficient de rétractibilité du composite bois réifié-polymère.

ANNEXE 5

DETERMINATION DE L'ABSORPTION D'EAU

(selon la norme NF B 51-252)

Mode opératoire :

- Mesurer les dimensions des éprouvettes.
- Plonger ensuite les éprouvettes dans l'eau, le sens longitudinal étant disposé verticalement, vérifier que les éprouvettes restent bien séparées les unes des autres ainsi que du fond et des parois du bac.
- L'eau d'immersion doit être renouvelée au début de chaque essai et avoir un pH de $6 \pm 0,5$ unités.
- Les champs supérieurs des éprouvettes doivent être immergés sous 20 mm d'eau environ.
- Sortir les éprouvettes de l'eau et placer chacune d'elles horizontalement entre deux feuilles d'ouate de cellulose ou de papier buvard, en piles de cinq éprouvettes au maximum. Charger chaque pile d'éprouvettes avec une plaque d'essorage. Laisser la charge en place environ 30 ± 5 s, puis la retirer ainsi que les feuilles absorbantes.
- Peser et mesurer chaque éprouvette dans les 10 minutes suivantes.

Absorption d'eau :

Calculer pour chaque éprouvette l'absorption d'eau A, en pour cent, à l'aide de la formule suivante :

$$A\% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100$$

- où m_1 est la masse, en grammes, de l'éprouvette avant immersion
 m_2 est la masse, en grammes, de l'éprouvette après immersion.

Variation dimensionnelle :

Calculer pour chaque éprouvette les variations dimensionnelles V_D , en pour cent, à l'aide de la formule suivante :

$$V_D = \frac{D_2 - D_1}{D_1} \cdot 100$$

- où D_1 est la dimension considérée (longueur, largeur ou épaisseur), en millimètres, de l'éprouvette avant immersion
 D_2 est la dimension considérée (longueur, largeur ou épaisseur), en millimètres, de l'éprouvette après immersion.

ANNEXE 6

DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

La vitesse de la variation du gradient d'humidité à un instant est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left[D_t \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \cdot \left[D_l \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \cdot \left[D_r \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (1)$$

où

$\frac{\partial C}{\partial x}$, $\frac{\partial C}{\partial y}$ et $\frac{\partial C}{\partial z}$ sont les composants du gradient de concentration

D_t , D_l et D_r sont les diffusivités selon les axes, tangentiel, longitudinal et radial.

En effectuant une démarche analogue à celle utilisée pour le bois seul (chapitre IV.3), Boey et *al.* [21,22] ramènent l'équation de Fick, en supposant que le polymère imprégné est anisotrope selon l'axe x (les composants D_y , D_z de la diffusivité sont négligeables), à l'équation unidirectionnelle suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left[D_x \right] \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

dont les conditions initiales sont

$$\begin{array}{ll} 0 < x < l & C = c_0 \\ x = 0 \text{ et } x = l & C = c_a \end{array} .$$

La diffusivité D_x est fonction à la fois de la température T et de l'humidité H [23]. En gardant la température constante et en considérant que le phénomène de diffusion n'influe pas sur cette dernière, D_x peut être ramenée uniquement à une fonction ne dépendant que de l'humidité.

$$D_x = D_x(H) \quad (3)$$

Si on considère le cas où $l \rightarrow \infty$ [24], on a alors

$$\frac{C - c_0}{c_a - c_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_x \cdot t}} \right) \quad (4)$$

où erf est une fonction erreur.

La masse immédiate d'humidité à la surface A au temps t est :

$$m = \int_0^1 -A D_x \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} dt \quad (5)$$

les équations (4) et (5) donnent l'expression

$$m = 2 \cdot A (c_a - c_0) \cdot \frac{\sqrt{D_x \cdot t}}{\pi} \quad (6)$$

La diffusivité D_x est donnée par la pente de la droite $w = f(\sqrt{t})$

pour $t = 0$, $c_0 = 0$ supposons $D_y = D_z = 0$.

Le pourcentage d'humidité M (%) peut être donné sous la forme :

$$M = \frac{w - w_0}{w_0} \cdot 100 = \frac{m}{w_0} \cdot 100 = \frac{2 \cdot 2 A}{w_0} \cdot c_a \cdot \frac{\sqrt{D_x \cdot t}}{\pi} \quad (7)$$

comme $M = \rho \cdot A \cdot e$, où ρ est la densité du bois sec

$$M = \frac{4 \cdot c_a}{\rho \cdot e} \cdot \frac{\sqrt{D_x \cdot t}}{\pi} \quad (8)$$

Le pourcentage maximal d'humidité M_a est égal

$$M_a = \frac{w_a - w_0}{w_0} \cdot 100 = \frac{M_a}{A \cdot e} \cdot \frac{A \cdot e}{w_0} \cdot 100 = \frac{c_a}{\rho} \cdot 100 \quad (9)$$

d'où

$$M = \frac{4 \cdot M_a}{e} \cdot \frac{\sqrt{D_x \cdot t}}{\pi} \quad (10)$$

Selon l'équation (9), la dépendance M sur \sqrt{t} donne la partie linéaire initiale de la courbe dont la valeur est :

$$\frac{4 \cdot M_a}{e} \cdot \frac{\sqrt{D_x}}{\pi} \quad (11)$$

où M_a est connu, on connaît donc D_x .

ANNEXE 7

DURETE "BRINELL" (selon la norme NF B 51-226)

Mode opératoire :

L'échantillon est posé à plat sur le plateau de la machine d'essai. Les surfaces de contact doivent être exemptes de corps étrangers afin d'assurer une portée régulière et uniforme de l'échantillon sur son support.

La bille en acier dur de diamètre D (dans notre cas 10 mm) est amenée au contact de la surface et appliquée normalement à cette surface.

La charge augmente progressivement de manière à atteindre en 30 s environ, la valeur de 187,5 daN. Cette dernière est maintenue pendant 30 s.

Après enlèvement de la charge, le diamètre d de l'empreinte est mesuré au moyen du comparateur optique suivant deux directions perpendiculaires. Sa valeur est égale à la demi-somme de ces deux mesures.

La dureté "BRINELL" HB est proportionnelle au rapport de la charge d'essai F, sur l'aire de l'empreinte considérée comme une calotte sphérique de diamètre d.

Pour chaque direction de chaque échantillon, la dureté "BRINELL" HB est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$HB \text{ (daN / mm}^2\text{)} = \frac{2 \cdot 0,102 F}{\pi D (D - \sqrt{ D^2 - d^2 })}$$

où

F est la charge d'essai, en newtons

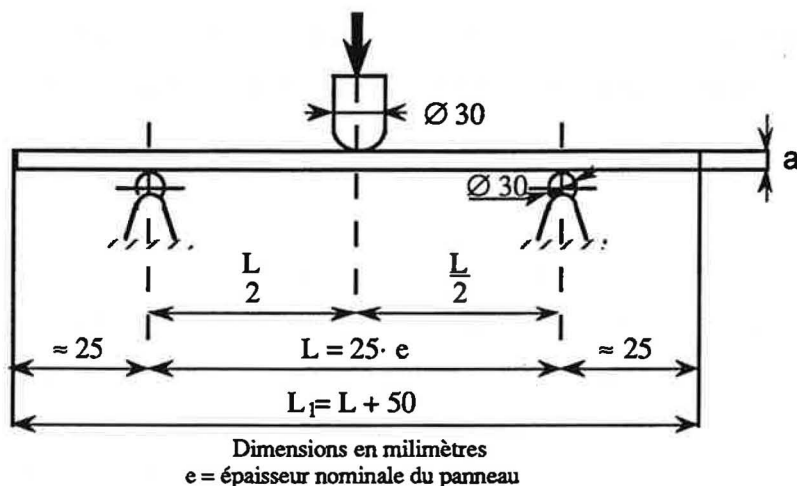
D est le diamètre de la bille, en millimètres

d est le diamètre de l'empreinte, en millimètres.

ANNEXE 8

FLEXION

(selon la norme B 51-324)



Les éprouvettes doivent être des plaques rectangulaires dont les dimensions sont les suivantes :

- largeur: 75 mm \pm 0,5 mm
- longueur: 25 fois l'épaisseur nominale du panneau e plus 50 mm environ. Toutefois la longueur de l'éprouvette ne doit pas être inférieure à 150 mm, ni supérieure à 800 mm.

Précision de mesure:

Les précisions de mesure acceptables sont les suivantes :

- épaisseur \pm 0,05 mm
- largeur \pm 0,01 mm pour les panneaux durs et mi-durs
 \pm 0,5 mm pour les panneaux tendres
- flèche \pm 0,01 mm
- charge \pm 1 %.

Appareillage :

- instruments de mesure conformes à la norme NF B 51-120
- machine d'essai permettant d'appliquer la charge et de la mesurer avec une précision maximale de \pm 1% et comportant essentiellement :

- deux appuis cylindriques d'une longueur supérieure à 75 mm, d'un diamètre D de
 - 15 mm \pm 0,5 mm si l'épaisseur de l'éprouvette est \leq 7 mm
 - 30 mm \pm 0,5 mm si l'épaisseur de l'éprouvette est $>$ 7 mm.

Ces appuis ont des axes parallèles situés dans un même plan horizontal, leur écartement est réglable.

- un couteau central cylindrique ayant une longueur et un diamètre identiques à ceux des appuis; ce couteau est disposé parallèlement et équidistant de chacun d'eux.

Mode opératoire :

Mesurer l'épaisseur et la largeur de chaque éprouvette.

- l'épaisseur a de l'éprouvette est la moyenne arithmétique de trois mesures effectuées le long de l'axe transversal de celle-ci; l'une au milieu, les deux autres près des bords.

- la largeur b suivant l'axe transversal au moyen d'un pied à coulisse.

Régler au millimètre près la distance entre appuis de telle sorte qu'elle soit égale à 25 fois l'épaisseur nominale e du panneau. Arrondir le résultat de la mesure de la distance entre appuis, au centimètre le plus voisin; elle ne doit pas être inférieure à 100 mm, ni supérieure à 750 mm.

Placer l'éprouvette à plat sur les appuis, son axe longitudinal étant perpendiculaire à ceux des appuis et son axe transversal étant dans le même plan vertical que l'axe du couteau central (voir figure). Pour toutes les éprouvettes provenant d'un même panneau échantillon, appliquer le couteau central sur une même face prise arbitrairement comme référence. Si le panneau comporte un parement différencié (1 seule face lisse, ou avec revêtement décoratif), appliquer le couteau central sur cette face. Lorsque les caractéristiques relatives à chaque face du panneau sont exigées, essayer les vingt éprouvettes prélevées par moitié sur chaque face.

Appliquer les flèches au milieu de l'éprouvette pour différentes valeurs de la charge. Effectuer au minimum deux mesures, la première étant relevée sous une charge non inférieure à 1/10ème de l'échelle de mesure de la machine d'essais et la dernière sous une charge ne dépassant pas le 1/3 de la charge de rupture.

Arrondir l'accroissement moyen de la flèche f pour une charge P' au centième de millimètre sans tenir compte de l'affaiblissement constaté entre l'état de l'éprouvette non chargée et le premier pallier de mesure.

Poursuivre l'essai sous charge croissante de façon continue jusqu'à rupture de l'éprouvette. La durée de l'essai entre la dernière mesure de flèche et la rupture ne doit pas être inférieure à 30s.

Lorsqu'il n'est pas procédé à la détermination du module d'élasticité en flexion, l'effort est appliqué de façon continue à vitesse constante jusqu'à rupture de l'éprouvette; la durée de l'essai doit être de $1 \pm 0,5$ mn.

Relever la valeur de la charge de rupture.

Expression des résultats :

Calculer pour chaque éprouvette, le module d'élasticité en flexion E_f et la contrainte en flexion σ_f tous les deux en mégapascals, à l'aide des formules suivantes :

$$E_f = \frac{P' \cdot L^3}{4 \cdot b \cdot a^3 \cdot f}$$

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot a^2}$$

où P' est en décanewtons
 P est en décanewtons
 L est en cm
 b est en cm
 a est en cm.

ANNEXE 9

MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

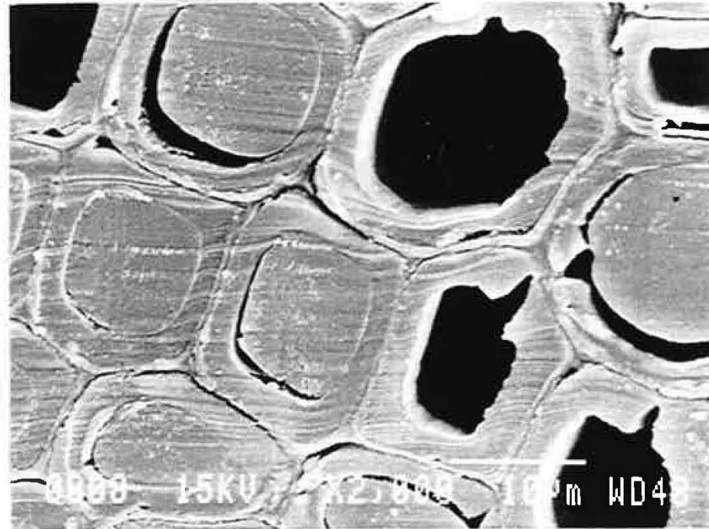


Fig. A5 : Cellules du bois naturel imprégné (grossissement 2000).

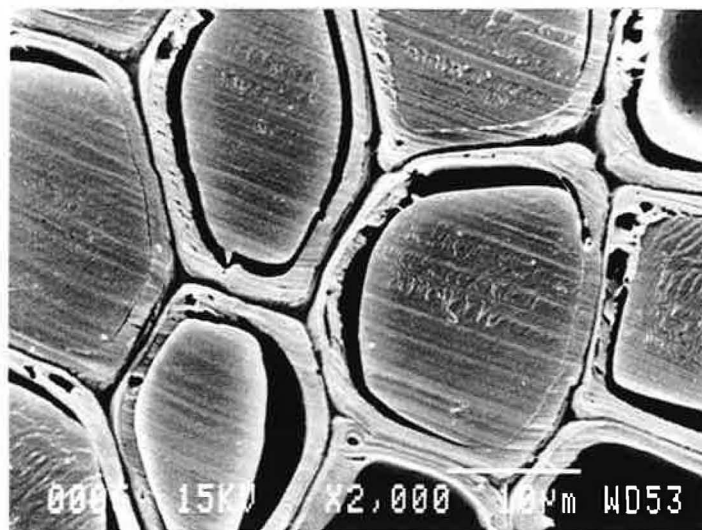


Fig. A6 : Cellules du bois rétifé imprégné (grossissement 2000).

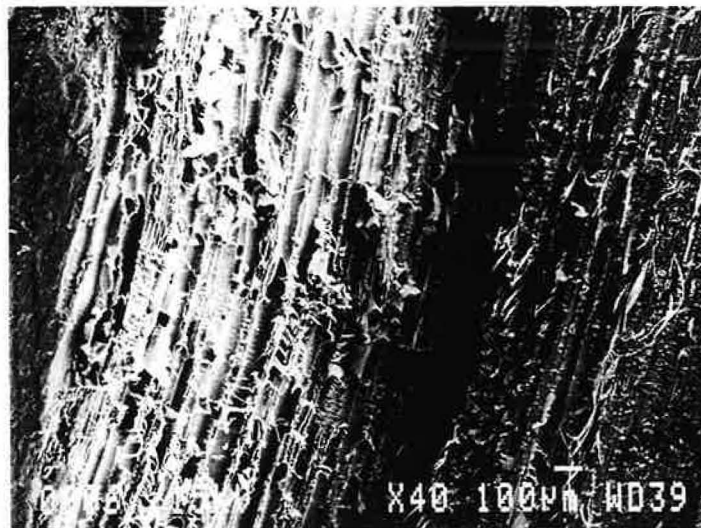


Fig. A7 : Faciès de rupture du bois naturel.

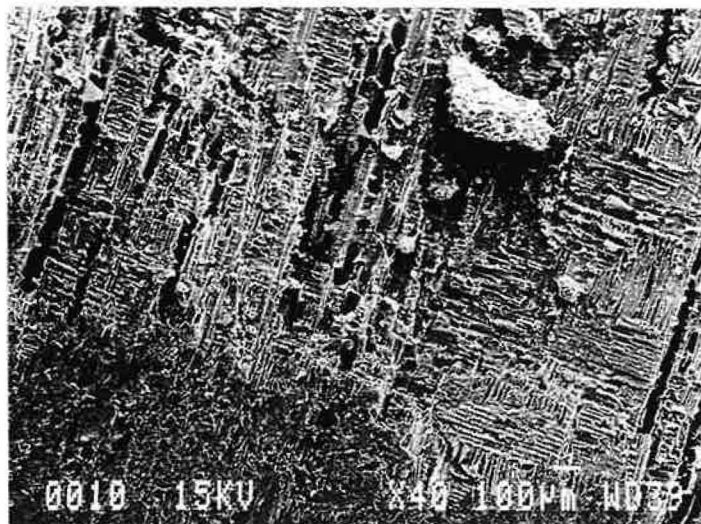


Fig. A8 : Faciès de rupture du bois naturel imprégné.

ANNEXE 10

VALEURS DES ANGLES DE CONTACT

Echantillon $t = 0$	Angle (°) n-pentane	Angle (°) n-hexane	Angle (°) n-octane	Angle (°) n-décane
Naturel	$102,0 \pm 3,0$	$105,5 \pm 5,0$	$108,5 \pm 4,5$	$109,5 \pm 5,5$
Traité 220°C	$108,0 \pm 5,0$	$113,0 \pm 3,0$	$114,0 \pm 4,5$	$114,0 \pm 5,5$
Traité 230°C	$106,5 \pm 4,0$	$109,0 \pm 4,0$	$112,0 \pm 4,0$	$111,5 \pm 3,5$
Traité 240°C	$108,5 \pm 4,0$	$110,5 \pm 4,0$	$114,5 \pm 3,0$	$112,5 \pm 3,5$
Traité 250°C	$113,5 \pm 4,0$	$115,0 \pm 4,5$	$116,5 \pm 5,0$	$118,5 \pm 5,5$

Tab. AI : Les angles de contact pour $t = 0$ (méthode à deux phases liquides).

Echantillon $t = t_{\text{éq}}$	Angle (°) n-pentane	Angle (°) n-hexane	Angle (°) n-octane	Angle (°) n-décane
Naturel	$68,0 \pm 6,0$	$71,0 \pm 7,5$	$73,5 \pm 5,0$	$76,5 \pm 7,5$
Traité 220°C	$102,0 \pm 7,5$	$103,5 \pm 3,0$	$104,5 \pm 5,0$	$106,0 \pm 7,0$
Traité 230°C	$100,5 \pm 5,0$	$106,5 \pm 5,0$	$108,0 \pm 5,0$	$108,0 \pm 6,5$
Traité 240°C	$101,5 \pm 5,0$	$102,5 \pm 6,0$	$113,5 \pm 6,5$	$112,5 \pm 5,5$
Traité 250°C	$111,5 \pm 6,5$	$112,5 \pm 6,5$	$115,5 \pm 5,5$	$116,5 \pm 6,5$

Tab. AII : Les angles de contact pour $t = t$ à l'équilibre (méthode à deux phases liquides).

Echantillon (deux phases)	Angle (°) eau ($t = 0$)	Angle (°) eau ($t = t_{\text{éq}}$)	Angle (°) diiodométhane ($t = 0$)
Naturel	$55,0 \pm 5,5$	$29,0 \pm 8,0$	$28,5 \pm 4,5$
Traité 220°C	$65,0 \pm 4,5$	$50,5 \pm 5,5$	$28,0 \pm 3,5$
Traité 230°C	$69,0 \pm 5,0$	$55,5 \pm 7,5$	$24,5 \pm 3,0$
Traité 240°C	$70,5 \pm 4,0$	$56,0 \pm 6,5$	$22,0 \pm 3,0$
Traité 250°C	$68,0 \pm 5,0$	$54,0 \pm 6,5$	$24,5 \pm 4,5$

Tab. AIII : Les angles de contact pour $t = 0$ et pour $t = t$ à l'équilibre (méthode à une phase liquide).

ANNEXE 11

DETERMINATION DU TAUX D'ACIDE

Dans un erlenmeyer on introduit 0,3 g de l'échantillon en poudre (estérifié ou non) avec 10 ml d' HCl 0,1 N et 150 ml d'eau distillée.

Le titrage se fait à l'aide d'une solution aqueuse de KOH 0,1 N en utilisant le Thymol bleu comme indicateur coloré. Le taux d'acide TA est déterminé de la façon suivante :

$$TA \text{ (eq/kg)} = \frac{(V - v) \cdot [\text{KOH}]}{m}$$

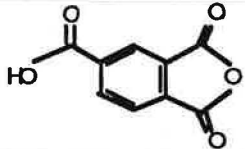
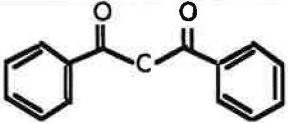
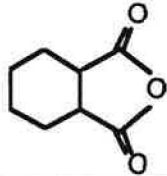
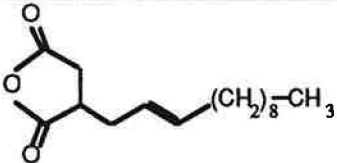
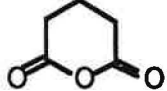
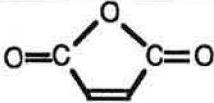
où

V est le volume (ml) KOH versé

v est le volume (ml) KOH nécessaire pour doser 10 ml de HCl 0,1 N

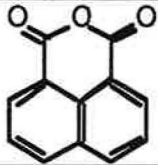
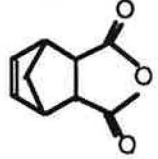
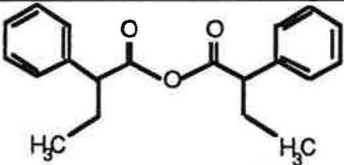
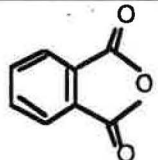
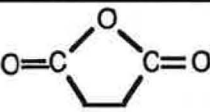
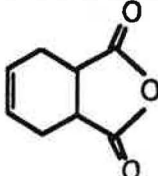
m est la masse (g) de l'échantillon.

ANNEXE 12

Anhydride	Formule développée	Zone de fusion	Toxicité	Prix	Remarque
Anhydride-1,2 benzènetricarboxylique-1,2,4		162 -165° C	Irritant	212 FF / 1 kg	o
Anhydride benzoïque		39 -42° C		806 FF / 1 kg	o
Anhydride cis-cyclohexanedicarboxylique-1,2		30 -33° C	Irritant	210 FF / 1 kg	+
Anhydride dodécényle succinique		liquide		400 FF / 1 l	+
Anhydride glutarique		50 -53° C	Irritant	684 FF / 1 kg	o
Anhydride maléïque		51 -53° C	Irritant	50 FF / 1 kg	+

- + anhydride retenu
- anhydride non retenu

Tab. AIV : Les anhydrides disponibles sur le marché.

Anhydride	Formule développée	Zone de fusion	Toxicité	Prix	Remarque
Anhydride naphthalènedicarboxylique-1,8		267 -270° C		572 FF / 1 kg	o
Anhydride norbornène-5-dicarboxylique-2,3		161 -164° C	Irritant	640 FF / 1 kg	o
Anhydride phényl-2-butyrique		liquide		31400 FF / 1 l	o
Anhydride phtalique		129 -132° C	Irritant	40 FF / 1 kg	o
Anhydride succinique		117 -119° C	Irritant	162 FF / 1 kg	o
Anhydride tétrahydro-1,2,3,6-phtalique		99 -102° C	Irritant	134 FF / 1 kg	o

Tab. A V : Les anhydrides disponibles sur le marché - suite.

ANNEXE 13

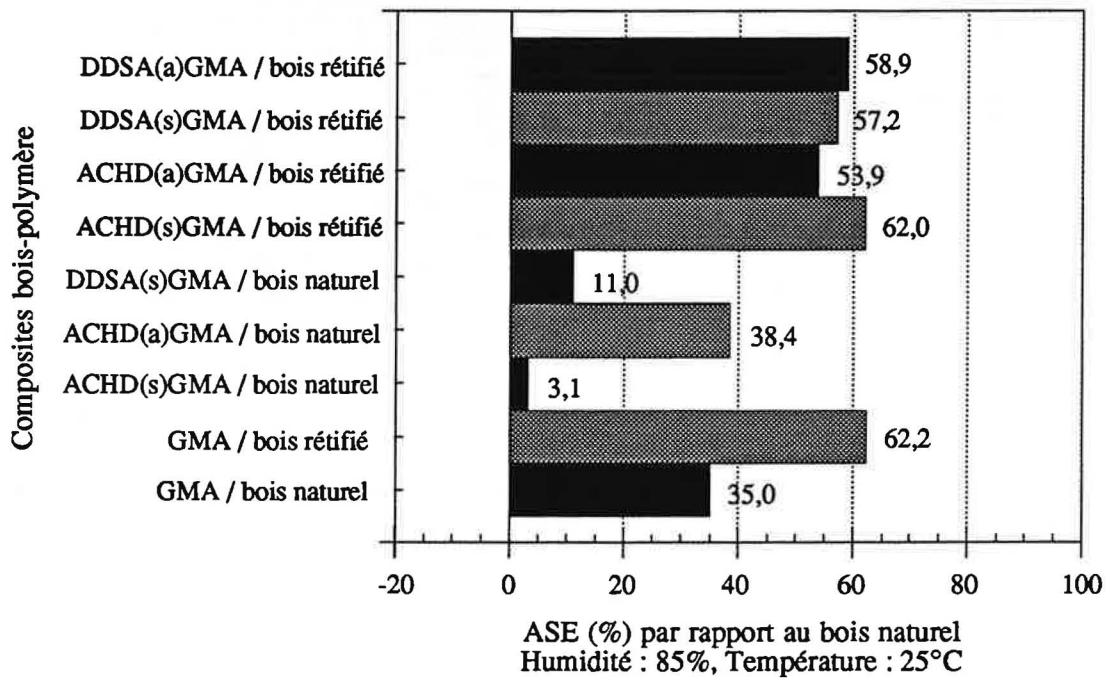
RESISTANCE AU GONFLEMENT (ASE) DANS LES CONDITIONS
85 % HUMIDITE RELATIVE ET 25°C

Fig. A9 : ASE du bois naturel et rétifé, imprégnés avec le GMA, prétraités avec le DDSA ou l'ACHD ou non prétraités.

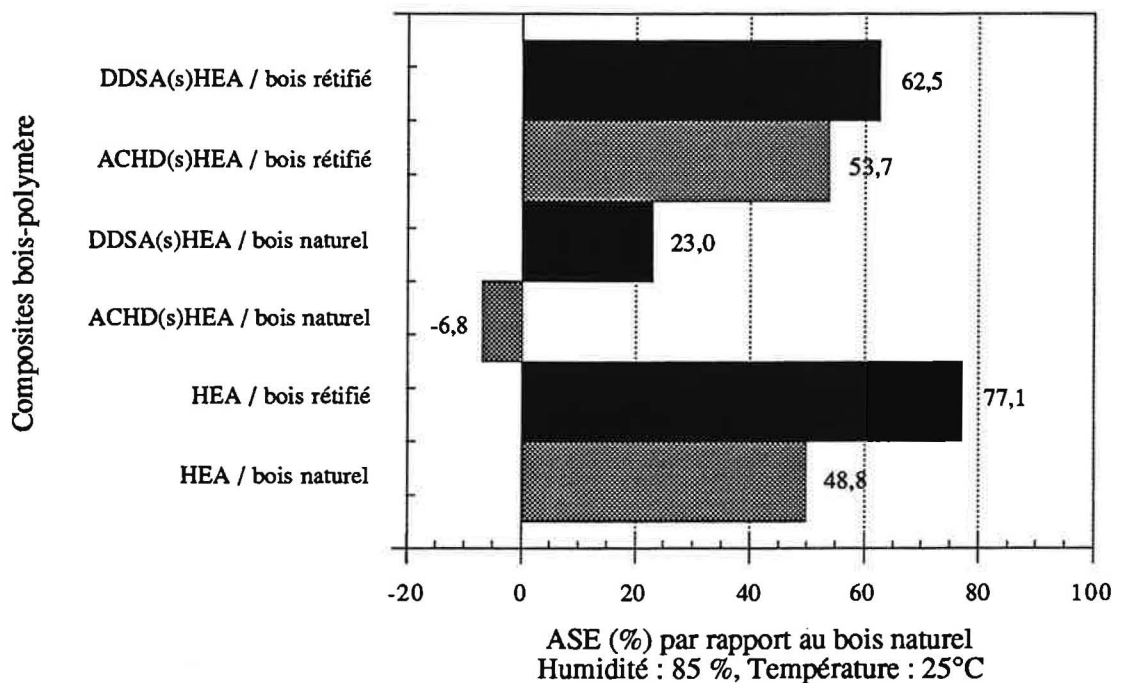


Fig. A10 : ASE du bois naturel ou rétifé, imprégnés avec le HEA, prétraités avec le DDSA ou l'ACHD ou non prétraités.

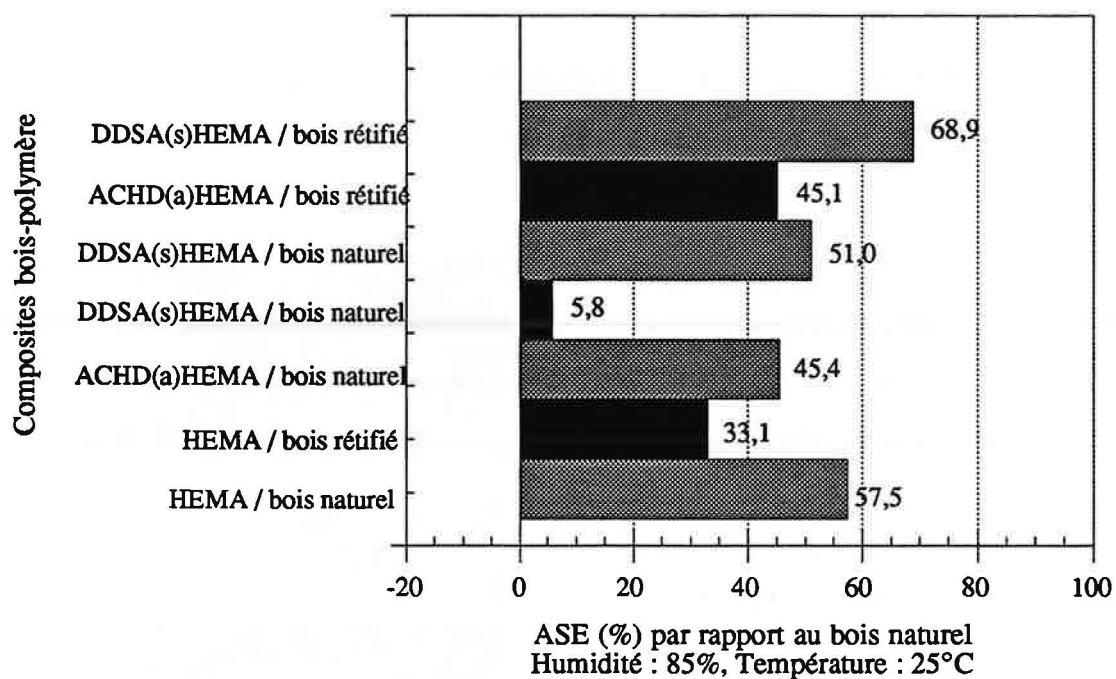


Fig. A11 : ASE du bois naturel et rétifé, imprégnés avec le HEMA, prétraités avec le DDSA ou l'ACHD, ou non prétraités.

ANNEXE 14

DURETE DES ECHANTILLONS NATUREL, RETIFIE ET IMPREGNES AVEC LE GMA, LE HEMA, LE HEA ET LE MELANGE AGE-AM SELON LE PLAN LIGNEUX

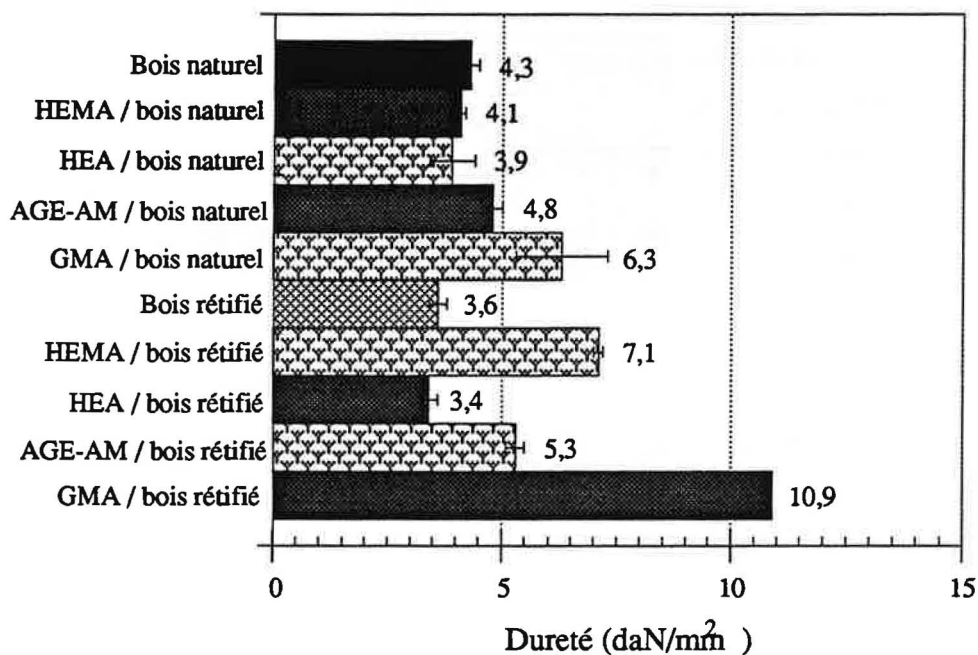


Fig. A12 : Dureté "BRINELL" dans la direction radiale.

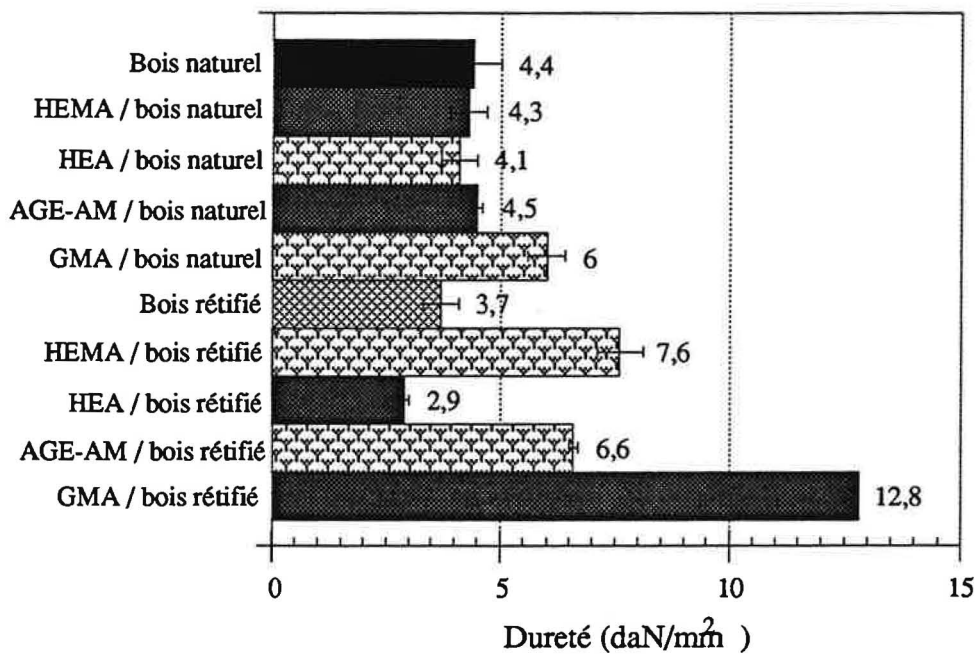


Fig. A13 : Dureté "BRINELL" dans la direction tangentielle.

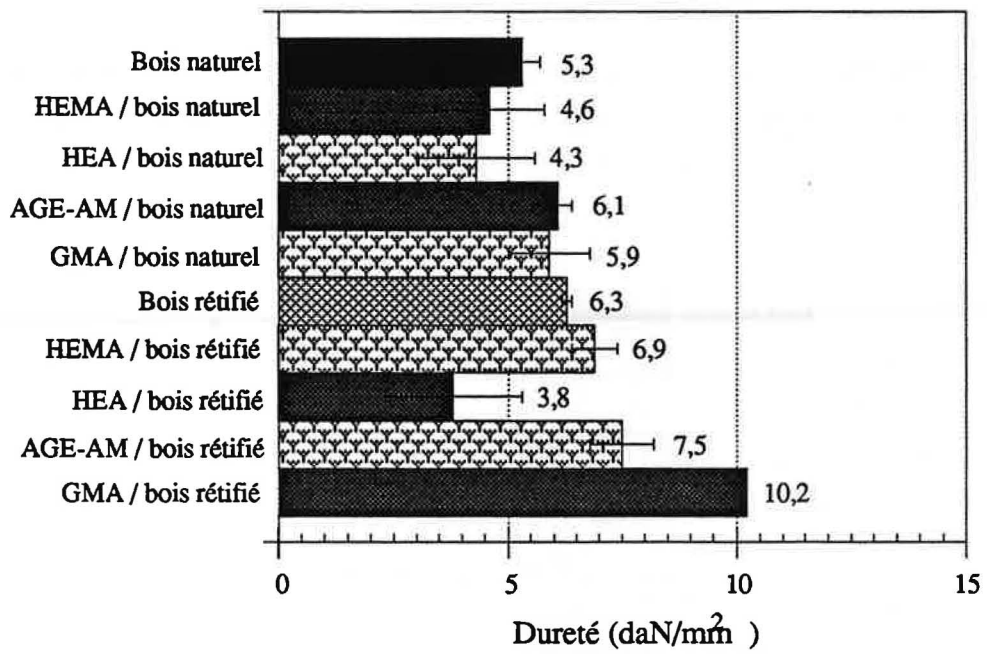


Fig. A14 : Dureté "BRINELL" dans la direction longitudinale.

N° D'ORDRE : 130 CD

NOM : NEBESAROVA Ivana

SUJET : Etude d'un procédé de traitement pour l'association bois-polymère.

SPECIALITE : Génie des Procédés

MOTS CLES : Bois - Composites bois/polymère - Traitement thermique - Interface - Mouillabilité - Estérification - Imprégnation - Propriétés diélectriques - Polymérisation par l'énergie des micro-ondes.

RESUME : Le travail visait à l'élaboration d'un nouveau composite à base de bois présentant entre autres une bonne stabilité dimensionnelle et une dureté satisfaisante. Afin de faciliter l'obtention d'un tel matériau, nous avons fait subir au bois un traitement thermique appelé réification.

Nous avons donc testé en parallèle deux types de traitements en utilisant soit un agent liant (anhydrides) soit des monomères multifonctionnels contenant à la fois les fonctions capables de réagir avec les groupements hydroxyle du bois et une double liaison susceptible de polymériser. L'efficacité de ces traitements ainsi que de leur couplage a été suivie à l'aide de l'ASE et de la dureté Brinell.

La bonne mouillabilité du bois par les monomères permettant leur bonne pénétration dans les parois cellulaires et entraîne une meilleure affinité de ceux-ci avec les composants du bois. Nous avons donc déterminé les propriétés superficielles des bois naturel et réifié à différentes températures. Afin d'expliquer une diminution de toutes ses valeurs, la théorie de la désactivation thermique a été avancée. Plusieurs phénomènes liés les uns aux autres interviennent : carboxylation des groupements hydroxyle et aldéhyde, présence des extractibles, dégradation des hémicelluloses et fluage de la lignine dus à la réification. Enfin, les mesures de l'évolution de l'angle de contact de résines sur les différents types de bois traités ont montré l'effet de la réification sur l'amélioration de l'affinité du bois avec les résines employées.

La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude de la polymérisation dans la masse du bois imprégné par les micro-ondes. La caractérisation du bois par les propriétés diélectriques a de nouveau révélé l'importance de l'anisotropie. Il est donc capital d'orienter le champ électromagnétique par rapport aux principaux axes du bois afin d'obtenir le meilleur couplage matériau-champ électromagnétique possible. En effet, ce dernier et la présence des différents additifs ont une influence sur la vitesse de polymérisation et conditionnent ainsi la qualité du composite obtenu. Malgré quelques points restant à résoudre, l'avenir industriel de cette technique de polymérisation dans la masse est très prometteur.
