



**HAL**  
open science

# Modification de l'énergie de surface du bois par fluoration

Martial Pouzet

► **To cite this version:**

Martial Pouzet. Modification de l'énergie de surface du bois par fluoration. Matériaux. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2017. Français. NNT : 2017CLFAC086 . tel-01823794

**HAL Id: tel-01823794**

**<https://theses.hal.science/tel-01823794v1>**

Submitted on 26 Jun 2018

**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.

**UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE**

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**  
**N° 921**

**THESE**

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

*Spécialité : Chimie des matériaux*

Par **POUZET Martial**

**Master Recherche**

**Modification de l'énergie de surface du bois par fluoration**

Soutenue le « 16 octobre 2017 », devant la commission d'examen.

Président : M. Jean Michel LEBAN, *Directeur de recherche – INRA, Nancy*

Rapporteurs : Mme Capucine DUPONT, *Docteur – CEA, Grenoble*  
Mme Sylvette BRUNET, *Directeur de recherche CNRS – Université de Poitiers*

Directeur de thèse : M. Alexis Béakou, *Professeur – Sigma Clermont*

Examineurs : M. Marc DUBOIS, *Professeur – Université Clermont Auvergne*

Mme Karine CHARLET, *Maître de Conférence – Sigma Clermont*



### *Remerciements*

Après ces quelques années passées au sein du laboratoire de Matériaux Inorganiques, viens le moment que je redoutais tant, les remerciements ! Cette fameuse page, souvent très attendue signifie que la fin est proche. J'ai essayé de résumer en quelques lignes les sentiments les plus sincères qui m'ont accompagné durant cette thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Fabrice Leroux, Directeur de l'équipe des Matériaux Inorganiques de l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand. J'associe Madame Anne-Marie Delort, Directrice de cet institut au moment de mon intégration à ces remerciements, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je poursuivrai en exprimant mes remerciements les plus respectueux à l'ensemble des membres du jury.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait M. Jean Michel Leban en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je suis également très honoré que Mme Capucine Dupont et Mme Sylvette Brunet aient accepté de juger ce mémoire.

Je souhaite également remercier mon directeur de thèse, M. Alexis Béakou, Professeur à Sigma Clermont pour m'avoir accordé sa confiance pour mener à bien ces travaux et pour la direction de cette recherche.

Je voudrais remercier très sincèrement M. Marc Dubois, Professeur à l'Université Clermont Auvergne, qui a codirigé ma thèse avec beaucoup de patience. Je lui suis très reconnaissant pour ses conseils, sa disponibilité et son optimisme à toute épreuve. Je tiens également à le remercier en qualité de tuteur de stage de master, puisque c'est à ses côtés que j'ai découvert le monde de la recherche. J'en profite pour remercier également mon autre tuteur de l'époque M. Nicolas Batisse, Maître de conférences à l'Université Clermont Auvergne, pour ses conseils, sa motivation et ses discussions toujours très enrichissantes.

Mes remerciements s'adressent également à Mme Karine Charlet, Maître de conférences à Sigma Clermont, qui a dirigé ce travail avec compétence et enthousiasme. Je la remercie pour son dynamisme, sa disponibilité et pour les balles échangées avec acharnement sur les courts.

Je voudrais également remercier M. Rodolphe Thirouard, Mme Elodie Petit, M. Joël Cellier, Mme Claire Poncet et M. Jean Michel Andanson pour leur disponibilité et leur aide, en particulier technique, et sans qui ce travail ne serait pas ce qu'il est.

De façon plus générale, je tiens à remercier les permanents de la thématique Fluoration et Matériaux Fluorés dans laquelle j'ai découvert et effectué mes travaux de recherche.

## Remerciements

---

Enfin, mon quotidien Clermontois n'aurait pu être agréable sans mes collègues de bureau passés et présents... à ma marraine irremplaçable Maï et Léa ma grande sœur de laboratoire. Merci à MiHerraiz, el diablo mexicain, et aux imperturbables chefs de bureau Jérémy et Elodie. Merci également à la team radioactive, Micky A., Tomy et Jean Michel. Merci également aux autres doctorants et post-doctorants que j'ai pu croiser pendant cette aventure : Yasser, Nadège, Pierre, Sahal, Mohamed, Diane, Abdel, Ayoub, Jeff de Koh Lanta, Rachodman, Paulo.

Je remercie également la petite bande d'amis de licence, Pierrot, Julie, Micky, Arthur, Elise et Aurel pour leur soutien et les franches rigolades depuis maintenant plusieurs années et qui dureront certainement toute une vie.

Je terminerai en remerciant ma famille qui ont toujours été là pour moi et sans qui tout cela n'aurait pas été possible.

# Table des matières

<i>Remerciements</i> .....	3
<b>Table des matières</b> .....	<b>5</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>9</b>
<b>Chapitre I : Bibliographie</b> .....	<b>15</b>
<b>I.A. Etat de l'art du comportement hydromécanique du bois</b> .....	<b>17</b>
I.A.1 Structure du bois.....	17
I.A.2 Composition chimique .....	21
I.A.3 Les méthodes de dosage .....	26
I.A.4 Hygroscopie du bois .....	29
I.A.5 Propriétés mécaniques du bois .....	34
<b>I.B. Modification de la surface du bois</b> .....	<b>39</b>
I.B.1 Les propriétés d'hydrophobicité .....	39
I.B.2 Les traitements existants.....	43
I.B.3 Le traitement par fluoration .....	47
<b>I.C. Conclusion</b> .....	<b>57</b>
<b>Références</b> .....	<b>59</b>
<b>Chapitre II : Contribution à la compréhension des mécanismes de fluoration</b> 67	
<b>II.A. Introduction</b> .....	<b>69</b>
<b>II.B. Procédés de fluoration</b> .....	<b>69</b>
II.B.1 Le dispositif mis en place.....	69
II.B.2 Le mode dynamique .....	70
II.B.3 Le mode statique .....	70
<b>II.C. La fluoration directe appliquée aux fibres végétales</b> .....	<b>73</b>

II.C.1 Présentation des fibres traitées .....	73
II.C.2 La réactivité des fibres naturelles.....	74
II.C.3 Caractérisation des fibres fluorées .....	77
II.C.4 Influence de la fluoration sur les fibres.....	85
II.C.5 Une nouvelle méthode pour déterminer la composition chimique des fibres végétales.....	89
II.C.6 Discussion .....	101
II.C.7 L'élaboration d'éco-composite à partir de poudre fluorée.....	102
<b>II.D. Conclusion .....</b>	<b>107</b>
<b>Références.....</b>	<b>110</b>
<b>Chapitre III : Vers un bois massif hydrophobe.....</b>	<b>113</b>
<b>III.A. Introduction.....</b>	<b>115</b>
<b>III.B. Fluoration du bois massif .....</b>	<b>115</b>
III.B.1 Le procédé de fluoration .....	115
III.B.2 Caractérisation des échantillons de bois massifs fluorés .....	117
III.B.3 Influence de la fluoration sur la structure du bois massif .....	123
<b>III.C. Hygroscopie des matériaux traités .....</b>	<b>129</b>
III.C.1 Hydrophobicité de la surface traitée .....	129
III.C.2 Evolution des composantes polaire et dispersive .....	135
III.C.3 Analyse de l'absorption de l'eau.....	137
III.C.4 Un bois fluoré-torréfié .....	142
III.C.5 Vers une échelle de production plus importante.....	148
<b>III.D. Conclusion.....</b>	<b>152</b>
<b>Références.....</b>	<b>155</b>
<b>Chapitre IV : Propriétés d'usage et durabilité .....</b>	<b>157</b>
<b>IV.A. Introduction .....</b>	<b>159</b>
<b>IV.B. Impact du traitement sur les propriétés d'usage.....</b>	<b>159</b>

IV.B.1 Evolution de la couleur .....	159
IV.B.2 Evolution des propriétés mécaniques .....	162
IV.B.3 Durabilité du traitement .....	164
<b>IV.C. Impact des rayonnements UV sur un bois traité .....</b>	<b>167</b>
IV.C.1 La photodégradation du bois .....	167
IV.C.2 Vieillessement du bois fluoré sous irradiation UV .....	168
IV.C.3 Evolution de la couleur du bois fluoré sous irradiation UV .....	175
<b>IV.D. Conclusion.....</b>	<b>176</b>
<b>Références.....</b>	<b>179</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>181</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>189</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>210</b>





---

# Introduction



Avec son patrimoine d'environ 16 millions d'hectares de surface forestière, soit 28% du territoire métropolitain, la France est le 5<sup>ème</sup> pays le plus boisé d'Europe. La région Auvergne-Rhône-Alpes occupe une place importante dans la filière forêt-bois, puisqu'elle se positionne à la 3<sup>ème</sup> place des régions productrices de bois en France. Avec 1,8 million de m<sup>3</sup> de sciages produits en 2014, la région Auvergne-Rhône-Alpes concentre 23% des volumes sciés en France. Très largement dominée par les sciages de résineux très demandés pour la construction, la région est leader sur le marché des essences de douglas, sapin-épicéa et pin sylvestre avec respectivement 37%, 36% et 28% des volumes sciés en France.

Dans un contexte économique et politique où l'écologie prend chaque jour de plus en plus d'importance, la valorisation du bois, un matériau naturel et renouvelable, est un sujet d'actualité. Ce dernier est très utilisé dans de nombreuses applications du quotidien. Il est donc particulièrement exposé et sensible aux variations d'humidité et de température ambiante. Les cycles de gonflement et contraction du bois, engendrés par l'alternance d'adsorption et de désorption de l'eau, peuvent provoquer la création de fissures. Pour remédier à cet inconvénient, qui provoque des endommagements internes voire la ruine de la structure, plusieurs traitements existent. D'une part, les traitements chimiques qui s'avèrent relativement efficaces pour baisser la teneur en eau du bois mais qui sont également particulièrement nocifs pour l'environnement du fait de l'utilisation de matières polluantes. D'autre part, les traitements dits physiques (plasma, Corona ou thermique) sont assez énergivores et coûteux ou entraînent une dégradation des propriétés mécaniques non négligeable dans le cas des traitements thermiques.

C'est dans ce contexte qu'intervient le travail développé au cours de cette thèse. Cette dernière s'inscrit dans le cadre du projet « BOIS FLUOR » établi entre différents partenaires académiques (Institut de Chimie de Clermont-Ferrand et Institut Pascal), initialement soutenu par la région Auvergne, puis finalement achevé dans la région Auvergne-Rhône-Alpes. L'objectif du projet vise à mettre en valeur des ressources naturelles locales, c'est-à-dire des essences de bois auvergnates. Pour ce faire, un traitement par fluoration, visant à réduire l'affinité du bois pour l'eau, a été mis en œuvre sur les deux essences les plus exploitées dans la région : le sapin et le douglas. Le travail vise à appliquer et étudier les effets de la fluoration directe sur du bois massif brut. Ce traitement a déjà démontré son efficacité sur des surfaces de différentes natures.

La fluoration a notamment permis d'améliorer la compatibilité entre des renforts de bois (hydrophile) et une matrice polymère (hydrophobe) lors de l'élaboration d'éco-composites lors de travaux précédents. Cette compatibilité accrue a par conséquent amélioré les propriétés mécaniques de ces composites.

La fluoration des polymères en tant que traitement de surface est également très étudiée actuellement ; son succès à l'échelle industrielle est reconnu via l'utilisation du fluor moléculaire gazeux comme réactif. En assimilant le bois à un mélange complexe de biopolymères, l'exploitation de ce procédé par des sociétés (*AirProducts and Chemical Inc.*, *Solvay Chemical*, *Fluoro-Seal Inc.*), basé sur une réaction hétérogène gaz-solide, est très encourageante pour un éventuel changement d'échelle à l'issue du projet.

Les propriétés de l'élément fluor sont ici mises à profit : son électronégativité, la plus élevée de la classification périodique (3,98 sur l'échelle de Pauling), la force de la liaison qu'il crée avec le carbone ( $\Delta H_{C-C} = 490 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), la faible énergie de dissociation de la molécule  $F_2$  ( $153 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Par analogie avec les polymères commerciaux fluorés, une réaction spontanée à température ambiante, un caractère hydrophobe ainsi qu'une grande stabilité sont attendus pour la surface du bois. La substitution de groupements hydroxyles  $-OH$  hydrophiles par des atomes de fluor, associée à la création de liaisons C-F par conversion de C-H et rupture d'aromaticité devrait générer un caractère hydrophobe.

L'enjeu majeur est de limiter ce traitement à la surface du substrat pour conserver les propriétés mécaniques du volume, des échantillons massifs étant ciblés. Ce travail inclura une contribution à la compréhension des mécanismes de fluoration du bois, jusqu'alors très peu étudiés du fait de la complexité de sa structure.

Afin de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu lors du traitement par fluoration, l'influence de plusieurs paramètres a été étudiée tels que la composition chimique du matériau traité, ses conditions d'applications (débit, dilution, durée du traitement) ou encore le mode de fluoration (statique et dynamique). Pour expliquer au mieux ces mécanismes, une caractérisation physico-chimique complète a été mise en œuvre. Les surfaces traitées ont notamment été caractérisées par spectroscopie infrarouge, par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par mesures d'angle de contact. Les propriétés volumiques des matériaux traités ont également été caractérisées par Résonance Magnétique Nucléaire du fluor 19 afin de déterminer le degré de fluoration, par analyse micro-densitométrique à rayons X, mais aussi par sorption dynamique de vapeur (DVS). Les propriétés mécaniques des matériaux traités ont aussi été estimées par des essais de traction et de flexion.

L'idée d'une production à une échelle plus importante et d'une application du bois fluoré en extérieur était très présente durant ce projet. C'est pourquoi des aspects tels que la durabilité du traitement (sous air et sous irradiation UV) et la teinte du bois après fluoration ont également été évaluées durant la thèse.

Les enjeux industriels sont importants car un changement de classe des bois auvergnats, (de 1 à 3b et de 3a à 3b dans les cas du sapin et du douglas respectivement) selon la norme NF EN 335 2 étendrait significativement leurs applications en extérieur.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, le contexte de la thèse est présenté par un état de l'art du comportement hydromécanique du bois. Les notions d'hydrophobicité et d'énergie de surface sont également abordées. Une revue sur les différents traitements déjà existants, permettant de réduire l'affinité entre l'eau et le bois, est ensuite présentée. Le traitement de fluoration proposé comme solution dans cette étude pour rendre le bois hydrophobe fait aussi l'objet d'une bibliographie.

Le deuxième chapitre se focalise sur le traitement de fluoration et sur la compréhension des mécanismes mis en jeu durant ce traitement. Dans un premier temps, la réactivité de différents types de fibres végétales est étudiée afin de vérifier s'il existe un lien entre composition chimique et efficacité du traitement de fluoration. Les fibres traitées sont ensuite caractérisées afin d'évaluer l'impact de la fluoration sur leur structure et leur chimie de surface. Leurs propriétés hygroscopiques, qui restent un des points clés de la thèse, sont également caractérisées. L'objectif de ce chapitre est de proposer un protocole de traitement qui permettra d'évaluer la faisabilité et l'efficacité de la fluoration, en tant que traitement de surface réduisant l'affinité entre l'eau et différentes fibres végétales, et plus spécifiquement sur différentes essences de bois.

Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus sur la fluoration de bois massif. Une première partie compare le mécanisme de fluoration, ainsi que les modifications chimiques et texturales apportées par le traitement, du bois sous sa forme massive, à celui des fibres végétales. La fin du chapitre est centrée sur les modifications hygroscopiques du bois engendré par le traitement de fluoration.

Le dernier chapitre aborde la durabilité du traitement et le comportement du bois fluoré sous des conditions similaires à celles en cas d'usage en extérieur. Le début du chapitre se focalise sur l'étude de la durabilité du traitement (sous atmosphère ambiante et sous irradiation ultraviolet). D'autres aspects liés à des applications dans la vie quotidienne sont également abordés dans ce chapitre. L'impact de la fluoration sur les propriétés mécaniques est notamment évalué. Notons que l'aspect esthétique du bois, un point important pour ce type de matériaux, a également été étudié par colorimétrie.

La conclusion relate dans un premier temps les mécanismes réactionnels et l'intérêt de la fluoration du bois massif, et plus globalement des fibres végétales. La dernière partie de cette conclusion présente également les perspectives et les essais à réaliser avant d'envisager un transfert de technologie.



# Chapitre I : Bibliographie

## Sommaire

<b>I.A. Etat de l'art du comportement hydromécanique du bois.....</b>	<b>17</b>
I.A.1 Structure du bois.....	17
I.A.2 Composition chimique .....	21
I.A.3 Les méthodes de dosage .....	26
I.A.4 Hygroscopie du bois.....	29
I.A.5 Propriétés mécaniques du bois .....	34
<b>I.B. Modification de la surface du bois .....</b>	<b>39</b>
I.B.1 Les propriétés d'hydrophobicité.....	39
I.B.2 Les traitements existants.....	43
I.B.3 Le traitement par fluoration.....	47
<b>I.C. Conclusion.....</b>	<b>57</b>
<b>Références.....</b>	<b>59</b>





## I.A. Etat de l'art du comportement hydromécanique du bois

Le bois est un matériau naturel utilisé sous diverses formes et dans de nombreuses applications du quotidien et d'extérieur. Les bois sont classés selon deux grandes catégories : les angiospermes (communément appelés feuillus) et les gymnospermes (ou résineux). Les deux essences étudiées lors de ce projet (sapin et douglas) appartiennent toutes deux à la catégorie des résineux.

### I.A.1 Structure du bois

La structure du bois, un matériau composite complexe, peut être décrite selon trois échelles : macroscopique qui concerne l'agencement du tronc, mésoscopique correspondant à l'organisation des cellules et l'échelle microscopique étudiant l'organisation des molécules.

#### I.A.1.a. L'échelle macroscopique

La **Figure I-1** présente la structure d'un tronc d'arbre. Ce dernier se décompose en 5 couches distinctes dont le suber (écorce externe) qui est la couche protectrice extérieure composée de cellules mortes. Le liber (écorce interne), essentiellement constitué de cellules mortes, permet la circulation de la sève des feuilles vers le cambium. Cette dernière couche génère des cellules vivantes vers l'aubier ainsi que du liber vers l'extérieur assurant alors la croissance de l'arbre. Les cellules vivantes de l'aubier sont vouées au transport de la sève des racines aux feuilles. La partie la plus résistante du tronc est appelée duramen (également nommé bois de cœur ou bois parfait) et est composée des cellules mortes de l'aubier. Au centre du tronc se situe le cœur, aussi appelé moelle, constitué de cellules mortes, qui contenaient les substances nutritives essentielles à la croissance du jeune arbre, n'assurant plus leur fonction.

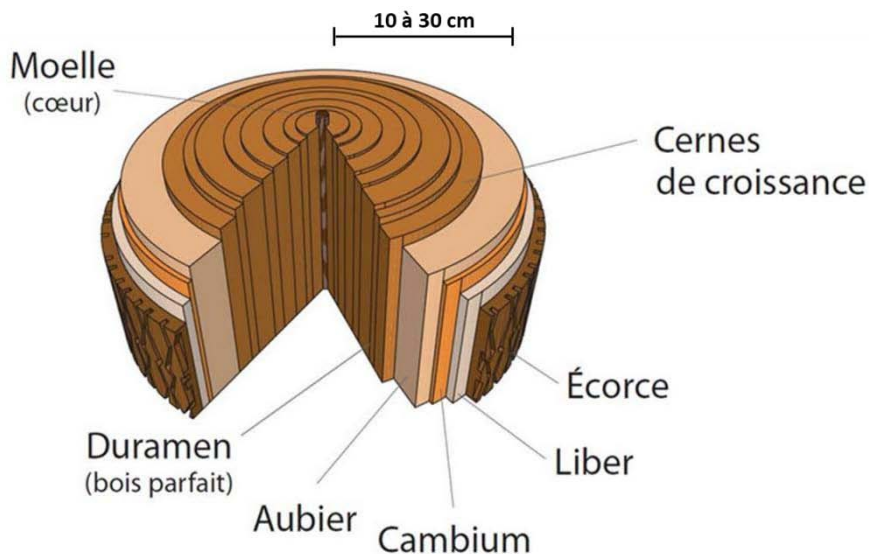


Figure I-1 : Les différentes parties du tronc

Le bois peut être examiné selon trois plans définis par rapport à l'axe de l'arbre (**Figure I-2**) :

- **le plan transversal** qui est perpendiculaire à l'axe du tronc, sur lequel on peut observer les cernes annuels.
- **le plan radial**, parallèle au tronc et passant par le centre du tronc.
- **le plan tangentiel**, lui aussi parallèle au tronc, mais tangent aux cernes annuels.

Les repères dans l'espace dans les directions axiale (L), radiale (R) et tangentielle (T) sont importants pour l'étude du bois, car ce dernier est un matériau anisotrope. Autrement dit, les propriétés physiques et mécaniques du bois diffèrent selon la direction étudiée.

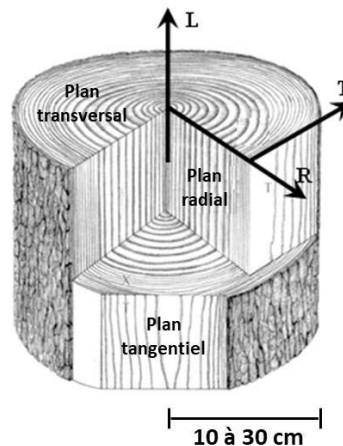
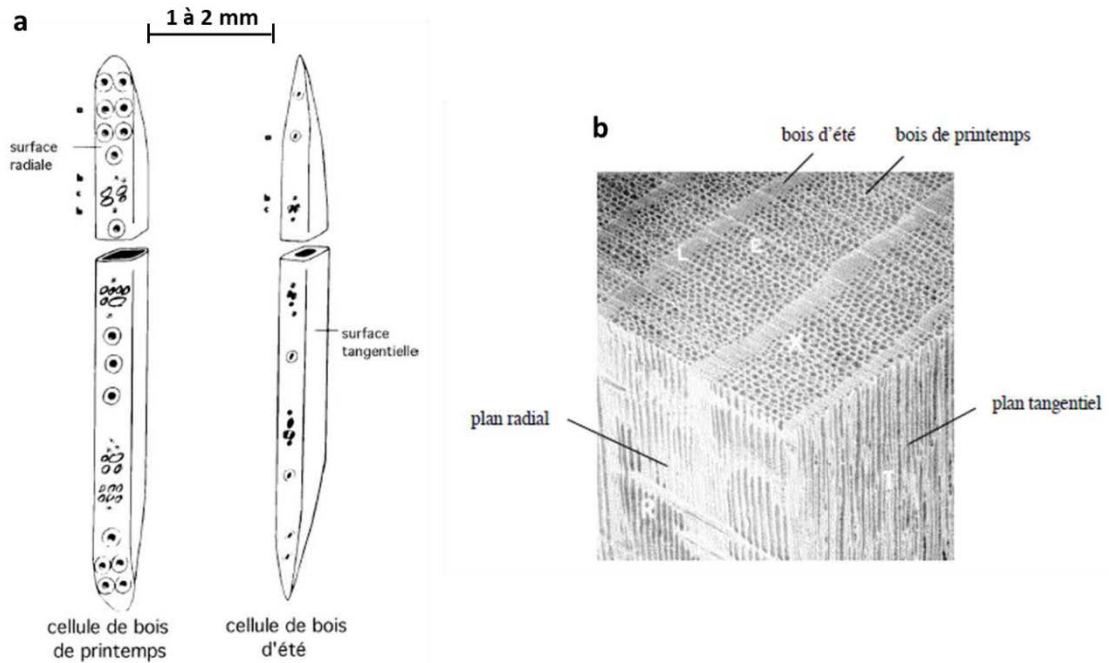


Figure I-2 : Les trois directions principales du bois

### *I.A.1.b. L'échelle mésoscopique*

Les mésostructures des bois de résineux, relativement simples comparées à celles des feuillus, regroupent généralement deux types de cellules : les trachéides longitudinales et les cellules de parenchyme. Les trachéides (**Figure I-3**), représentant environ 90% de l'ensemble des cellules du bois, sont orientées suivant la longueur du tronc (L). Elles ont un rôle de conduction de la sève mais également de soutien mécanique [1]. Les cellules de parenchyme, quant à elles, constituent des canaux résinifères horizontaux et verticaux. Ces derniers permettent une meilleure circulation de la sève et assurent la répartition et le stockage des substances nutritives.

La **Figure I-3** montre la différence d'épaisseur de paroi cellulaire entre le bois initial (ou bois de printemps) et le bois final (également appelé bois d'été). Les cellules du bois initial se caractérisent par une paroi plus fine que celle du bois d'été. En outre les ponctuations, orifices des trachéides assurant la conduction de la sève et les connections d'une cellule à l'autre, sont moins présentes sur les trachéides du bois final. Ces différentes morphologies permettent aux trachéides du bois de printemps de favoriser la conduction de la sève tandis que celle du bois d'été assurent plutôt un rôle de soutien.



**Figure I-3 : Représentation schématique d'une trachéide de bois de printemps et d'été (a) et observation microscopique d'un bois résineux (b)**

### *I.A.1.c. L'échelle moléculaire*

Les trachéides sont reliées entre elles par une couche intercellulaire appelée lamelle mitoyenne. La paroi des trachéides est quant à elle composée de deux parois principales : primaire et secondaire. Cette dernière est elle-même constituée de trois sous-couches appelées S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> et S<sub>3</sub> (**Figure I-4**) [2-5].

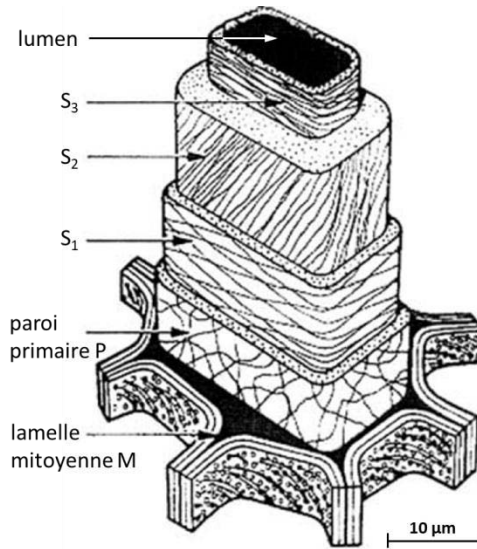


Figure I-4 : Représentation schématique des parois cellulaires d'une trachéide

Les différentes parties de la paroi cellulaire sont constituées de micro-fibrilles de cellulose enrobées dans une matrice de lignine et d'hémicellulose. Cependant, les trois sous-couches de la paroi secondaire se distinguent par leur épaisseur ainsi que par l'orientation des micro-fibrilles de cellulose les constituant. Plusieurs modèles de paroi secondaire des cellules de résineux ont été proposés [6-8]. Tous considèrent que les micro-fibrilles ont une forme de spirale de type Z ou S selon le sens d'enroulement de la spirale (Figure I-5). L'angle de la spirale par rapport à l'axe de la fibre est appelé angle microfibrillaire  $\alpha$ . Ce dernier varie en fonction de l'espèce, des cernes et de la couche de paroi cellulaire considérée. Son importance réside sur son impact considérable sur le comportement mécanique du matériau bois [5, 9, 10].

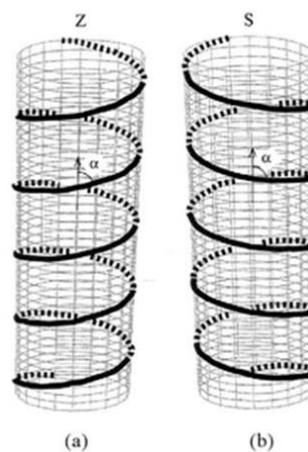
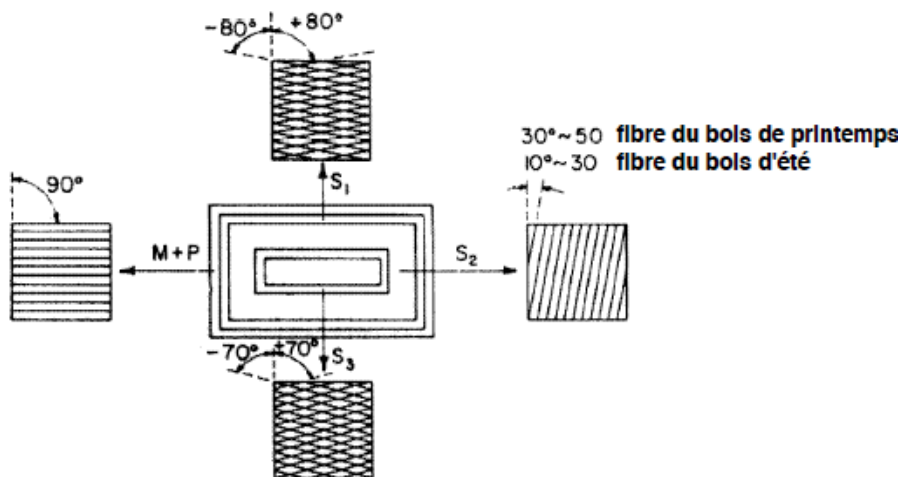


Figure I-5 : Angle  $\alpha$  des micro-fibrilles par rapport à l'axe de la cellule

La couche  $S_2$  est nettement plus épaisse que les autres couches de la paroi secondaire et contribue de manière significative aux propriétés mécaniques et physiques de la paroi cellulaire [9]. En outre, le faible angle des micro-fibrilles de la paroi  $S_2$  contraste avec celui des parois voisines (**Figure I-6**) [11, 12].



**Figure I-6 : Schématisation de l'arrangement micro-fibrillaire et de l'angle des micro-fibrilles (M et P représentant les parois mitoyennes et primaires, respectivement)**

### I.A.2 Composition chimique

Les principaux composants chimiques du bois sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Il existe également d'autres composants nommés extractifs, sécrétés par le bois durant la formation du bois parfait. La répartition des principaux composants chimiques varie d'une espèce à l'autre. Cependant, tous les résineux possèdent une composition chimique de l'ordre de celle présentée dans le **Tableau I-1** [1, 11-13]. En outre, la répartition spatiale de ces composants chimiques varie selon la paroi cellulaire considérée (**Figure I-7**) [14].

**Tableau I-1 : Composition chimique des bois résineux secs**

	Composition (% massique)
Cellulose	40 - 50
Hémicellulose	10 - 30
Lignine	20-30
Extractif	0-10

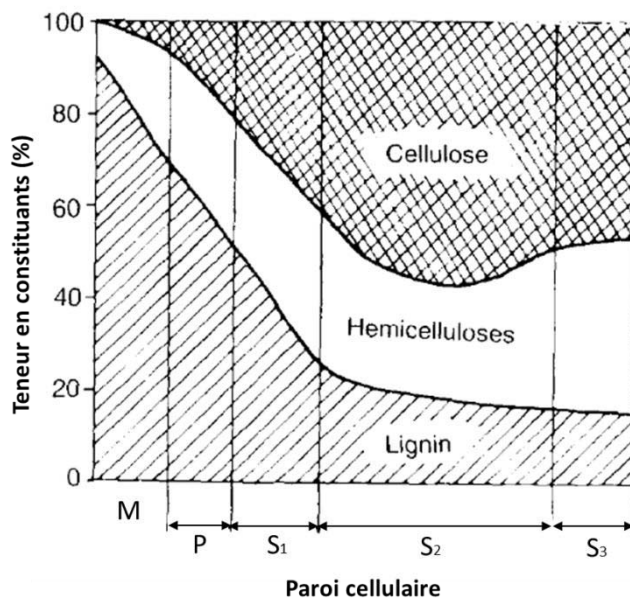


Figure I-7 : Distribution de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine dans les parois cellulaires des fibres

### I.A.2.a. La cellulose

Représentant 40 à 50% de la masse sèche des résineux, la cellulose est un polysaccharide. Ce glucide complexe est une macromolécule composée d'une seule chaîne constituée d'unités de  $\beta$ -D-glucopyranose. Ces unités monosaccharides sont reliées entre elles par des liaisons  $\beta$ -glycosidiques-1,4. Autrement dit, ces liaisons glycosidiques (C-O-C) relient le carbone C<sub>1</sub> d'un monosaccharide au carbone C<sub>4</sub> d'un autre (**Figure I-8**) [15]. Le degré de polymérisation, qui correspond au nombre d'unités monomères constituant un polymère (noté  $n$  sur la **Figure I-8**), de la cellulose est compris entre 5 000 et 10 000 dans le cas de la cellulose [13, 16].

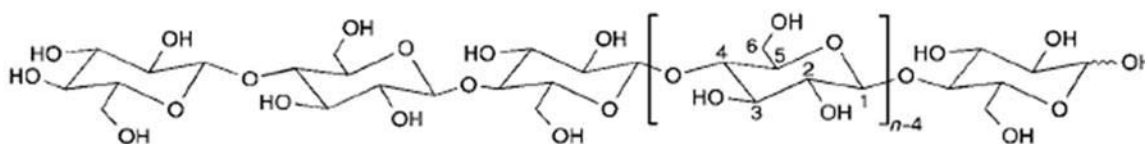


Figure I-8 : Structure moléculaire de la cellulose

La cellulose est une molécule linéaire car l'unité  $\beta$ -D-glucopyranose polymérise de façon linéaire, contrairement à l'unité  $\alpha$ -D-glucopyranose qui polymérise en une molécule hélicoïdale (cas de l'amidon). De part cette linéarité, la cellulose possède une tendance forte à former des liaisons hydrogènes (O-H...O) intra et intermoléculaires (**Figure I-9**).

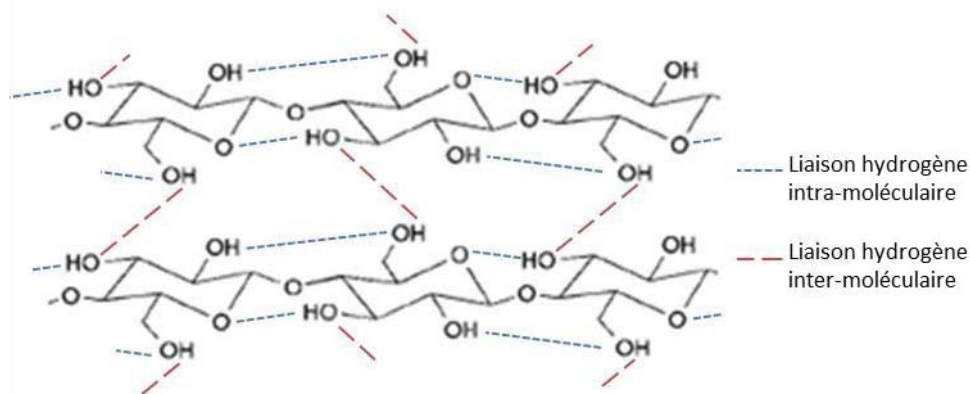


Figure I-9 : Représentation des liaisons hydrogènes entre les molécules de cellulose

Ces liaisons hydrogène rendent possible la cristallisation de la cellulose. Les macromolécules de celluloses (19 à 36 chaînes) s'agrègent entre elles par le biais de ces liaisons afin de créer des fibrilles de celluloses [1, 13, 15]. Celles-ci sont constituées d'une alternance de régions très ordonnées (cristallines) et moins ordonnées (amorphes). La cristallinité de la cellulose, en d'autres termes la proportion de cellulose se trouvant dans l'état cristallin, est compris entre 60 et 80% dans le cas du bois [12, 16, 17].

La cellulose se caractérise aussi par son caractère hydrophile. Cependant, seule la partie amorphe des fibrilles possède encore des groupements hydroxyles (-OH) accessibles susceptibles de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau (cf. I.A.4.b).

#### *I.A.2.b. Les hémicelluloses*

Comme la cellulose, les hémicelluloses, qui représentent entre 10 et 30% de la masse sèche des résineux, sont des polysaccharides. Cependant, contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont un mélange de plusieurs polysaccharides plus amorphe que celle-ci. Les unités monosaccharides constituant les hémicelluloses sont représentées en **Figure I-10** [18-20]. Ces dernières peuvent être classées en 4 groupes de sucres distincts : les pentoses, les hexoses, les acides hexuroniques et les deoxy-hexoses. Les trois premiers groupes représentent la majorité des hémicelluloses tandis que les deoxy-hexoses sont des constituants assez rares.

De par cette inhomogénéité, les hémicelluloses sont des sucres plus complexes que la cellulose. En outre, la chaîne principale des hémicelluloses peut être constituée d'un seul type d'unité ou de plusieurs unités différentes. La majorité des hémicelluloses du bois sont les xylanes (composés à partir des  $\beta$ -D-xyloses) et les glucomannanes (constitués d'unités de  $\beta$ -D-glucoses et  $\beta$ -D-mannoses) [12, 13, 19]. Le degré de polymérisation des hémicelluloses du bois est de l'ordre de 150-200 qui constituent donc de plus petites macromolécules que la cellulose.



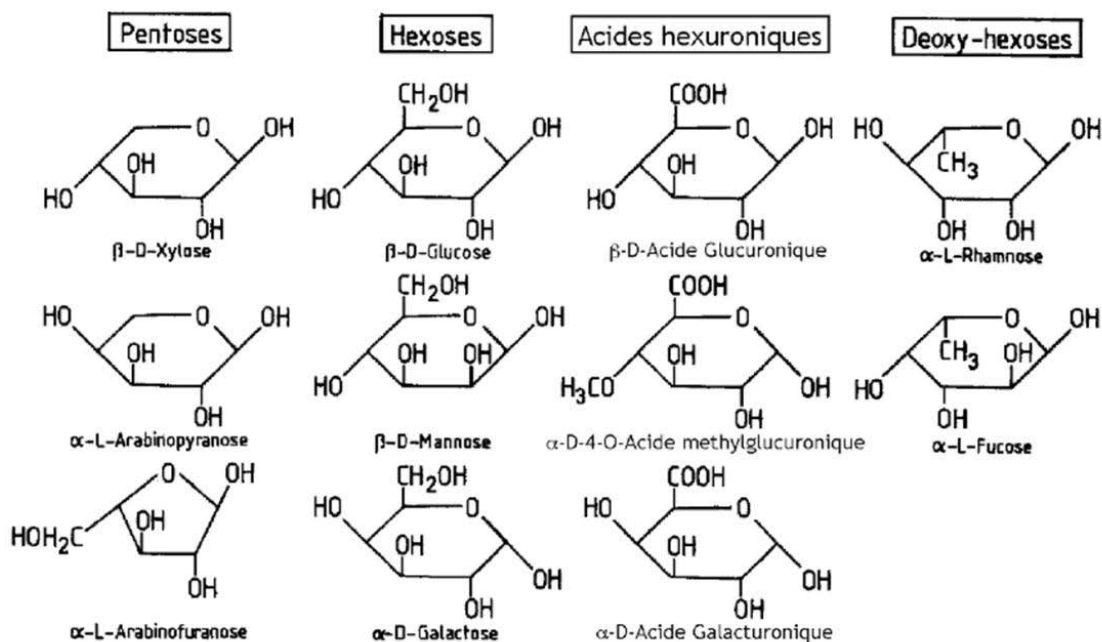


Figure I-10 : Les principaux monosaccharides composant les hémicelluloses

### I.A.2.c. La lignine

La lignine désigne une famille de polymères issus de la polymérisation de trois alcools phénoliques : coniférylique, sinapylique et coumarylique (**Figure I-11**) [11, 21]. Dans le cas des résineux, la lignine est exclusivement issue de la polymérisation de l'alcool coniférylique et représente 20 à 30% de la masse de matière sèche.

La lignine est un polymère tridimensionnel, réticulé et amorphe. Elle peut être comparée à un polymère thermodurcissable et constitué de liaisons fortes, ce qui rend sa structure très rigide [11]. Le bois doit d'ailleurs une grande partie de sa résistance mécanique à la présence de lignine dans la paroi cellulaire. En outre, la nature aromatique de l'unité phénolique engendre l'hydrophobie de la lignine.

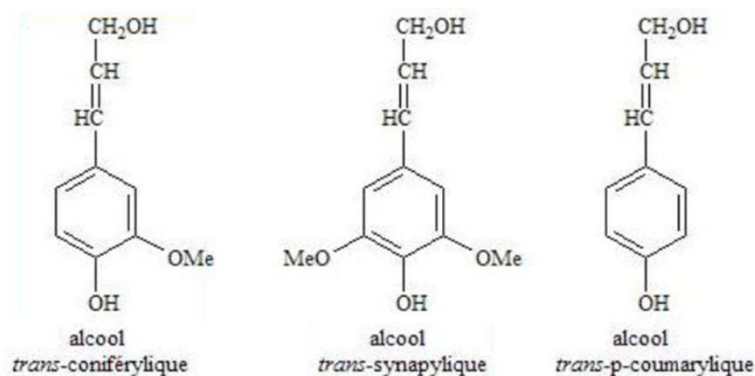


Figure I-11 : Les alcools monomères de la lignine

#### *I.A.2.d. Les extractifs*

Représentant 0 à 10% de la matière sèche, les extractifs (ou extractibles) doivent leur nom à leur grande solubilité dans les solvants naturels. Leurs proportions et leurs compositions varient d'une espèce à l'autre ainsi qu'entre les différentes parties d'un même arbre. On peut cependant les séparer en trois groupes : les composés aliphatiques, les terpènes et les composés phénoliques. Ces extractifs pigmentent le bois parfait, lui donnent un parfum et augmentent sa résistance à la pourriture. Ils sont en outre toxiques et limitent ainsi la prolifération d'insectes et de champignons [11, 13].

#### *I.A.2.e. Organisation microscopique des constituants du bois*

L'agencement des constituants du bois peut être comparé à celui d'un composite de polymères naturels. La lignine assure le rôle de matrice enrobant les micro-fibrilles de cellulose assimilables à des renforts. Les hémicelluloses, quant à elles, sont à l'interface et assurent la liaison entre la lignine et la cellulose (**Figure I-12**) [3, 22, 23]. Les hémicelluloses et les micro-fibrilles de cellulose sont liées par des liaisons hydrogène, tandis que les hémicelluloses et la lignine le sont via des liaisons covalentes.

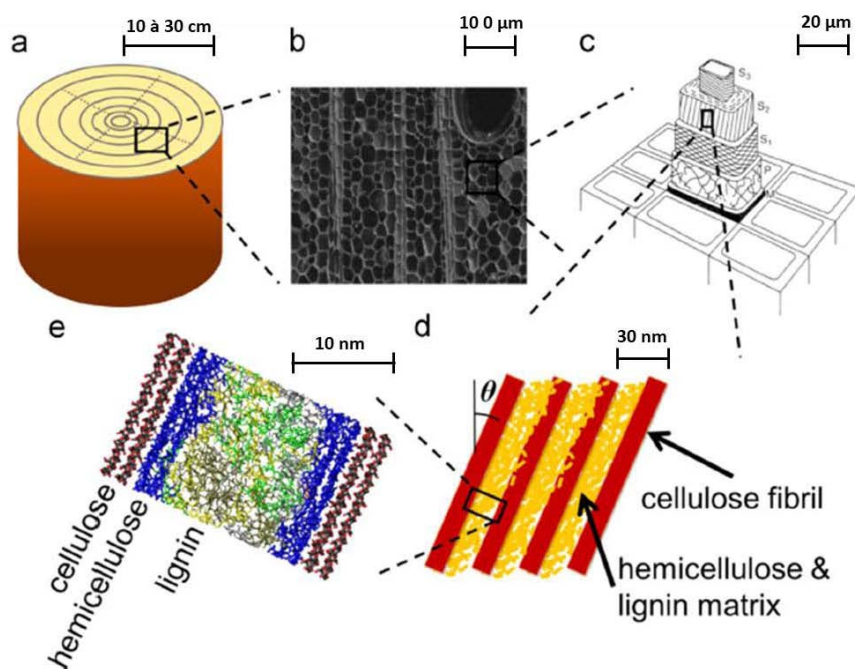


Figure I-12 : Arrangement des constituants du bois

### I.A.3 Les méthodes de dosage

Différentes méthodes ont été développées afin de déterminer la composition des fibres végétales. Les plus anciennes et aussi les plus communes sont basées sur des méthodes gravimétriques visant à isoler et à peser les trois principaux composants.

#### I.A.3.a. Méthode de Van Soest et Wine

La composition des fibres végétales a été étudiée et affinée dans les années 60 par Van Soest et Wine [24-26]. Ces derniers ont développé une méthode de dosage assez efficace pour être encore majoritairement utilisée aujourd'hui : la méthode ADF-NDF (Acid Detergent Fibre-Neutral Detergent Fibre). Elle consiste à soumettre une fibre végétale à l'action successive d'un détergent neutre puis à celle d'une solution acide.

Le dosage NDF permet d'éliminer les extractifs et de déterminer ainsi le poids de l'ensemble {cellulose + hémicellulose + lignine}. Le dosage ADF qui lui succède élimine les hémicelluloses et donne le poids de {cellulose + lignine}. Enfin, un traitement avec un mélange acide sulfurique-permanganate de potassium permet de diluer la cellulose et d'isoler la quantité de lignine (**Figure I-13**).

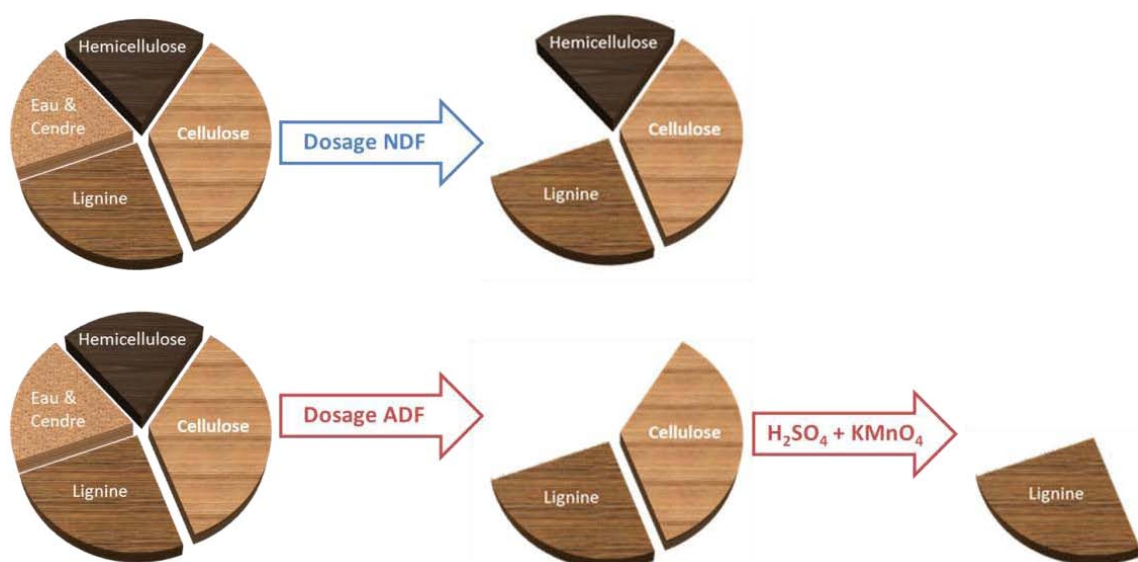


Figure I-13 : Les différentes étapes de la méthode de Van Soest et Wine

Cette méthode est essentiellement utilisée pour le dosage de fibres végétales contenant assez peu de lignine (fourrage, céréale...). En effet, dans le cas du bois, les détergents utilisés ne permettent pas une isolation complète de la lignine. Le taux de lignine des essences de bois est déterminé à partir d'une méthode plus adaptée à ce type de matériaux : la lignine de Klason [27-29].

### *1.A.3.b. La lignine de Klason*

Cette méthode, considérée comme la méthode standard pour la détermination du taux de lignine dans le bois, est probablement la plus simple et la plus fiable malgré son domaine d'application assez restreint. Le principe de ce dosage consiste à mettre le bois en contact avec une solution d'acide sulfurique concentrée à 72% afin de solubiliser les polysaccharides (cellulose + hémicelluloses). La solution d'acide est ensuite diluée (jusqu'à environ 3%). Le résidu insoluble, appelé lignine de Klason, est ensuite séché et pesé [29-31].

Ce dosage assez simple présente cependant certains inconvénients. Tout d'abord, la condensation d'autres composants que la lignine n'est pas impossible, notamment des protéines, plutôt présentes dans les fibres de types céréales et fourrage. Ce dernier point explique la non pertinence de cette méthode pour doser les constituants des fibres végétales autres que le bois. En outre, une partie de la lignine du bois peut être solubilisée dans l'acide sulfurique et ainsi ne pas être pesée. Cette portion de lignine soluble est estimée par spectrométrie UV post traitement. Ahlgren [32] a cependant démontré que dans le cas des résineux, la quantité de lignine soluble dans l'acide sulfurique est assez faible pour être considérée comme négligeable. Ce dernier auteur a d'ailleurs étudié une autre méthode permettant de déterminer la composition chimique du bois : la délignification.

*I.A.3.c. La délignification aux chlorites*

Comme son nom l'indique, la délignification du bois est un procédé chimique visant à éliminer la lignine de ce dernier. La teneur en polysaccharides est ensuite mesurée par pesée. Ce dosage se fait selon deux méthodes en laboratoire : la délignification aux chlorites de sodium (aussi appelée SC/CA pour Sodium Chlorite-Acetic Acid) et la délignification par l'acide peracétique. Cette dernière est plus adaptée pour des échantillons issus de feuillus. Dans le cas des résineux, la délignification la plus adaptée est celle aux chlorites [33]. Les essences étudiées au cours de cette thèse (sapin et douglas) appartenant toutes deux à la famille des résineux, nous nous contenterons de décrire la délignification aux chlorites.

Le principe de cette dernière est basé sur la solubilisation de la lignine en présence d'une solution de chlorite de sodium. Généralement, elle est opérée vers 75°C pendant 4 à 8h avec des ajouts réguliers de chlorite de sodium au milieu réactif. Cette méthode de dosage présente cependant un inconvénient non négligeable : après une solubilisation de 60% de la lignine présente dans le bois, une partie des hémicelluloses commence à se solubiliser à son tour (Figure I-14) [32].

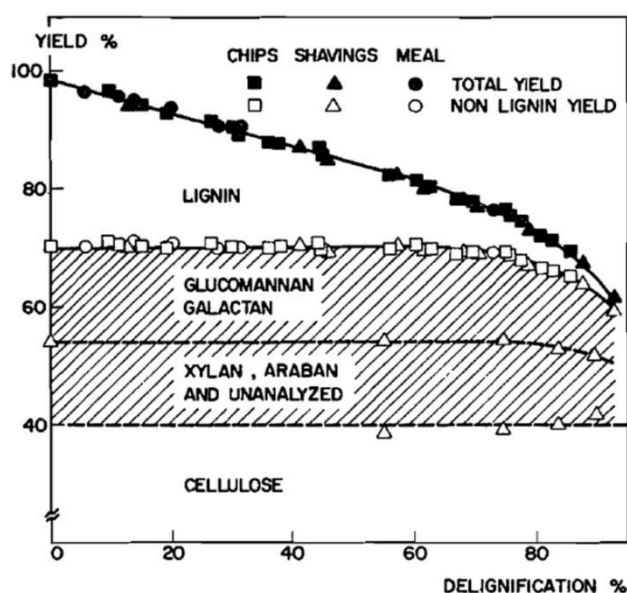


Figure I-14 : Teneur en composants majeurs du bois d'un épicéa durant un traitement aux chlorites à différentes étapes de la délignification

En outre, les polysaccharides obtenus via cette méthode ne sont pas intacts. En effet, une fois que le taux de lignine passe en dessous de 1%, les polysaccharides sont susceptibles d'être dégradés. Cette dégradation est notamment suggérée par la diminution du degré de polymérisation de la cellulose [32, 34].

Notons que le procédé kraft est une méthode de délignification préférée à l'échelle industrielle, bien qu'elle conduise à des extractions incomplètes de la lignine (90 à 95%) et à une dégradation des polysaccharides plus importante.

### I.A.4 Hygroscopie du bois

Les constituants du bois, notamment la partie amorphe de la cellulose, les hémicelluloses et, dans une moindre mesure, la lignine ont tendance à absorber l'humidité de l'air : ils sont hygroscopiques. Autrement dit, les propriétés de ces polymères s'avèrent assez sensibles à la température et à l'humidité environnementale. Cette sensibilité engendre des gonflements et des retraits du bois lors d'une adsorption d'eau et lors d'un séchage, respectivement.

#### I.A.4.a. Teneur en eau

La teneur en eau d'un échantillon (H) de bois s'exprime en fonction de son état anhydre (échantillon de bois sec) selon la relation :

$$H = \frac{(m - m_0)}{m_0} \times 100 \quad \text{I-1}$$

où m est la masse d'un échantillon de bois humide et m<sub>0</sub> sa masse à l'état anhydre. L'humidité relative et la température ambiante sont les facteurs les plus influents sur la teneur en eau du bois. D'une manière générale, plus la température est importante, moins le bois est humide tandis qu'une augmentation de l'humidité relative augmente la teneur en eau du bois.

#### I.A.4.b. Le phénomène de sorption

L'affinité de l'eau pour le bois est essentiellement due aux groupements hydroxyles (-OH) présents à la surface de la cellulose et des hémicelluloses. Ces groupements chimiques sont en mesure de former une liaison hydrogène avec l'eau. La formation de ce type de liaisons s'explique par la nature polaire de l'eau.

Une unité de cellulose (présentée dans la partie **I.A.2.a**) possède trois groupements hydroxyles capables, en théorie, de former chacune une liaison hydrogène avec une molécule d'eau. Cependant, pour des raisons d'arrangement cristallin, une partie de ces groupements -OH n'est pas réellement accessible à la liaison hydrogène. En effet, la plupart des groupements hydroxyles sont déjà impliqués dans des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires (**Figure I-9**) ou avec les hémicelluloses.

La partie amorphe de la cellulose présente donc des sites -OH propices à l'adsorption de molécules d'eau, tandis que ces dernières ne peuvent pas pénétrer dans la partie cristalline des micro-fibrilles de cellulose. Les hémicelluloses possèdent également des groupements -OH disponibles pour des liaisons hydrogènes avec l'eau. La lignine, quant à elle, s'avère moins hygroscopique et est considérée comme le composant hydrophobe du bois. Ces derniers aspects sont d'ailleurs appuyés par la concentration en groupements hydroxyles présents sur chacun de ces 3 composants du bois (**Tableau I-2**) [35] ainsi que par leurs isothermes de sorption d'eau (**Figure I-15**) [36].

Tableau I-2 : Concentration en groupements -OH dans les constituants du bois

Polymère du bois	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Groupements -OH	Rapport – OH/C	Concentration de –OH (mmol/g)
Cellulose	$C_{12}O_{10}H_{20}$	324	6 <sup>f</sup>	0,5	18,5 <sup>f</sup>
Xylane <sup>a</sup>	$C_{33}O_{24}H_{52}$	833	12	0,36	14,4
Glucomannane <sup>b</sup>	$C_{30}O_{24}H_{44}R_6$ <sup>g</sup>	795-1 049	9-15	0,3-0,5	8,6-18,8
Lignine <sup>c</sup>	$C_{160}O_{58}H_{178}$	3 029	24	0,15	7,9
Lignine <sup>d</sup>	$C_{278}O_{96}H_{300}$	5 177	39	0,14	7,5
Lignine <sup>e</sup>	$C_{301}O_{110}H_{335}$	5 713	45	0,15	7,9

Formules brutes obtenues à partir des modèles de (a) et (b) [13], (c) [37], (d) [38] et (e) [39]

<sup>f</sup> Seulement 33% des groupements –OH de la cellulose sont accessibles à l'eau. La concentration de groupements –OH accessibles à l'eau dans la cellulose est de 6,1 mmol/g

<sup>g</sup> R = CH<sub>3</sub>CO ou H

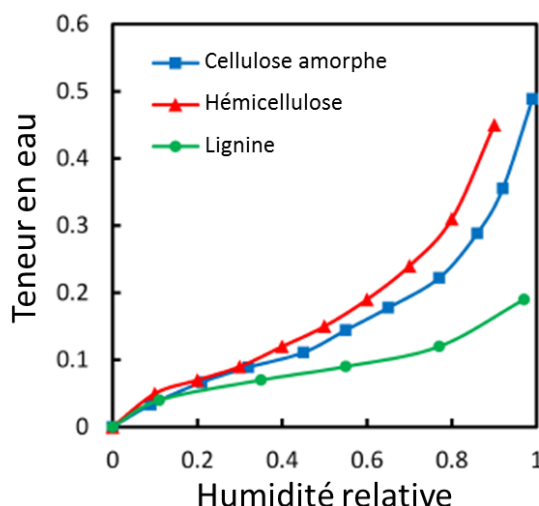


Figure I-15 : Isotherme d'adsorption à 25°C des constituants du bois

A humidité relative donnée, la teneur en eau adsorbée est plus élevée pour l'hémicellulose, la cellulose amorphe et enfin la lignine. On parle ici d'eau d'adsorbée et non absorbée, puisque les molécules d'eau se fixent aux sites de sorptions des constituants du bois et ne pénètrent pas dans le matériau. Le bois peut d'ailleurs contenir jusqu'à quatre formes d'eau.

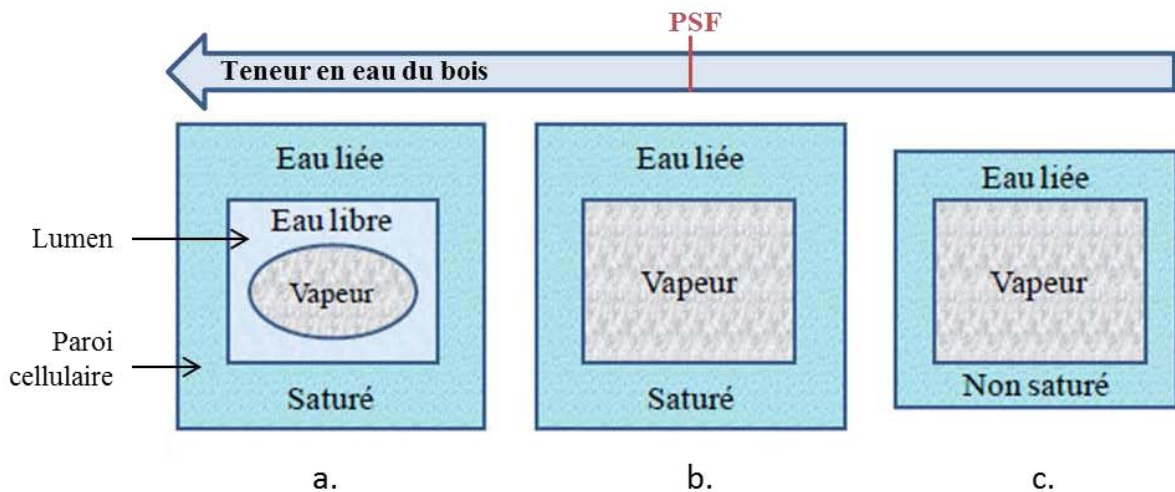
#### I.A.4.c. L'eau dans le bois

Selon la teneur en eau du bois, l'eau peut exister sous quatre formes dans le bois :

- **l'eau de constitution** qui fait partie intégrante de la composition chimique des principales molécules du bois et qui n'intervient pas dans les phénomènes de sorption.

- **l'eau liée ou d'adsorption** présente sur les parois cellulaires où elle est fixée sur les sites de sorption par liaison hydrogène (présentée dans la partie **I.A.4.b**)
- **l'eau libre ou capillaire** se trouvant dans les micropores des parois cellulaires et dans les lumens des cellules du bois. L'eau libre est uniquement soumise à la pression capillaire et n'intervient pas dans les phénomènes de sorption.
- **la vapeur d'eau** qui peut également se situer dans les lumens et les micropores des parois cellulaires.

On nomme point de saturation des fibres (PSF), la teneur en eau à laquelle les parois cellulaires sont totalement saturées en eau liée, mais où les cavités cellulaires ne contiennent pas d'eau libre (**Figure I-16**) [11]. Plusieurs facteurs, tels que l'essence du bois, la température, la densité du bois..., influent sur la valeur de ce point de saturation. De manière générale, la teneur en eau correspondante est comprise entre 25% et 40% et on la considère égale à 30% [40, 41].



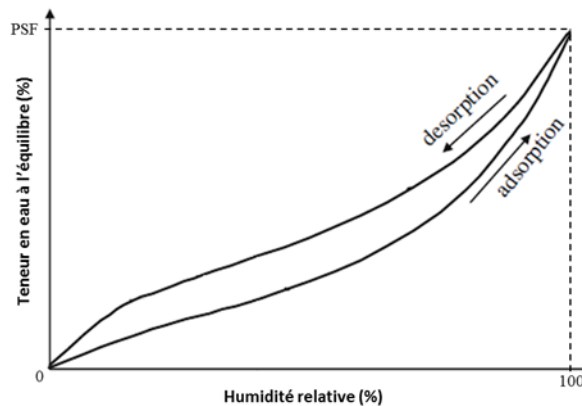
**Figure I-16 : Représentation schématique des trois états différents de l'eau dans le bois : a) au-dessus du PSF, b) au PSF, c) en-dessous du PSF**

L'intervalle des valeurs d'humidité du bois comprises entre son état anhydre ( $H = 0\%$ ) et le PSF ( $H = \text{PSF} \approx 30\%$ ) définit le champ hygroscopique du bois. C'est uniquement dans ce domaine que le bois subit des variations dimensionnelles par sorption (cf. partie **I.A.4.b**) d'eau liée. En dehors du champ hygroscopique, autrement dit lorsque la teneur en eau du bois dépasse son PSF ( $H > \text{PSF}$ ), le bois ne récupère que de l'eau libre par absorption et ne subit aucune modification dimensionnelle.



#### *I.A.4.d. Isotherme de sorption*

Un changement d'humidité relative entraîne une adsorption ou un relargage d'eau dans le bois jusqu'à un état d'équilibre hydrique. Cet état d'équilibre est appelé EMC (Equilibrium Moisture Content). La courbe reliant l'EMC à l'humidité ambiante est appelée isotherme de sorption (**Figure I-17**). Elle est souvent utilisée pour caractériser différents matériaux hygroscopiques. Pour une même humidité relative, l'EMC en phase d'humidification est inférieure à celle en phase de séchage. L'EMC mesurée à 100% d'humidité relative correspond au PSF du bois, c'est-à-dire au maximum d'adsorption d'eau liée dans les parois cellulaires.



**Figure I-17 : Représentation théorique d'une isotherme de sorption**

#### *I.A.4.e. Retrait et gonflement du bois*

Le gonflement et le retrait du bois dans le domaine hygroscopique, par adsorption et désorption d'eau respectivement, s'accompagnent d'une déformation du matériau. Ce phénomène est d'ailleurs amplifié par le caractère anisotrope du bois (**I.A.1.a**) qui se retrouve dans son comportement hydrique. En effet, les coefficients de gonflement hydrique, noté  $\alpha_i$ , présentent des valeurs différentes dans les trois directions principales (longitudinale L, radiale R et tangentielle T) [42, 43]. La **Figure I-18** [12] présente l'évolution de ces coefficients avec la teneur en eau du bois dans le domaine hygroscopique (hêtre et pin).

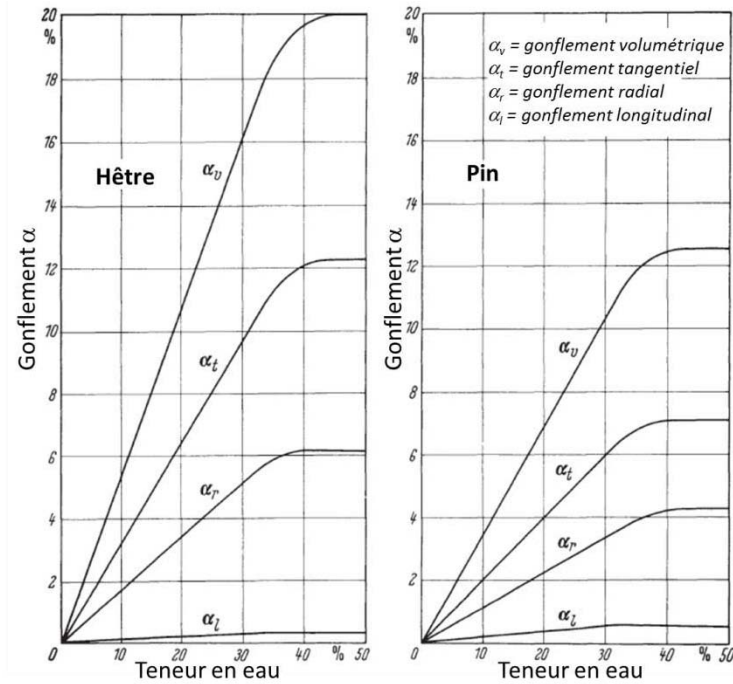


Figure I-18 : Evolution des coefficients de gonflement en fonction de la teneur en eau du hêtre et du pin selon Mörath (1932)

Ils sont définis selon les relations suivantes :

$$\alpha_v = \frac{V_f - V_0}{V_0} \times 100 \quad \text{I-2}$$

$$\alpha_i = \frac{i_f - i_0}{i_0} \times 100 \quad \text{I-3}$$

- avec  $V_0$ , le volume d'une éprouvette à l'état anhydre
- $V_f$ , le volume de l'éprouvette saturée d'eau (PSF)
- $i_0$ , la dimension dans la direction  $i$  d'une éprouvette à l'état anhydre
- $i_f$ , la dimension dans la direction  $i$  de l'éprouvette saturée d'eau (PSF)

Pour toutes les essences de bois, le gonflement longitudinal  $\alpha_l$  est tellement faible qu'il est pratiquement négligeable. On obtient alors la relation suivante :

$$\alpha_v = \alpha_t + \alpha_r + \alpha_l \approx \alpha_t + \alpha_r \quad \text{I-4}$$

Le gonflement tangentiel  $\alpha_t$ , qui est le plus important, s'avère être généralement deux fois plus grand que celui radial  $\alpha_r$ .

L'expansion hydrique du bois est généralement considérée linéaire par rapport à sa teneur en eau dans le domaine hygroscopique. Keylwerth a cependant démontré que cette linéarité n'est valable que dans une zone de teneurs en eau comprises entre 4 et 25% (Figure I-19).

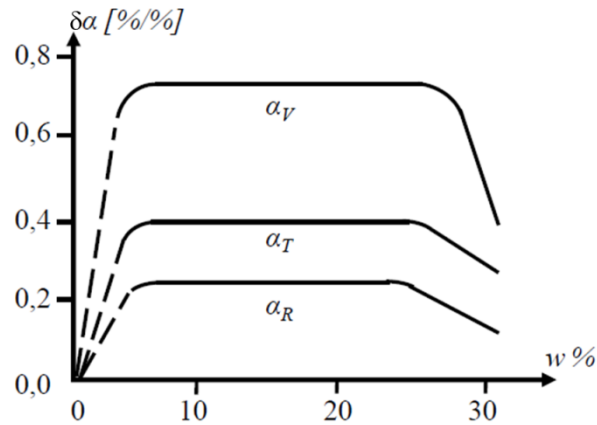


Figure I-19 : Variation des coefficients de gonflement en fonction de la teneur en eau d'après Keylwerth (1964)

Cette différence entre les coefficients de gonflement engendre des déformations du bois par retrait et gonflement. La **Figure I-20 [44]** montre différents types de déformation qui dépendent de la position et de l'orientation de la pièce par rapport aux cernes de croissance.

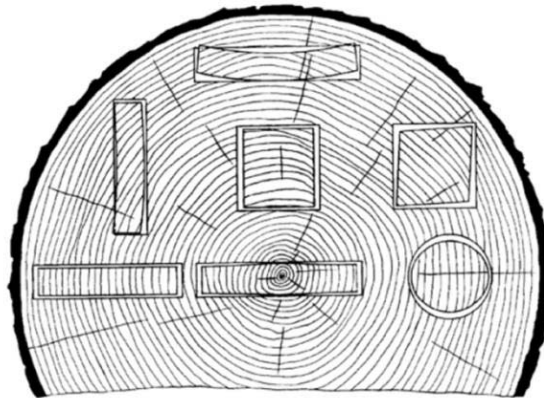


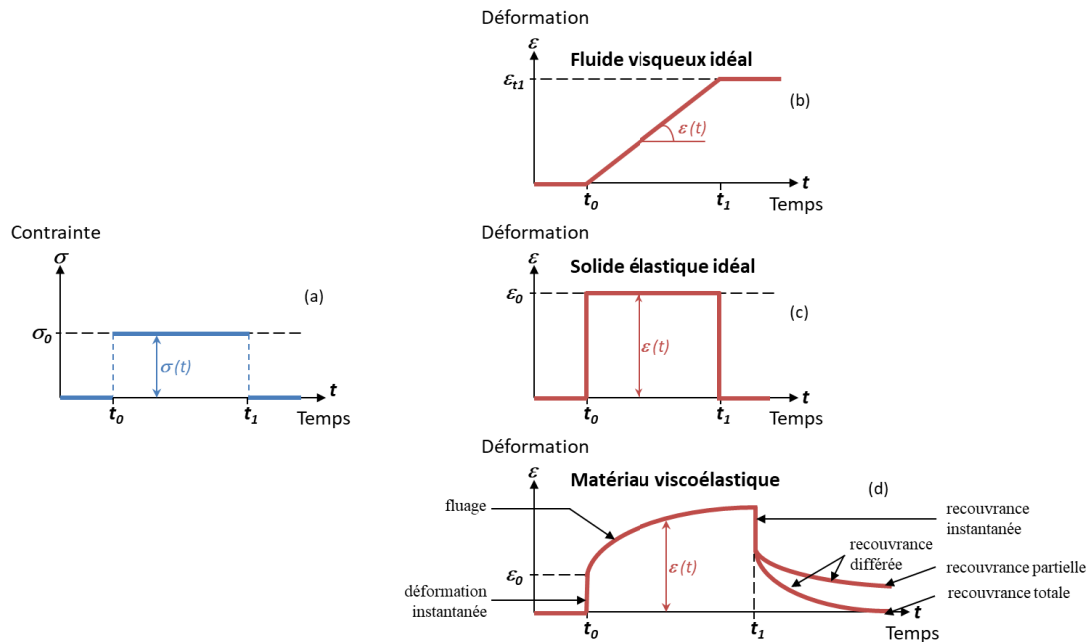
Figure I-20 : Déformation et fissuration de pièces affectées par la direction des cernes de croissance

### I.A.5 Propriétés mécaniques du bois

Outre son hygroscopie, les propriétés mécaniques du bois constituent un paramètre très important pour les nombreuses applications qu'a pu lui trouver l'Homme à travers l'Histoire. Le comportement mécanique de ce matériau est affecté par de nombreux facteurs tels que l'essence du bois considéré, les conditions environnementales et leur variation (température et humidité), la méthode et la zone de coupe, etc. D'une manière générale, le bois est considéré comme un matériau viscoélastique orthotrope cylindrique.

*I.A.5.a. La rhéologie*

Le comportement viscoélastique d'un matériau est souvent mis en évidence par le biais des essais de fluage-recouvrance. Cette expérience est basée sur l'application en créneau d'une contrainte (notée  $\sigma$ ) d'amplitude  $\sigma_0$  durant un temps  $t$ . La déformation du matériau (notée  $\varepsilon$ ) est enregistrée durant l'application de la contrainte (**Figure I-21**).



**Figure I-21 : Représentation d'un essai de fluage-recouvrance : (a) créneau de contrainte imposée (a), réponse typique d'un fluide visqueux (b), d'un solide élastique (c) et d'un matériau viscoélastique (d)**

L'évolution de la déformation en fonction du temps  $\varepsilon(t)$  peut être décrite selon trois phases dans le cas des matériaux viscoélastiques tel que le bois :

- une déformation instantanée  $\varepsilon_0$  produite par l'application instantanée de la contrainte  $\sigma_0$ .
- une déformation  $\varepsilon(t)$  qui croît avec le temps pendant le maintien de la contrainte  $\sigma_0$ .
- une recouvrance instantanée (égale à la déformation  $\varepsilon_0$  dans le cas de matériaux non vieillissant) suivie d'une recouvrance différée qui peut être totale ou partielle si une déformation résiduelle demeure (on parle alors de viscoplasticité).

Il existe également un autre essai complémentaire à celui de fluage-recouvrance, permettant de mettre en évidence le comportement viscoélastique : l'essai de relaxation-effacement. Ce dernier consiste à appliquer une déformation d'amplitude  $\varepsilon_0$  et à observer l'évolution de la contrainte en fonction du temps (**Figure I-22**).

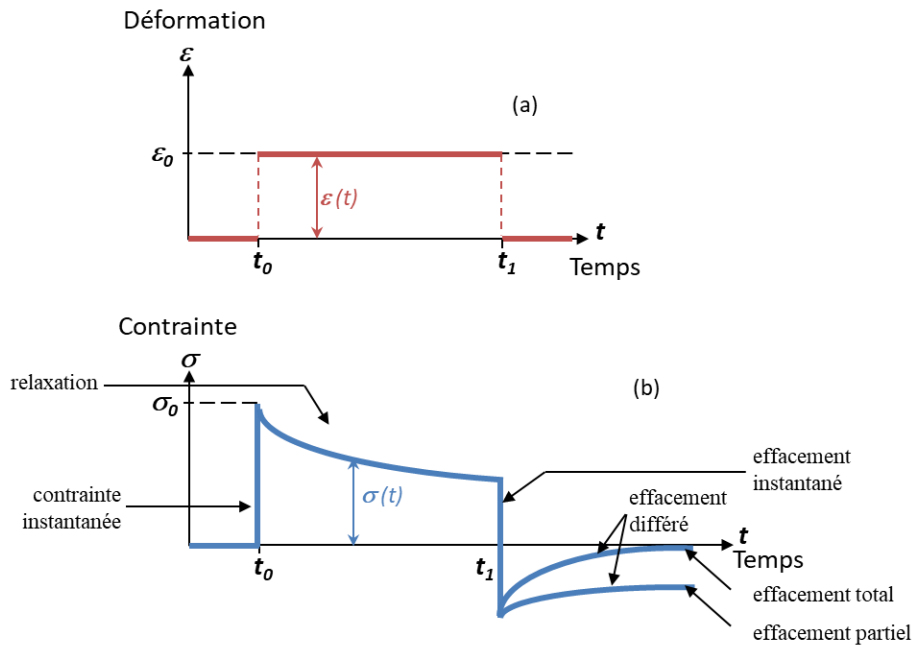


Figure I-22 : Représentation d'un essai de relaxation-effacement : (a) créneau de déformation imposée, (b) réponse typique d'un matériau viscoélastique

Un résultat d'essai de relaxation-effacement donné par Navi [11] (Figure I-23) démontre le comportement viscoélastique du bois. Cet essai réalisé sur un pin sylvestre a duré 1000 s pour une déformation imposée  $\varepsilon_0$  correspondante à 20% de celle à rupture.

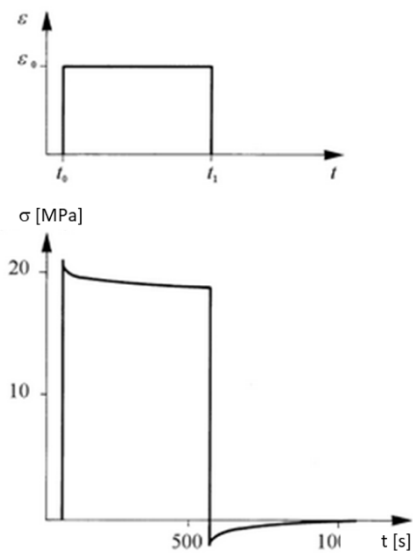


Figure I-23 : Essai de relaxation-effacement sur pin sylvestre sous tension : (a) application de la déformation, (b) réponse en contrainte et effacement

**I.A.5.b. Comportement élastique orthotrope**

La composition (nature longitudinale des cellules) et la structure particulière (forme circulaire des cernes annuels) du bois permettent de le considérer comme un cylindre muni de trois directions principales : longitudinale, radiale et tangentielle (**Figure I-2**). Le repère défini par ces directions peut être considéré comme un repère orthonormé.

Le comportement de ces matériaux orthotropes est régi par la loi de Hooke, reliant la contrainte et la déformation selon l'équation :

$$\varepsilon = [S]\sigma \tag{I-5}$$

S, appelée matrice de souplesse élastique, est donnée par l'écriture matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_L \\ \varepsilon_R \\ \varepsilon_T \\ \gamma_{LR} \\ \gamma_{LT} \\ \gamma_{RT} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_L} & -\frac{\nu_{RL}}{E_R} & -\frac{\nu_{TL}}{E_T} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{LR}}{E_L} & \frac{1}{E_R} & -\frac{\nu_{TR}}{E_T} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{LT}}{E_L} & -\frac{\nu_{RT}}{E_R} & \frac{1}{E_T} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{LR}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{LT}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{RT}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_L \\ \sigma_R \\ \sigma_T \\ \tau_{LR} \\ \tau_{LT} \\ \tau_{RT} \end{bmatrix} \tag{I-6}$$

- Avec :  $\varepsilon_L$ ,  $\varepsilon_R$  et  $\varepsilon_T$ , la déformation selon les trois directions
- $\gamma_{LR}$ ,  $\gamma_{LT}$  et  $\gamma_{RT}$ , le glissement selon les trois plans de cisaillement
- $E_L$ ,  $E_R$  et  $E_T$ , le module d'élasticité selon les trois directions
- $G_{RT}$ ,  $G_{LT}$  et  $G_{LR}$ , le module de cisaillement selon les trois plans
- $\nu_{RL}$ ,  $\nu_{TL}$ ,  $\nu_{LR}$ ,  $\nu_{TR}$ ,  $\nu_{LT}$  et  $\nu_{RT}$ , les coefficients de Poisson
- $\sigma_L$ ,  $\sigma_R$  et  $\sigma_T$ , la contrainte normale selon les trois directions
- $\tau_{LR}$ ,  $\tau_{LT}$  et  $\tau_{RT}$ , la contrainte de cisaillement selon les trois plans

Ces différentes caractéristiques dépendent de la densité du bois, de sa teneur en eau et de son essence. Le **Tableau I-3** regroupe les valeurs indicatives des caractéristiques élastiques des deux essences étudiées lors de cette étude (sapin et douglas).

**Tableau I-3 : Caractéristiques élastiques du douglas et du sapin [11, 12, 44, 45]**

---

Constante	Douglas	Sapin
$E_L$ (MPa)	13 400 – 16 700	8 020 – 12 100
$E_R$ (MPa)	911 – 1 300	816 – 1 234
$E_T$ (MPa)	670 – 932	304 – 472
$G_{RT}$ (MPa)	80 – 114	48 – 73
$G_{LT}$ (MPa)	800 – 1 045	461 – 702
$G_{LR}$ (MPa)	747 – 1 200	558 – 847
$\nu_{RL}$	0,019 – 0,036	0,028 – 0,030
$\nu_{TR}$	0,374 – 0,380	0,250 – 0,336
$\nu_{LT}$	0,410 – 0,449	0,330 – 0,332

---

De manière générale, les différents essais menés sur de nombreuses essences de bois démontrent que :

$$E_L \gg E_R > E_T$$

Cette partie démontre la complexité du matériau et son caractère anisotrope. Les chercheurs et industriels ont depuis tenté de modifier la chimie de surface du bois afin de stabiliser sa structure dimensionnelle pour des applications faisant intervenir des phénomènes de sorption d'eau (en extérieur ou en contact avec de l'eau liquide).

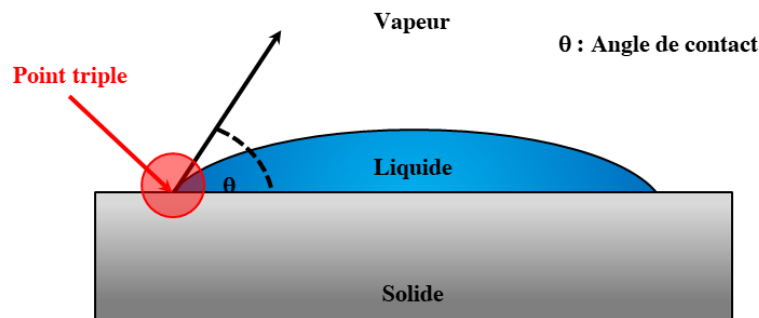
## I.B. Modification de la surface du bois

Pour ce faire, différents traitements physiques et chimiques ont été développés et sont encore en cours d'étude, afin de modifier les propriétés d'hydrophobicité du bois qu'il convient de caractériser.

### I.B.1 Les propriétés d'hydrophobicité

#### I.B.1.a. L'angle de contact

L'hydrophobicité de surface peut être estimée grâce à des mesures d'angle de contact. Cette grandeur définit l'angle  $\theta_C$  formé entre la surface du matériau analysé et la goutte de liquide déposée. En effet, lorsqu'une goutte de liquide est déposée à la surface d'un solide, un état d'équilibre est obtenu au niveau du point triple solide-liquide-vapeur grâce aux interactions entre ces trois phases (cf. **Figure I-24**).



**Figure I-24 : Equilibre obtenu au niveau du point triple entre les phases solide, liquide et vapeur**

En fonction de la valeur de l'angle  $\theta_C$  au contact de l'eau, on peut classer la surface des matériaux selon deux catégories :

- Une surface est dite **hydrophobe** lorsque  $90^\circ < \theta_C < 180^\circ$
- Une surface est dite **hydrophile** lorsque  $0^\circ < \theta_C < 90^\circ$

Les termes "superhydrophile" et "superhydrophobe" sont également employés pour définir des surfaces présentant un angle de contact à l'eau inférieur à  $10^\circ$  et supérieur à  $150^\circ$ , respectivement.

La **Figure I-25** représente les trois forces s'exerçant au point triple :

- $\vec{\gamma}_{SV}$ , la force en N liée à l'énergie de surface du solide en présence de la vapeur du liquide
- $\vec{\gamma}_{SL}$ , la force en N liée à la tension de surface entre le solide et le liquide
- $\vec{\gamma}_{LV}$ , la force en N liée à l'énergie de surface du liquide

Le point triple étant défini comme le point d'équilibre entre les trois phases mises en jeu, la somme des forces s'exerçant en ce point est nulle (**Equation I-7**).



$$\vec{\gamma}_{SV} + \vec{\gamma}_{LV} + \vec{\gamma}_{SL} = \vec{0} \quad \text{I-7}$$

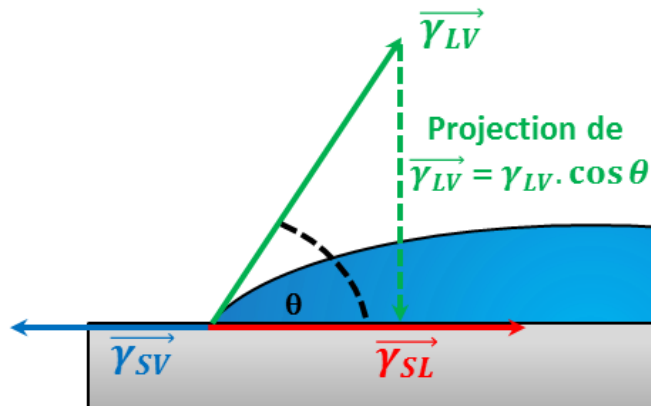


Figure I-25 : Bilan des forces s'exerçant au point triple de la surface étudiée

Après projection de  $\vec{\gamma}_{LV}$ , l'équilibre des forces suivant l'axe horizontal nous donne la relation suivante :

$$-\gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{SL} + \gamma_{SV} = 0 \quad \text{I-8}$$

à partir de laquelle l'on déduit la relation de Young-Dupré [46] :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{I-9}$$

### I.B.1.b. L'énergie de surface

L'énergie de surface (ou tension de surface) peut aussi caractériser la surface d'un matériau. L'interaction entre les molécules voisines d'un milieu liquide est permanente, contrairement à une molécule présente à l'interface liquide-vapeur qui aura moins d'interaction avec les molécules voisines. Cette organisation, non favorable d'un point de vue énergétique, induit un regroupement des molécules afin de minimiser l'aire de l'interface liquide-vapeur. L'énergie de surface d'un solide, noté  $\gamma_s$ , est définie comme étant l'énergie libre (E) nécessaire pour augmenter la surface (S) d'une unité d'aire, à température (T), pression (P) et nombre de moles (n) constantes.

$$\gamma_s = \left( \frac{\delta E}{\delta S} \right)_{T,P,n} \quad \text{I-10}$$

**I.B.1.c. La mouillabilité**




La mouillabilité représente l’aptitude d’une surface à être mouillée par une matière donnée. Cette grandeur est directement liée au coefficient d’étalement  $S_e$ , défini comme la différence d’énergie entre un substrat sec (avec une seule interface solide-air d’énergie  $\gamma_{SV}$ ) et un substrat mouillé par un film épais (avec les interfaces solide-liquide et liquide-air d’énergie  $(\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$ ) [47] :

$$S_e = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \tag{I-11}$$

Si  $S_e$  est positif ou nul, le liquide s’étale complètement sur la surface, on parle alors de mouillabilité **totale**. On utilise au contraire le terme de mouillabilité **partielle** si  $S$  est négatif (cf. **Tableau I-4**). Dans ce cas, la goutte ne s’étale pas et reste en forme avec un angle défini par combinaison des équations **I-9** et **I-11** :

$$\cos \theta = 1 - \frac{S_e}{\gamma_{LV}} \tag{I-12}$$

**Tableau I-4 : Les différents états de mouillabilité par l’eau d’une surface**

Mouillabilité partielle		Mouillabilité totale
Hydrophobe	Hydrophile	
$\theta \geq 90^\circ$	$0 < \theta \leq 90^\circ$	$\theta = 0$
		

Finalement, les propriétés hygroscopiques d’une surface peuvent être évaluées par différentes méthodes. La première consiste à déterminer expérimentalement la valeur de l’angle de contact qu’une goutte forme avec la surface. Une seconde technique calcule l’énergie de surface  $\gamma_s$  du matériau testé, à partir de mesures d’angle de contact. Dans le cadre de la thèse, les deux techniques seront employées pour déterminer les propriétés hygroscopiques de nos essences de bois, vierges et fluorées, pour évaluer l’effet du traitement de fluoration sur ces propriétés.

**I.B.1.d. Calcul de l’énergie de surface par l’approche de Lifshitz-van Der Waals**

La loi de Young-Dupré suppose une surface parfaitement plane et par conséquent ne s’applique que pour des solides parfaits. Plusieurs méthodes permettant de calculer l’énergie de surface du bois ont été développées, mais la plus utilisée dans la littérature et la plus adéquate pour le matériau bois est celle de Lifshitz – van der Waals / Acide-Base [48-50]. Cette dernière permet de prendre en compte la composition chimique de la surface du bois lors du calcul de son énergie de surface.

Cette méthode assimile l'énergie de surface totale ( $\gamma_{Tot}$ ) à la somme des composantes de Lifshitz-van der Waals ( $\gamma^{LW}$ ) (également appelée « composante dispersive ») et acide-base de Lewis ( $\gamma^{AB}$ ) (aussi appelée « composante polaire ») [48, 51, 52].

$$\gamma_{Tot} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad \text{I-13}$$

La composante dispersive caractérise un état de surface lié à la morphologie tandis que la composante polaire est spécifique à la composition chimique de la surface. L'énergie de surface liée à l'interaction de Lifshitz-van der Waals, entre un solide S et un liquide L, est donnée par la relation semi empirique de Fowkes (**Equation I-14**) [53]

$$\gamma_{SL}^{LW} = \gamma_S^{LW} + \gamma_L^{LW} - 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} \quad \text{I-14}$$

La composante liée à l'interaction acide-base de Lewis est, quant à elle, déterminée selon l'équation suivante :

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad \text{I-15}$$

où  $\gamma^+$  représente la contribution de l'accepteur d'électrons, aussi assimilée à la contribution d'acide de Lewis, et  $\gamma^-$  indique la contribution du donneur d'électrons, assimilée quant à elle à la contribution de la base de Lewis lors du calcul de la composante acide-base de Lewis de l'énergie de surface. Cette composante antisymétrique est aussi donnée par la relation de Fowkes selon l'équation suivante :

$$\gamma_{SL}^{AB} = \gamma_S^{AB} + \gamma_L^{AB} - 2\left(\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} + \sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-}\right) \quad \text{I-16}$$

La combinaison des équations de Fowkes (**I-14** et **I-16**) et de Young (**I-8**) permet d'obtenir le résultat suivant :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} + \sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-}\right) \quad \text{I-17}$$

Les grandeurs  $\gamma_L^{LW}$ ,  $\gamma_L^+$  et  $\gamma_L^-$  sont tabulées en fonction des liquides de référence utilisés lors des mesures d'angle de contact. Pour appliquer cette méthode, les trois composantes de l'énergie de surface du solide  $\gamma_S^{LW}$ ,  $\gamma_S^+$  et  $\gamma_S^-$  doivent être calculées. Pour ce faire, il est nécessaire de réaliser une mesure d'angle de contact avec trois liquides différents, dont 2 polaires. Le **Tableau I-5** regroupe les valeurs de tensions de surface de plusieurs liquides référencés.

Tableau I-5 : Tensions de surface des liquides de référence [49, 50]

Liquides	Tensions de surface (mN/m)				
	$\gamma_L$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^{AB}$	$\gamma^+$	$\gamma^-$
$\alpha$ -bromonaphtalène	44,4	44,4	0	0	0
Diiodométhane	50,8	50,8	0	0	0
Diméthyl sulfoxyde	44	36	8	0,5	32
Ethylène glycol	48	29	19	1,92	47
Glycérol	64	34	30	3,92	57,4
Formamide	58	39	19	2,28	39,6
Eau	72,8	21,8	51	25,5	25,5

### I.B.2 Les traitements existants

L'instabilité dimensionnelle du bois provoque des endommagements importants, le rendant incompatible pour certaines applications (notamment pour des utilisations structurales en extérieur). La réduction du caractère hydrophile du bois a fait l'objet de plusieurs études qui ont abouti au développement de plusieurs traitements. Ces derniers peuvent être classés en deux catégories : les traitements chimiques et physiques. Ces différents procédés ont concerné la poudre de bois et sa forme massive.

#### I.B.2.a. Les traitements chimiques

Plusieurs traitements chimiques, visant à réduire l'hydrophilie du bois, ont déjà été développés et appliqués à ce matériau. L'arrivée sur le marché de composites à renforts de bois, ou d'autres fibres naturelles, a d'ailleurs relancé les études pour optimiser ce type de traitement. En effet, le caractère hydrophile des fibres végétales entraîne une incompatibilité avec les matrices polymères généralement hydrophobes [54, 55]. En résulte alors un mauvais transfert de charge et donc un comportement mécanique médiocre. Malgré la variété des traitements chimiques existants pour augmenter l'hydrophobicité du bois, tous sont basés sur le même principe : le remplacement ou la désactivation des groupements hydroxyles –OH (cf. I.A.4.b).

#### L'estérification

Un des traitements chimiques les plus connus est le greffage de chaînes carbonées sur les sites hydroxyles présents dans les différents composants du bois par la réaction entre les groupements hydroxyles (-OH) et un anhydride.

L'estérification la plus couramment utilisée et étudiée par de nombreux auteurs [56-64] est basée sur l'utilisation de l'anhydride acétique. Le principe de cette méthode, également nommée acétylation, consiste à faire réagir les groupements hydroxyles (-OH) avec des fonctions acétyles (-COCH<sub>3</sub>). Cette réaction entraîne alors la substitution des groupements (-OH) hydrophiles par des groupements (-COCH<sub>3</sub>) hydrophobes (Figure I-26 (a)) [58, 65].

Cette méthode présente cependant l'inconvénient de produire de l'acide acétique qui doit être retiré du bois après la réaction. En outre, cet acide peut être produit par l'hydratation de l'anhydride acétique. Cela signifie qu'en présence d'eau, l'anhydride acétique va engendrer la production d'acide acétique comme illustré sur la **Figure I-26 (b)**.

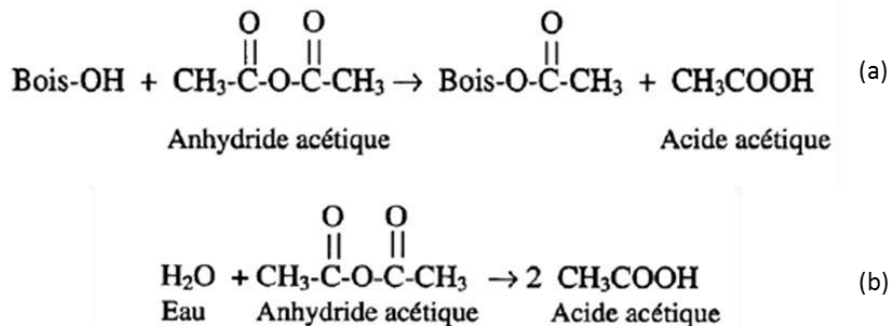


Figure I-26 : Estérification des fibres de bois par l'anhydride acétique (a) et réaction avec l'eau de l'anhydride acétique (b)

Les groupements hydroxyles de l'eau étant plus réactifs que ceux présents dans le bois, autrement dit la réaction (b) prévaut sur la (a), ce dernier doit subir un séchage avant l'acétylation. Dans le cas contraire, la réaction entre l'eau dans le bois et l'anhydride acétique parasite le traitement et empêche l'estérification des hydroxyles du bois. En général, des teneurs en humidité du bois comprises entre 1 et 3% maximum sont requises.

Contrairement au traitement du bois par l'anhydride acétique, l'estérification par l'anhydride maléique n'engendre pas la production de produit secondaire. En effet, cette autre méthode d'estérification, très similaire à l'acétylation, est basée sur la réaction présentée sur la **Figure I-27 [66-68]**. L'estérification par l'anhydride maléique, ne nécessitant pas la récupération des sous-produits après la réaction, présente donc des avantages environnementaux et économiques par rapport à l'acétylation.

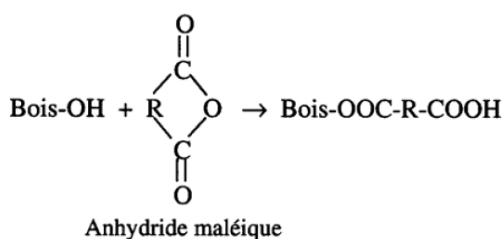


Figure I-27 : Estérification des fibres de bois par l'anhydride maléique

### Utilisation d'agent de liaison

Dans le cas des panneaux composites à base de bois, le traitement via des cires à base de polypropylène modifié avec l'anhydride maléique (également appelée MAPP) permet une amélioration de la stabilité dimensionnelle en conditions d'usage [69, 70]. Le traitement par le polypropylène maléaté est en réalité possible grâce à ses fonctions anhydrides. En effet, l'adhésion du polypropylène maléaté se réalise par une réaction d'estérification (similaire à celles présentées dans le paragraphe précédent) entre ses fonctions anhydrides et les groupements hydroxyles du bois (**Figure I-28**) [71, 72].

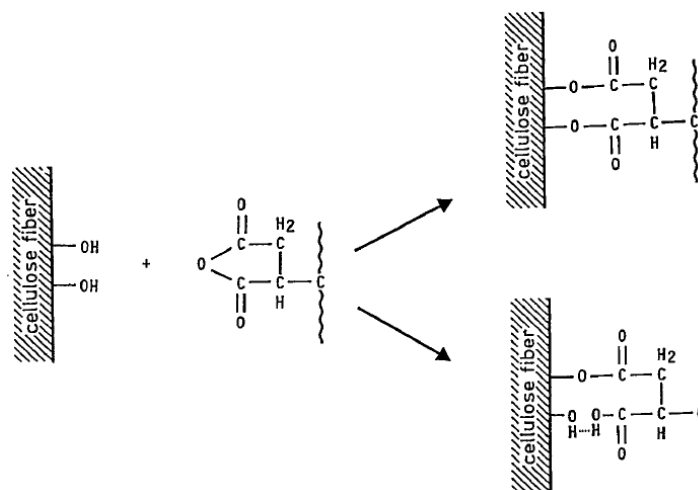


Figure I-28 : Estérification de fibres de cellulose par MAPP

Ce type de traitement est essentiellement utilisé pour la fabrication de composites bois-plastique. En effet, ce type de composite présente naturellement de faibles propriétés mécaniques principalement dues à la mauvaise compatibilité entre les renforts de bois (polaire et hydrophile) et la matrice polymère (hydrophobe et non polaire). Le polypropylène maléaté joue alors le rôle d'agent couplant favorisant l'adhésion entre les particules de bois et la matrice [73].

Les produits à base de silane sont également utilisés en tant qu'agents de liaison entre les fibres de bois et une matrice polymère dans le cadre de la fabrication de composites. Ce type de greffage est permis par une substitution des groupements hydroxyles de la farine de bois par un groupement silanol (**Figure I-29**) [74, 75]. De nombreux facteurs influencent l'efficacité de la réaction, tels que la température ou le pH. En outre, un post-traitement de séchage du bois est nécessaire afin d'éliminer l'eau formée lors de la réaction.

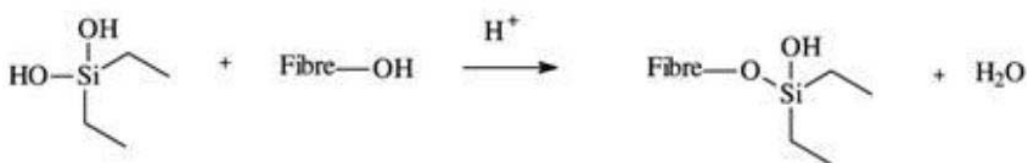


Figure I-29 : Traitements de fibre végétale par la silanol

Ces traitements chimiques présentent un inconvénient majeur lié à leur caractère nocif pour l'environnement. Par conséquent, l'aspect écologique du bois s'estompe par l'utilisation de ce type de traitement.

### *I.B.2.b. Les traitements physiques*

#### **Traitement thermique**

La stabilisation du bois par un traitement à haute température, appelé également torréfaction ou encore réification, a été étudiée pour la première fois il y a plus de 50 ans [76]. Ce procédé repose sur un chauffage du bois (sur poudre ou sur bois massif) n'excédant pas 300°C (température de combustion de la cellulose), au risque de détériorer significativement le bois. La température de torréfaction varie entre 150 et 280°C pendant une durée de 15 min à 24 h selon l'essence, l'humidité et les dimensions du bois traité.

Ces traitements thermiques induisent une élimination de l'eau de constitution contenue entre les groupements hydroxyyles des cellules adjacentes. Cette dernière est alors remplacée par des groupements ester. Durant la torréfaction, les composants du bois sont dégradés, par oxydation ou hydrolyse, dans un ordre bien précis : les hémicelluloses puis la cellulose et enfin une partie de la lignine. Bourgois et Özgenç [77, 78] ont d'ailleurs appuyé cette dernière remarque en observant une augmentation du ratio de lignine dans le bois après torréfaction. La plupart des études s'accorde et conclut que ce type de traitement permet une diminution de l'affinité entre l'eau et le bois, conduisant à sa stabilité dimensionnelle. Cette amélioration est notamment due à la dégradation des hémicelluloses, qui sont les polymères les plus hygroscopiques du bois, et de la formation de polymères ou de composants de type furane très peu solubles dans l'eau [79].

En outre, le traitement par haute température, actuellement très utilisé en milieu industriel, ne nécessite pas de solvant nocif à l'environnement contrairement aux traitements chimiques présentés précédemment. Cependant, la torréfaction entraîne une détérioration notable des propriétés mécaniques [80]. En effet, Mburu a noté une baisse significative de la contrainte à rupture liée à la perte de masse du bois, issue de la torréfaction. Le module d'élasticité quant à lui diminue de manière négligeable. Une telle conséquence limite l'utilisation du bois stabilisé par chauffage dans le domaine de la construction. De plus, le processus de torréfaction doit s'opérer dans une enceinte à l'abri de l'air, puisque la présence d'oxygène pendant le chauffage du bois entraîne des phénomènes d'oxydation susceptibles d'accélérer la dégradation des propriétés mécaniques du bois. Rappelons également qu'au-delà de 200°C, le bois peut facilement brûler en présence d'oxygène.

### Décharge électrique

Les traitements par plasma et par décharge Corona sont les deux principaux procédés de traitement utilisant la décharge électrique. Ce type de traitements a d'abord beaucoup été appliqué sur les polymères afin de modifier leurs propriétés de surface (telles que l'adhésion ou la mouillabilité). Les tests sur des fibres végétales telles que le bois ont été réalisés lors d'études assez récentes [81, 82].

Le plasma est considéré comme étant le quatrième état de la matière. Il s'agit en réalité d'un gaz excité contenant des atomes, mais aussi des espèces chargées électriquement (ions, radicaux libres et électrons). Dans leur état normal, les gaz ne contiennent pas de particules chargées, mais seulement des molécules neutres ; un plasma doit donc être généré sous vide via un champ électrique assez important pour ioniser ces gaz. L'échantillon à traiter, appelé substrat, est placé en contact avec le plasma. Les interactions entre le substrat et le plasma conduisent aux propriétés de surface désirées. Ces propriétés du substrat, obtenues après le traitement, dépendent des facteurs suivants :

- le type de gaz à l'origine du plasma
- la puissance générée lors de la synthèse du plasma
- le temps de contact entre le substrat et le plasma
- la distance entre le substrat et la source du plasma

Klarhöfer [83] et Avramidis [84] ont notamment démontré que le traitement plasma sur le bois engendrait une oxydation de la lignine et une réduction de la cellulose (notamment par la perte des groupements hydroxyles -OH).

Le traitement par décharge Corona, très similaire au traitement par plasma, repose aussi sur les interactions entre le substrat et un plasma, décrites précédemment. Lors d'un traitement par décharge Corona, la décharge électrique est directement appliquée sur le matériau à traiter. Elle s'opère en présence d'un gaz spécifique (généralement de l'ozone) afin de permettre la création du plasma. La tension et le temps de la décharge constituent les deux paramètres principaux permettant d'ajuster les propriétés de surface.

### I.B.3 Le traitement par fluoration

#### *I.B.3.a. Le fluor*

Le fluor est l'élément le plus électronégatif de la classification périodique (3,98 sur l'échelle de Pauling contre 1 à 3 pour les autres éléments). En outre, il s'agit d'un élément de petite taille présentant une stabilité importante. Ces caractéristiques induisent une liaison fortement polarisée avec le carbone et très stable (490 kJ.mol<sup>-1</sup> contre 402 à 414 kJ.mol<sup>-1</sup> pour une liaison C-H). Aux conditions normales de température et de pression, le fluor se présente sous sa forme gazeuse diatomique F<sub>2</sub>. La faible énergie de dissociation du fluor moléculaire (153 kJ.mol<sup>-1</sup>) explique sa forte réactivité avec les autres éléments, même à basse température.



Ceci a notamment permis le développement de traitements engendrant le greffage covalent d'atomes de fluor à la surface de différents types de matériaux. Notons cependant que cette haute réactivité de l'élément est à mettre en balance avec son caractère toxique, irritant et corrosif.

Le greffage d'atomes de fluor peut être réalisé selon trois procédés :

- le traitement plasma en présence de gaz fluoré [85]
- la fluoration contrôlée par un agent fluorant solide ( $\text{XeF}_2$  ou  $\text{TbF}_4$  par exemple) [86, 87]
- la fluoration directe par  $\text{F}_2$

La dernière méthode, basée sur une réaction hétérogène solide/gaz spontanée et sans solvant, est de plus en plus utilisée pour le traitement de surface de matériaux (polymères, fibre naturelles, surface carbonée) et sera celle utilisée dans le cadre de cette thèse. En outre, ce procédé gaz/solide permet le traitement de pièces de toutes formes. Les matériaux fluorés sont réputés pour leurs différentes fonctionnalités dont leur propriété barrière et leur hydrophobicité [88-90]. L'exemple emblématique est le polytétrafluoroéthylène PTFE, ou Téflon®, utilisé pour son coefficient de frottement bas et son caractère hydrophobe. Un traitement surfacique de réservoirs à essence automobiles induit une couche barrière limitant la diffusion de l'essence. D'autres applications seront données ultérieurement.

### *1.B.3.b. La fluoration directe*

La fluoration directe consiste à faire réagir directement le fluor moléculaire gazeux  $\text{F}_2$  sur un solide. Cette technique est définie comme une méthode de diffusion contrôlée où la surface du matériau est atteinte dans un premier temps suivi d'une croissance de la couche fluorée. L'intérêt de ce procédé réside donc dans la possibilité de modifier la surface du matériau, tout en conservant ses propriétés intrinsèques, à condition de maîtriser la réaction. Le dispositif mis en place au laboratoire est présenté en **Figure I-30**. Il comprend un four piloté par un régulateur numérique de température, dans lequel se situe un réacteur tubulaire de nickel ou Inconel (alliage de base nickel) passivé par une couche de  $\text{NiF}_2$ . Des lignes d'acier inoxydable assurent l'arrivée des gaz ( $\text{N}_2$  et  $\text{F}_2$ ) des bouteilles, restant à température ambiante afin de limiter leur corrosion par le fluor, jusqu'au réacteur.

L'azote sec permet d'assurer la purge du réacteur ainsi que la dilution du gaz réactionnel. En effet, une purge de l'atmosphère du réacteur par l'azote est nécessaire non seulement avant la fluoration pour éliminer l'humidité et l'oxygène résiduels, mais aussi après le traitement afin d'évacuer les molécules de  $\text{F}_2$  n'ayant pas réagi et les sous-produits de réaction ( $\text{HF}$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ). L'humidité résiduelle de l'air se combine facilement avec le fluor moléculaire  $\text{F}_2$  pour former l'acide fluorhydrique ( $\text{HF}$ ) qui joue un rôle de catalyseur durant le procédé de fluoration. En sortie du réacteur, un piège contenant de la chaux sodée (10% d'hydroxyde de sodium, 80% d'hydroxyde de calcium et 10% d'hydroxyde de potassium) permet de capter le fluor excédentaire.

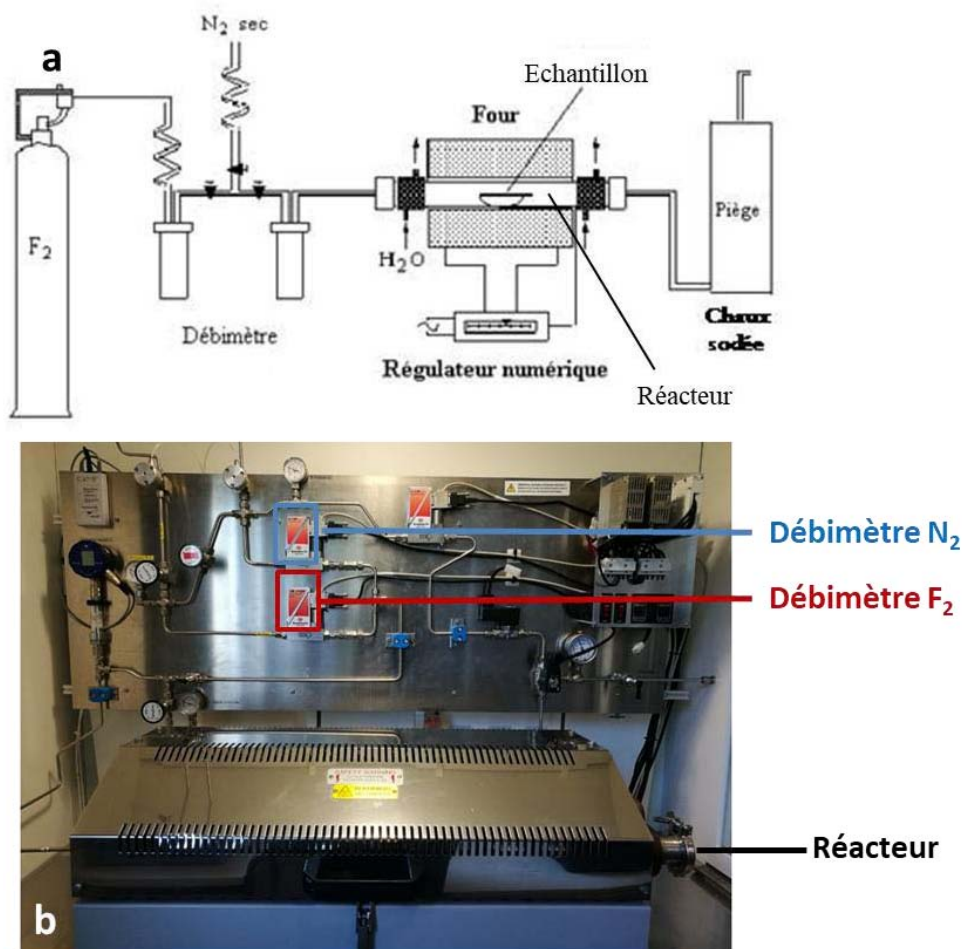
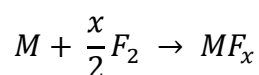


Figure I-30 : Schéma (a) et photographie (b) du dispositif de fluoration

D'une manière générale, la réaction gaz/solide mise en jeu durant la fluoration directe d'un matériau (**M**) est la suivante :



Dans le cas des matériaux carbonés, décrit ici dans un premier temps par souci de simplification, lorsque  $x$  est inférieur ou égal à 1, le procédé conduit à l'incorporation d'atomes de fluor dans la matrice carbonée. Si des groupements  $CF_2$  et/ou  $CF_3$  sont formés en bord de plans graphitiques et/ou dans les défauts de structure,  $x$  peut légèrement dépasser l'unité [91]. Pour des matériaux plus réactifs, tel que les polymères [92, 93], des carbones poreux de haute surface spécifique [94, 95], le graphène ou le bois, le taux de fluoration peut dépasser 3, synonyme de la formation d'espèces volatiles tels que  $CF_4$  ou  $C_2F_6$ . Dans ce cas, le matériau « brûle » sous atmosphère fluorée à température ambiante, comme il peut le faire avec l'oxygène de l'air à haute température. Ce phénomène est potentiellement possible lors d'une fluoration du bois trop poussée (en temps et/ou en concentration du gaz réactif).

### *I.B.3.c. Les utilisations actuelles*

#### **Fluoration de polymères**

Les stabilités thermiques et chimiques ainsi que les propriétés barrières contre de nombreux liquides et gaz sont des caractéristiques très intéressantes des polymères fluorés qui ont permis leur essor, notamment dans le domaine de l'emballage. L'un des exemples les plus marquant est le traitement des réservoirs de carburant qui présentent une surface fluorée empêchant la diffusion de ce dernier. Cependant, la polymérisation à partir de monomères fluorés est un procédé difficile et coûteux. Un traitement par fluoration de polymères classiques semble être une alternative moins coûteuse permettant d'obtenir les propriétés de surface (i.e. sur 0,01 à 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) désirées tout en conservant les propriétés intrinsèques du polymère.

L'essor de la recherche sur la fluoration directe de matériaux polymères remonte au début des années 90. La référence incontestée du domaine de la fluoration des polymères reste le professeur *Alexander P. Kharitonov*. Ce dernier a notamment étudié la fluoration des polymères les plus répandus et les moins coûteux (polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polychlorure de vinyle (PVC), polyéthylène téréphtalate (PET),...). Ces études ont notamment permis de démontrer l'intérêt de la fluoration directe pour des applications industrielles [93, 96, 97]. La fluoration des films polymères est par exemple utilisée à l'échelle industrielle pour améliorer leurs propriétés barrières par Air Products GMBH (Allemagne) ou d'adhésion et d'imprimabilité par Alkor GMBH Kunststoffe (Allemagne) et Interftor (Russie).

#### **Fluoration de surfaces carbonées**

La fluoration est également l'un des moyens les plus efficaces pour modifier les propriétés physico-chimiques des matériaux carbonés afin d'élargir leur domaine d'applications. Les graphites fluorés sont notamment utilisés en tant que lubrifiants solides [98] et comme matériau d'électrode pour les batteries primaires au lithium.

C'est à partir des années 70 que les graphites fluorés furent employés en tant que cathode dans les piles au lithium que l'on peut encore trouver sur le marché aujourd'hui [99-101]. Contrairement au cas du bois, la température de fluoration des surfaces carbonées est très variable (de la température ambiante à 600°C) et dépend du type de matrice carbonée considérée. Ce paramètre expérimental influence directement la nature et la quantité des liaisons formées entre le carbone et le fluor et de ce fait les performances électrochimiques de l'électrode synthétisée à partir du matériau. En effet, si lors de la fluoration, il y a une formation majoritaire de groupements  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$ , et non de liaisons simples C-F, la capacité de la pile sera faible car ces groupements sont inactifs électrochimiquement. Ainsi, même pour des matériaux moins réactifs, la fluoration nécessite donc un contrôle total du procédé afin d'obtenir les propriétés désirées.

### Fluoration de fibres synthétiques

L'impact de la fluoration directe sur des fibres d'aramide a été étudié par Maity à la fin des années 2000 [102, 103]. Maity a notamment démontré l'intérêt d'une dégradation de la structure superficielle des fibres grâce à une fluoration drastique. En effet, la formation de groupements volatils ( $CF_4$  et  $C_2F_6$ ) entraîne une décomposition des fibres qui permet alors une augmentation de leur rugosité. La fluoration de fibres d'aramide a notamment permis d'améliorer leur incorporation dans une matrice polypropylène. Le composite ainsi formé présente de meilleures propriétés mécaniques grâce à une dispersion plus homogène et une adhésion augmentée des charges vis-à-vis de la matrice polymère.

L'amélioration de la compatibilité renfort-matrice via la fluoration a également été étudiée sur des fibres en polyéthylène. Tout comme dans le cas des fibres d'aramide, la fluoration a permis une augmentation de la rugosité des fibres et donc une amélioration de la qualité de l'interface fibre-matrice d'un composite PE-PE [104].

La capacité de la fluoration à augmenter l'hydrophobicité des fibres de carbone a été démontrée dans les années 90 [105, 106]. Cet aspect de la fluoration a mis en évidence l'intérêt d'incorporer des fibres de carbone fluorées dans des matrices polymères [85].

### Fluoration de matériaux lignocellulosiques

La fluoration de matériaux lignocellulosiques fut initialement testée sur du papier kraft afin d'augmenter sa résistance vis-à-vis de l'eau. Pour ce faire, une fluoration par plasma  $CF_4-O_2$  fut appliquée par Sapielha [107]. Une diminution de l'absorption d'eau fut observée après fluoration. En outre, un angle de contact variant de  $40^\circ$  à  $120^\circ$  fut mesuré pour des grandes concentrations en  $CF_4$  (60% à 100%), expliqué par le greffage covalent des atomes de fluor. La fluoration par plasma  $CF_4$  du papier classique fut également étudiée plus récemment [108]. Là encore, un caractère hydrophobe a été apporté par le traitement, avec un angle de contact pouvant atteindre  $147^\circ$  après le traitement, tout en préservant les propriétés mécaniques du papier.

Plus récemment, Bongiovanni a démontré que l'ajout de monomères fluorés dans un revêtement anti-UV appliqué sur un bois massif engendrait une hydrophobicité accrue du bois traité, sans modifier ses propriétés intrinsèques [109].

Ces résultats encourageant ont motivé la mise en place de travaux visant à améliorer les propriétés mécaniques des composites à base de poudre de bois fluorée via de meilleurs transferts de charge [110, 111]. Cette étude a mis en évidence l'augmentation de l'hydrophobicité de la poudre de bois via la fluoration grâce à un greffage covalent des atomes de fluor en surface. Tout comme dans le cas des fibres de carbone, cette diminution de l'énergie de surface a engendré une amélioration de la compatibilité fibre-matrice polyester et donc de meilleur transfert de charge. Le composite ainsi formé présentait de meilleures propriétés mécaniques.

Ces derniers résultats ont d'ailleurs permis l'élaboration du projet Bois-Fluor consistant à diminuer l'énergie de surface du bois par fluoration, dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse.

*I.B.3.d. Analogie avec la fluoration de polymères*

Les mécanismes de fluoration par F<sub>2</sub> des polymères commerciaux sont bien documentés [93, 96, 102, 112-127]. Nous donnerons ici d'abord l'exemple du polyéthylène, dont la formule est présentée en **Figure I-31**, pour expliciter le lexique employé.

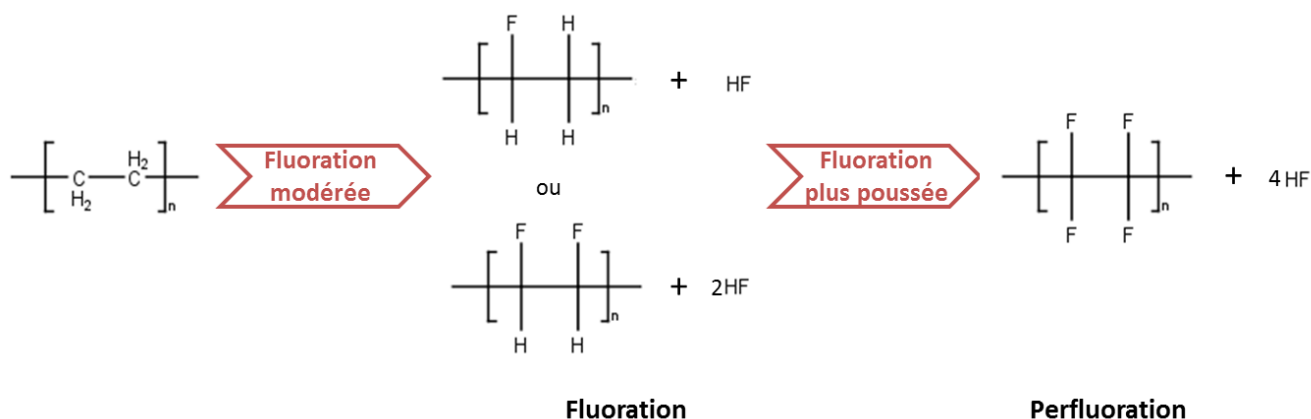


Figure I-31 : Mécanisme de fluoration du polyéthylène

A faible taux de fluoration, un ou deux atomes de fluor peuvent être substitués à l'hydrogène. A ce stade, le terme de fluoration est employé et les motifs de la **Figure I-31** correspondant sont formés avec une ou deux molécules de HF. Lorsque tous les atomes d'hydrogène sont substitués, le motif saturé en fluor est créé (cf. **Figure I-31**) dans un stade dit de perfluoration. L'étape suivante d'addition de fluor ne peut se réaliser que si une liaison C-C est rompue, formant alors deux groupements CF<sub>3</sub> de bouts de chaîne polymérique, correspondant donc à une dégradation du matériau.

Dans le cas du polypropylène et du polystyrène, les étapes de fluoration et de perfluoration se multiplient, formant des motifs variés. La perfluoration conduirait aux formules présentées en **Figure I-32**. Dans le cas du polystyrène, les carbones hybridés sp<sup>2</sup> du groupement phényle sont soit conservés dans un cycle -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, soit convertis en sp<sup>3</sup> dans un cycle -C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>.

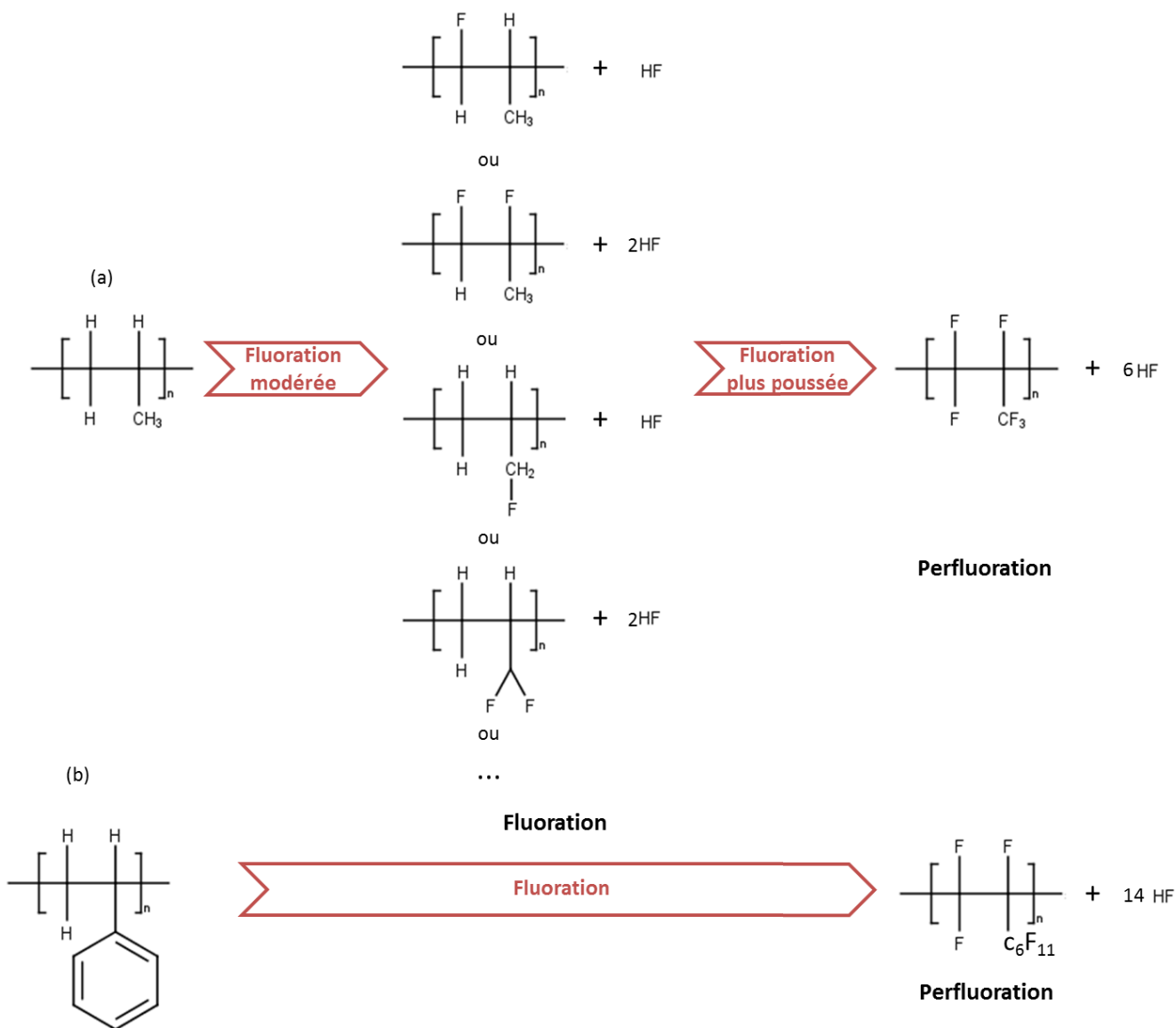


Figure I-32 : Mécanisme de fluoruration du polypropylène (a) et du polystyrène (b)

Dans le cas d'hétéroatomes dans le motif, comme dans le polychlorure de vinyle PVC dont la structure est représentée en **Figure I-33**, la substitution du Cl par le fluor est également possible. Ces quelques exemples de polymères simples montrent la multitude de motifs potentiellement formés.

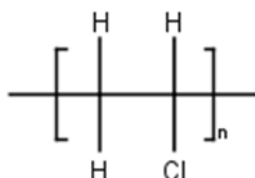
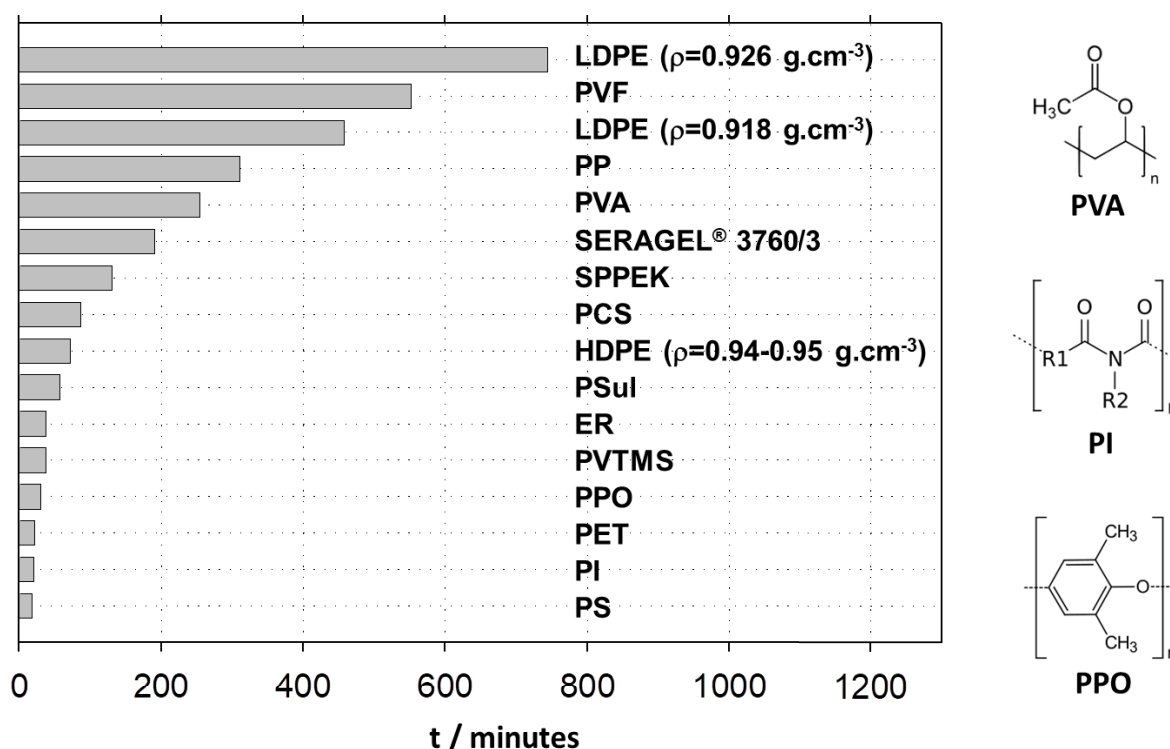


Figure I-33 : Structure chimique du polychlorure de vinyle (PVC)

Kharitonov a comparé la réactivité de différents polymères commerciaux en considérant le temps nécessaire pour obtenir une couche fluorée de 1µm d'épaisseur en appliquant une pression partielle en fluor de 0,1 bar (cf. **Figure I-34**) [128]. Le polyéthylène basse densité se révèle le moins réactif. La substitution d'un hydrogène par un groupement méthyl -CH<sub>3</sub> (cas du polypropylène), styrène (polystyrène) ou un chlore (polychlorure de vinyle) augmente la réactivité. La présence d'atomes d'oxygène dans le polyacétate de vinyle (PVA), le polyimide (PI) ou le polyphénylène oxyde (PPO) réduit aussi le temps de fluoration. Ce dernier polymère présente les deux leviers d'augmentation de la réactivité, à savoir la présence d'oxygène et d'un cycle aromatique.



**Figure I-34 : Durée du traitement nécessaire pour former une couche fluorée de 1µm avec une pression partielle de F<sub>2</sub> de 0,1bar à température ambiante ; motifs du PVA, PI et PPO**

Un gradient de concentration en fluor peut s'établir entre les interfaces F<sub>2</sub>/couche fluorée et couche fluorée/polymère vierge (cf. **Figure I-35**). Proche de l'interface F<sub>2</sub>/polymère, la perfluoration est hautement probable. Elle s'accompagne inévitablement de la décomposition sous forme de gaz CF<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, étape suivant l'ouverture des chaînes polymériques et la rupture des liaisons C-C.

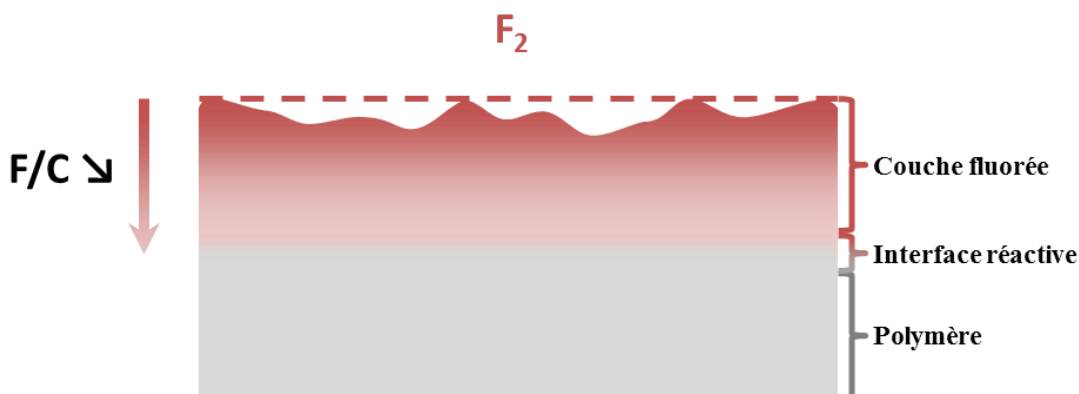


Figure I-35 : Gradient de concentration de fluor à la surface d'un polymère fluoré

La décomposition des chaînes polymériques, responsable de la rugosité des films polymères fluorés, s'effectue selon le mécanisme illustré en **Figure I-36**.

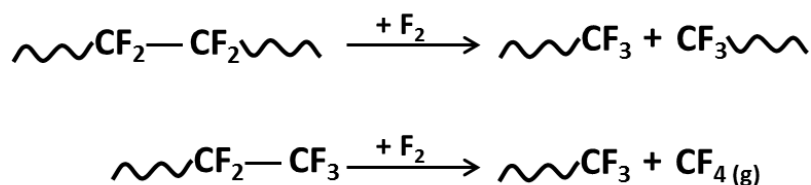


Figure I-36 : Mécanisme de rupture des chaînes polymériques par fluoration

A la lumière de ces exemples et de la complexité du matériau bois, il paraît évident que les mécanismes de fluoration du bois ne pourront pas être complètement élucidés. Nous proposons ici l'étape théorique de perfluoruration des différents constituants du bois en excluant la décomposition (rupture de liaisons C-O et C-C). Ainsi la structure de la cellulose deviendrait celle présentée en **Figure I-37**, soit une formulation  $(\text{C}_5\text{O}_2\text{F}_8)_n$ .

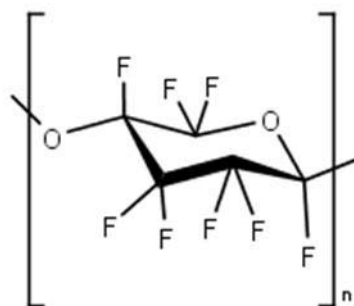


Figure I-37 : Structure théorique de la cellulose perfluorée



Les formules des monomères perfluorés des hémicelluloses présents dans les résineux, à savoir le  $\beta$ -D-Xylose, le  $\beta$ -D Glucose et le  $\beta$ -D-Mannose, s'écriraient :

- $C_5OF_{10}$ , dans le cas des pentoses
- $C_6OF_{12}$ , dans le cas des hexoses

Polymérisés, leur perfluoruration donnerait alors les motifs  $-C_5O_2F_8-$  et  $-C_6O_2F_{10}-$  pour les pentoses et les hexoses, respectivement.

Enfin, les monomères de la lignine perfluorée, auraient pour motifs les structures illustrées dans le **Tableau I-6**.

**Tableau I-6: Structure théorique des monomères de la lignine**

Monomère	Structure du motif perfluoré
Alcool trans-coniférylique	
Alcool trans-synapylique	
Alcool trans-coumarylique	

La lignine se différencie par la présence de cycles phényl qui peuvent évoluer de multiples manières sous  $F_2$  :

- formation de  $-CF$  où les carbones du cycle restent en hybridation  $sp^2$
- rupture de l'aromaticité et formation de  $-CHF$  ( $sp^3$ )

On peut donc s'attendre à une réactivité différente entre la lignine d'une part et la cellulose et les hémicelluloses d'autre part. Si tel est le cas, une réactivité spatialement différenciée peut exister selon le taux de ces trois constituants (cf. **Figure I-7**). Un des enjeux de ce travail est d'établir ces différences. L'analyse des travaux du professeur Kharitonov suggère une réactivité plus forte de la lignine par la présence des aromatiques. La comparaison PE/PS appuie cette conclusion.

## I.C. Conclusion

La disponibilité combinée aux aspects écologique et économique du bois constituent des avantages qui expliquent le cadre très large de ses applications (industrie papetière, ameublement, charpenterie, construction...). Cependant, le bois est un matériau particulièrement sensible à l'humidité et à la température ambiante. Les cycles d'adsorption-désorption d'eau engendrent des fissures et des déformations volumiques du bois, le rendant ainsi inadapté pour certaines applications.

La réduction du caractère hydrophile du bois a été le sujet de nombreuses études, et différents traitements ont été développés et testés (traitements thermiques, chimiques ou basés sur les décharges électriques). Cependant, peu d'entre eux se sont révélés réellement appropriés pour une production à échelle industrielle. Les traitements chimiques à base d'anhydrides sont nocifs pour l'environnement. Le traitement à haute température quant à lui est très énergivore et entraîne surtout une dégradation non négligeable des propriétés mécaniques du matériau. Enfin, les traitements par décharge électrique (Corona et plasma) nécessitent un équipement spécifique assez coûteux et présentent de ce fait un coût élevé.

Lors de cette étude, la fluoration, qui ne requiert ni solvant ni haute température, a été appliquée au bois massif pour répondre à cette problématique. La fluoration a déjà démontré son efficacité sur diverses surfaces et fibres. Ce traitement a notamment permis d'accroître l'hydrophobie du papier kraft et du papier, deux matériaux issus du bois. En outre, ce procédé a également permis de réduire l'incompatibilité entre une matrice polymère hydrophobe et les renforts en poudre de bois hydrophile en diminuant l'énergie de surface de cette dernière. Les éco-composites ainsi formés présentaient de meilleures propriétés mécaniques. Ces derniers résultats apparaissent comme très encourageants quant à l'application de la fluoration directe sur du bois massif afin d'augmenter son hydrophobicité, tout en conservant ses propriétés mécaniques intéressantes.

L'analyse de la littérature, en particulier la fluoration de polymères commerciaux, démontre la très grande complexité du sujet étudié. Le matériau bois est anisotrope et multi-composants, la composition chimique variant aussi selon les sous-couches et les parois considérées. De cette analyse, la tendance attendue est une réactivité différente de l'échantillon en fonction de sa teneur en lignine, seule composante présentant des cycles aromatiques, et une fluoration sélective dans les régions où la teneur en lignine est la plus forte, en l'occurrence dans les parois cellulaires mitoyennes et primaires.

L'approche adoptée a donc consisté à faire varier la teneur en lignine en sélectionnant des fibres végétales différentes mais aussi en considérant de la lignine et de la cellulose pures. Le chapitre 2 développera cette étude expérimentale et la confrontera à la présente discussion. Cette étape sur la fluoration des fibres naturelles s'impose comme un prérequis pour l'optimisation du traitement sur du bois massif.

## Références

- [1] Fengel, D and Wegener, G, *Wood : chemistry, ultrastructure, reactions*. 1984: Walter de Gruyter, Berlin and New York. 613.
- [2] Norimoto, R and Gril, J, *Wood Bending Using Microwave Heating*. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, **1989**. 24(4): p. 203-212.
- [3] Jin, K, Qin, Z, and Buehler, MJ, *Molecular deformation mechanisms of the wood cell wall material*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, **2015**. 42: p. 198-206.
- [4] Harrington, JJ, Astley, RJ, and Booker, R, *Modelling the elastic properties of softwood*. Holz als Roh- und Werkstoff, **1998**. 56(1): p. 37-41.
- [5] Barnett, JR and Bonham, VA, *Cellulose microfibril angle in the cell wall of wood fibres*. Biological Reviews, **2004**. 79(2): p. 461-472.
- [6] Booker, RE and Sell, J, *The nanostructure of the cell wall of softwoods and its functions in a living tree*. Holz als Roh- und Werkstoff, **1998**. 56(1): p. 1-8.
- [7] Ruel, K, Barnoud, F, and Goring, DAI, *Lamellation in the S<sub>2</sub> layer of softwood tracheids as demonstrated by scanning transmission electron microscopy*. Wood Science and Technology, **1978**. 12(4): p. 287-291.
- [8] Singh, AP, Sell, J, Schmitt, J, Zimmermann, T, and Dawson, B, *Radial Striation of the S<sub>2</sub> Layer in Mild Compression Wood Tracheids of Pinus radiata*. Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, **1998**. 52(6): p. 563-566.
- [9] Bergander, A and Salmén, L, *Cell wall properties and their effects on the mechanical properties of fibers*. Journal of Materials Science, **2002**. 37(1): p. 151-156.
- [10] Persson, K, *Micromechanical Modelling of Wood and Fibre Properties*. 2000, Lund University, Sweden. p. 223.
- [11] Navi, P and Heger, F, *Comportement thermo-hydrromécanique du bois: applications technologiques et dans les structures*. 2005: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [12] Kollman, FFP and Côté, WA, *Principles of Wood Science and Technology : Solide wood*. Springer Berlin Heidelberg ed. 1968. 592.
- [13] Sjöström, E, *Wood Chemistry : Fundamentals and Applications*. Second Edition ed. 1993: Gulf Professional Publishing. 293.
- [14] Panshin, AJ and De Zeeuw, C, *Textbook of wood technology : Structure, identification, uses and properties of the commercial woods of the United States and Canada*. Vol. 1. 1970, New York: Mc Graw-Hill Book Company.
- [15] Klemm, D, Heublein, B, Fink, H-P, and Bohn, A, *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*. Angewandte Chemie International Edition, **2005**. 44(22): p. 3358-3393.
- [16] Monrroy, M, Ortega, I, Ramírez, M, Baeza, J, and Freer, J, *Structural change in wood by brown rot fungi and effect on enzymatic hydrolysis*. Enzyme and Microbial Technology, **2011**. 49(5): p. 472-477.
- [17] Sannigrahi, P, Miller, SJ, and Ragauskas, AJ, *Effects of organosolv pretreatment and enzymatic hydrolysis on cellulose structure and crystallinity in Loblolly pine*. Carbohydrate Research, **2010**. 345(7): p. 965-970.
- [18] Timell, TE, *Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses*. Wood Science and Technology, **1967**. 1(1): p. 45-70.
- [19] Saha, BC, *Hemicellulose bioconversion*. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, **2003**. 30(5): p. 279-291.

- [20] Xue, B-L, Wen, J-L, Xu, F, and Sun, R-C, *Structural characterization of hemicelluloses fractionated by graded ethanol precipitation from Pinus yunnanensis*. Carbohydrate Research, **2012**. 352: p. 159-165.
- [21] Saulnier, F, *Influence de traitements physico-chimiques des renforts sur le comportement mécanique des composites à base de co-produits de bois*. 2013, Université Blaise Pascal, France.
- [22] Salmén, L, *Micromechanical understanding of the cell-wall structure*. Comptes Rendus Biologies, **2004**. 327(9–10): p. 873-880.
- [23] Salmén, L, *Wood morphology and properties from molecular perspectives*. Annals of Forest Science, **2015**. 72(6): p. 679-684.
- [24] Van Soest, PJ and Wine, RH, *Use of Detergent in the Analysis of Fibrous Feeds. II. A Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin*. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, **1963**. 46(5): p. 829-835.
- [25] Van Soest, PJ and Wine, RH, *Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. IV. Determination of Plant Cell-Wall Constituents*. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, **1967**. 50(1): p. 50-55.
- [26] Van Soest, PJ and Wine, RH, *Determination of Lignin and Cellulose in Acid-Detergent Fiber with Permanganate*. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, **1968**. 51(4): p. 780-785.
- [27] Fukushima, RS, Kerley, MS, Ramos, MH, Porter, JH, and Kallenbach, RL, *Comparison of acetyl bromide lignin with acid detergent lignin and Klason lignin and correlation with in vitro forage degradability*. Animal Feed Science and Technology, **2015**. 201: p. 25-37.
- [28] Jung, HJG, Varel, VH, Weimer, PJ, and Ralph, J, *Accuracy of Klason lignin and acid detergent lignin methods as assessed by bomb calorimetry*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **1999**. 47(5): p. 2005-2008.
- [29] Kirk, TK and Obst, JR, *Lignin determination*, in *Methods in Enzymology*. 1988, Academic Press. p. 87-101.
- [30] Theander, O and Westerlund, EA, *Studies on dietary fiber. 3. Improved procedures for analysis of dietary fiber*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **1986**. 34(2): p. 330-336.
- [31] Campbell, WG and McDonald, IRC, *The chemistry of the wood cell wall 2. The isolation of beech and spruce acid-soluble and modified lignins*. Journal of the Chemical Society, **1952**(AUG): p. 3180-3183.
- [32] Ahlgren, PA and Goring, DAI, *Removal of Wood Components During Chlorite Delignification of Black Spruce*. Canadian Journal of Chemistry, **1971**. 49(8): p. 1272-1275.
- [33] Kumar, R, Hu, F, Hubbell, CA, Ragauskas, AJ, and Wyman, CE, *Comparison of laboratory delignification methods, their selectivity, and impacts on physiochemical characteristics of cellulosic biomass*. Bioresource Technology, **2013**. 130: p. 372-381.
- [34] Hubbell, CA and Ragauskas, AJ, *Effect of acid-chlorite delignification on cellulose degree of polymerization*. Bioresource Technology, **2010**. 101(19): p. 7410-7415.
- [35] Engelund, ET, Thygesen, LG, Svensson, S, and Hill, CAS, *A critical discussion of the physics of wood-water interactions*. Wood Science and Technology, **2013**. 47(1): p. 141-161.
- [36] Kulasinski, K, *Physical and Mechanical Aspects of Moisture Adsorption in Wood Biopolymers Investigated with Atomistic Simulations*. 2015, ETH Zürich: Zürich.
- [37] Adler, E, *Lignin chemistry—past, present and future*. Wood Science and Technology, **1977**. 11(3): p. 169-218.

- [38] Sakakibara, A, *A structural model of softwood lignin*. Wood Science and Technology, **1980**. 14(2): p. 89-100.
- [39] Reid, ID, *Biodegradation of lignin*. Canadian Journal of Botany, **1995**. 73(S1): p. 1011-1018.
- [40] Stamm, AJ, *The fiber-saturation point of wood as obtained from electrical conductivity measurements*. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, **1929**. 1(2): p. 94-97.
- [41] Chassagne, P, *Contribution à la prédiction des conséquences mécaniques des phénomènes thermo-hydriques couplés*. 2006. p. 163.
- [42] Derome, D, Rafsanjani, A, Patera, A, Guyer, R, and Carmeliet, J, *Hygromorphic behaviour of cellular material: hysteretic swelling and shrinkage of wood probed by phase contrast X-ray tomography*. Philosophical Magazine, **2012**. 92(28-30): p. 3680-3698.
- [43] Patera, A, Derome, D, Griffa, M, and Carmeliet, J, *Hysteresis in swelling and in sorption of wood tissue*. Journal of Structural Biology, **2013**. 182(3): p. 226-234.
- [44] Ross, RJ, Service., UF, and Laboratory, FP, *Wood Handbook : Wood as engineering material*. 2010: General Technical Report (GTR).
- [45] Guitard, D, *Mécanique du matériau bois et composites*. 1987.
- [46] Young, T, *An Essay on the Cohesion of Fluids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, **1805**. 95: p. 65-87.
- [47] de Gennes, PG, *Wetting: statics and dynamics*. Reviews of Modern Physics, **1985**. 57(3): p. 827-863.
- [48] Gindl, M, Sinn, G, Gindl, W, Reiterer, A, and Tschegg, S, *A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, **2001**. 181(1-3): p. 279-287.
- [49] Shen, Q, Nylund, J, and Rosenholm, JB, *Estimation of the surface energy and acid-base properties of wood by means of wetting method*. Holzforschung, **1998**. 52(5): p. 521-529.
- [50] Wu, W, Giese, RF, and Vanoss, CJ, *Evaluation of the Lifshitz-van der Waals adic-base approach to determine surface-tension components*. Langmuir, **1995**. 11(1): p. 379-382.
- [51] Vanoss, CJ, Chaudhury, MK, and Good, RJ, *Monopolar surfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, **1987**. 28(1): p. 35-64.
- [52] Vanoss, CJ, Good, RJ, and Chaudhury, MK, *Additive and nonadditive surface-tension components and the interpretation of contact angles*. Langmuir, **1988**. 4(4): p. 884-891.
- [53] Fowkes, FM, *Attractive forces at interfaces*. Industrial and Engineering Chemistry, **1964**. 56(12): p. 40-&.
- [54] Chotirat, L, Chaochanchaikul, K, and Sombatsompop, N, *On adhesion mechanisms and interfacial strength in acrylonitrile-butadiene-styrene/wood sawdust composites*. International Journal of Adhesion and Adhesives, **2007**. 27(8): p. 669-678.
- [55] Bathias, C, *Matériaux composites*, ed. e. édition. 2009: Dunod.
- [56] Ashori, A, Babae, M, Jonoobi, M, and Hamzeh, Y, *Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion*. Carbohydrate Polymers, **2014**. 102: p. 369-375.
- [57] Chowdhury, MJA and Humphrey, PE, *The Effect of Acetylation on the Shear Strength Development Kinetics of Phenolic Resin-To-Wood Bonds*. Wood and Fiber Science, **1999**. 31(7): p. 293-299.

- [58] Jonoobi, M, Harun, J, Mathew, AP, Hussein, MZB, and Oksman, K, *Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics*. Cellulose, **2010**. 17(2): p. 299-307.
- [59] Li, X, Tabil, LG, and Panigrahi, S, *Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review*. Journal of Polymers and the Environment, **2007**. 15(1): p. 25-33.
- [60] Rowell, R, Kawai, S, and Inoue, M, *Dimensionally Stabilized, Very Low Density Fiberboard*. Wood and Fiber Science, **1995**. 27(4): p. 428-436.
- [61] Sreekala, MS, Kumaran, MG, and Thomas, S, *Oil palm fibers: Morphology, chemical composition, surface modification, and mechanical properties*. Journal of Applied Polymer Science, **1997**. 66(5): p. 821-835.
- [62] Tserki, V, Zafeiropoulos, NE, Simon, F, and Panayiotou, C, *A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, **2005**. 36(8): p. 1110-1118.
- [63] Vick, CB and Rowell, RM, *Adhesive bonding of acetylated wood*. International Journal of Adhesion and Adhesives, **1990**. 10(4): p. 263-272.
- [64] Youngquist, JA, Krzysik, A, and Rowell, R, *Dimensional Stability of Acetylated Aspen Flakeboard*. Wood and Fiber Science, **1986**. 18(1): p. 90-98.
- [65] Garcia, RA, *Amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibre de bois MDF par traitements physico-chimiques*. 2005, Université de Laval, Québec.
- [66] Clemons, C, Young, RA, and Rowell, R, *Moisture Sorption Properties of Composite Boards from Esterified Aspen Fiber*. Wood and Fiber Science, **1992**. 24(3): p. 353-363.
- [67] Teaca, CA, Bodirlau, R, and Spiridon, I, *Maleic anhydride treatment of softwood - effect on wood structure and properties*. Cellulose Chemistry and Technology, **2014**. 48(9-10): p. 863-868.
- [68] Rozman, HD, Kumar, RN, Khalil, HPSA, Abusamah, A, and Abu, R, *Chemical Modification of Wood with Maleic Anhydride and Subsequent Copolymerization with Diallyl Phthalate*. Journal of Wood Chemistry and Technology, **1997**. 17(4): p. 419-433.
- [69] Kazayawoko, M, Balatinecz, JJ, Woodhams, RT, and Sodhi, RNS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Lignocellulosic Materials Treated with Maleic Anhydride and Polypropylenes*. Journal of Wood Chemistry and Technology, **1998**. 18(1): p. 1-26.
- [70] Mohebbi, B, Fallah-Moghadam, P, Ghotbifar, AR, and Kazemi-Najafi, S, *Influence of Maleic-Anhydride-Polypropylene (MAPP) on Wettability of Polypropylene/Wood Flour/Glass Fiber Hybrid Composites*. Journal of Agricultural Science and Technology, **2011**. 13(Number 6): p. 877-884.
- [71] Felix, JM and Gatenholm, P, *The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science, **1991**. 42(3): p. 609-620.
- [72] Matuana, LM, Balatinecz, JJ, Sodhi, RNS, and Park, CB, *Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR Spectroscopy*. Wood Science and Technology, **2001**. 35(3): p. 191-201.
- [73] Dányádi, L, Móczó, J, and Pukánszky, B, *Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **2010**. 41(2): p. 199-206.
- [74] John, MJ and Anandjiwala, RD, *Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites*. Polymer Composites, **2008**. 29(2): p. 187-207.

- [75] Pickering, KL, Abdalla, A, Ji, C, McDonald, AG, and Franich, RA, *The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **2003**. 34(10): p. 915-926.
- [76] Stamm, AJ, Burr, HK, and Kline, AA, *Staybwood—Heat-Stabilized Wood*. Industrial & Engineering Chemistry, **1946**. 38(6): p. 630-634.
- [77] Bourgois, J, Bartholin, MC, and Guyonnet, R, *Thermal-treatment of wood – analysis of the obtained product*. Wood Science and Technology, **1989**. 23(4): p. 303-310.
- [78] Özgenç, Ö, Durmaz, S, Boyacı, IH, and Eksi-Kocak, H, *Determination of chemical changes in heat-treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2017**. 171: p. 395-400.
- [79] Rowell, R, Lange, S, McSweeney, J, and Davis, M, *Modification of wood fiber using steam*, in *Proceedings of the 6th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium & Workshop on the Chemical Modification of Cellulosics*, O.S.U. Wood Science and Engineering Department, Editor. 2002: Portland, Oregon, USA. p. 606-615.
- [80] Mburu, F, Dumarçay, S, Bocquet, JF, Petrisans, M, and Gérardin, P, *Effect of chemical modifications caused by heat treatment on mechanical properties of Grevillea robusta wood*. Polymer Degradation and Stability, **2008**. 93(2): p. 401-405.
- [81] Podgorski, L, Chevet, B, Onic, L, and Merlin, A, *Modification of wood wettability by plasma and corona treatments*. International Journal of Adhesion and Adhesives, **2000**. 20(2): p. 103-111.
- [82] Lux, C, Szalay, Z, Beikircher, W, Kováčik, D, and Pulker, HK, *Investigation of the plasma effects on wood after activation by diffuse coplanar surface barrier discharge*. European Journal of Wood and Wood Products, **2013**. 71(5): p. 539-549.
- [83] Klarhöfer, L, Viöl, W, and Maus-Friedrichs, W, *Electron spectroscopy on plasma treated lignin and cellulose*. Holzforschung, **2010**. 64(3): p. 331-336.
- [84] Avramidis, G, Wascher, R, Militz, H, and Viöl, W, *Impact of air-plasma treatment at atmospheric pressure on wood and wood extractives*. International Wood Products Journal, **2016**. 7(2): p. 76-79.
- [85] Tressaud, A, Durand, E, Labrugère, C, Kharitonov, AP, and Kharitonova, LN, *Modification of surface properties of carbon-based and polymeric materials through fluorination routes: From fundamental research to industrial applications*. Journal of Fluorine Chemistry, **2007**. 128(4): p. 378-391.
- [86] Boltalina, OV, *Fluorination of fullerenes and their derivatives*. Journal of Fluorine Chemistry, **2000**. 101(2): p. 273-278.
- [87] Zhang, W, Bonnet, P, Dubois, M, Ewels, CP, Guérin, K, Petit, E, Mevellec, J-Y, Vidal, L, Ivanov, DA, and Hamwi, A, *Comparative Study of SWCNT Fluorination by Atomic and Molecular Fluorine*. Chemistry of Materials, **2012**. 24(10): p. 1744-1751.
- [88] Serpe, G, Huiban, Y, Lynch, J, Dole- Robbe, JP, and Legfay, G, *Polyethylene plasma fluorination and permeability relationships to methanol- gasoline mixtures*. Journal of Applied Polymer Science, **1996**. 61(10): p. 1707-1715.
- [89] Di Mundo, R, Palumbo, F, and d'Agostino, R, *Influence of Chemistry on Wetting Dynamics of Nanotextured Hydrophobic Surfaces*. Langmuir, **2010**. 26(7): p. 5196-5201.
- [90] Wu, J, Xia, J, Lei, W, and Wang, B-p, *Fabrication of superhydrophobic surfaces with double-scale roughness*. Materials Letters, **2010**. 64(11): p. 1251-1253.
- [91] Kuriakose, AK and Margrave, JL, *Kinetics of the Reactions of Elemental Fluorine. IV. Fluorination of Graphite*. The Journal of Physical Chemistry, **1965**. 69(8): p. 2772-2775.



- [92] Lagow, RJ, *Fluorine Compounds, Organic, Direct Fluorination*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000, John Wiley & Sons, Inc.
- [93] Kharitonov, AP, *Direct fluorination of polymers—From fundamental research to industrial applications*. *Progress in Organic Coatings*, **2008**. 61(2–4): p. 192-204.
- [94] Kaneko, Y, Abe, M, and Ogino, K, *Adsorption characteristics of organic compounds dissolved in water on surface-improved activated carbon fibres*. *Colloids and Surfaces*, **1989**. 37: p. 211-222.
- [95] Menéndez, JA, Phillips, J, Xia, B, and Radovic, LR, *On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties*. *Langmuir*, **1996**. 12(18): p. 4404-4410.
- [96] Kharitonov, AP, Simbirtseva, GV, Tressaud, A, Durand, E, Labrugère, C, and Dubois, M, *Comparison of the surface modifications of polymers induced by direct fluorination and rf-plasma using fluorinated gases*. *Journal of Fluorine Chemistry*, **2014**. 165: p. 49-60.
- [97] Peyroux, J, Dubois, M, Tomasella, E, Batisse, N, Kharitonov, AP, Flahaut, D, Romana, L, and Thomas, P, *Surface modification of low-density polyethylene packaging film via direct fluorination*. *Surface and Coatings Technology*, **2016**. 292: p. 144-154.
- [98] Delbé, K, Thomas, P, Himmel, D, Mansot, JL, Dubois, M, Guérin, K, Delabarre, C, and Hamwi, A, *Tribological Properties of Room Temperature Fluorinated Graphite Heat-Treated Under Fluorine Atmosphere*. *Tribology Letters*, **2009**. 37(1): p. 31.
- [99] Hunger, HF and Heymach, GJ, *Cathodic Discharge of Graphite Intercalation Compounds in Organic Electrolytes*. *Journal of The Electrochemical Society*, **1973**. 120(9): p. 1161-1168.
- [100] Mar, M, Ahmad, Y, Guérin, K, Dubois, M, and Batisse, N, *Fluorinated exfoliated graphite as cathode materials for enhanced performances in primary lithium battery*. *Electrochimica Acta*, **2017**. 227: p. 18-23.
- [101] Watanabe, N, *Two types of graphite fluorides, (CF)<sub>n</sub> and (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>, and discharge characteristics and mechanisms of electrodes of (CF)<sub>n</sub> and (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub> in lithium batteries*. *Solid State Ionics*, **1980**. 1(1): p. 87-110.
- [102] Maity, J, Jacob, C, Das, CK, Kharitonov, AP, Singh, RP, and Alam, S, *Fluorinated aramid fiber reinforced polypropylene composites and their characterization*. *Polymer Composites*, **2007**. 28(4): p. 462-469.
- [103] Maity, J, Jacob, C, Das, CK, Alam, S, and Singh, RP, *Direct fluorination of Twaron fiber and the mechanical, thermal and crystallization behaviour of short Twaron fiber reinforced polypropylene composites*. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, **2008**. 39(5): p. 825-833.
- [104] Maity, J, Jacob, C, Das, CK, Alam, S, and Singh, RP, *Direct fluorination of UHMWPE fiber and preparation of fluorinated and non-fluorinated fiber composites with LDPE matrix*. *Polymer Testing*, **2008**. 27(5): p. 581-590.
- [105] Li, G, Kaneko, K, Ozeki, S, Okino, F, Ishikawa, R, Kanda, M, and Touhara, H, *Water rejective nature of fluorinated microporous carbon-fibers*. *Langmuir*, **1995**. 11(3): p. 716-717.
- [106] Bismarck, A, Tahhan, R, Springer, J, Schulz, A, Klapotke, TM, and Zell, H, *Influence of fluorination on the properties of carbon fibres*. *Journal of Fluorine Chemistry*, **1997**. 84(2): p. 127-134.
- [107] Sapiéha, S, Verreault, M, Klembergsapiéha, JE, Sacher, E, and Wertheimer, MR, *X-RAY PHOTOELECTRON STUDY OF THE PLASMA FLUORINATION OF LIGNOCELLULOSE*. *Applied Surface Science*, **1990**. 44(2): p. 165-169.

- [108] Sahin, HT, Manolache, S, Young, RA, and Denes, F, *Surface fluorination of paper in CF<sub>4</sub>-RF plasma environments*. Cellulose, **2002**. 9(2): p. 171-181.
- [109] Bongiovanni, R, Montefusco, F, Priola, A, Macchioni, N, Lazzeri, S, Sozzi, L, and Ameduri, B, *High performance UV-cured coatings for wood protection*. Progress in Organic Coatings, **2002**. 45(4): p. 359-363.
- [110] Saulnier, F, Dubois, M, Charlet, K, Frezet, L, and Beakou, A, *Direct fluorination applied to wood flour used as a reinforcement for polymers*. Carbohydrate Polymers, **2013**. 94(1): p. 642-646.
- [111] Pouzet, M, Gautier, D, Charlet, K, Dubois, M, and Béakou, A, *How to decrease the hydrophilicity of wood flour to process efficient composite materials*. Applied Surface Science, **2015**. 353: p. 1234-1241.
- [112] Carstens, PAB, Marais, SA, and Thompson, CJ, *Improved and novel surface fluorinated products*. Journal of Fluorine Chemistry, **2000**. 104(1): p. 97-107.
- [113] du Toit, FJ and Sanderson, RD, *Surface fluorination of polypropylene: 1. Characterisation of surface properties*. Journal of Fluorine Chemistry, **1999**. 98(2): p. 107-114.
- [114] du Toit, FJ and Sanderson, RD, *Surface fluorination of polypropylene: 2. Adhesion properties*. Journal of Fluorine Chemistry, **1999**. 98(2): p. 115-119.
- [115] du Toit, FJ, Sanderson, RD, Engelbrecht, WJ, and Wagener, JB, *The effect of surface fluorination on the wettability of high density polyethylene*. Journal of Fluorine Chemistry, **1995**. 74(1): p. 43-48.
- [116] Ferraria, AM, Lopes da Silva, JD, and Botelho do Rego, AM, *Optimization of HDPE direct fluorination conditions by XPS studies*. Journal of Fluorine Chemistry, **2004**. 125(7): p. 1087-1094.
- [117] Friedrich, JF, Wigan, L, Unger, W, Lippitz, A, Erdmann, J, Gorsler, HV, Prescher, D, and Wittrich, H, *Barrier properties of plasma and chemically fluorinated polypropylene and polyethyleneterephthalate*. Surface and Coatings Technology, **1995**. 74: p. 910-918.
- [118] Hruska, Z and Lepot, X, *Ageing of the oxyfluorinated polypropylene surface: evolution of the acid-base surface characteristics with time*. Journal of Fluorine Chemistry, **2000**. 105(1): p. 87-93.
- [119] Kharitonov, AP and Loginov, BA, *Direct fluorination of polymer final products: From fundamental study to practical application*. Russian Journal of General Chemistry, **2009**. 79(3): p. 635-641.
- [120] Kharitonov, AP and Moskvina, YL, *Direct fluorination of polystyrene films*. Journal of Fluorine Chemistry, **1998**. 91(1): p. 87-93.
- [121] Kharitonov, AP, Moskvina, YL, Teplyakov, VV, and Le Roux, JD, *Direct fluorination of poly(vinyl trimethylsilane) and poly(phenylene oxide)*. Journal of Fluorine Chemistry, **1999**. 93(2): p. 129-137.
- [122] Kharitonov, AP, Simbirtseva, GV, Bouznik, VM, Chepezubov, MG, Dubois, M, Guerin, K, Hamwi, A, Kharbache, H, and Masin, F, *Modification of Ultra-High-Molecular Weight Polyethylene by Various Fluorinating Routes*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, **2011**. 49(16): p. 3559-3573.
- [123] Kharitonov, AP, Taege, R, Ferrier, G, and Piven, NP, *The kinetics and mechanism of the direct fluorination of polyethylenes*. Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, **2005**. 88(3): p. 201-212.
- [124] Kharitonov, AP, Taege, R, Ferrier, G, Teplyakov, V, Syrtsova, DA, and Koops, GH, *Direct fluorination - Useful tool to enhance commercial properties of polymer articles*. Journal of Fluorine Chemistry, **2005**. 126(2): p. 251-263.

- [125] Sanderson, RD, du Toit, FJ, Carstens, PAB, and Wagener, JB, *Fluorination rates of polyolefins as a function of structure and gas atmosphere*. Journal of thermal analysis, **1994**. 41(2): p. 563-581.
- [126] Syrtsova, DA, Kharitonov, AP, Teplyakov, VV, and Koops, GH, *Improving gas separation properties of polymeric membranes based on glassy polymers by gas phase fluorination*. Desalination, **2004**. 163(1): p. 273-279.
- [127] Wochnowski, C, Di Ferdinando, M, Giolli, C, Vollertsen, F, and Bardi, U, *UV-laser-assisted liquid phase fluorination of PMMA*. Applied Surface Science, **2007**. 253(24): p. 9435-9442.
- [128] Kharitonov, AP and Kharitonova, LN, *Surface modification of polymers by direct fluorination: A convenient approach to improve commercial properties of polymeric articles*. Pure and Applied Chemistry, **2009**. 81(3): p. 451-471.

# Chapitre II : Contribution à la compréhension des mécanismes de fluoration

## Sommaire

<b>II.A. Introduction .....</b>	<b>69</b>
<b>II.B. Procédés de fluoration .....</b>	<b>69</b>
II.B.1 Le dispositif mis en place.....	69
II.B.2 Le mode dynamique .....	70
II.B.3 Le mode statique .....	70
<b>II.C. La fluoration directe appliquée aux fibres végétales.....</b>	<b>73</b>
II.C.1 Présentation des fibres traitées .....	73
II.C.2 La réactivité des fibres naturelles.....	74
II.C.3 Caractérisation des fibres fluorées .....	77
II.C.4 Influence de la fluoration sur les fibres.....	85
II.C.5 Une nouvelle méthode pour déterminer la composition chimique des fibres végétales.....	89
II.C.6 Discussion .....	101
II.C.7 L'élaboration d'éco-composite à partir de poudre fluorée.....	102
<b>II.D. Conclusion .....</b>	<b>107</b>
<b>Références.....</b>	<b>110</b>



## II.A. Introduction

L'objectif de la première étape du projet consiste à déterminer la faisabilité du traitement de fluoration sur le bois. Les études préliminaires menées par Saulnier tendent à démontrer que le greffage de fluor en surface de poudre de bois est possible. Cependant, nous avons voulu étendre ce procédé sur d'autres types de fibres végétales, présentant différentes compositions chimiques, afin d'approfondir la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la fluoration de ces matériaux. Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de cette phase initiale. Il dresse une présentation des différents traitements mis en place sur des fibres variées. Ainsi la réactivité comparée des fibres végétales vis-à-vis de la fluoration est également abordée. Enfin, les caractérisations des fibres traitées viennent compléter ce chapitre et valider les paramètres à appliquer au bois pour une fluoration optimale.

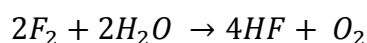
## II.B. Procédés de fluoration

### II.B.1 Le dispositif mis en place

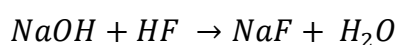
La fluoration des fibres végétales est réalisée à température ambiante. Le procédé est basé sur une réaction hétérogène de type gaz-solide, en l'occurrence du fluor moléculaire  $F_2$  gazeux, et les fibres végétales. Deux modes de fluoration ont été testés, statique et dynamique.

Le dispositif utilisé pour ces deux modes de fluoration est celui présenté en **Figure I-30** dans le paragraphe **I.B.3.b**. Comme présenté dans ce paragraphe, le réacteur est relié à une bouteille de fluor moléculaire  $F_2$  et une bouteille de diazote  $N_2$ . Ce dernier assure la purge du réacteur avant et après fluoration afin d'éliminer toute trace d'humidité et d'évacuer les espèces volatiles fluorées de l'enceinte, avant et après fluoration respectivement.

La sortie du dispositif est reliée à un piège contenant de la chaux sodée (10% de NaOH + 80% de  $Ca(OH)_2$  + 10 % de KOH). Le piège a pour but de neutraliser les éventuelles molécules de difluor excédentaires, balayées du four. Ces dernières réagissent avec l'humidité résiduelle présente dans le piège selon cette réaction :



La chaux sodée contenue dans le piège réagit ensuite avec l'acide fluorhydrique afin de former un précipité inerte de NaF à l'intérieur du piège :



Notons que le matériau à traiter est disposé dans une nacelle en nickel passivée (par une couche de  $NiF_2$  également).

### II.B.2 Le mode dynamique

La fluoration en mode dynamique consiste en une réaction sous un flux continu contrôlé de gaz réactif dans un réacteur ouvert. Dans un premier temps, une purge de l'atmosphère est réalisée pendant 1h sous un flux continu de diazote à température ambiante. Ce mode de fluoration induit une régénération continue du gaz réactif, qui est alors introduit en excès. Pour cette raison, la fluoration de matériaux assez réactifs, tels que le bois, est généralement réalisée via du fluor moléculaire dilué (par un facteur 3 dans notre cas) par un gaz inerte ( $N_2$ ) afin d'éviter une fluoration trop importante, voire la combustion du matériau. Une fois la fluoration réalisée, le flux de  $F_2$  est stoppé et l'enceinte est soumise à une purge sous  $N_2$  pendant une heure afin d'éliminer le fluor moléculaire non consommé et toujours présent dans le réacteur, ainsi que les coproduits de réaction de fluoration ( $HF$ ,  $CF_4$  et  $C_2F_6$ ).

### II.B.3 Le mode statique

Contrairement au procédé dynamique, la fluoration statique est basée sur l'injection d'une quantité fixe de gaz réactif dans une enceinte fermée, mise sous vide préalablement. Le mode statique fût principalement utilisé dans cette partie du travail, à savoir la comparaison de la réactivité entre différents types de fibres végétales. Le choix de ce dispositif pour cette étude comparative se base sur plusieurs raisons. Tout d'abord, contrairement au procédé dynamique, la mise sous vide de l'enceinte de fluoration permet un contrôle précis de la quantité de gaz réactif injectée, ce qui facilite la comparaison. D'autre part, l'avancement de la réaction ainsi que la réactivité du produit peuvent ainsi être suivis grâce à l'évolution de la pression au sein du réacteur pendant la fluoration.

La fluoration des fibres végétales a suivi un protocole rigoureusement identique entre les matériaux afin de rendre la comparaison la plus fiable possible. Un échantillon de 100 mg de fibres végétales est placé dans un Buchi et subit un séchage sous vide primaire ( $10^{-3}$  bar) pendant une heure à  $100^\circ C$ . Ce séchage vise à éliminer les molécules d'eau adsorbées lors de l'exposition à l'air libre. Les fibres sont ensuite disposées dans le réacteur et subissent le protocole expérimental au sein de l'enceinte de fluoration schématisé en termes de pression et flux sur la **Figure II-1**. L'échelle des ordonnées de la pression dans le réacteur est exprimée en pression relative, avec comme référence la pression atmosphérique, soit  $P_{atm} = 0$  mbar dans cette échelle.

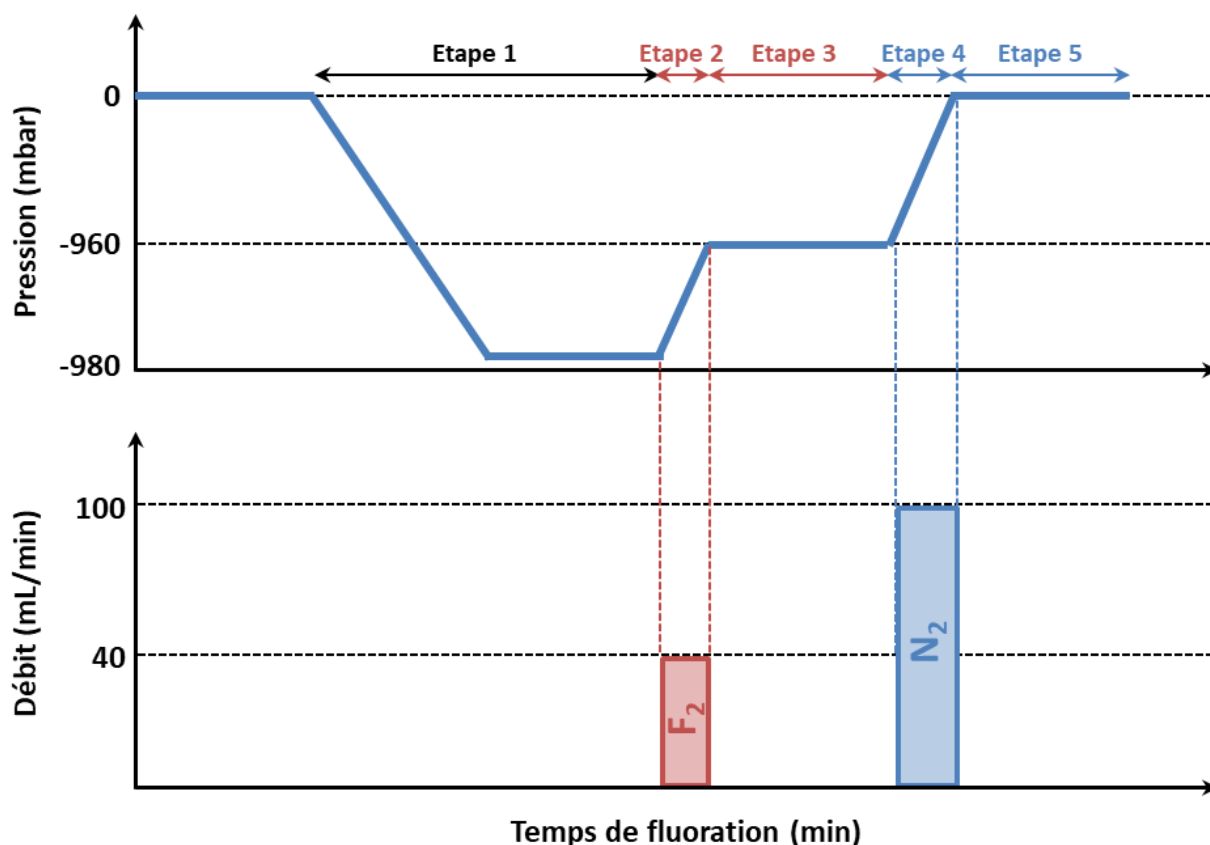


Figure II-1 : Protocole de fluoration directe en mode statique

Le procédé implique différentes étapes :

- Etape 1 : Application d'un vide primaire dynamique pendant 1h afin de purger l'enceinte de fluoration (-980 mbar en pression relative).
- Etape 2 : Injection de 20 mbar de fluor moléculaire pur à débit constant (40 mL/min). Pour l'étude de la fluoration des fibres végétales, le gaz réactif n'est pas dilué avec du diazote, afin d'induire une différence de réactivité encore plus marquée entre les différents matériaux.
- Etape 3 : Fluoruration pendant 3h.
- Etape 4 : Injection de diazote à débit constant (100 mL/min) jusqu'à la pression atmosphérique.
- Etape 5 : Balayage au diazote pendant 1h afin d'évacuer les molécules de F<sub>2</sub> et les éventuelles espèces volatiles produites par la fluoruration (CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>).

L'évolution de la pression lors de la fluoration des fibres végétales se divise en deux phases (cf. **Figure II-2**) :



- Phase 1 : Dans un premier temps, la pression à l'intérieur de l'enceinte de fluoration diminue, ce qui signifie que le fluor moléculaire injecté est consommé par la fibre par un greffage des atomes de fluor à sa surface.
- Etape 2 : La pression augmente après 30 min de réaction. Cette augmentation est synonyme d'un dégagement d'espèces volatiles fluorées ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ) formées par la dégradation de l'échantillon traité.

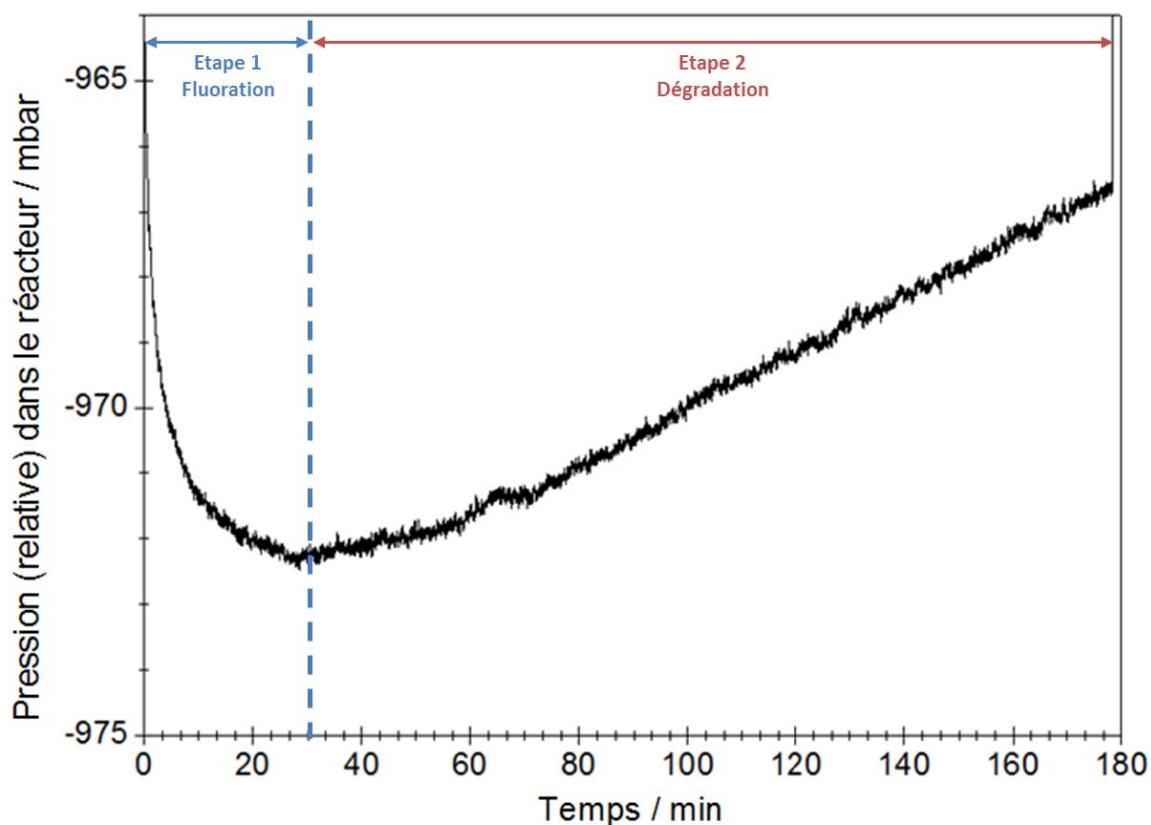


Figure II-2 : Evolution de la pression dans le réacteur pendant la fluoration de la lignine

Ce protocole a donc été appliqué à différents types de fibres végétales avec des teneurs en cellulose et lignine variées. Ces premiers traitements devraient permettre d'évaluer l'influence de la composition chimique lors de la fluoration de ces matériaux, et de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu lors du traitement.

## II.C. La fluoration directe appliquée aux fibres végétales

### II.C.1 Présentation des fibres traitées

L'objectif principal de la première partie de l'étude consiste à évaluer l'impact de la composition chimique des fibres végétales sur leur réactivité vis-à-vis de la fluoration. Les fibres étudiées devaient donc présenter des taux de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine suffisamment différents pour observer un éventuel changement de réactivité. Les fibres sélectionnées sont donc les suivantes : trois essences de bois, le coton, le lin, de la cellulose et de la lignine.

La cellulose utilisée lors de cette étude est microcristalline et provient de Sigma-Aldrich. Le coton provient directement d'une fleur de coton. Le lin, quant à lui, fut fourni par l'entreprise Safilin du Nord-Pas-de-Calais (référence : 5000 Tex Ruban Tape). Parmi les trois essences de bois étudiées, on retrouve évidemment les essences faisant l'objet de cette thèse (sapin et douglas), fournis par la société Scierie du Forez d'Auvergne. La troisième poudre de bois est un mélange d'épicéa et de douglas, utilisée dans le cadre de la thèse de F. Saulnier, dont la composition chimique a été préalablement déterminée [1]. Cet échantillon sert de connecteur entre les deux thèses. Cette poudre sera nommée **Poudre mixte** dans le reste du manuscrit. Enfin, la lignine, un des composants majoritaires du bois, a été fournie par le Dr Alain Celzard de l'Institut Jean Lamour, de l'Université de Lorraine.

Le **Tableau II-1** présente quelques valeurs de composition chimique des fibres naturelles extraites de la littérature [2-8]. Ces compositions sont bien documentées dans la littérature et ne souffrent pas d'inhomogénéités ou de contradictions. Les incertitudes s'avèrent relativement faibles. Avec ce choix de matières premières, la gamme de concentrations en composants est relativement bien couverte (cf. **Figure II-3**).

**Tableau II-1 : Composition chimique des fibres naturelles étudiées**

Echantillon	% de la matière sèche			
	Cellulose	Lignine	Hémicellulose	Extractif
Coton	90-93	0-2	1-5	2-3
Lin	63-74	2-3	6-17	8-9
Douglas	45-56	23-29	13-21	1-3
Sapin	42-52	29-31	-	1-3
Poudre mixte	39-45	32-35	15-24	3-4

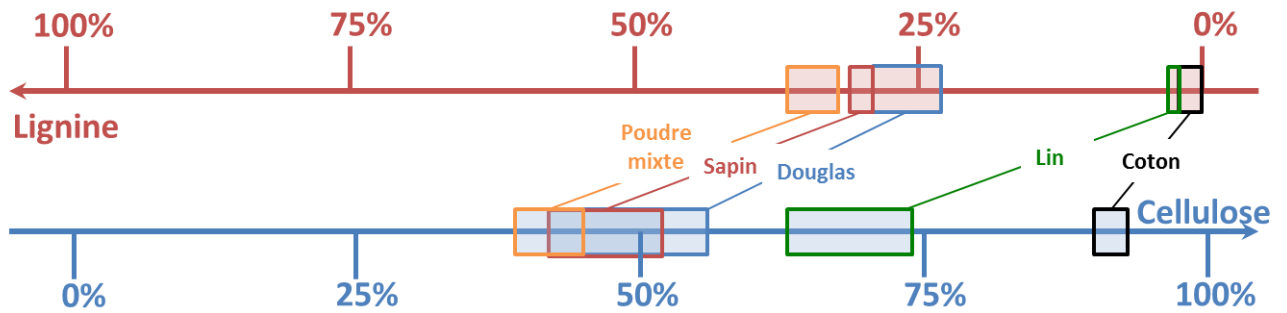


Figure II-3 : Compositions en cellulose et en lignine des fibres traitées

### II.C.2 La réactivité des fibres naturelles

La **Figure II-4** rassemble l'évolution de la pression durant la fluoration de tous les échantillons traités. A partir de ces premières observations, les fibres peuvent être classées selon deux catégories :

- Les fibres réactives, pour lesquelles la fluoration induit des différences de pression importantes (la lignine et les trois essences de bois). En effet, une forte diminution signifie que le greffage d'atomes de fluor est efficace. Une augmentation importante de la pression durant la phase de décomposition, liée à la formation de groupements très fluorés ( $F/C \geq 3$ ), indique également une importante réactivité vis-à-vis de la fluoration.
- Les fibres peu réactives pour lesquelles le traitement engendre une faible évolution de la pression : cellulose, coton et lin.

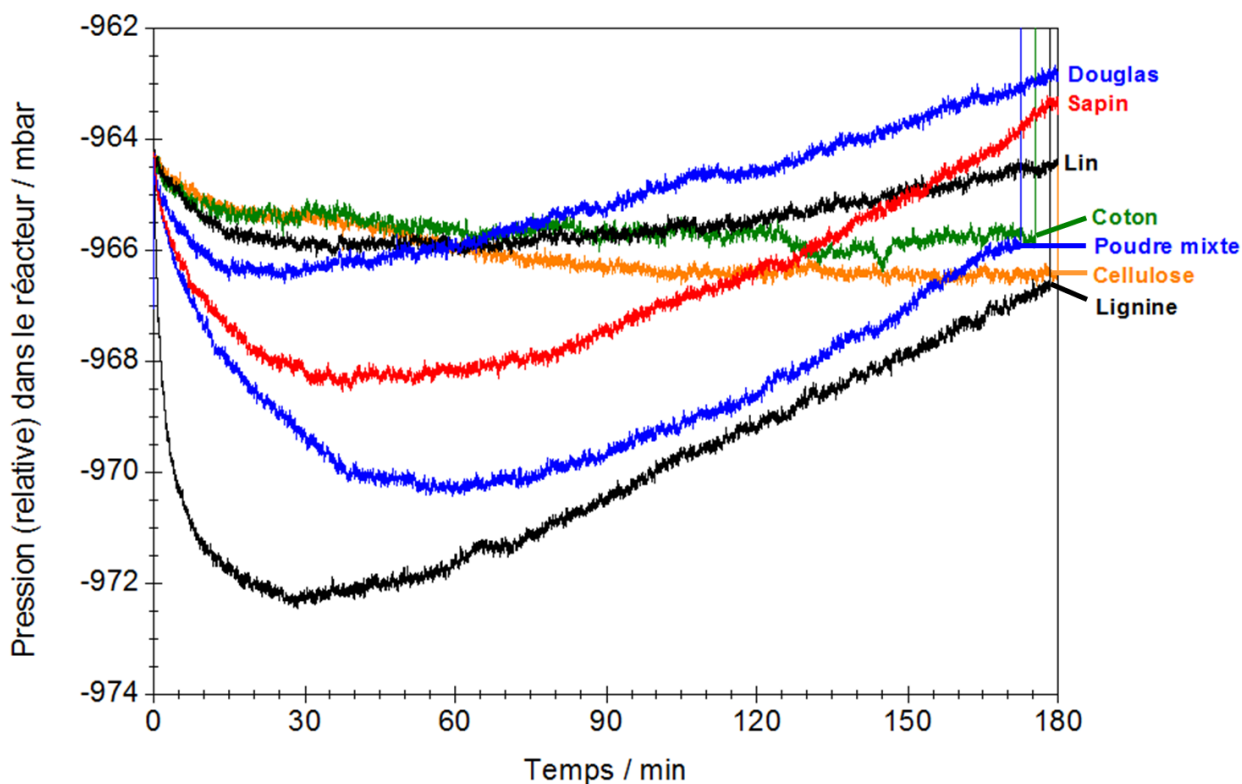


Figure II-4 : Evolution de la pression dans le réacteur pendant la fluoration des fibres

Il est alors possible d'établir un premier classement des fibres selon leur réactivité à partir de ces premières observations :

Lignine > Poudre mixte > Sapin > Douglas >> Lin > Coton et Cellulose

Pour la plupart des fibres (notamment les plus réactives), la transition de l'étape de fluoration à celle de dégradation s'effectue entre 30 et 40 min. Une fluoration trop importante peut donc entraîner une dégradation notable des fibres traitées, d'où la nécessité de contrôler parfaitement la réaction.

La fluoration des fibres végétales s'effectuant en mode statique, et donc dans un réacteur fermé, la quantité de gaz  $F_2$  consommée durant le traitement est directement liée à la diminution de pression pendant la réaction. Afin de calculer la vitesse de consommation du gaz réactif, la pression ( $P_{int}$ ) à l'intérieur du réacteur, avant la décomposition des matériaux traités (soit avant 30 min de fluoration), a été simulée par une loi exponentielle qui vérifie l'équation :

$$P_{int} = A e^{\frac{-t}{B}} + C e^{\frac{-t}{D}} + E \quad \text{II-1}$$

A, B, C, D et E définissant les coefficients nécessaires au calcul de la vitesse de consommation de l'atmosphère fluorée. La **Figure II-5** réunit les évolutions de la pression durant la phase de fluoration ( $t < 30$ min) dans le réacteur pendant le traitement de toutes les fibres végétales étudiées.

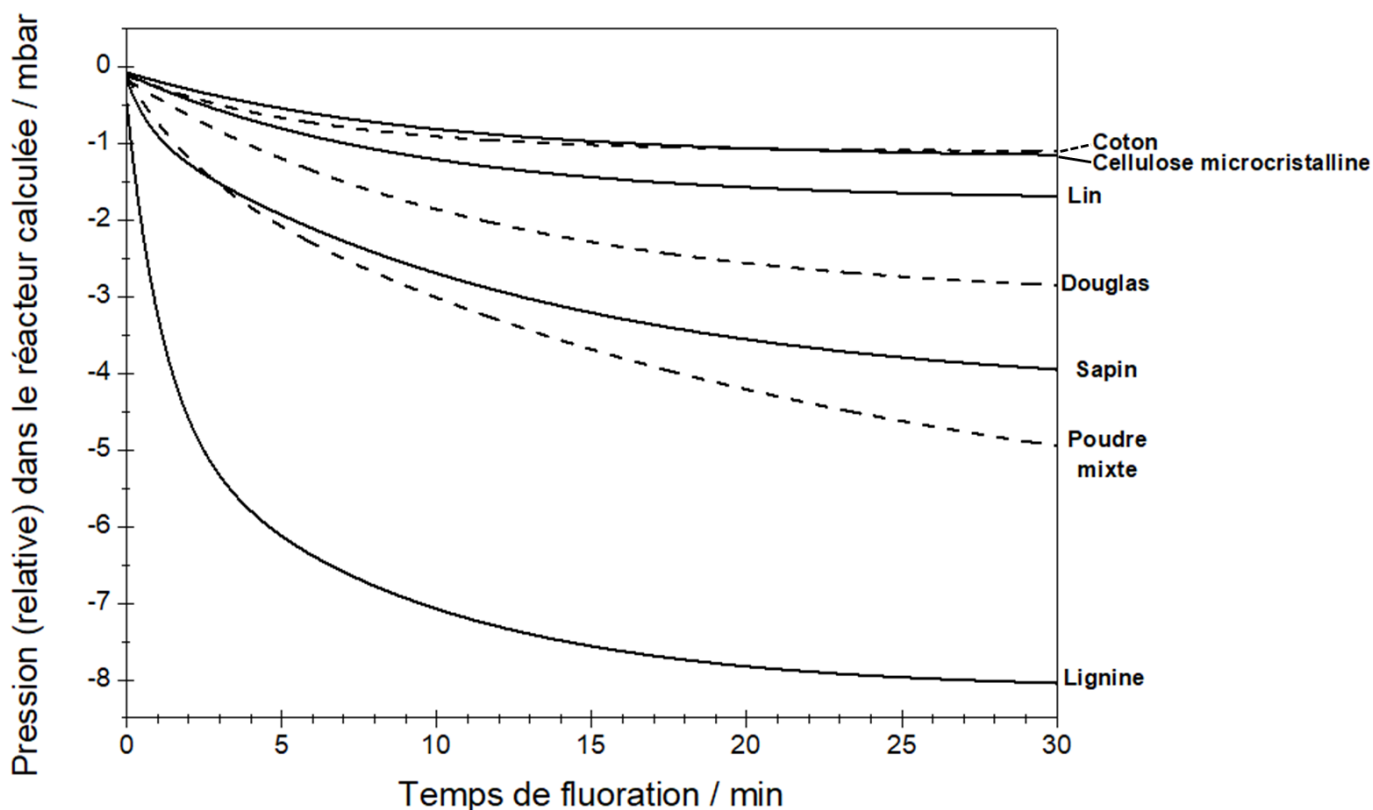


Figure II-5 : Evolution de la pression calculée dans le réacteur pendant la phase de fluoration des fibres

La diminution de la pression se divise en deux étapes. La première est une diminution rapide lors des dix premières minutes de fluoration. Cette chute s'avère directement liée à une consommation importante du fluor injecté. Elle indique une fluoration, voire une perfluoruration des fibres en cours de traitement. La fluoration correspond à un greffage d'atomes de fluor, tandis que la perfluoruration permet d'atteindre une fluoration maximale en convertissant des groupements  $-\text{CH}_2$  en  $-\text{CF}_2$  par exemple.

Après 10 minutes de réaction, la pression tend à se stabiliser. Cette dernière est due à la production d'espèces volatiles de type  $\text{CF}_x$  (majoritairement  $\text{CF}_4$  et  $\text{C}_2\text{F}_6$ ) issues de la décomposition des fibres. La production de ces espèces engendre donc une augmentation de pression qui compense la diminution de pression induite par la fluoruration et la perfluoruration [9]. Les étapes de fluoruration d'une chaîne carbonée virtuelle sont schématisées sur la Figure II-6.

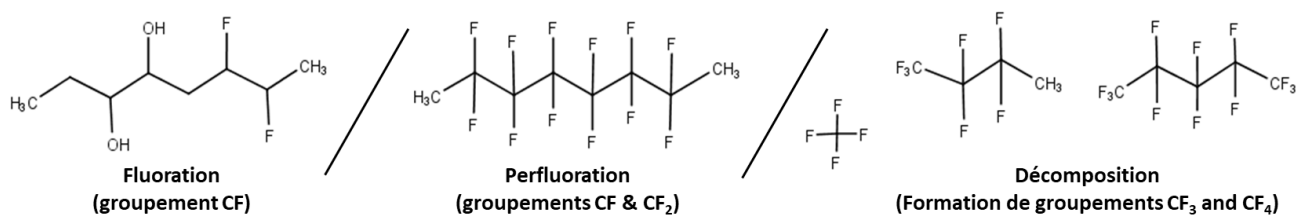


Figure II-6 : Etapes du mécanisme réactionnel pendant la fluoruration

Au-delà de 25 minutes de fluoration, une stabilisation de la pression peut être observée dans le cas de plusieurs fibres, en l'occurrence lignine, douglas et lin. Cette dernière observation signifie que le greffage d'atome de fluor à la surface des fibres est compensé par l'extraction d'atomes de fluor par dégagement de  $CF_4$  et de  $C_2F_6$ . La surface des échantillons semble alors saturée par les atomes de fluor. Le taux de fluoration et l'épaisseur de la couche fluorée formée par le traitement sont donc limités par cette saturation. En d'autres termes, la perte de matière compense la croissance de la couche fluorée.

En outre, dans le cas des échantillons lignocellulosiques (lignine et les trois échantillons de bois), la pression dans le réacteur décroît fortement avec une cinétique rapide, synonyme d'une consommation importante de fluor durant le traitement. Les fibres naturelles avec un haut taux de cellulose (lin, coton and cellulose), moins réactives vis-à-vis de la fluoration, entraînent une consommation moins importante du gaz réactif. Les fibres naturelles peuvent donc être classées selon leur réactivité pendant la fluoration de la manière suivante :

Lignine (3,95) > Poudre mixte (0,7) > Sapin (0,67) > Douglas (0,28) > Lin (0,19) > Coton (0,16) > Cellulose (0,12).

Entre parenthèses apparaît le débit initial de consommation de  $F_2$ , en mL/min, sous-estimé du fait de la consommation immédiate de  $F_2$ . La consommation de fluor suggère son greffage dans le bois ; la caractérisation présentée dans le paragraphe suivant indiquera sa localisation et sa forme.

### II.C.3 Caractérisation des fibres fluorées

#### II.C.3.a. Spectroscopie infrarouge

La **Figure II-7** réunit les spectres infrarouge des fibres avant et après fluoration. Les échantillons y sont classés selon leur taux de cellulose. L'analyse des données infrarouge s'est effectuée par déconvolution rigoureuse des spectres acquis. La réalisation de ces déconvolutions se base sur les principales bandes de vibrations des groupements fonctionnels tirées de la littérature et présentées dans le **Tableau II-3**. Un massif large de bandes est souvent observé pour les polymères fluorés. Sa largeur complique l'observation ; c'est pourquoi le choix a été fait de fixer les contributions du précurseur en position et largeur. L'ajout de contributions supplémentaires est requis pour déconvoluer les spectres ; elles correspondent aux vibrations impliquant des atomes de fluor. Un exemple de déconvolution est donné à la **Figure II-8** pour le sapin, les autres étant présentés en annexe F.2.

La présence de liaisons carbone-fluor (C-F) après la fluoration des fibres est prouvée par l'apparition de bandes de vibration à 1080, 1130, 1200 et 1280  $cm^{-1}$  (courbes hachurées sur la **Figure II-7**). La spectroscopie infrarouge révèle également que l'apparition des contributions liées aux groupements fluorés s'accompagne d'une diminution notable de la bande de vibration vers 3000  $cm^{-1}$  des groupements hydroxyles -OH après fluoration. La fluoration entraîne donc une substitution des groupements -OH par des atomes de fluor.

Cette substitution vers  $3000\text{ cm}^{-1}$  est plus marquée dans le cas des fibres contenant un taux de lignine important ( $> 20\%$ ) que dans celui des fibres plus cellulosiques. En effet, après la fluoration de ce type de fibres, l'intensité des bandes de vibration des contributions fluorées s'avère assez faible, tandis que le massif lié aux groupements hydroxyles n'est pas affecté par le traitement. La faible réactivité des fibres cellulosiques vis-à-vis de la fluoration peut d'ailleurs s'expliquer par cette faible substitution des groupements hydroxyles  $\text{-OH}$  pendant leur traitement.

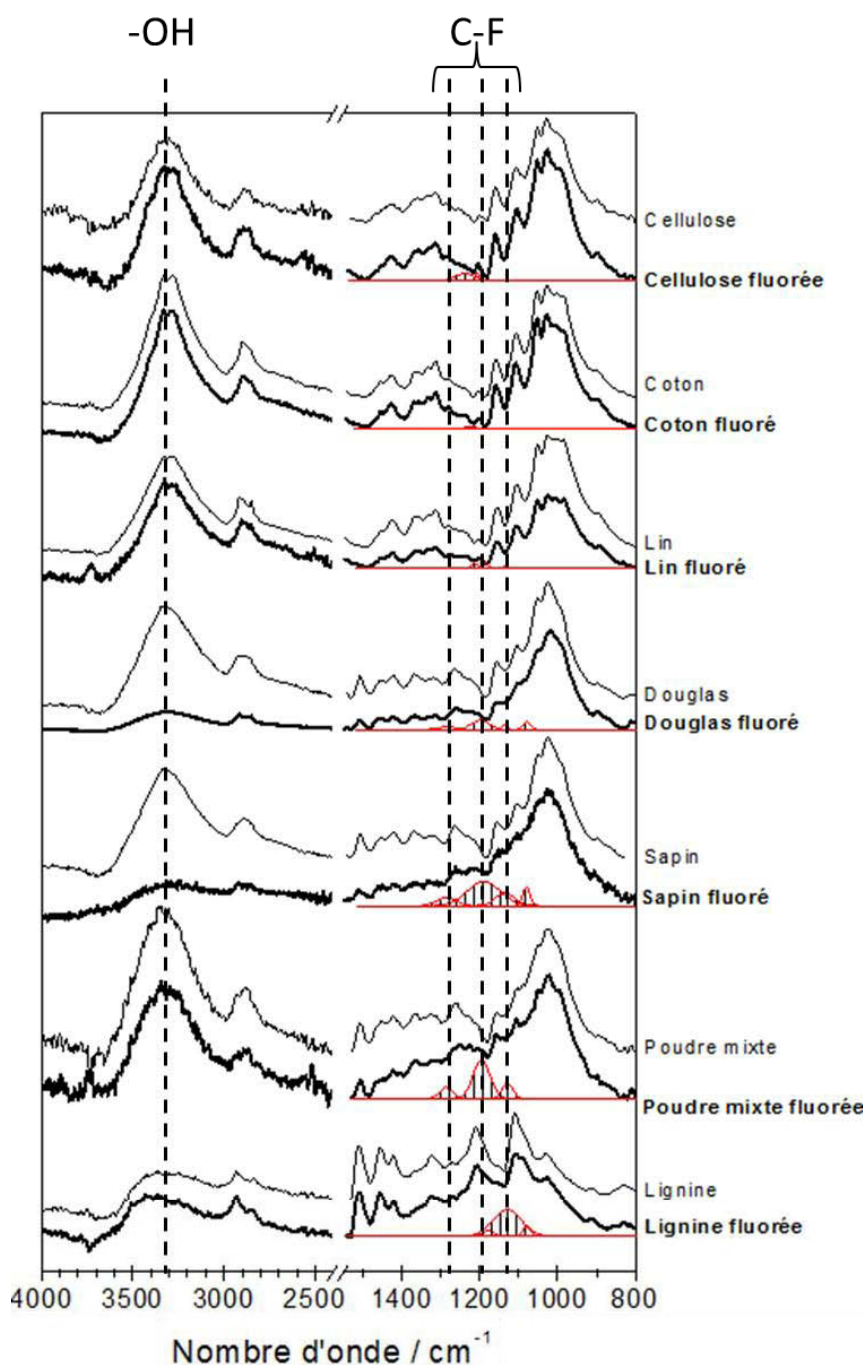
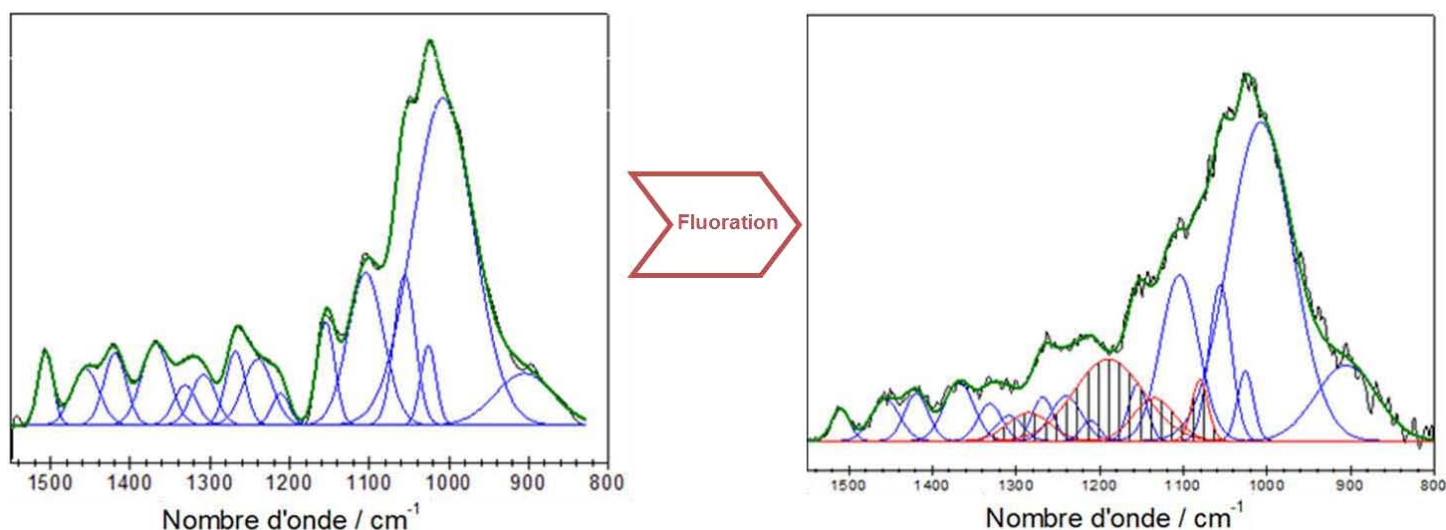


Figure II-7 : Spectre infrarouge des fibres vierges et fluorées



**Figure II-8 : Déconvolution du spectre du sapin vierge (à gauche) et fluoré 3h à température ambiante (à droite)**

Il faut noter ici que la méthode par déconvolution est préférée à celle conventionnelle utilisant la différence de spectres. Le justificatif de ce choix est donné en annexe F.3.

La déconvolution des spectres infrarouge a également permis de déterminer l'aire relative des contributions liées aux groupements hydroxyles et fluorés. Une substitution des groupements –OH par des atomes de fluor devrait engendrer une corrélation entre l'aire des contributions fluorées et la différence d'aire des contributions hydroxyles avant et après fluoration. Ces résultats sont présentés dans le **Tableau II-2**.

**Tableau II-2 : Evolution des aires des contributions obtenues par déconvolution des spectres infrarouge**

Echantillon	Aire de la contribution des fonctions –OH (%)		Diminution de la contribution des fonctions -OH (%)	Aire des contributions des liaisons C-F (%)
	Avant fluoration	Après fluoration		
Cellulose	52,8%	53,1%	0,5%	0,5%
Coton	57,4%	57,0%	0,3%	0,1%
Lin	58,6%	59,1%	0,4%	0,6%
Douglas	54,7%	24,9%	29,8%	4,4%
Sapin	56,5%	22,3%	34,2%	5,6%
Poudre mixte	59,8%	51,0%	8,8%	5,3%
Lignine	39,6%	28,0%	8,0%	6,0%



De façon générale, plus la contribution des groupements fluorés, apparus après fluoration, est importante, plus la diminution de la contribution des groupements –OH due au traitement est intense. En outre, d'après ces résultats, la quantité de groupements hydroxyles retirés par le traitement se révèle plus élevée que la quantité de groupements fluorés greffés dans le cas des fibres lignocellulosiques (essences de bois et lignine). Cette inégalité peut s'expliquer par le fait que la saturation de la surface des fibres en fluor soit atteinte.

En effet, au-delà de cette limite, la réaction de mise en contact avec du fluor moléculaire  $F_2$  entraîne toujours une substitution des groupements –OH par des atomes de fluor. Cependant le taux de fluoration de la surface des fibres n'augmente pas car la quantité d'atomes de fluor greffés par cette substitution est compensée par la perte d'autres atomes de fluor par formation de gaz de type  $CF_4$  et  $C_2F_6$ . Une fluoration au-delà du point de saturation entraîne donc une diminution de la contribution des groupements hydroxyles, sans pour autant augmenter celle des groupements fluorés. D'après cette hypothèse et les résultats du **Tableau II-2**, le taux de saturation de la surface des fibres lignocellulosiques serait atteint lorsque la valeur relative de la contribution des liaisons C-F atteindrait 4 à 6% selon l'essence de bois fluorée.

La très faible évolution des massifs des spectres infrarouge des fibres cellulosiques (lin, coton et cellulose) rend leur interprétation difficile. Cependant, cette faible modification des fonctions chimiques à la surface de ce type de fibres nous confirme leur très faible réactivité vis-à-vis de la fluoration et se recoupe ainsi avec les conclusions tirées dans le paragraphe **II.C.2**.

Tableau II-3 : Assignment des bandes de vibrations des fibres végétales

Assignment	Nombre d'onde de la contribution (cm <sup>-1</sup> )									
	Cellulose [23-27]	Coton [21, 22]	Lin [19, 20]	Douglas [14-18]	Sapin [15-19]	Mixte [15-19]	Lignine [10-13]			
Groupements hydroxyyles O-H	3320	3320	3320	3320	3320	3320	3320			
Elongation C-H	2900	2900	2900	2900	2900	2900	2900			
Elongation des C=O des carbonyles	-	-	-	1730	1730	1730	1730			
Elongation des C=O des cétones conjuguées	-	-	-	1660	1660	1660	1660			
Elongation des O-H de l'eau absorbée	1640	1640	1640	1640	1640	1640	1640			
Elongation des C(sp <sub>2</sub> )=C(sp <sub>2</sub> ) des cycles aromatiques	-	-	-	1600	1600	1600	1600			
Elongation des C=C des cycles aromatiques	-	-	-	1510	1510	1510	1510			
Déformation par élongation des CH <sub>2</sub> (lignine et xylane)	-	-	-	1460	1460	1460	1460			
Déformation dans le plan des -OH	1450	-	-	-	-	-	-			
Vibration des cycles aromatiques, déformation des C-H	1430	1430	1430	1430	1430	1430	1430			
Déformation C-H	1370	1370	1370	1370	1370	1370	1370			
Déformation dans le plan des O-H	1335	-	-	-	-	-	-			
Vibration des cycles de syringyl, élongation des C-O	-	-	-	-	-	-	1330			
Agitation des CH <sub>2</sub>	1320	1320	1320	1320	1320	1320	-			
Déformation des CH <sub>2</sub>	1280	1280	-	-	-	-	-			
Elongation des C=O, cycles de guaiacyl	-	-	-	1260	1260	1260	1260			
Déformation dans le plan des -OH	1240	1240	-	1240	1240	1240	-			
Elongation des C-O-C	1230	1230	1230	1230	1230	1230	1230			
Elongation des C-O-C	1205	1205	1205	1205	1205	1205	1205			
C=O des groupements ester (typique pour la lignine HGS)	-	-	-	-	-	-	1166			
Elongation des C-O-C	1160	1160	1160	1160	1160	1160	-			
Déformation des C-H aromatiques (typique pour syringyl)	-	-	-	-	-	-	1140			
Elongation des C-O-C	1125	1125	1125	1125	1125	1125	-			
Elongation des C-O et des C-C	1110	1110	1110	1110	1110	1110	-			
Déformation des C-O des alcools secondaires et des C=O	-	-	-	-	-	-	1086			
Déformation des C-O des alcools primaires et des C=O	1060	1060	1060	1060	1060	1060	-			
Vibration d'élongation des C-O des esters	1030	1030	1030	1030	1030	1030	1030			
Déformation des C-H	900	900	900	900	900	900	900			
Déformation des C-H	-	-	-	-	-	-	855			

En outre, ces groupements –OH interagissent fortement avec les molécules d'eau via des liaisons hydrogène, comme présenté dans le paragraphe **I.A.4.b** de ce manuscrit. La substitution de ces fonctions hydrophiles par des groupements de type C-F hydrophobes suggère une interaction plus faible avec l'eau après fluoration. De plus, le potentiel caractère hydrophobe issu du traitement devrait être plus efficace dans le cas des fibres avec un haut taux de lignine. L'étude des propriétés hygroscopiques apportées par le traitement sera abordée plus tard dans ce chapitre.

### II.C.3.b. Spectroscopie RMN du $^{19}\text{F}$ à l'état solide

L'analyse par RMN du fluor  $^{19}\text{F}$  fut ensuite effectuée afin de définir la nature exacte des groupements fluorés formés, mais également pour déterminer l'impact de la composition chimique des fibres sur le type de groupement greffé. Ces mesures sont présentées sur la **Figure II-10**. Les différentes liaisons impliquant des atomes de fluor dans un polymère présentent des déplacements chimiques bien différenciés. La **Figure II-9** récapitule les domaines attendus selon les données de la littérature [28-32]. Ils sont larges à cause des environnements variés possibles en premiers et seconds voisins dans la chaîne.

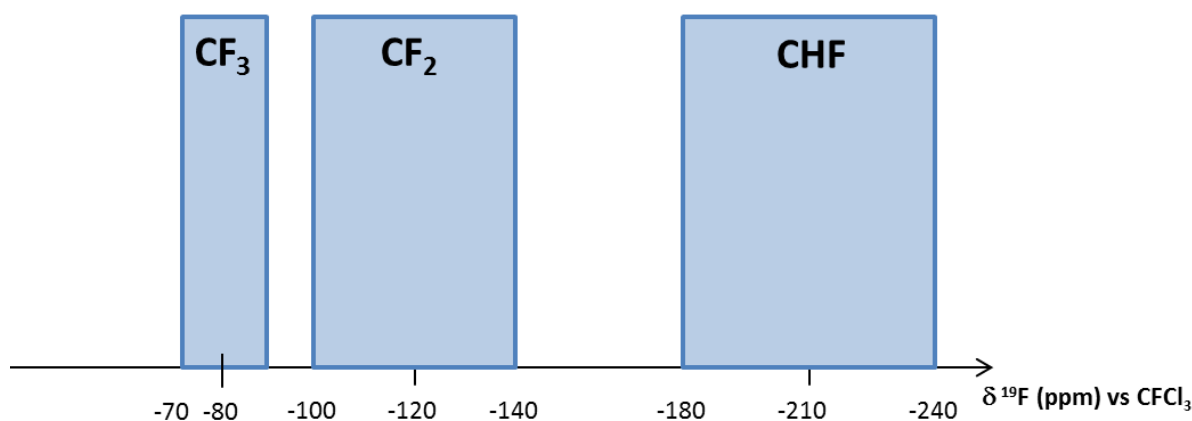


Figure II-9 : Déplacement chimique des groupements fluorés dans un polymère en  $^{19}\text{F}$  RMN

A titre d'exemple, un fluor impliqué dans une liaison C-F d'un groupement  $-\text{CF}_2$  peut avoir les environnements suivants :

- $\text{CH}_2-(\text{CF}_2)-\text{CH}_2$
- $\text{CH}_2-(\text{CF}_2)-\text{CHF}$
- $\text{CHF}-(\text{CF}_2)-\text{CHF}$
- $\text{CH}_2-(\text{CF}_2)-\text{CF}_2$
- $\text{CHF}-(\text{CF}_2)-\text{CF}_2$
- $\text{CF}_2-(\text{CF}_2)-\text{CF}_2$

Soit 6 possibilités en ne comptant que les voisins secondaires dans la chaîne. La densité électronique sur le noyau considéré sera variable à chaque fois et le déplacement chimique sera différent, conduisant à un massif de bandes en RMN. A cette difficulté s'ajoute le couplage dipolaire homonucléaire  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$  et hétéronucléaire  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$  qui élargit aussi les bandes.

Pour obtenir une résolution inférieure à l'écart des massifs, et aussi résoudre le spectre et en déduire quantitativement les rapports des différents groupements  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}_2$  et  $-\text{CHF}$ , une grande vitesse de rotation à l'angle magique (MAS pour Magic Angle Spinning) est nécessaire. Une sonde MAS pouvant appliquer une vitesse maximale de 35 kHz a été utilisée avec des rotors de 2,5 mm de diamètre. La présence de ces groupements fluorés confirme le greffage covalent des atomes de fluor observé par spectroscopie infrarouge, après le traitement. Plus précisément, la **Figure II-10** fait apparaître les massifs liés aux groupements  $-\text{CHF}$ ,  $-\text{CF}_2$  et  $-\text{CF}_3$  dans les domaines attendus. Les centres de symétrie des massifs se situent à -210, -135 et -80 ppm, respectivement. Il faut noter ici que l'on se focalise dans la couche fluorée.

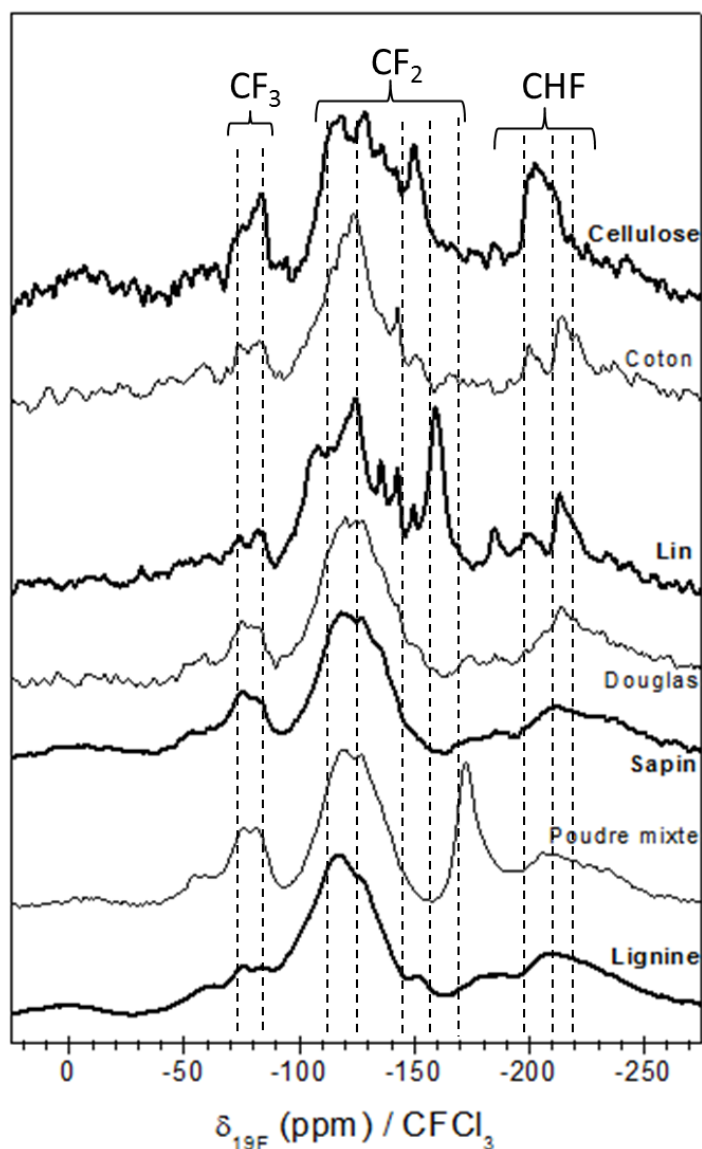


Figure II-10 : Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  MAS enregistrés à 30 kHz des fibres naturelles fluorées

On notera également que le bruit du signal des spectres RMN est d'autant plus important que la fibre sondée possède un taux de cellulose élevé. Cela signifie, à paramètres d'enregistrement équivalents (gain, nombre de scans, masse dans le rotor), que la sonde a plus de mal à détecter les groupements fluorés présentés dans le paragraphe précédent. Ce phénomène peut s'expliquer par une quantité de groupements fluorés greffés plus faible lors du traitement des fibres cellulosiques. Cette dernière remarque concorde avec les conclusions tirées à partir de la spectroscopie infrarouge.

Une analyse des rapports des aires des bandes  $-CF_2/-CHF$  et  $-CF_2/-CF_3$  montre que les matériaux cellulosiques contiennent en relatif beaucoup de  $-CF_3$ , en particulier la cellulose pure. Ceci indique que ces matières se décomposent davantage qu'elles ne se fluorent car le taux de fluor total reste faible au regard du faible rapport signal/bruit (S/B). Un excès de  $CF_2$  est créé pour ces matériaux cellulosiques en accord avec un processus de décomposition majoritaire. Le phénomène de décomposition des fibres cellulosiques, plus favorable que leur fluoration, maintient le taux de fluor total bas, en accord avec les mesures de pression (faible baisse) et les données de spectroscopie IR (bandes C-F faibles).

Au contraire, les bons rapports S/B des douglas, sapin et poudre mixte fluorés révèlent un taux de fluor beaucoup plus élevé. Le schéma suivant résume ces observations, en surdimensionnant la partie fluorée.

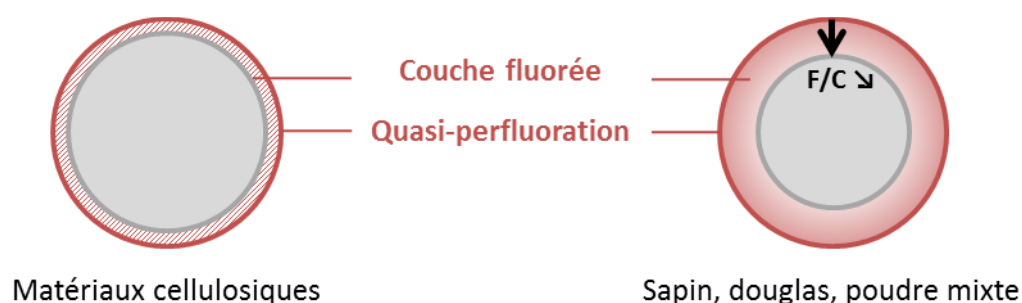


Figure II-11 : Schématisation des couches fluorées sur les matériaux cellulosique (à gauche) et les essences de bois (à droite) traités

On s'attend à un gradient de fluor avec un taux décroissant de l'extérieur vers l'intérieur. Une différence de réactivité d'origine chimique selon la nature des groupements présents et/ou de cinétique due à la diffusion des molécules de fluor expliquent ces mécanismes différents. Une contradiction semble apparaître pour les matériaux cellulosiques, moins réactifs, qui se décomposent davantage. Cette contradiction n'est qu'apparente si l'on considère que le facteur limitant est cinétique avec la diffusion de  $F_2$ . L'hypothèse du rôle des liaisons hydrogène peut être posée pour expliquer ce phénomène.

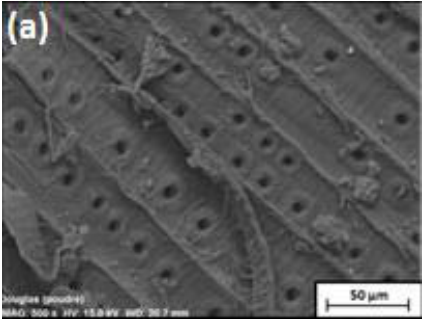
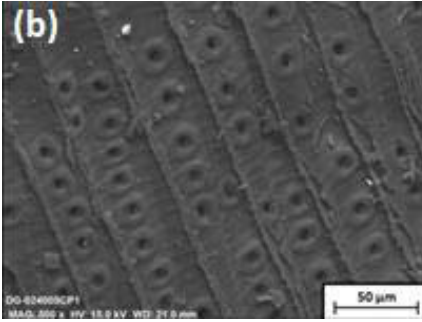
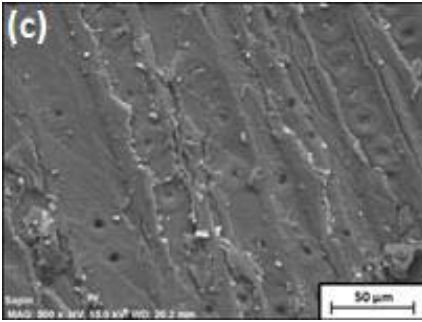
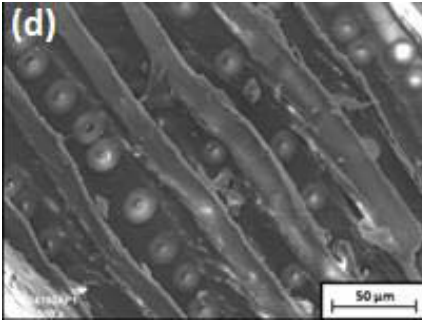
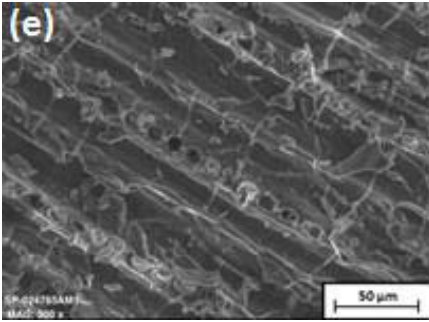
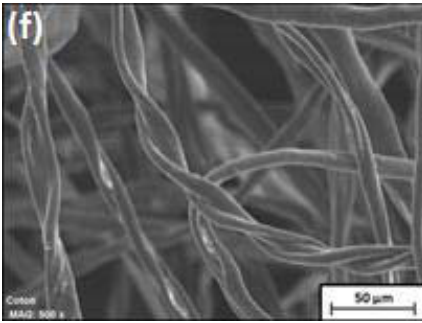
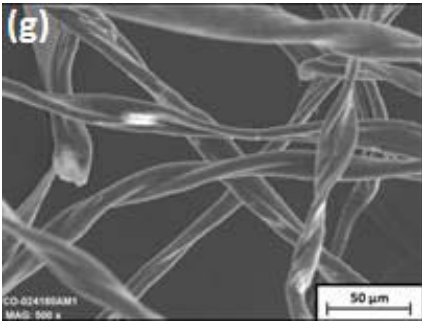
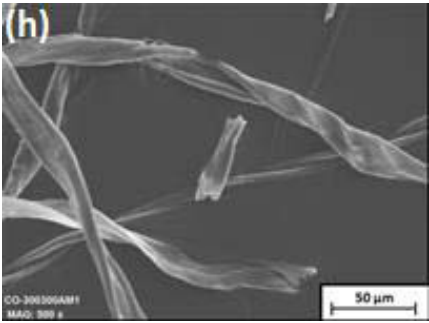
Pour conclure sur les premières caractérisations spectroscopiques, les spectroscopies FT-IR et RMN  $^{19}\text{F}$  du solide confirment le greffage covalent des atomes de fluor durant le traitement. En outre, un haut taux de lignine induit une augmentation de l'intensité de la contribution liée aux liaisons C-F sur les spectres infrarouge et un bruit de signal plus faible sur les spectres RMN. En revanche, un haut taux de cellulose conduit à un faible massif des liaisons C-F en FT-IR et un bruit plus important sur les signaux RMN. La lignine est donc un facteur favorisant le greffage de fluor et la réactivité vis-à-vis de la fluoration, tandis que la cellulose semble inhiber ces derniers, la perfluoruration localisée en surface conduisant même à une décomposition. Les premières caractérisations ont également révélé une corrélation importante entre le rendement du greffage et la composition des fibres naturelles. D'autres caractérisations s'avèrent cependant nécessaires afin d'évaluer l'impact du traitement sur ces fibres.

### II.C.4 Influence de la fluoration sur les fibres

#### *II.C.4.a. Impact de la fluoration sur la morphologie des fibres*

Une rupture des liaisons C-C et/ou des liaisons C-O peut être générée pendant la phase de décomposition de la fluoration, lors d'un traitement prolongé. Ce phénomène de rupture est mis en évidence par la présence de groupements  $\text{CF}_3$  localisés en bouts de chaînes moléculaires. L'ouverture des chaînes moléculaires qui en résulte peut alors drastiquement fragiliser la structure du matériau au point d'engendrer la formation de fissures, voire l'ablation de certaines parties de la fibre. Une fluoration prolongée peut donc modifier la morphologie de surface des fibres naturelles.

**Tableau II-4 : Images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage des fibres vierges et fluorées**

Echantillon	Vierge	Fluoré	
		3h à RT	Sapin : 12h à RT Coton : 5h à 300°C
Douglas			
Sapin			
Coton			

C'est pourquoi une vérification de la structure superficielle de plusieurs fibres fut effectuée par Microscopie Electronique à Balayage (**Tableau II-4**). L'évolution de la morphologie de la poudre de sapin et de douglas, les deux essences au cœur de l'étude menée durant la thèse, avant et après fluoration a été analysée. En outre, nous nous sommes également intéressés à l'impact de la fluoration sur la structure de la fibre la plus cellulosique testée, le coton.

Dans le cas de fluorations à température ambiante pour une durée limitée (3h), le traitement permet un greffage des atomes de fluor sur la surface, sans endommager significativement la structure des fibres (**Tableau II-4** b,d et g). Dans le cas des deux essences de bois, les trachéides et les ponctuations, structures intrinsèquement fragiles, s'avèrent être conservées même après 3h de traitement. Les essences de bois qui sont parmi les plus réactives vis-à-vis du traitement (cf. Paragraphe **II.C.2**), n'ont donc pas subi de détérioration structurale majeure avec ces paramètres de traitement. Dans ces conditions, la morphologie de surface du coton se révèle également préservée, étant donnée sa faible réactivité lors du traitement. La décomposition mentionnée précédemment est limitée à l'extrême surface.

Cependant, un traitement sous des conditions plus drastiques (température élevée et/ou longue durée) génère de larges fissures en surface qui peuvent détériorer les propriétés du matériau (**Tableau II-4** e et h). La décomposition des fibres de coton observée après une fluoration de 300°C pendant 5h (**Tableau II-4** h) peut également être expliquée par la dégradation thermique subie par le coton à cette température. Les mesures ATG réalisées durant la thèse ont effectivement confirmé que la température de dégradation du coton testé se situait entre 270 et 280°C (cf. **Figure II-16**). Pour ce matériau, la décomposition thermique se produit avant la fluoration.

### *II.C.4.b. Impact de la fluoration sur l'hygroscopie des fibres*

Afin d'évaluer l'influence du traitement sur l'interaction entre les fibres et les molécules d'eau, les angles de contact entre une goutte d'eau et des pastilles fabriquées à partir des fibres étudiées furent mesurés. Le **Tableau II-5** présente les valeurs des angles de contact entre une goutte d'eau et chaque fibre avant et après fluoration. Le **Tableau II-6**, quant à lui, illustre ces mesures, puisqu'il réunit les clichés correspondant aux angles de contact entre les constituants majeurs du bois (cellulose et lignine), une des essences de bois étudiées (sapin) et une goutte d'eau.

Ces mesures se veulent qualitatives et comparatives entre l'état initial et fluoré. En effet, le pastillage sous une pression de 5 tonnes induit une rugosité intergranulaire. Les angles de contact donnés ici sont apparents.



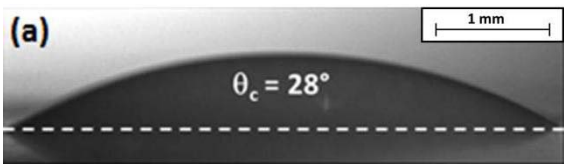
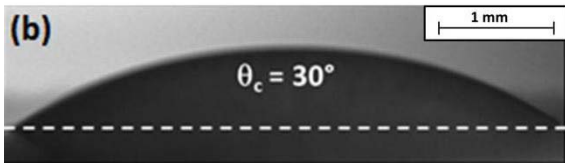
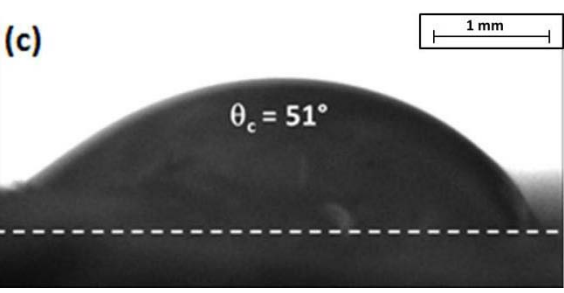
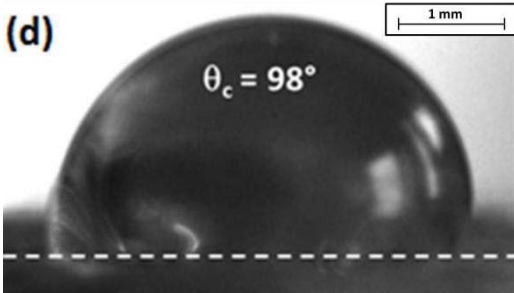
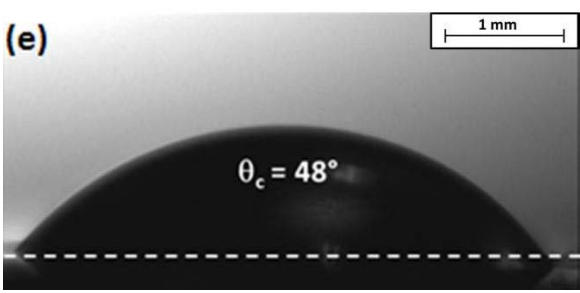
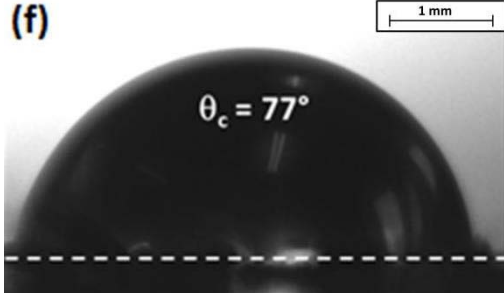
## Chapitre II : Contribution à la compréhension des mécanismes de fluoration

**Tableau II-5 : Angles de contact d'une goutte d'eau sur les pastilles fabriquées à partir de fibres naturelles**

Echantillon	Vierge	Fluoré (3h à RT)	Pourcentage d'augmentation
Cellulose	28°	30°	7%
Coton	NM*	20°	-
Lin	70°	70°	0%
Douglas	70°	85°	21%
Sapin	51°	98°	92%
Poudre mixte	80°	95°	19%
Lignine	48°	77°	60%

\* Non mesurable à cause de l'absorption instantanée de la goutte d'eau

**Tableau II-6 : Visualisation des gouttes d'eau sur une pastille fabriquée à partir de fibres vierges et fluorées**

Echantillon	Vierge	Fluoré (3h à RT)
Cellulose		
Sapin		
Lignine		

Toutes les fibres étudiées présentent naturellement un angle de contact relativement faible ( $< 90^\circ$ ), du fait de leur caractère hydrophile. Le traitement par fluoration tend à augmenter l'angle de contact de la majorité des fibres naturelles. Cette augmentation est synonyme d'une interaction plus faible entre l'eau et les matériaux traités. L'étude a également révélé que plus le taux de lignine de la fibre traitée est important, plus la différence entre l'angle de contact avant et après la fluoration, est grande. En effet, dans le cas des fibres plus cellulosiques (cellulose, coton et lin), une augmentation de l'angle de contact très légère voire insignifiante est enregistrée. En revanche, pour les matériaux lignocellulosiques, le traitement apporte un caractère hydrophobe à la surface des fibres. Ce dernier se manifeste par un bond significatif (entre  $15^\circ$  et  $45^\circ$ ) entre les angles de contact avant et après fluoration.

Les mesures par tensiométrie confirment donc que la fluoration induit une diminution du caractère hydrophile des fibres. En outre, l'impact de la fluoration sur le comportement hygroscopique, c'est-à-dire l'apparition d'un caractère hydrophobe, s'avère corrélé avec la composition chimique des matériaux et par conséquent avec leur réactivité vis-à-vis de la fluoration. Autrement dit, plus un matériau est réactif pendant le traitement, plus l'hydrophobie apportée par ce dernier est importante.

Cette corrélation entre l'efficacité de la fluoration des fibres végétales et leurs compositions chimiques, déjà mise en avant dans les paragraphes précédents, pourrait d'ailleurs être utilisée afin de déterminer la teneur des composants d'une fibre ou d'une essence de bois.

### II.C.5 Une nouvelle méthode pour déterminer la composition chimique des fibres végétales

#### *II.C.5.a. Corrélation entre fluoration et composition chimique*

D'après la **Figure II-5**, la composition chimique des échantillons traités semble directement corrélée avec leur réactivité durant la fluoration. En effet, un haut taux de lignine tend à accélérer le traitement tandis qu'un haut taux de cellulose semble inhiber la réaction. A partir des compositions chimiques des fibres étudiées, tirées de la littérature et résumées dans le **Tableau II-1**, les **Figure II-12** et **Figure II-13** ont pu être tracées. La corrélation entre la réactivité du matériau et sa composition peut être observée sur ces dernières qui présentent la quantité de fluor moléculaire  $F_2$  consommé selon le taux de cellulose et de lignine.

Ces deux figures révèlent une consommation linéaire de fluor ainsi qu'une linéarité entre la composition chimique de la fibre végétale et sa réactivité durant le traitement. Cette proportionnalité entre la réactivité et la composition des fibres naturelles peut être utilisée afin de déterminer expérimentalement le taux des composants du bois. Les régressions linéaires des **Figure II-12** et **Figure II-13** sont alors considérées en tant que courbes d'étalonnage. Une projection orthogonale de la quantité de gaz consommé pendant la réaction sur les courbes d'étalonnage permet de déterminer des taux de cellulose et de lignine expérimentaux.

La fluoration utilisée en tant que méthode de dosage chimique permettrait de classer différentes essences de bois résineux de manière qualitative selon leur composition chimique. Cependant, les conditions opératoires utilisées durant cette première étape de la thèse sont inefficaces sur les matériaux très cellulosiques (coton et cellulose) à cause de la faible réactivité de ces derniers. Cette inefficience se retrouve d'ailleurs sur les **Figure II-12** et **Figure II-13**, où les valeurs liées à ces matériaux ne correspondent pas du tout à celles prédites par la courbe d'étalonnage. Il s'agit alors de durcir les conditions pour les différencier.

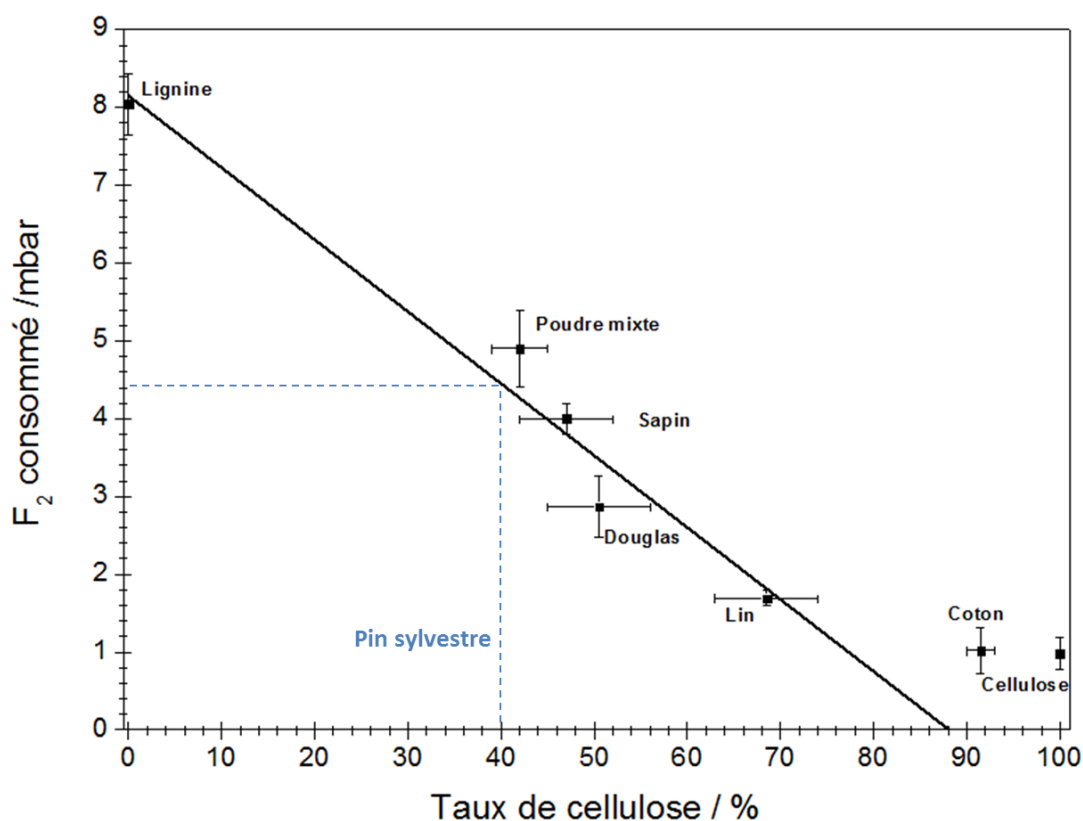


Figure II-12 : Quantité de F<sub>2</sub> consommé pendant la réaction en fonction du taux de cellulose

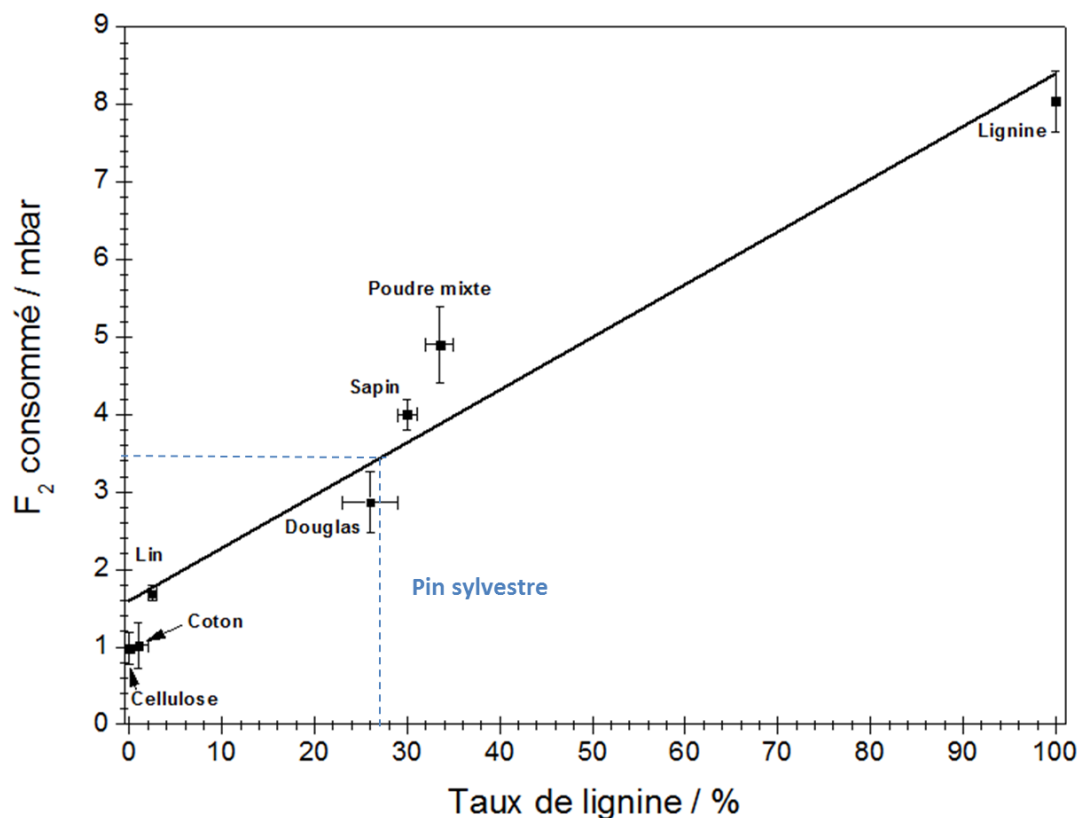


Figure II-13 : Quantité de  $F_2$  consommé en fonction du taux de lignine

### II.C.5.b. Différenciation des matériaux fluorés

Les trois fibres les plus cellulosiques (lin, coton et cellulose) ne réagissent que très peu, voire pas du tout, au fluor gazeux injecté dans le réacteur. Par conséquent, la différenciation de ce type de matériaux par la méthode de dosage évoquée dans le paragraphe précédent se révèle difficile. Dans le but de favoriser la fluoration des fibres cellulosiques, et donc leur différenciation, une réaction en température de ces matériaux a été testée. Le protocole expérimental suivi pour la fluoration en température du lin, du coton et de la cellulose est représenté ci-dessous :

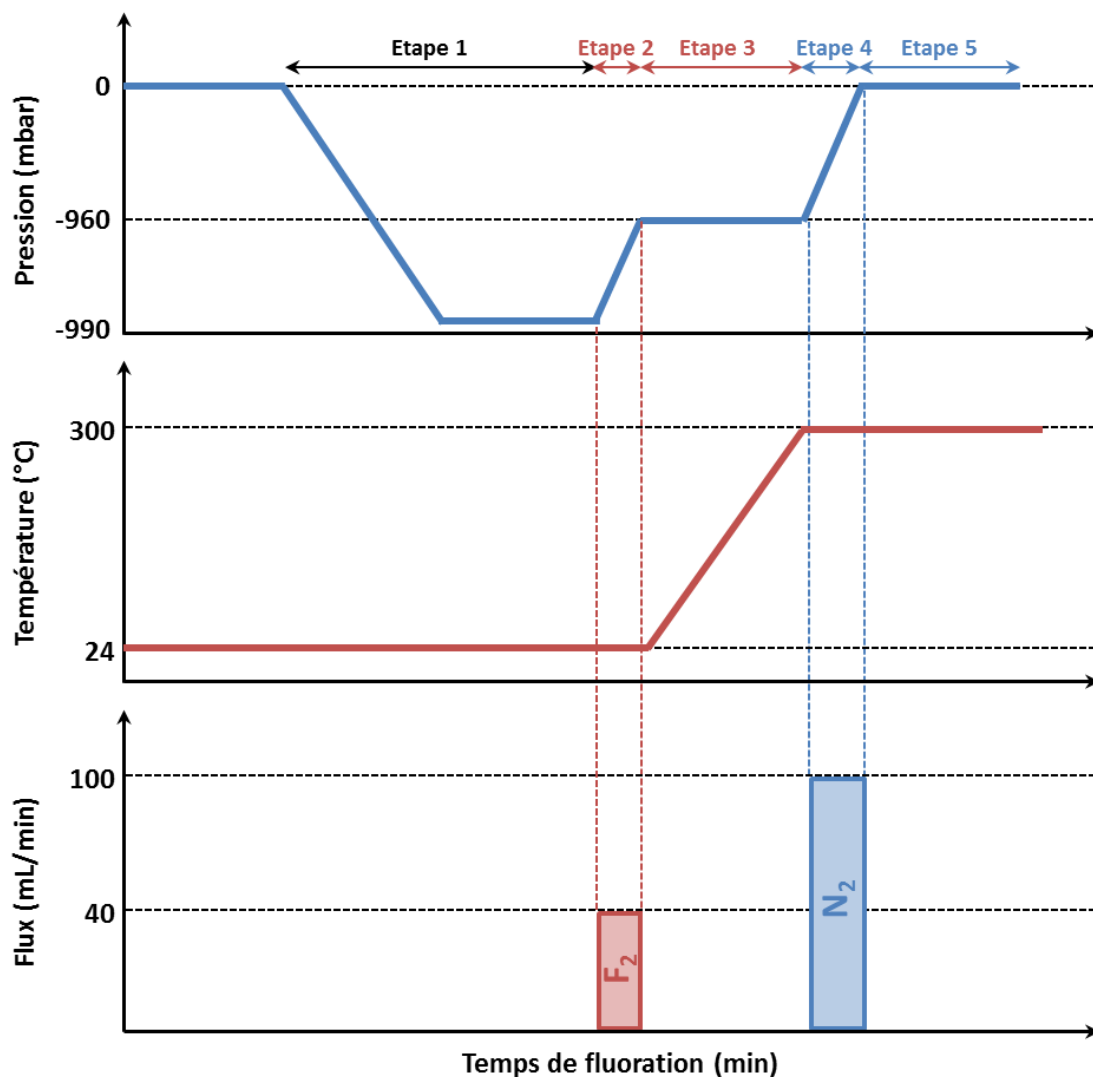


Figure II-14 : Protocole de fluoration directe en température en mode statique

- Etape 1 : Application d'un vide primaire dynamique pendant 1h afin de purger l'enceinte de fluoration
- Etape 2 : Injection de 30 mbar de fluor moléculaire pur à débit constant (40 mL/min) à température ambiante.
- Etape 3 : Fluoration pendant 5h avec montée en température. Cette montée s'effectue de la température ambiante jusqu'à 300°C, avec une vitesse de chauffe de 1°C/min. Le choix d'une montée en température assez lente se justifie afin de faciliter l'observation d'un éventuel changement quant à la cinétique de réaction. Un tel changement serait révélateur d'une initiation de fluoration.
- Etape 4 : Injection de diazote à débit constant (100 mL/min) jusqu'à la pression atmosphérique.

- Etape 5 : Balayage au diazote pendant 1h afin d'évacuer les molécules de  $F_2$  et les éventuelles espèces volatiles produit par la fluoration ( $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ).

Comme dans le cas des fluorations à température ambiante, le suivi du traitement en température fut réalisé grâce à l'évolution de la pression à l'intérieur du réacteur fermé. La **Figure II-15** présente l'évolution de la pression durant la fluoration des trois fibres cellulosiques.

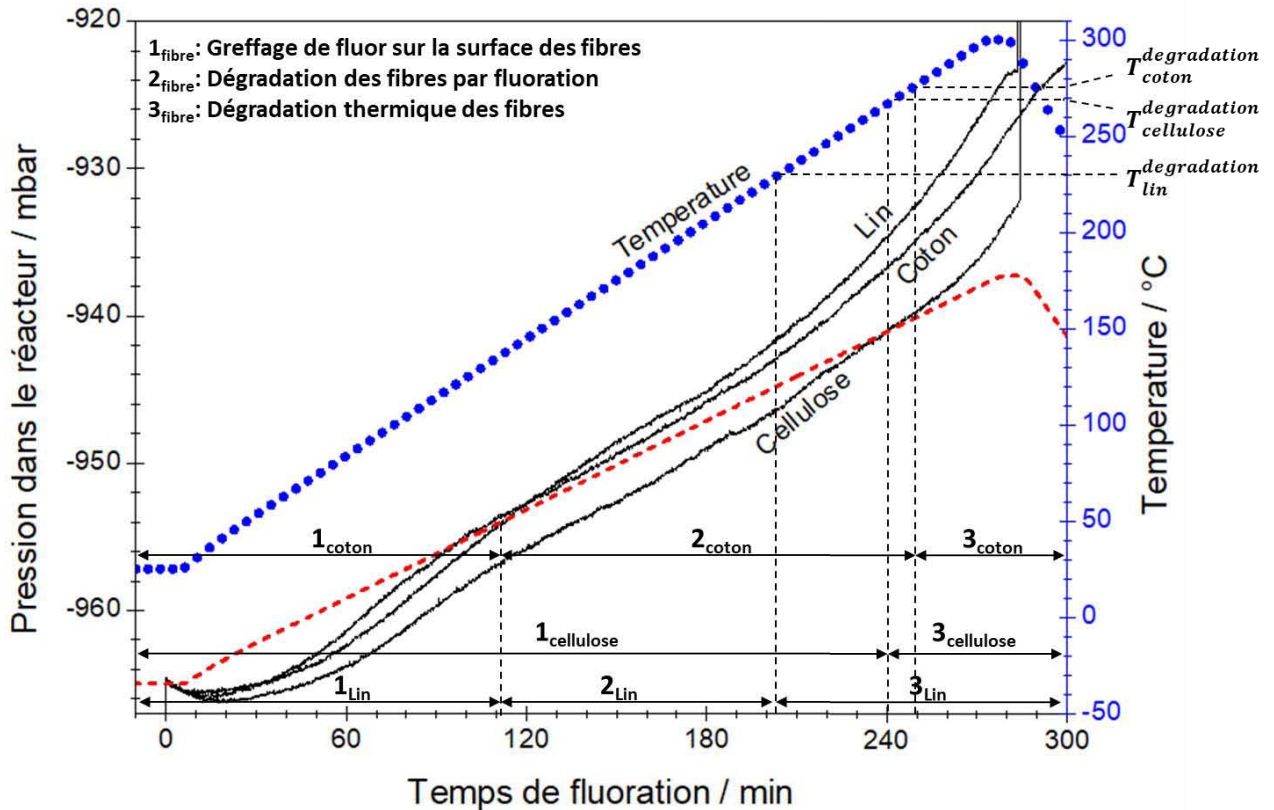


Figure II-15 : Evolutions de la pression et de la température dans le réacteur pendant la réaction chauffée (courbes pleines et en marqueurs ronds respectivement) et pression théorique due à l'augmentation de la température (courbe en pointillé)

La montée en température durant le protocole engendre une augmentation de la pression. Durant ce protocole, l'augmentation de pression dans le réacteur  $P_{réacteur}$  est donc la résultante des deux composantes suivantes :

- l'augmentation de pression due à la température  $P_{Temp}$
- les changements de pression due à la réaction de fluoration  $P_{Fluo}$ . Comme dans le cas du protocole présenté en **Figure II-1**, une consommation de fluor engendre une baisse de pression, tandis que la production d'espèces  $CF_4$  et  $C_2F_6$  cause son augmentation par décomposition du matériau.

$$P_{\text{réacteur}} = P_{\text{Temp}} + P_{\text{Fluo}} \quad \text{II-2}$$

Une distinction de ces deux composantes se révèle donc nécessaire pour l'étude de réactivité durant la fluoration sous chauffage. Pour ce faire, l'augmentation de pression due à la température  $P_{\text{Temp}}$  fut calculée grâce à la relation des gaz parfaits :

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \text{II-3}$$

Ne connaissant ni  $n$ , ni  $V$  avec grande précision, le calcul de  $P_{\text{Temp}}$  doit se faire à partir de paramètres de pression et de température déjà connus selon la relation suivante :

$$P_1 = \frac{nRT_1}{V} \quad \text{II-4}$$

$$P_2 = \frac{nRT_2}{V} \quad \text{II-5}$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{II-6}$$

$$P_2 = P_1 \times \frac{T_2}{T_1} \quad \text{II-7}$$

Les paramètres de pression et de températures connus ( $P_1$ ,  $T_1$ ) sélectionnés seront les paramètres en début de chauffe (début de l'étape 3 sur la **Figure II-14**). La pression due à l'augmentation de la température se calcule alors à partir de l'équation suivante :

$$P_{\text{Temp}} = \left( P_{(\text{F}_2 \text{ injecté})} \times \frac{T_2}{T_{\text{RT}}} \right) + P_{\text{four sous vide}} \quad \text{II-8}$$

Avec :  $P_{(\text{F}_2 \text{ injecté})}$ , la quantité de fluor moléculaire injecté, soit 30 mbar  
 $T_{\text{RT}}$ , la température ambiante, soit 298,15°K  
 $T_2$ , la température pour laquelle on calcule la pression  $P_{\text{Temp}}$ , en °K  
 $P_{\text{four sous vide}}$ , la pression du four après la mise sous vide, soit -995 mbar

La pression calculée à partir de l'équation **II-8** est représentée en pointillé sur la **Figure II-15**.

Les températures atteintes durant ce protocole peuvent engendrer une décomposition thermique des fibres testées. Ainsi, au-delà d'une certaine température, une augmentation de pression dans l'enceinte de fluoration s'explique par la combustion activée par le fluor du matériau testé, et non par une production d'espèces volatiles issue d'une fluoration trop poussée. Pour éviter toute confusion entre ces interprétations, la température de dégradation thermique des trois matériaux étudiés fut déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG). Ces dernières ont été réalisées dans les mêmes conditions que la fluoration :

- sous un vide primaire
- avec une vitesse de montée en température de 1°C/min

La **Figure II-16** présente les ATG du lin, du coton et de la cellulose. Les températures de décomposition thermique du lin, du coton et de la cellulose ont pu être estimées à 230°C, 275 et 270°C, respectivement. Ces dernières sont reportées sur la **Figure II-15** et dénotées  $T_{\text{fibre}}^{\text{dégradation}}$ .

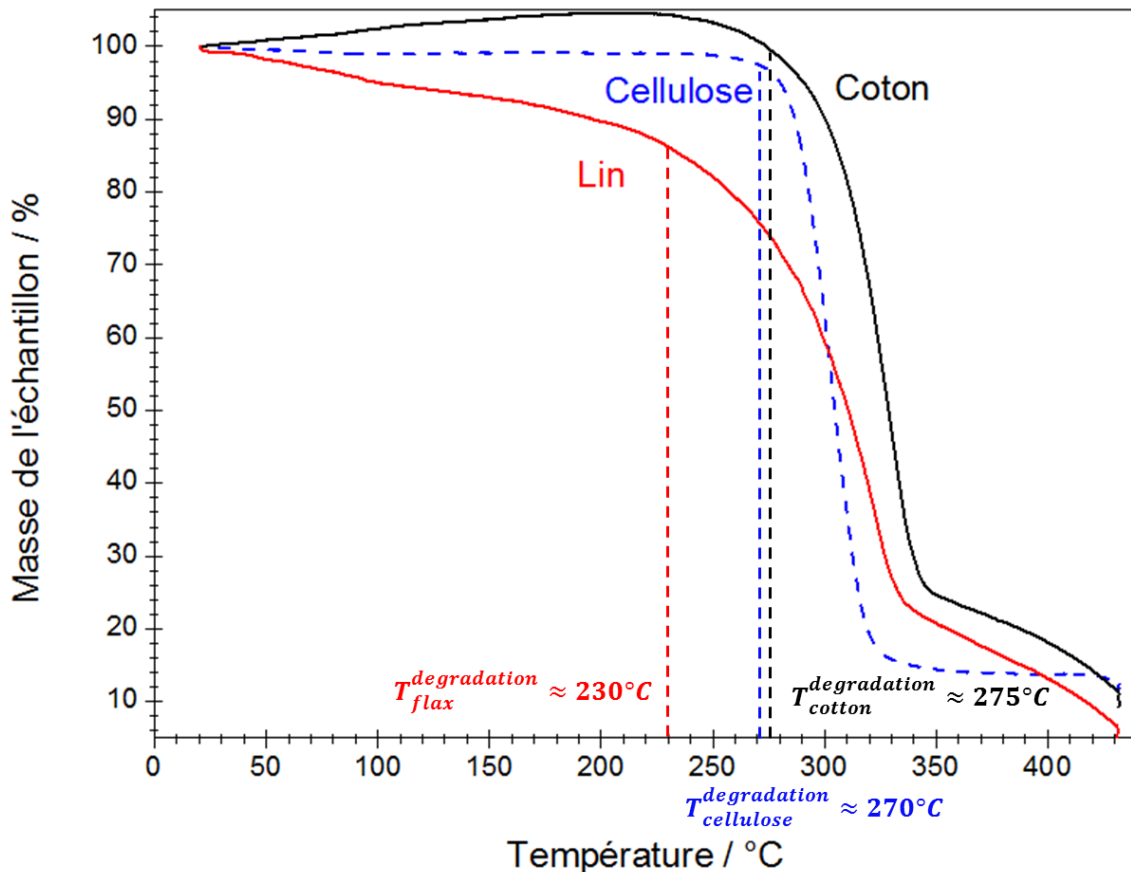


Figure II-16 : Analyses thermogravimétriques des fibres cellulosiques

La fluoration assistée thermiquement des fibres cellulosiques se divise en trois phases :

- Le greffage de fluor à la surface des fibres (phase 1 dans la **Figure II-15**). Cette phase s'identifie par une pression dans le réacteur inférieure à la pression calculée à partir de l'équation **II-8**. En effet, une sous-pression dans le réacteur est synonyme de consommation du gaz réactif injecté.
- La dégradation des fibres par fluoration (phase 2 dans la **Figure II-15**) qui se repère lorsque la pression du réacteur est supérieure à la pression théorique calculée. Cette surpression s'explique par la création d'espèces volatiles fluorées.



- La dégradation thermique des fibres (phase 3 dans la **Figure II-15**). Cette dernière phase s'effectue lorsque que la température du réacteur est supérieure à la température de dégradation des fibres, mesurée à partir des analyses thermogravimétriques.

Les réactivités du lin et du coton durant la fluoration thermique s'avèrent similaires. Ces deux fibres passent en effet par une phase de dégradation par fluoration (transition de la phase 1 à la phase 2) à la même température ( $\approx 135^\circ\text{C}$ ). La cellulose, quant à elle, se distingue clairement des autres fibres cellulosiques par l'absence de phase de dégradation par fluoration durant l'expérience. Cette absence signifie que malgré l'augmentation de température, la réactivité de la cellulose n'est pas assez élevée pour permettre la formation massive des groupements les plus fluorés. Une telle difficulté à fluorer la cellulose, composant présentant la plus forte concentration de groupements hydroxyles dans le bois (**Tableau I-2**), a suscité une expérience supplémentaire afin d'identifier le facteur limitant la réaction.

### *II.C.5.c. Influence de la cristallinité de la cellulose sur sa réactivité vis-à-vis de la fluoration*

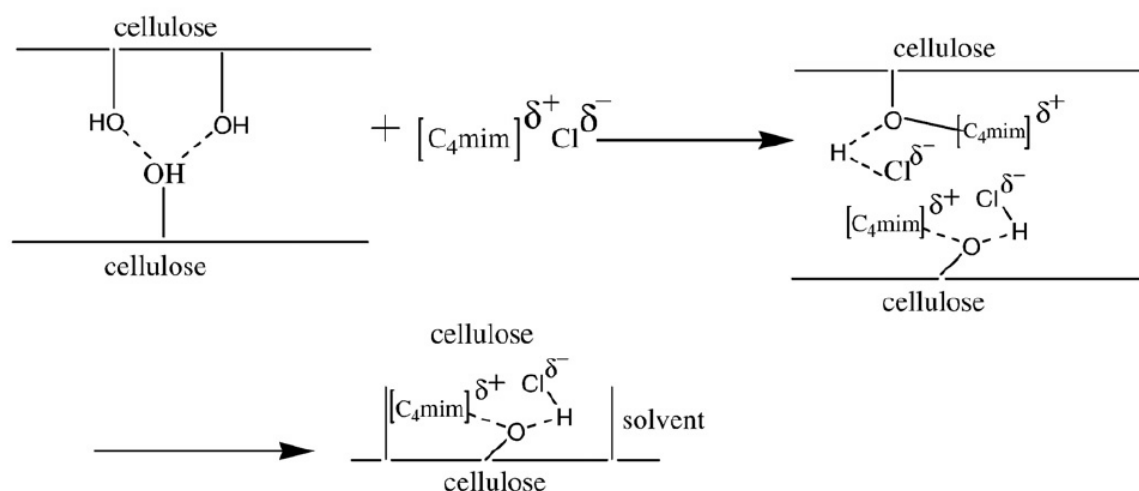
La cellulose représente la partie la plus cristalline du bois, contrairement à la lignine qui constitue la majeure partie de sa zone amorphe. La différence de réactivité entre ces deux constituants peut donc être engendrée par ce paramètre de cristallinité. L'estimation de l'impact de sa cristallinité sur sa réactivité durant la fluoration nécessite le traitement d'un deuxième type de cellulose.

### **Régénération de la cellulose par les liquides ioniques**

Le matériau testé devait être similaire à celui utilisé lors des tests de réactivité des fibres naturelles, tout en ayant une cristallinité inférieure. De tels paramètres devaient permettre d'évaluer l'impact de la cristallinité de la cellulose sur sa réactivité pendant le traitement, en facilitant la diffusion du fluor dans ce composant moins organisé et où les sites de sorption sont plus accessibles pour les molécules d'eau. Pour ce faire, la production de la deuxième cellulose se basa sur la dissolution/recristallisation de la cellulose microcristalline, dans un liquide ionique. Cette action a été menée avec le docteur Jean-Michel Andanson de l'équipe Thermodynamique et Interactions Moléculaires de l'ICCF.

Un liquide ionique est composé d'un anion et d'un cation, chacun d'entre eux pouvant être modifié afin d'obtenir les propriétés désirées. Le nombre de combinaisons d'anions et de cations se révèle par conséquent quasiment infini et constitue un sujet d'étude à part entière. Depuis une dizaine d'années, les liquides ioniques avec un cation à base d'imidazole ont beaucoup été étudiés car ils présentent un grand pouvoir de solvataion de la cellulose, étudié pour la première fois par Swatloski [33].

Le mécanisme de dissolution de la cellulose dans un liquide ionique se base sur le caractère donneur d'électrons des oxygènes des groupements hydroxyles de la cellulose, et le caractère accepteur des hydrogènes de ces mêmes groupements. Les anions (donneurs d'électrons) et les cations (accepteurs d'électrons) du liquide ionique viennent alors s'intercaler entre les groupements –OH des chaînes de la cellulose, provoquant alors la rupture des liaisons hydrogène et ainsi la dissolution de la cellulose dans le liquide ionique (cf. **Figure II-17**) [34].



**Figure II-17 : Mécanisme de dissolution de la cellulose dans les liquides ioniques, ici le chlorure de 1-butyl-3-méthyl imidazole**

Dans notre cas, le liquide ionique choisi fut l'acétate de butylméthylimidazolium (cf. **Figure II-18**) et le protocole suivi se présenta ainsi :

- Etape 1 : La cellulose microcristalline est séchée à l'étuve pendant 24h à 90°C afin d'éliminer toute trace d'eau. Le liquide ionique, quant à lui, est traité sous vide pendant 24h afin d'éliminer les impuretés potentiellement présentes.
- Etape 2 : La cellulose est dissoute dans le liquide ionique pendant 3h à 90°C.
- Etape 3 : De l'eau (à 80°C) est ajoutée au mélange réactionnel, dans lequel deux phases se forment. La cellulose ayant une forte affinité avec l'eau migre dans la phase aqueuse dans laquelle elle précipite à cause de la non miscibilité dans ce solvant.
- Etape 4 : Le mélange réactionnel est ensuite placé sous agitation pendant toute la nuit afin de ne former qu'une seule phase.
- Etape 5 : La phase récupérée (sous forme de pâte imbibée d'eau et de liquide ionique) est ensuite filtrée sous vide et subit 3 lavages à l'eau.

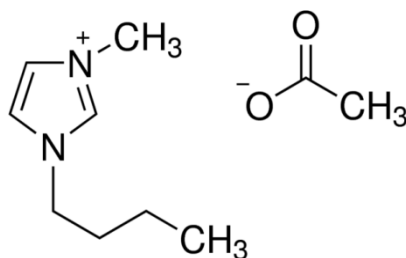


Figure II-18 : Structure de l'acétate de butylmethylimidazolium

La faible quantité de cellulose ainsi formée, appelée **cellulose régénérée** dans la suite de ce manuscrit, doit présenter un taux de cristallinité inférieur à celui de la cellulose microcristalline utilisée au début de cette étude.

### Réactivité de la cellulose régénérée

Le taux de cristallinité des deux celluloses a été déterminé par diffraction des rayons X. Le diffractomètre utilisé est un Philips X'Pert utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  du Cu (longueur d'onde 1,54056 Å, les mesures ont été effectuées à 40 kV et 40 mA). Les diffractogrammes obtenus sont présentés en **Figure II-19**.

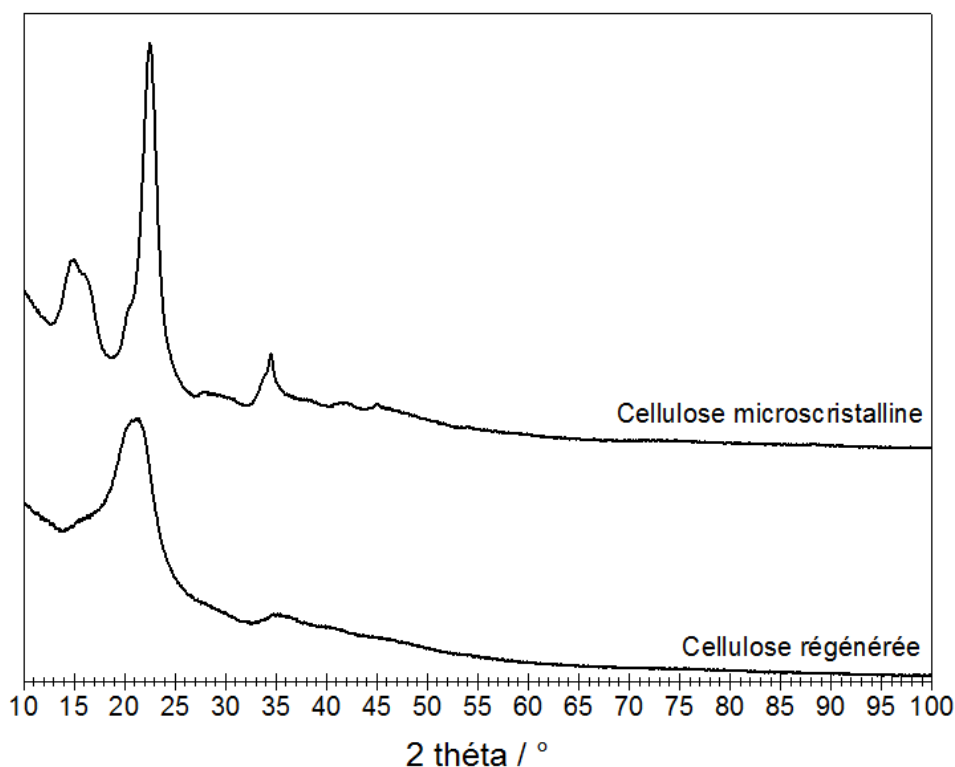


Figure II-19 : Diffractogrammes des celluloses microcristalline et régénérée

Le taux de cristallinité des celluloses  $\chi_c$  se calcule selon la formule suivante [35-37] :

$$\chi_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

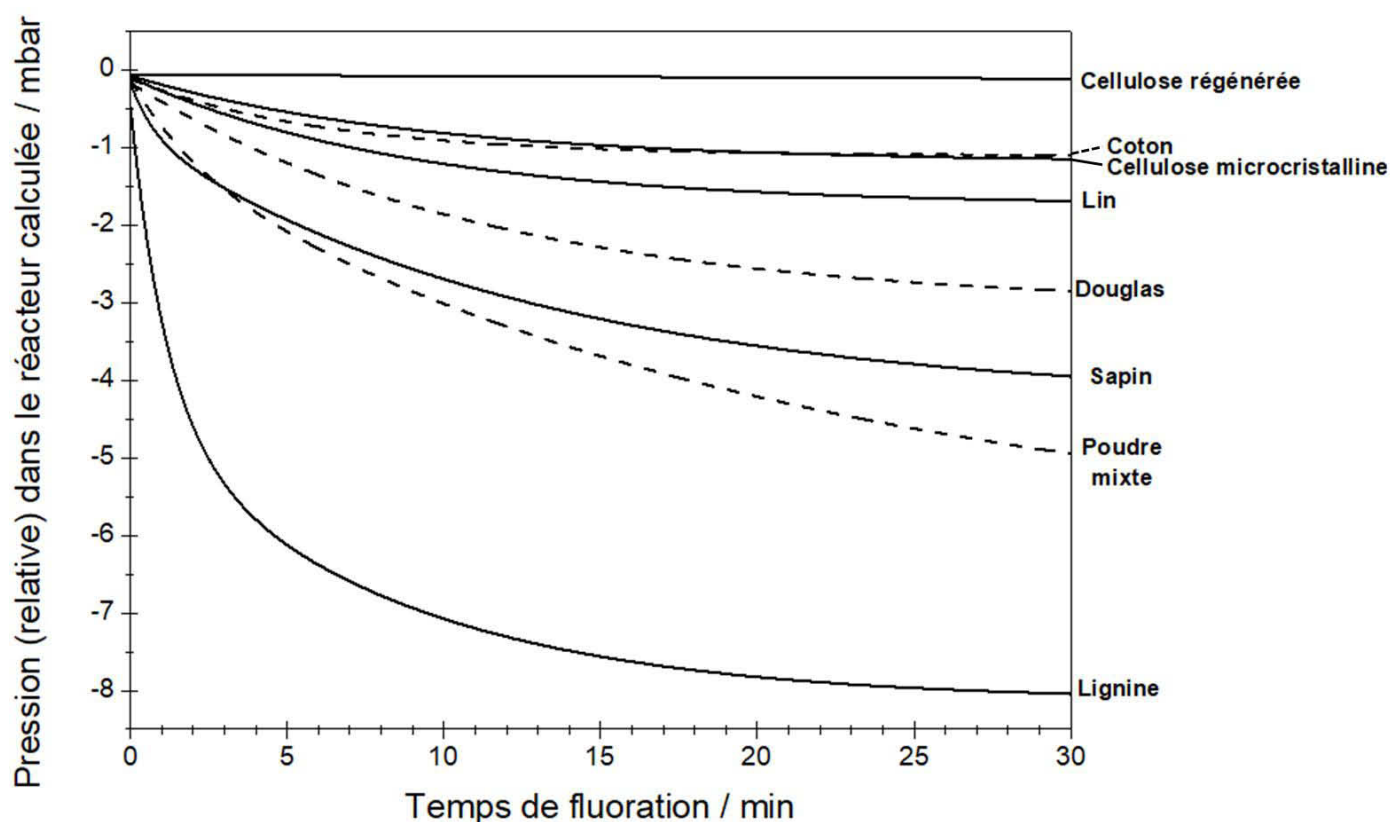
II-9

Avec  $I_{002}$ , l'intensité de la réflexion liée aux plans de diffraction (002) situé à  $2\theta$  égal à  $22,5^\circ$

$I_{am}$ , l'intensité de la ligne de base située à  $2\theta = 18,4^\circ$

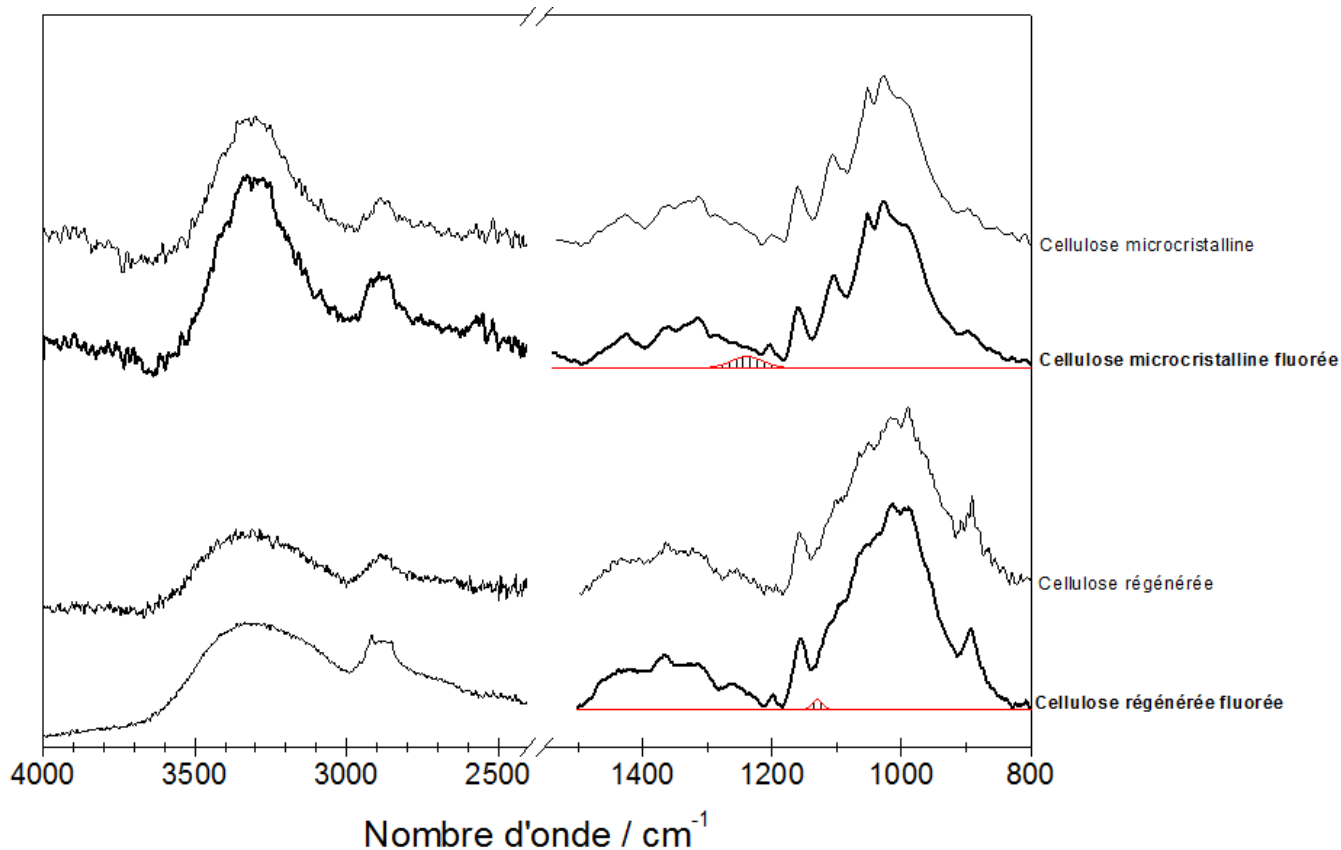
La cellulose microcristalline possède un taux de cristallinité de 77% d'après l'équation **II-9**, correspondant à celui de la cellulose du bois (compris entre 60 et 80%). La cellulose régénérée présente un taux de cristallinité plus faible (42%) comme le soulignent les diffractogrammes obtenus (cf. **Figure II-19**). La recristallisation dans un liquide ionique permet donc, comme attendu, une baisse de la cristallinité de la cellulose.

La cellulose régénérée a ensuite été fluorée pour déterminer si cette baisse de cristallinité impactait la réactivité de ce constituant lors du traitement. Le protocole suivi lors de la fluoration de la cellulose régénérée est exactement le même que celui utilisé avec toutes les autres fibres, illustré à la **Figure II-1**. La **Figure II-20** reprend les évolutions de la pression dans le réacteur durant la phase de fluoration de la **Figure II-5**, auxquelles s'ajoute celle de la fluoration de la cellulose régénérée.



**Figure II-20** : Evolutions de la pression dans le réacteur pendant la fluoration de la cellulose régénérée et comparaison avec les autres types de fibres

La réactivité de la cellulose régénérée s'avère être la plus faible de toutes les fibres. Les celluloses régénérée et microcristalline réagissent très peu, voire pas du tout durant le traitement. La baisse de cristallinité ne favorise donc pas comme attendu la fluoration de ce matériau. La cellulose régénérée puis fluorée a également été caractérisée par spectroscopie infrarouge. Le spectre de cette dernière a été déconvolué afin d'identifier les contributions liées aux liaisons C-F (**Figure II-21**).



**Figure II-21 : Spectres FT-IR des celluloses vierges et fluorées**

La très faible contribution liée aux liaisons C-F, isolée par la zone rayée sur la **Figure II-21** à  $1130\text{ cm}^{-1}$ , souligne la fluoration peu avancée de la cellulose régénérée. Cette contribution se distingue de celle isolée dans le cas de la cellulose microcristalline fluorée. La fluoration de la cellulose régénérée ne semble donc pas engendrer la formation de liaisons C-F de même nature que celles obtenues lors du traitement de la cellulose microcristalline. Une confirmation par analyse RMN du  $^{19}\text{F}$  permettrait de déterminer le type de groupements fluorés greffés lors de la fluoration de la cellulose régénérée. Cependant la quantité synthétisée par dissolution/recristallisation dans un liquide ionique était trop petite pour permettre de détecter les groupements fluorés sur un matériau si peu fluoré.

En outre, les aires des contributions fluorées des deux celluloses sont du même ordre de grandeur (0,43% contre 0,48% dans le cas de la cellulose microcristalline fluorée). Cette similitude souligne la faible réactivité de la cellulose vis-à-vis de la fluoration, quel que soit le taux de cristallinité. Par conséquent, la faible réactivité de la cellulose n'est pas liée à sa cristallinité, mais plus certainement à sa structure chimique.

### II.C.6 Discussion

A ce stade de l'étude, plusieurs conclusions et hypothèses peuvent être établies :

- La composition chimique impacte directement la réactivité des fibres naturelles et des essences de bois : plus la teneur en lignine est élevée, plus le matériau s'avère réactif vis-à-vis du fluor moléculaire. De manière symétrique, plus le taux de cellulose est grand, moins la fluoration est efficace. Les matériaux cellulosiques se décomposent avant de se fluorer. La réactivité vis-à-vis du fluor peut être déduite du taux de lignine. Ainsi le pin sylvestre, troisième essence la plus répandue en Auvergne-Rhône-Alpes, possède des taux de lignine et de cellulose de 27 et 40%, respectivement. Le report de ces points dans les **Figure II-12** et **Figure II-13** indique une réactivité similaire à celle du sapin. La consommation de  $F_2$  dans les mêmes conditions de traitement est estimée entre 3,5 et 4,4 mbar.
- La fluoration génère des groupements  $-CHF$ ,  $-CF_2$  et  $-CF_3$  à des concentrations relatives dépendant des conditions de fluoration. La nature covalente des liaisons C-F laisse entrevoir une stabilité de la couche fluorée dans les conditions de température et d'humidité relative d'usage.
- La couche fluorée reste localisée en surface, tout du moins dans les conditions mises en œuvre dans cette partie.
- L'hypothèse d'une fluoration localisée dans les zones les plus riches en lignine prend de la consistance à la vue des données traitées et sera confrontée aux expériences sur le bois massif dans le chapitre suivant.
- Le caractère hydrophile des fibres et de la poudre de bois est atténué par la fluoration. Les données restent ici relatives car comparatives entre un produit vierge et traité. En outre, les angles de contact à l'eau ont été obtenus sur des pastilles de poudre compactée dont la rugosité n'est pas identique pour tous les échantillons. Néanmoins, ces données confortent la faisabilité de notre objectif principal : rendre la surface d'un bois massif hydrophobe.

Forts de ces résultats, nous avons envisagé une application de la poudre bois fluorée comme renforts de polymères hydrophobes, dans la continuité de travaux de Florence Saulnier. Une réduction de l'écart d'hydrophobie entre les renforts et la matrice polymère améliore la qualité de l'interface entre ces constituants de l'éco-composite. Une amélioration des propriétés mécaniques est alors attendue. La fin de ce chapitre décrit les propriétés de ces éco-composites.

### **II.C.7 L'élaboration d'éco-composite à partir de poudre fluorée**

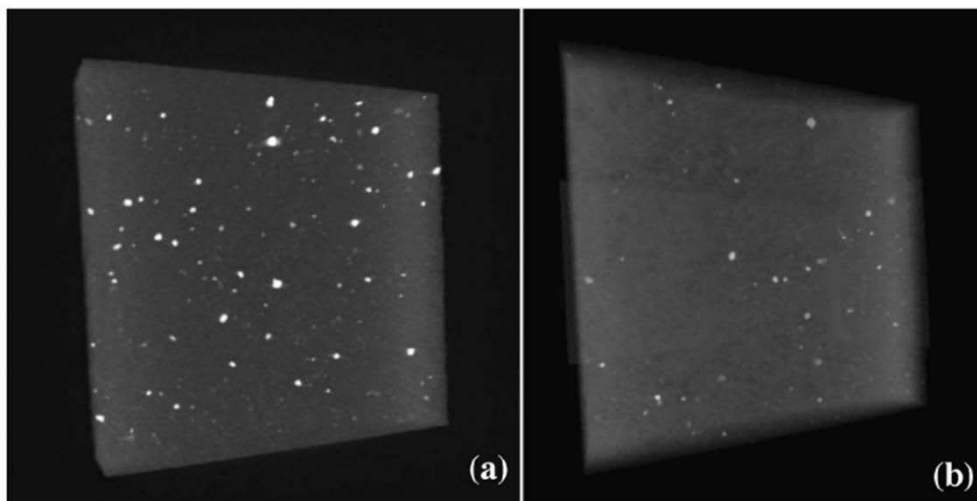
#### *II.C.7.a. Présentation des résultats obtenus lors des travaux de Florence Saulnier*

La réalisation d'un composite à partir de 40 % de renforts en poudre mixte (fraction volumique) et d'une matrice polyester (G703 de la gamme Norsodyne®) est opérée à partir d'un procédé de moulage par compression à chaud (60 kN à une température de 80 °C pendant 2h dans un moule carré de 40 cm de côté). Afin d'évaluer l'impact de la fluoration des renforts de poudre de bois sur les propriétés du composite, un autre éco-composite fut élaboré à partir de la poudre mixte fluorée.

#### **Une amélioration de l'interface renfort-matrice**

Une tomographie à rayons X a été réalisée sur les composites élaborés afin de quantifier la porosité présente dans le volume des échantillons. La **Figure II-22** montre une image obtenue par Florence Saulnier de reconstruction 3D des composites fabriqués à partir de poudre de bois mixte non traité et fluoré. La différence entre les deux est évidente : le composite avec des renforts traités présente beaucoup moins de porosités que son homologue vierge. Etant donné que les composites furent élaborés exactement de la même manière, cette observation ne peut être attribuée qu'à la présence d'atomes de fluor à l'interface renforts/matrice.

Cette dernière semble améliorer la compatibilité entre les particules de bois et le polyester, limitant le volume disponible pour l'air et empêchant ainsi la formation de bulles durant l'élaboration du matériau. Le prétraitement du bois semble donc avoir un effet bénéfique sur la structure du composite dont les propriétés devrait être améliorées, en particulier d'un point de vue hygroscopique.



**Figure II-22 : Reconstruction 3D par rayons X des composites avec de la poudre mixte vierge (a) et fluorée (b)**

### Impact du prétraitement sur les propriétés hygroscopique du composite

L'angle de contact et le temps d'absorption total d'une goutte d'eau ont été mesurés sur un éco-composite fabriqué avec de la poudre de bois mixte non traitée et fluorée (cf. **Figure II-23**). Le composite avec la poudre de bois mixte non traitée présente l'angle de contact le plus faible des deux composites ( $\theta_c = 78^\circ$ ), tandis que cet angle a significativement augmenté dans le cas de la poudre fluorée ( $\theta_c = 101^\circ$ ). Ces valeurs s'avèrent comparables à celles obtenues avec les pastilles de poudre de bois mixte fluorée que nous avons obtenus (**Tableau II-5**). En effet, le comportement de l'eau à la surface des pastilles de bois mixte (vierge ou fluorée) est similaire à celui des composites contenant la poudre de bois correspondante. L'angle de contact pour le polyester sans renfort fut mesuré à  $87^\circ$ . Ceci suggère que les renforts affleurent à la surface du composite et imposent leur énergie de surface et/ou la rugosité.

De plus, dans le cas du composite contenant la poudre de bois non traitée, le temps d'absorption total de la goutte d'eau est évalué à 42 min contre 50 min pour le composite avec la poudre de bois fluorée. La diffusion de l'eau dans le composite contenant le bois le plus hydrophobe, c'est-à-dire le bois fluoré, s'avère donc plus lente. La tomographie des rayons X a démontré que l'amélioration de la compatibilité renfort/matrice signifie un volume disponible pour les bulles d'air, et donc pour les gouttes d'eau également, plus faible.

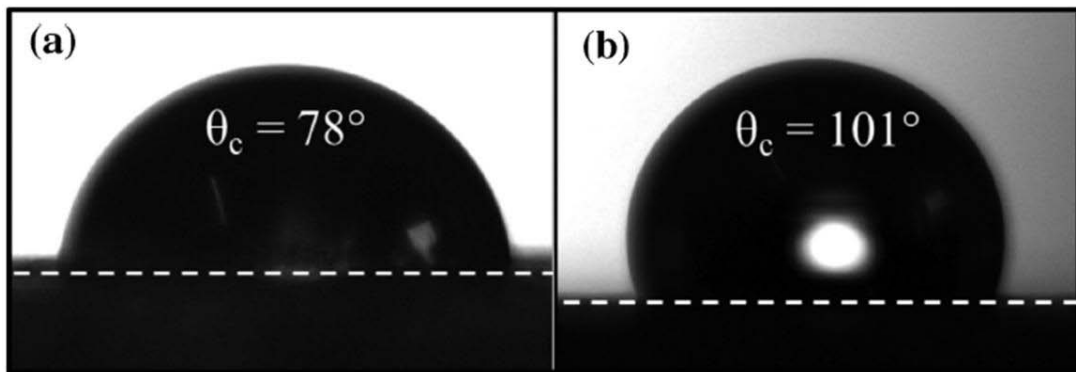


Figure II-23 : Angle de contact d'une goutte d'eau sur un composite avec de la poudre de bois non traitée (a) et fluorée (b)

Par conséquent, ajouter des renforts de bois permet de contrôler l'hydrophobicité du composite, qui dépend de la chimie de surface de ces renforts. En effet, une portion du bois peut émerger de la surface et ainsi influencer le caractère hydrophobe du composite.

### Impact du prétraitement sur les propriétés mécaniques du composite

Une légère augmentation de la rigidité du matériau a pu être observée après la fluoration des renforts de bois (+8%). La contrainte à rupture augmente également après le traitement (+29%). Cependant l'élongation à rupture présente une faible diminution (-6%), que l'on peut négliger compte tenu de l'incertitude de cette propriété (10-20%).



Cette augmentation des propriétés en traction a permis d'affirmer l'amélioration de l'interface fibre/matrice suite à la fluoration de la poudre de bois mixte. Comparée aux autres traitements, la fluoration directe induit une amélioration des propriétés de traction comparable à celles obtenues par des traitements à l'anhydride maléique ou aux silanols [38, 39].

Comme pour les essais de traction, le composite s'avère plus rigide après la fluoration de ses renforts de bois (+25%) lors d'essais de flexion. Pour chaque composite, la rupture s'effectue à des valeurs de déformation similaires. La contrainte à rupture augmente également après le prétraitement (+27%). En comparant ces résultats avec les données disponibles dans la littérature sur l'effet des autres traitements sur les propriétés en flexion des composites, la fluoration ressort comme le plus efficace. Récemment, l'addition de 4% de charbon de bambou à des composites bois/polymère a permis d'augmenter la contrainte à rupture de manière similaire (+32%), mais avec une augmentation relativement faible de module de flexion (+9%) [40]. Un prétraitement alcalin appliqué à différents composites bois tropicaux/polymère a permis des augmentations de la contrainte à rupture et du module de flexion de 16 et 13%, respectivement [41].

La fluoration de la poudre de bois a donc permis d'améliorer les propriétés de traction et de flexion des composites qui en découlent. Cette amélioration peut s'expliquer par un meilleur transfert de charge due à une amélioration de la compatibilité entre les renforts de bois et la résine polyester. En d'autres termes, l'écart d'hydrophobie est réduit entre les renforts et matrice grâce à la présence d'atomes de fluor.

Ces résultats intéressants obtenus lors de précédents travaux ont suscité une expérience supplémentaire afin d'accroître le caractère hydrophobe des composites obtenus grâce au traitement de leurs renforts de bois : une fluoration du composite après sa mise en forme.

### *II.C.7.b. Post-fluoration des composites réalisée au cours de ces travaux*

Les composites élaborés ainsi que le polyester ont subi une post-fluoration afin d'évaluer l'impact d'un tel traitement sur des éco-composites bois/polymère. Ce post-traitement s'est effectué sous un flux de gaz  $F_2$  à température ambiante pendant 2h en mode dynamique.

Avant d'étudier l'effet de la fluoration sur les composites bois-polymère, le comportement du polyester vis-à-vis de la fluoration a d'abord été établi. Une telle stratégie devait nous permettre de distinguer le rôle joué par le bois d'une part et le polyester d'autre part sur le caractère hydrophobe du composite résultant.

Comme attendu, le spectre infrarouge du polyester présente une bande de vibration principale assignée à l'élongation des liaisons C=O des fonctions ester à  $1720\text{ cm}^{-1}$  (cf. **Figure II-24**). La bande à  $1220\text{ cm}^{-1}$  est due à l'élongation des liaisons C-O des esters. Une substitution des liaisons C-H ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ) par des liaisons C-F ( $1200\text{ cm}^{-1}$ ) est observée après la fluoration du polyester. La baisse et l'augmentation, respectivement, de ces dernières sont corrélées. Même avec une faible intensité, ces évolutions soulignent la fluoration du polymère.

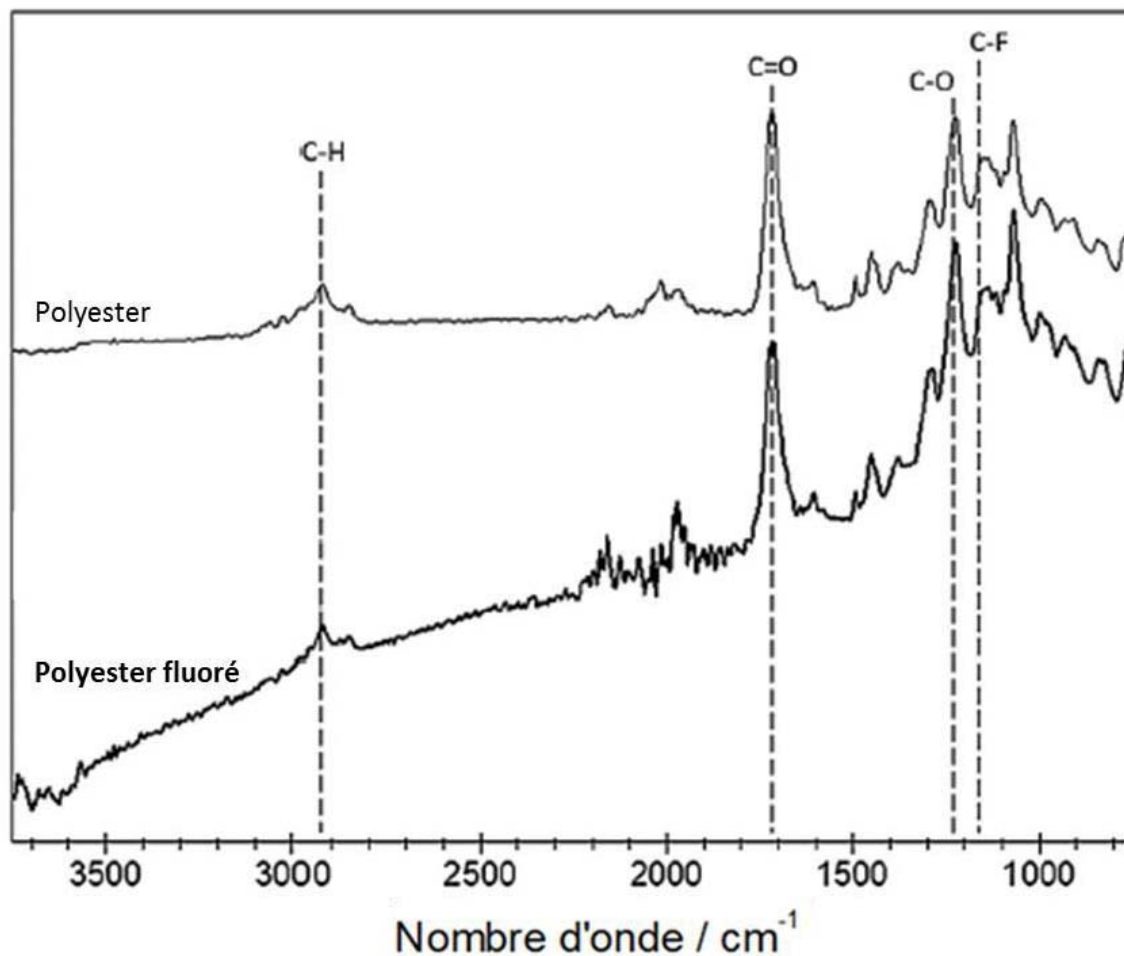


Figure II-24 : Spectres infrarouge du polyester vierge et fluoré

En outre, le polyester brut présente un angle de contact de  $87^\circ$  juste après le dépôt de la goutte d'eau (**Figure II-25 a**). Après fluoration, la valeur décroît significativement jusqu'à  $47^\circ$  (**Figure II-25 b**), alors qu'une augmentation était attendue par le greffage covalent d'atomes de fluor.

Ce résultat inattendu peut s'expliquer par la formation de groupements polaires oxygénés. En effet, il résulte de la fluoration la création de radicaux par rupture des liaisons C-C et C-H. L'exposition à l'air pendant le traitement engendre une recombinaison des radicaux avec l'humidité de l'air et l'oxygène, conduisant à la formation de groupements oxygénés polaires modifiant l'énergie de surface [9].

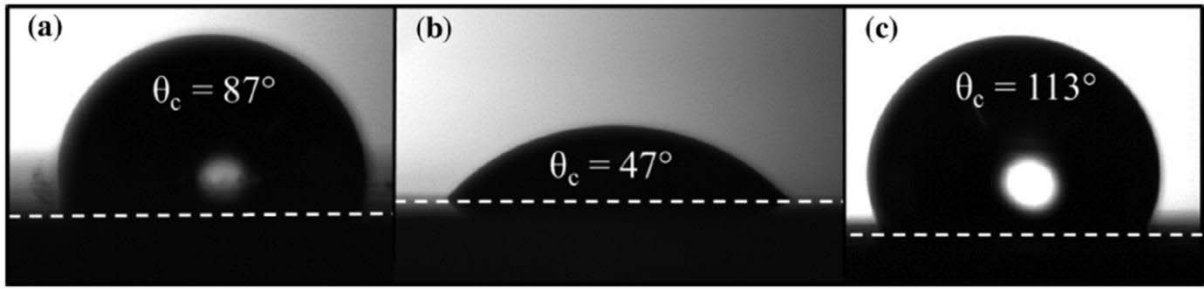


Figure II-25 : Angle de contact d'une goutte d'eau sur du polyester (a), du polyester fluoré (2h à 25°C) et du composite fluoré (2h à 25°C) élaboré avec la poudre mixte fluorée

Le composite fluoré élaboré à partir de poudre de bois mixte fluorée quant à lui présente un angle de contact à l'eau de 113° (**Figure II-25 c**), une valeur plus élevée que celle du polyester (87°) et que du composite initial fabriqué à partir de poudre de bois fluorée (101°). L'éco-composite peut donc acquérir une surface aussi hydrophobe que celle du polytétrafluoroéthylène (110°) grâce à un post-traitement de fluoration.

Durant le traitement, comme dans le cas des fibres végétales, la fluoration, la perfluoruration et la décomposition rivalisent. La décomposition résulte en une diminution de l'épaisseur du composite. En d'autres termes, une ablation de la surface se produit, faisant alors émerger les fibres de bois fluorées à la surface du composite. Les images MEB de la **Figure II-26** confirment cette hypothèse, en révélant une structure du composite fluoré différente de celle du polyester fluoré. La rugosité du composite fluoré est plus importante à cause de l'ablation du polymère et de l'émergence des fibres, comme schématisé dans la **Figure II-27**. Ce phénomène est connu pour apporter une hydrophobicité accrue [42]. En outre, les fibres étant fluorées, le taux de fluor à la surface du composite augmente, favorisant ainsi son hydrophobicité grâce à la post-fluoruration : dans ce cas la goutte d'eau n'est d'ailleurs pas absorbée avant son évaporation.

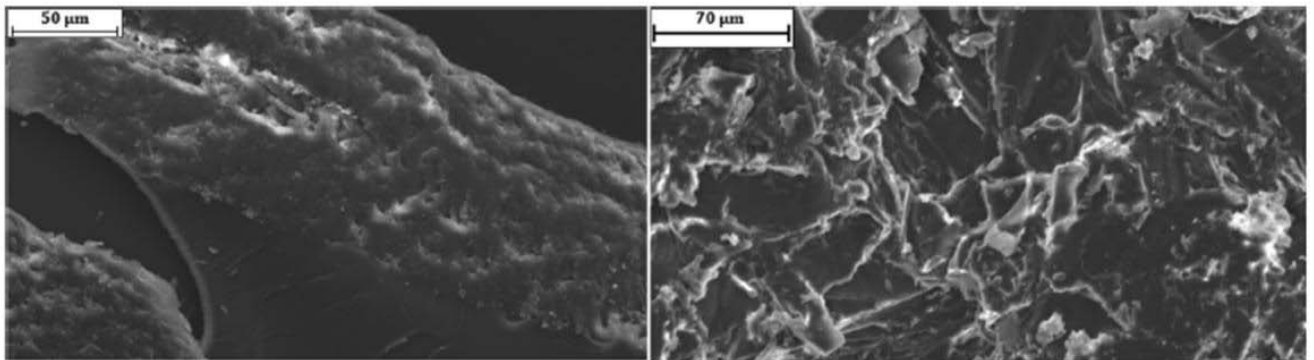


Figure II-26 : Images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage du polyester fluoré (gauche) et du composite fluoré (2h à 25°C) élaboré avec la poudre de bois mixte fluorée (droite)

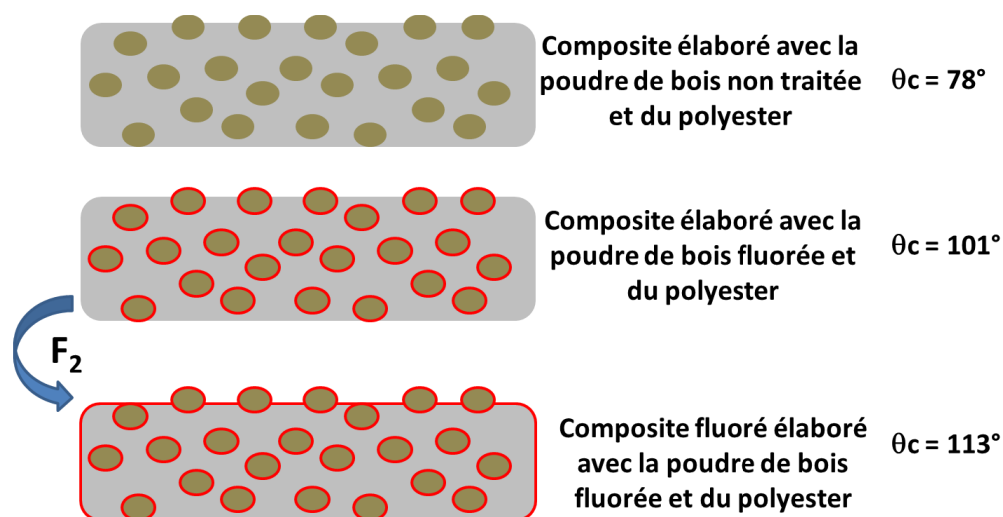


Figure II-27 : Augmentation de l'angle de contact du composite bois/polymère par fluoration et schématisation des effets

Ces résultats montrent les potentialités de la fluoration des poudres de bois tant en termes de propriétés mécaniques que de gestion de l'absorption d'eau.

## II.D. Conclusion

Le traitement de fluoration développé durant cette première étape de l'étude, basé sur une réaction gaz-solide, a permis de déterminer la réactivité de fibres végétales ayant des compositions chimiques différentes. Les changements de pression au sein de l'enceinte de fluoration ont souligné la proportionnalité entre la réactivité des fibres et leur teneur en lignine et en cellulose. En effet, la lignine semble être un facteur favorable, voire nécessaire pour la réussite du traitement, tandis que la cellulose tend à inhiber la réaction.

Cette première conclusion a notamment pu être confirmée grâce aux analyses spectroscopiques (Infrarouge et RMN du  $^{19}\text{F}$  à l'état solide) qui ont prouvé la substitution des groupements hydroxyles  $-\text{OH}$  par des groupements fluorés ( $-\text{CHF}$ ,  $-\text{CF}_2$  et  $-\text{CF}_3$ ). Cette substitution est d'autant plus importante que le matériau contient plus de lignine, et est donc logiquement relié à la réactivité de cette dernière vis-à-vis de la fluoration.

La découverte d'une telle corrélation s'avère importante, car elle permet de prédire la réactivité durant le traitement, et donc l'efficacité de la fluoration, pour toutes essences bois, voire toutes fibres végétales, à partir de sa composition chimique. Par exemple, la réactivité du pin sylvestre, représentant une part importante du marché du bois en Auvergne, dont la composition chimique est connue (40-41% de cellulose, 25-27% d'hémicellulose et 27-28% de lignine) [7, 43], peut être établie. Ce dernier présentant un taux de lignine plus faible que celle du sapin et un taux de cellulose inférieur à celui du douglas, sa réactivité serait similaire à celle du sapin.

En outre, d'après la répartition des constituants au sein des différentes parois cellulaires du bois, présentée en **Figure I-7**, cette différence de réactivité entre la lignine et la cellulose permet d'identifier les zones de la paroi cellulaire les plus impactées par la fluoration. La concentration de la lignine se révèle maximale dans les parois mitoyenne et primaire, tandis que la paroi secondaire présente la plus haute teneur en cellulose. Cette distribution suggère donc un impact plus marqué du traitement au niveau des parois mitoyenne et primaire, et plus superficielle sur la paroi secondaire. Or, la paroi secondaire, et particulièrement la S<sub>2</sub>, contribuent de manière importante aux propriétés mécaniques du bois. La fluoration spatialement sélective ne devrait donc pas impacter significativement ces dernières.

D'autre part, les fibres traitées manifestent une plus faible affinité avec l'eau. Par exemple, la surface du sapin devient même hydrophobe, avec un angle de contact de 95°, une fois fluorée. Ce caractère hydrophobe apporté par la surface est directement corrélé avec la composition chimique des fibres. En effet, l'impact de la fluoration sur les propriétés hygroscopiques de la surface est plus marqué dans le cas des fibres ayant un haut taux de lignine (> 20%) que dans celui des fibres plus cellulosiques. En outre, la fluoration n'engendre pas de dégradation de structure à la surface des fibres traitées d'après les images MEB.

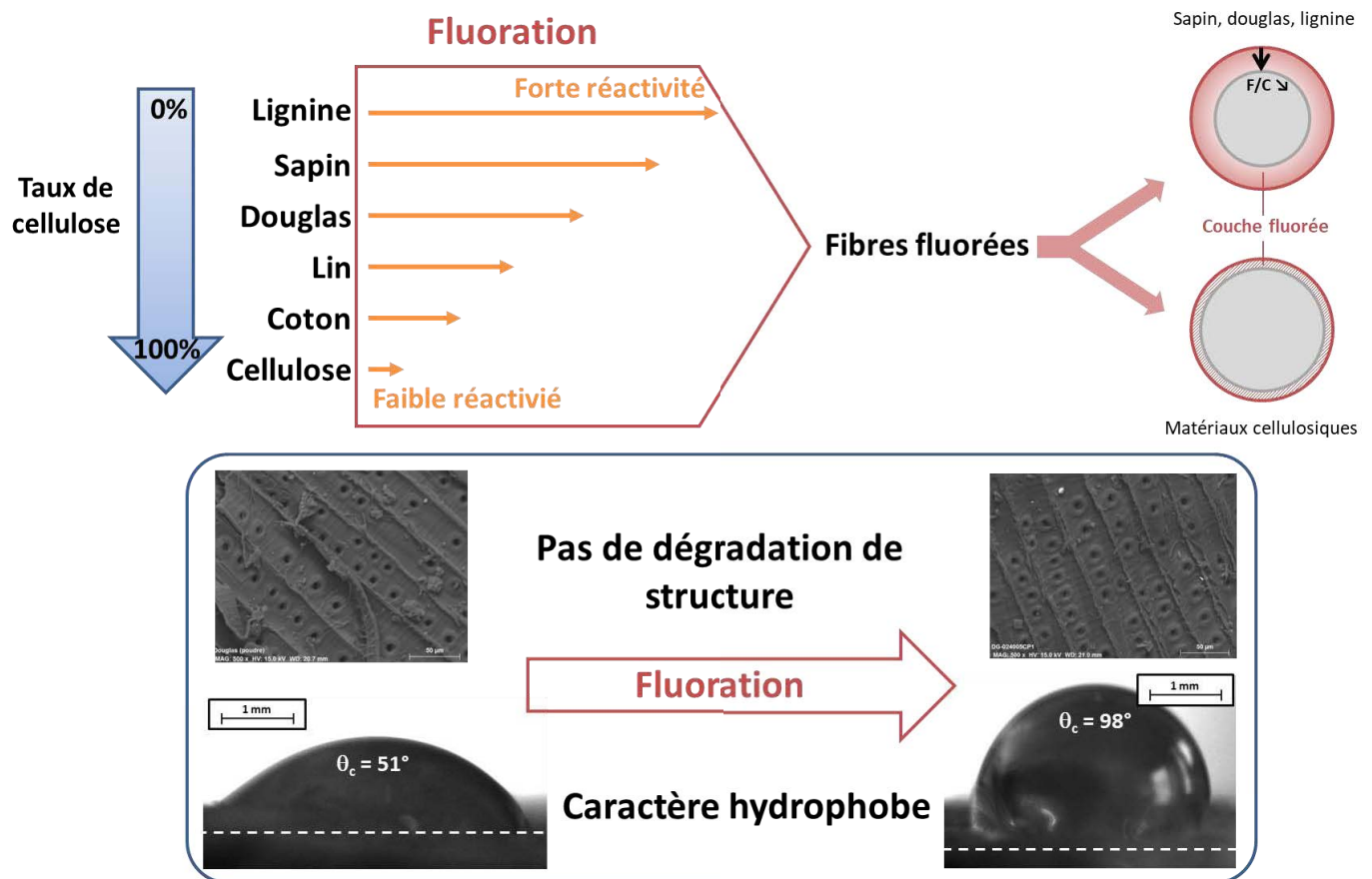
Grâce au caractère hydrophobe qu'elle apporte aux fibres végétales, la fluoration peut également être considérée comme un traitement visant à améliorer la compatibilité entre les fibres végétales, intrinsèquement hydrophiles, et une matrice polymère, hydrophobe. Une telle amélioration de la compatibilité entre des particules de bois fluorées et une matrice polyester a déjà été démontrée dans une étude précédente [44]. Le composite alors formé affichait une affinité plus faible pour l'eau (avec un angle de contact passant de 78° à 101° grâce à la fluoration), ainsi qu'une diminution de la porosité, synonyme d'une meilleure compatibilité entre fibres de bois et matrice polymère. Cette première série d'études suggère que ce procédé pourrait être étendu à plusieurs fibres végétales. La fluoration deviendrait alors une étape clé pour la production d'éco-composites.

En outre, la proportionnalité entre la composition chimique des fibres et leur réactivité durant la fluoration permettrait d'envisager ce traitement en tant que méthode de dosage des constituants des fibres végétales. On peut nuancer ce modèle par ses limites quant aux fibres à haut taux de cellulose. Ces dernières ne réagissant que très peu, voire pas du tout, pendant la fluoration, nécessitent un traitement sous chauffage pour les différencier. De plus, cette première étape a permis de démontrer que la réactivité semble être corrélée avec la structure chimique des constituants et non leur cristallinité. Cette conclusion se recoupe avec l'hypothèse établie en fin du chapitre 1 (cf. Paragraphe **I.B.3.d**). La différence de réactivité des constituants vis-à-vis du traitement peut être expliquée par la variété de leur nature chimique. En effet, d'après l'analogie de la fluoration du bois avec celle des polymères, la présence de composés aromatiques dans la lignine pourrait être à l'origine de sa forte réactivité durant le traitement.

## Chapitre II : Contribution à la compréhension des mécanismes de fluoration

La suite de ce manuscrit se focalisera sur la fluoration de bois massif, objectif principal de la thèse. Ce traitement décrit une solution innovante pour modifier la surface de ce type de matériau, sans pour autant l'endommager.

### Résumé graphique :



### Références

- [1] Saulnier, F, *Influence de traitements physico-chimiques des renforts sur le comportement mécanique des composites à base de co-produits de bois*. **2013**, Université Blaise Pascal, France.
- [2] Bledzki, AK and Gassan, J, *Composites reinforced with cellulose based fibres*. Progress in Polymer Science, **1999**. 24(2): p. 221-274.
- [3] Moriana, R, Vilaplana, F, Karlsson, S, and Ribes, A, *Correlation of chemical, structural and thermal properties of natural fibres for their sustainable exploitation*. Carbohydrate Polymers, **2014**. 112: p. 422-431.
- [4] Dorez, G, Ferry, L, Sonnier, R, Taguet, A, and Lopez-Cuesta, JM, *Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2014**. 107: p. 323-331.
- [5] Fengel, D and Wegener, G, *Wood : chemistry, ultrastructure, reactions*. 1984: Walter de Gruyter, Berlin and New York. 613.
- [6] Sjöström, E, *Wood Chemistry : Fundamentals and Applications*. Second Edition ed. 1993: Gulf Professional Publishing. 293.
- [7] Kollman, FFP and Côté, WA, *Principles of Wood Science and Technology : Solide wood*. Springer Berlin Heidelberg ed. 1968. 592.
- [8] Mc Call, E and Jurgens, J, *Chemical Composition of Cotton*. Textile Research Journal, **1951**. 21(1): p. 19-21.
- [9] Peyroux, J, Dubois, M, Tomasella, E, Petit, E, and Flahaut, D, *Enhancement of surface properties on commercial polymer packaging films using various surface treatment processes (fluorination and plasma)*. Applied Surface Science, **2014**. 315: p. 426-431.
- [10] Derkacheva, O and Sukhov, D, *Investigation of lignins by FTIR spectroscopy*. Macromolecular Symposia, **2008**. 265: p. 61-68.
- [11] Faix, O, *Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy*. Holzforschung, **1991**. 45: p. 21-27.
- [12] Nadji, H, Diouf, PN, Benaboura, A, Bedard, Y, Riedl, B, and Stevanovic, T, *Comparative study of lignins isolated from Alfa grass (Stipa tenacissima L.)*. Bioresource Technology, **2009**. 100(14): p. 3585-3592.
- [13] Xu, F, Sun, J-X, Sun, R, Fowler, P, and Baird, MS, *Comparative study of organosolv lignins from wheat straw*. Industrial Crops and Products, **2006**. 23(2): p. 180-193.
- [14] Bodirlau, R and Teaca, CA, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Thermal Analysis of Lignocellulose Fillers Treated with Organic Anhydrides*. Romanian Journal of Physics, **2009**. 54(1-2): p. 93-104.
- [15] Chen, H, Ferrari, C, Angiuli, M, Yao, J, Raspi, C, and Bramanti, E, *Qualitative and quantitative analysis of wood samples by Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis*. Carbohydrate Polymers, **2010**. 82(3): p. 772-778.
- [16] Popescu, MC, Froidevaux, J, Navi, P, and Popescu, CM, *Structural modifications of Tilia cordata wood during heat treatment investigated by FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy*. Journal of Molecular Structure, **2013**. 1033: p. 176-186.
- [17] Schwanninger, M, Rodrigues, JC, Pereira, H, and Hinterstoisser, B, *Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose*. Vibrational Spectroscopy, **2004**. 36(1): p. 23-40.
- [18] Traoré, M, Kaal, J, and Martínez Cortizas, A, *Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2016**. 153: p. 63-70.

- [19] El-Gaoudy, H, Kourkoumelis, N, Varella, E, and Kovala-Demertzi, D, *The effect of thermal aging and color pigments on the Egyptian linen properties evaluated by physicochemical methods*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, **2011**. 105(2): p. 497-507.
- [20] Herrera, LK, Justo, A, Duran, A, Haro, MCJ, Franquelo, ML, and Perez Rodríguez, JL, *Identification of cellulose fibres belonging to Spanish cultural heritage using synchrotron high resolution X-ray diffraction*. Applied Physics A, **2010**. 99(2): p. 391-398.
- [21] Chen, R and Jakes, KA, *Effect of Pressing on the Infrared Spectra of Single Cotton Fibers*. Applied Spectroscopy, **2002**. 56(5): p. 646-650.
- [22] Chung, C, Lee, M, and Choe, EK, *Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy*. Carbohydrate Polymers, **2004**. 58(4): p. 417-420.
- [23] Forziati, FH and Rowen, JW, *Effect of Changes in Crystalline Structure on the Infrared Absorption Spectrum of Cellulose*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, **1951**. 46(1): p. 38-42.
- [24] Higgins, HG, Stewart, CM, and Harrington, KJ, *Infrared Spectra of Cellulose and Related Polysaccharides*. Journal of Polymer Science, **1961**. 51(155): p. 59-84.
- [25] Liang, CY and Marchessault, RH, *Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharide. II. Native Celluloses in the Region from 640 to 1700  $\text{cm}^{-1}$* . Journal of Polymer Science, **1959**. 39(135): p. 269-278.
- [26] Marchessault, RH and Liang, CY, *Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides. III. Mercerized Cellulose*. Journal of Polymer Science, **1960**. 43(141): p. 71-84.
- [27] Tsuboi, M, *Infrared Spectrum and Crystal Structure of Cellulose*. Journal of Polymer Science, **1957**. 25(109): p. 159-171.
- [28] Dubois, M, Giraudet, J, Guerin, K, Hamwi, A, Fawal, Z, Pirotte, P, and Masin, F, *EPR and solid-state NMR studies of poly(dicarbon monofluoride) (C<sub>2</sub>F)<sub>(n)</sub>*. Journal of Physical Chemistry B, **2006**. 110(24): p. 11800-11808.
- [29] Zhang, W, Bonnet, P, Dubois, M, Ewels, CP, Guérin, K, Petit, E, Mevellec, J-Y, Vidal, L, Ivanov, DA, and Hamwi, A, *Comparative Study of SWCNT Fluorination by Atomic and Molecular Fluorine*. Chemistry of Materials, **2012**. 24(10): p. 1744-1751.
- [30] Harris, RK and Jackson, P, *High-resolution fluorine-19 magnetic resonance of solids*. Chemical Reviews, **1991**. 91(7): p. 1427-1440.
- [31] Calleja, G, Houdayer, A, Etienne-calas, S, Bourgogne, D, Flaud, V, Silly, G, Shibahara, S, Takahara, A, Jourdan, A, Hamwi, A, and Ameduri, B, *Conversion of poly(ethylene- alt- tetrafluoroethylene) copolymers into polytetrafluoroethylene by direct fluorination: A convenient approach to access new properties at the ETFE surface*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2011**. 49(7): p. 1517-1527.
- [32] Isbester, PK, Brandt, JL, Kestner, TA, and Munson, EJ, *High-Resolution Variable-Temperature <sup>19</sup>F MAS NMR Spectroscopy of Vinylidene Fluoride Based Fluoropolymers*. Macromolecules, **1998**. 31(23): p. 8192-8200.
- [33] Swatloski, RP, Spear, SK, Holbrey, JD, and Rogers, RD, *Dissolution of cellulose [correction of cellose] with ionic liquids*. J Am Chem Soc, **2002**. 124(18): p. 4974-5.
- [34] Feng, L and Chen, Z-l, *Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids*. Journal of Molecular Liquids, **2008**. 142(1-3): p. 1-5.
- [35] Segal, L, Creely, JJ, Martin, AE, and Conrad, CM, *An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer*. Textile Research Journal, **1959**. 29(10): p. 786-794.



- [36] Agarwal, UP, Reiner, RS, and Ralph, SA, *Cellulose I crystallinity determination using FT-Raman spectroscopy: univariate and multivariate methods*. Cellulose, **2010**. 17(4): p. 721-733.
- [37] Monrroy, M, Ortega, I, Ramírez, M, Baeza, J, and Freer, J, *Structural change in wood by brown rot fungi and effect on enzymatic hydrolysis*. Enzyme and Microbial Technology, **2011**. 49(5): p. 472-477.
- [38] Nachtigall, SMB, Cerveira, GS, and Rosa, SML, *New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites*. Polymer Testing, **2007**. 26(5): p. 619-628.
- [39] Garcia, RA, *Amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibre de bois MDF par traitements physico-chimiques*. 2005, Université de Laval, Québec.
- [40] Li, X, Lei, B, Lin, Z, Huang, L, Tan, S, and Cai, X, *The utilization of bamboo charcoal enhances wood plastic composites with excellent mechanical and thermal properties*. Materials & Design, **2014**. 53: p. 419-424.
- [41] Saiful Islam, M, Hamdan, S, Jusoh, I, Rezaur Rahman, M, and Ahmed, AS, *The effect of alkali pretreatment on mechanical and morphological properties of tropical wood polymer composites*. Materials & Design, **2012**. 33: p. 419-424.
- [42] Wenzel, RN, *Resistance of solid surfaces to wetting by water*. Industrial and Engineering Chemistry, **1936**. 28: p. 988-994.
- [43] Kilpelainen, A, Peltola, H, Ryyppo, A, Sauvala, K, Laitinen, K, and Kellomaki, S, *Wood properties of Scots pines (Pinus sylvestris) grown at elevated temperature and carbon dioxide concentration*. Tree Physiol, **2003**. 23(13): p. 889-97.
- [44] Pouzet, M, Gautier, D, Charlet, K, Dubois, M, and Béakou, A, *How to decrease the hydrophilicity of wood flour to process efficient composite materials*. Applied Surface Science, **2015**. 353: p. 1234-1241.

# Chapitre III : Vers un bois massif hydrophobe

## Sommaire

<b>III.A. Introduction.....</b>	<b>115</b>
<b>III.B. Fluoration du bois massif .....</b>	<b>115</b>
III.B.1 Le procédé de fluoration .....	115
III.B.2 Caractérisation des échantillons de bois massifs fluorés .....	117
III.B.3 Influence de la fluoration sur la structure du bois massif .....	123
<b>III.C. Hygroscopie des matériaux traités .....</b>	<b>129</b>
III.C.1 Hydrophobicité de la surface traitée .....	129
III.C.2 Evolution des composantes polaire et dispersive .....	135
III.C.3 Analyse de l'absorption de l'eau.....	137
III.C.4 Un bois fluoré-torréfié .....	142
III.C.5 Vers une échelle de production plus importante.....	148
<b>III.D. Conclusion.....</b>	<b>152</b>
<b>Références.....</b>	<b>155</b>



## III.A. Introduction

Les travaux effectués sur les échantillons de bois massif se focalisent sur deux essences : douglas et sapin. Ces dernières représentent la majeure part du marché du bois en Auvergne et le changement de classes de ces essences est un enjeu majeur pour les industriels. Les mécanismes de la fluoration de fibres végétales dans leur ensemble étant mieux compris, le traitement de ces échantillons massifs, point clé du projet Bois-Fluor, fait l'objet de ce chapitre. Il se divise en deux parties et présente dans un premier temps le traitement et ses mécanismes, pour se concentrer ensuite sur l'impact de la fluoration sur les caractéristiques hygroscoPIques du bois massif.

## III.B. Fluoration du bois massif

### III.B.1 Le procédé de fluoration

Comme dans le cas des fibres végétales, la fluoration du bois massif se réalise à température ambiante et le dispositif utilisé est toujours celui illustré sur la **Figure I-30**. De plus, un séchage en Buchi pendant 1h à 100°C sous vide primaire ( $10^{-3}$  bar) permet d'évacuer les molécules d'eau absorbées par l'échantillon avant le traitement. Cependant, le mode choisi pour le traitement d'échantillons massifs est la fluoration dynamique qui consiste à appliquer un flux de gaz réactif constant à travers le réacteur ouvert en continu. Ce procédé fut préconisé pour sa facilité de changement d'échelle vers une production industrielle (traitement en continu sous un flux contrôlé spatialement de  $F_2$ ). En effet, un procédé continu, ne nécessitant pas d'étape de vide dans le réacteur, s'avère plus approprié pour un traitement de larges pièces en mouvement dans le réacteur. Un flux de  $F_2$  dirigé sur la pièce pourrait être appliqué. La dimension des échantillons traités est de 10 cm x 2 cm x 0,8 cm (cf. **Figure III-1**).



**Figure III-1 : Echantillons de sapin (à gauche) et de douglas (à droite) massif traité durant la thèse**

Dans un premier temps, des essais sous fluor pur en mode dynamique ont été réalisés. Cependant, ces conditions engendraient systématiquement la combustion du bois, localisée sur le bord le plus proche de l'injection de  $F_2$ , même pour des durées de fluoration de l'ordre de quelques minutes. Une dilution du gaz réactif par  $N_2$  a donc été effectuée ( $F_2/N_2$  :  $\frac{1}{2}$  en ratio volumique) selon le protocole suivant :

- Etape 1 : Balayage avec un flux de diazote pendant 1h sous un débit de 100 mL/min, afin de purger l'enceinte du réacteur de toutes traces d'humidité et d'oxygène.
- Etape 2 : Fluoration dynamique sous un mélange  $F_2/N_2$  avec un débit de 10 et 20 mL/min, respectivement, pour différentes durées (de 1 à 60 min).
- Etape 3 : Balayage au diazote pendant 1h afin d'évacuer les molécules de  $F_2$  et les éventuelles espèces volatiles produites par la fluoration ( $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ).

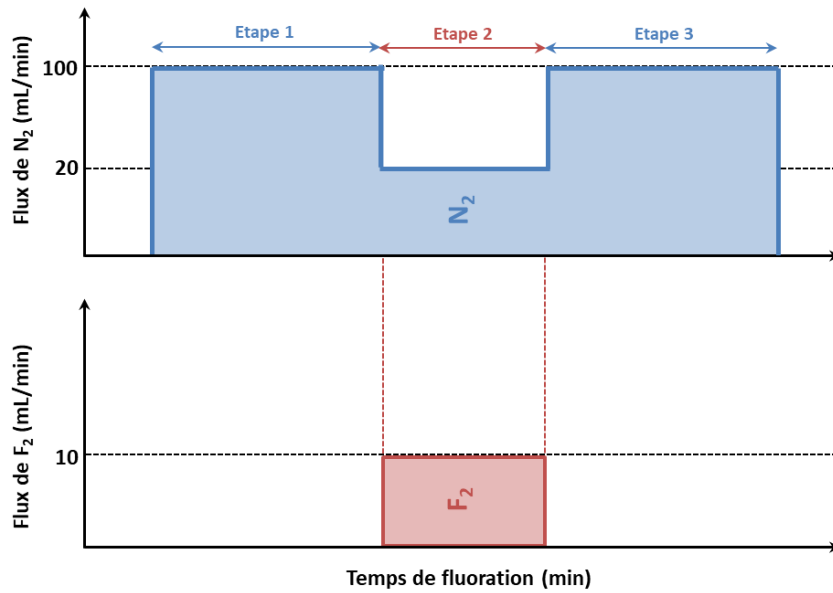


Figure III-2: Protocole de fluoration directe en mode dynamique

### III.B.2 Caractérisation des échantillons de bois massifs fluorés

#### III.B.2.a. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge des échantillons de bois massif (sapin et douglas) avant et après fluoration sont présentés en **Figure III-3**. Les échantillons sont classés selon leur temps de fluoration. Comme dans le cas des fibres, ces spectres ont été analysés par une déconvolution rigoureuse basée sur les principales bandes de vibration des groupements fonctionnels présentés dans le **Tableau II-3**.

Quelle que soit l'espèce considérée, l'apparition d'une liaison carbone-fluor, prouvée par les bandes de vibration à 1080, 1160, 1200 et 1280  $\text{cm}^{-1}$  (contributions hachurées sur la **Figure III-3**), confirme la fluoration du bois. Ces bandes de vibration, liées aux contributions fluorées, sont similaires à celles obtenues après la fluoration des fibres végétales. En outre, ce phénomène est combiné avec une diminution notable de la contribution des groupements hydroxyles (bande à 3300  $\text{cm}^{-1}$ ). Similairement à la fluoration des fibres végétales, le traitement du bois massif consiste en une substitution des groupements  $-\text{OH}$  par des atomes de fluor. Celle-ci est d'ailleurs effective même pour des temps de traitement relativement courts puisqu'elle est observable sur les spectres infrarouge du sapin et du douglas fluorés pendant 1 min.

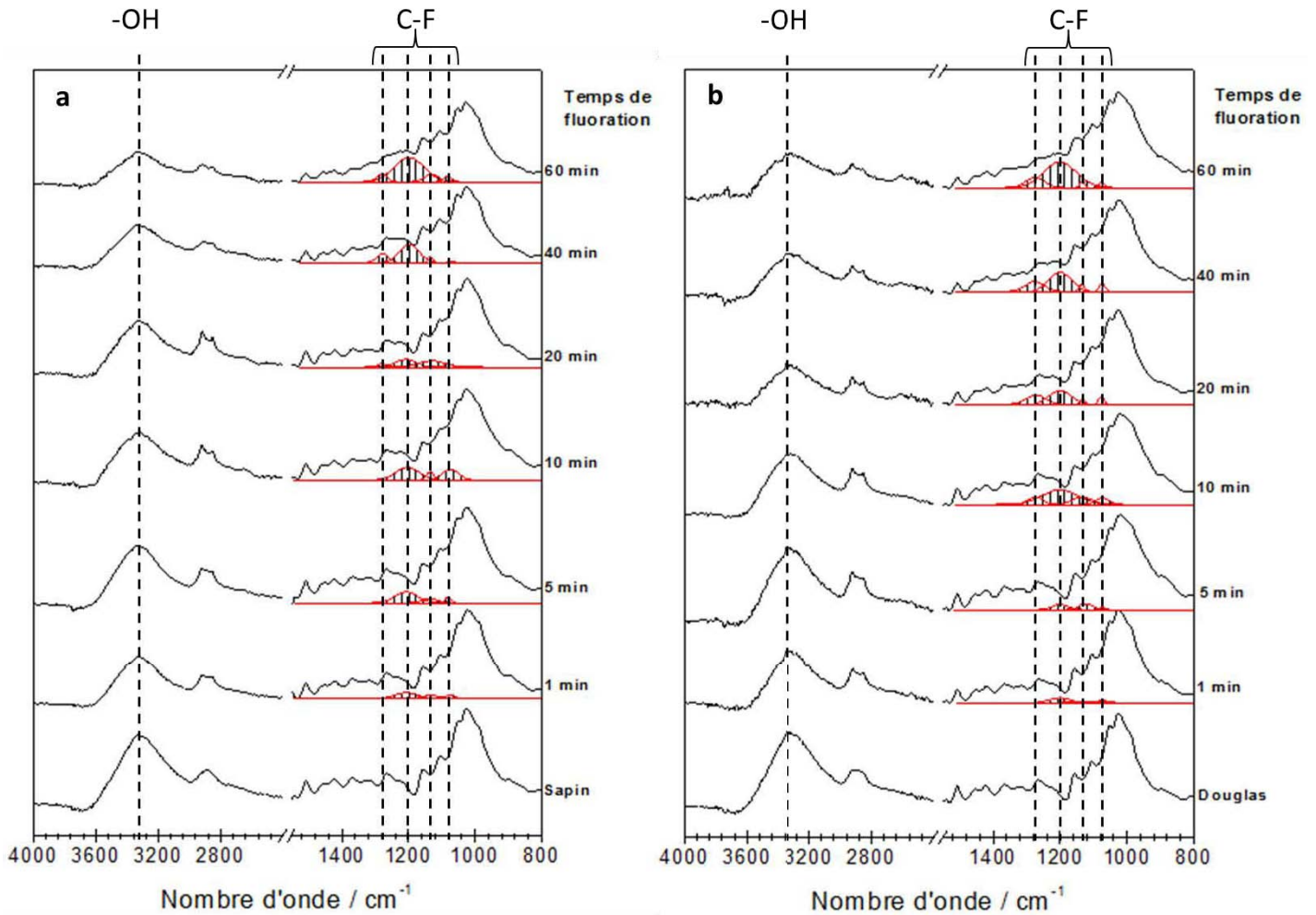


Figure III-3 : Spectres FT-IR du sapin (a) et du douglas ((b) vierges et fluorés

Cette substitution s'avère d'autant plus marquée que la durée de fluoration est importante pour les deux essences. Les aires des contributions des groupements hydroxyles et fluorés ont été calculées grâce à la déconvolution des spectres infrarouge des échantillons de bois massif. Les résultats du sapin et du douglas sont regroupés dans les **Tableau III-1** et **Tableau III-2**, respectivement.

### Chapitre III : Vers un bois massif hydrophobe

**Tableau III-1 : Evolution des aires des contributions obtenues par déconvolution des spectres infrarouge du sapin**

Echantillon	Aire de la contribution des fonctions –OH (%)	Pourcentage de diminution de la contribution des fonctions –OH (%)	Aire des contributions des liaisons C-F (%)
Sapin	57 %	-	-
Fluoré	1 min	489%	3%
	5 min	46%	4%
	10 min	44%	6%
	20 min	43%	5%
	40 min	43%	6%
	60 min	36%	7%

**Tableau III-2 : Evolution des aires des contributions obtenues par déconvolution des spectres infrarouge du douglas**

Echantillon	Aire de la contribution des fonctions –OH (%)	Pourcentage de diminution de la contribution des fonctions –OH (%)	Aire des contributions des liaisons C-F (%)
Douglas	55%	-	-
Fluoré	1 min	48%	2%
	5 min	44%	2%
	10 min	42%	6%
	20 min	38%	6%
	40 min	37%	6%
	60 min	31%	7%

Quelle que soit l'essence considérée, une durée croissante de fluoration entraîne une augmentation de la contribution des groupements fluorés et une diminution de celle liée aux groupements –OH d'autant plus importante. En outre, comme dans le cas de la fluoration des poudres, le nombre de groupements hydroxyles retirés par le traitement s'avère plus important que celui de groupements fluorés greffés à la surface des échantillons.

Notons également que le douglas se révèle moins réactif que le sapin vis-à-vis du traitement. Cette différence de réactivité est observable pour des temps de traitements inférieurs ou égaux à 10 min. En effet, la quantité relative des contributions fluorées est plus importante dans le cas du sapin que du douglas pour ces paramètres expérimentaux (cf. **Tableau III-1** et **Tableau III-2**). Au-delà de 10 min de traitement, la quantité de ces contributions converge pour les deux essences. Ce phénomène peut s'expliquer par la saturation de la surface de l'échantillon massif pratiquement atteinte après cette durée de traitement.



Au-delà de 10 min de fluoration, la quantité de groupements fluorés augmente de manière négligeable, malgré des durées de traitement 2 à 6 fois plus importantes. Néanmoins, la contribution des groupements hydroxyles diminue significativement avec le temps de traitement, même au-delà de 10 min de fluoration. Ce phénomène est similaire à celui observé dans le cas du traitement des poudres de bois du **Chapitre II**. Il s'explique également par la compensation de la quantité d'atomes de fluor greffés, au dépend des groupements –OH, par la perte d'autres atomes de fluor par formation d'espèces volatiles  $CF_x$  ( $CF_4$  et  $C_2F_6$ ).

D'après cette hypothèse et les résultats des **Tableau III-1** et **Tableau III-2**, la saturation de la surface serait atteinte après 10 min de fluoration avec un taux de saturation compris entre 6 et 7%. Par ailleurs, une durée de fluoration plus longue engendrerait une dégradation assez avancée des bois massifs traités.

En outre, les groupements hydroxyles favorisent l'absorption de l'eau dans le bois massif à cause de leurs fortes interactions avec les molécules d'eau par des liaisons hydrogène, tandis que les surfaces fluorées sont connues pour leur caractère hydrophobe. Similairement au cas des fibres végétales, cette substitution suggère une affinité plus faible entre le bois massif et l'eau après la fluoration.

#### *III.B.2.b. Spectroscopie RMN du $^{19}F$ à l'état solide*

La confirmation du greffage covalent des atomes de fluor ainsi que l'identification de la nature des groupements fluorés présents à la surface du bois massif traité ont été menées grâce à la RMN du fluor  $^{19}F$ . Les domaines des déplacements chimiques liés aux liaisons impliquant des atomes de fluor dans un polymère sont présentés en **Figure II-9**. Ces domaines, identifiés sur les échantillons des fibres fluorées au chapitre 2, sont également ceux attendus dans le cas des bois massifs traités. Les spectres RMN du  $^{19}F$  de ces derniers sont présentés et classés selon la durée du traitement sur la **Figure III-4**.

Les groupements fluorés identifiés sur les échantillons de bois traités sont de même nature que ceux détectés sur les poudres fluorées : CHF,  $CF_2$  et  $CF_3$  dont les centres de symétrie des massifs se situent à -200, -130 et -80 ppm vs  $CFCl_3$ , respectivement. L'identification de ces groupements, similaires à ceux repérés lors de la fluoration des poudres, confirment le greffage covalent des atomes de fluor sur les échantillons massifs. Cependant l'analyse des spectres RMN du  $^{19}F$  à différents temps de fluoration permet d'approfondir la compréhension quant aux mécanismes mis en jeu lors du traitement de bois massif.

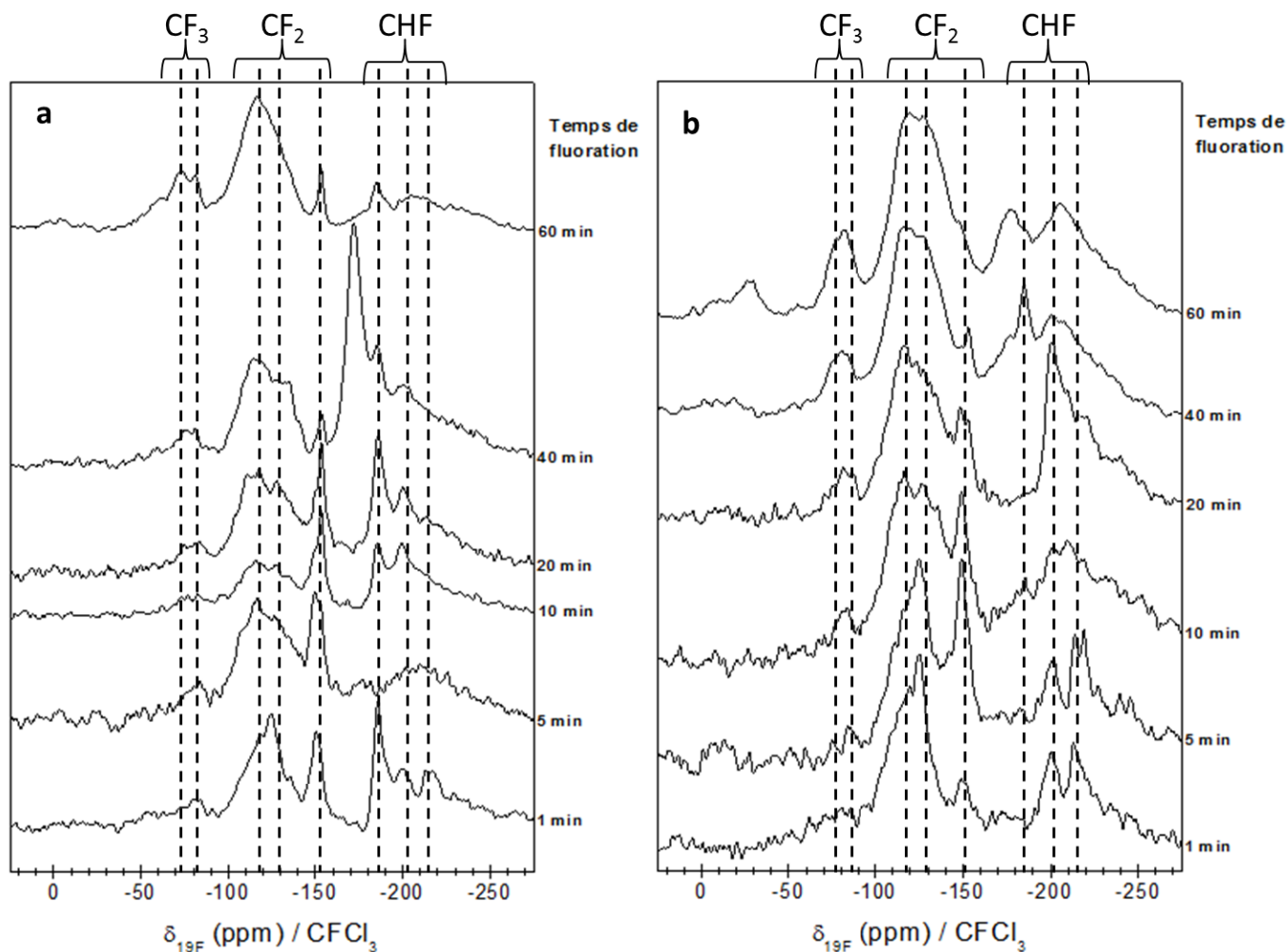


Figure III-4 : Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  enregistrés à 30 kHz des échantillons de sapin (a) et de douglas (b) massifs fluorés

En effet, les rapports des aires des bandes  $\text{CF}_2/\text{CHF}$  et  $\text{CF}_2/\text{CF}_3$  montrent que les bois massifs contiennent une quantité relative de  $-\text{CF}_3$  augmentant avec le temps de fluoration. En outre, un temps de fluoration plus important engendre un plus grand rapport signal/bruit, ce qui souligne une augmentation du taux de fluoration total (à paramètres d'enregistrement identiques). Dans un premier temps (premières minutes de fluoration), seule l'extrême surface du bois massif est fluorée pour former des groupements  $-\text{CHF}$  et  $-\text{CF}_2$ . Après une dizaine de minutes, les molécules de fluor diffusent vers l'intérieur du matériau, formant alors des groupements  $\text{CHF}$  et  $\text{CF}_2$  dans des couches plus profondes du matériau. Cependant, comme le fluor moléculaire se trouve en excès en surface, le greffage des atomes de fluor se poursuit sur l'extrême surface du bois massif, générant alors des groupements  $-\text{CF}_3$  par rupture de liaisons C-C, voire la formation de  $\text{CF}_4$  et/ou  $\text{C}_2\text{F}_6$ . Un tel mécanisme, comparable à celui obtenu lors de la fluoration des polymères (cf. **Figure I-35**) et schématisé en **Figure III-5**, engendre un ratio F/C diminuant avec la profondeur de couche considérée.

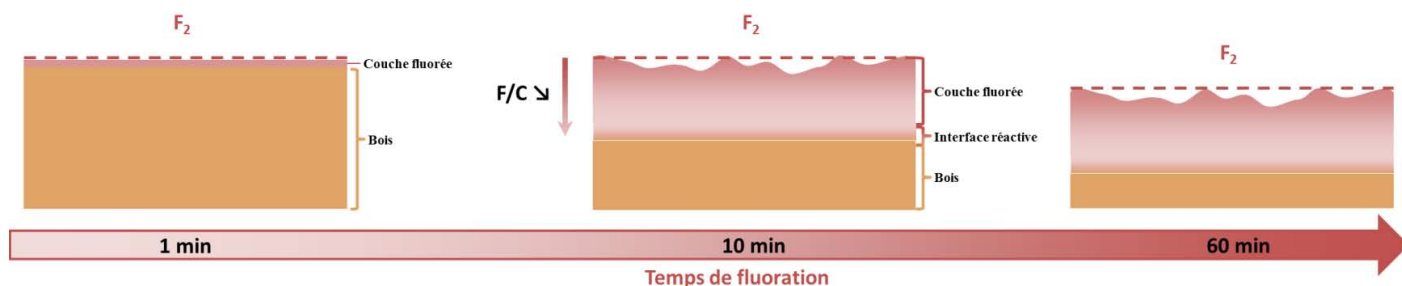


Figure III-5 : Schématisation de la diffusion du fluor et de l'état de surface d'un bois massif lors de sa fluoration

Une fluoration au-delà du seuil de saturation surfacique des fibres, atteint après environ 10 min de fluoration d'après les analyses des spectres infrarouge, engendre une rugosité croissante du bois par décomposition. La compétition fluoration/décomposition s'opère, conduisant à une ablation de matière. Par conséquent, un parfait contrôle de la fluoration est nécessaire, sous peine d'induire des ruptures de chaînes ainsi qu'une dégradation trop importante du matériau. Une réaction non maîtrisée peut alors engendrer une détérioration assez étendue pour endommager la structure et altérer les propriétés du bois massif.

De plus, on notera que la différence de réactivité entre les deux essences testées est peu observable sur leurs spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  respectifs. Après 5 min de fluoration, l'intensité relative et l'apparition des bandes issues des groupements  $-\text{CF}_3$  semblent légèrement plus marquées dans le cas du sapin que celui du douglas. Pour quantifier ces observations, les rapports  $\text{CF}_2/\text{CHF}$  et  $\text{CF}_2/\text{CF}_3$  ont été extraits de la déconvolution des spectres RMN. Pour le sapin fluoré pendant 60 min, les valeurs sont 2,30 et 2,87 respectivement. 1,21 et 5,36 sont calculés pour le douglas traité pendant 60 min. Ces différences, qui souligneraient une différence du ratio F/C entre le sapin et le douglas, sont cependant trop faibles et inhomogènes d'une durée de fluoration à une autre pour refléter la différence de réactivité entre ces deux essences.

Ces premières caractérisations spectroscopiques du bois massif fluoré permettent de conclure quant à la substitution des groupements hydroxyles  $-\text{OH}$  par le greffage d'atomes de fluor. Comme pour le cas des poudres, cette substitution conduit à une couche fluoree présentant un gradient F/C diminuant de la surface vers le cœur du matériau. De plus, la fluoration semble conduire à un état de surface similaire d'une essence de bois à l'autre, malgré la différence de réactivité de ces dernières vis-à-vis du traitement.

### III.B.3 Influence de la fluoration sur la structure du bois massif

#### *III.B.3.a. Impact de la fluoration sur la morphologie du bois massif*

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la présence de groupements  $CF_3$ , due à une fluoration prolongée, implique obligatoirement une rupture des liaisons C-C. Une fluoration encore plus drastique peut d'ailleurs mener jusqu'à une décomposition des couches superficielles du bois massif. La modification de surface engendrée peut alors s'avérer néfaste vis-à-vis des propriétés du matériau.

La structure superficielle des bois massifs a donc été vérifiée par Microscopie Electronique à Balayage (**Tableau III-3**). La surface des deux essences (sapin et douglas) a été analysée pour les différents temps de fluoration testés.

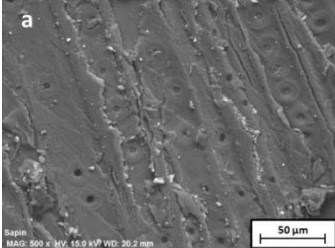
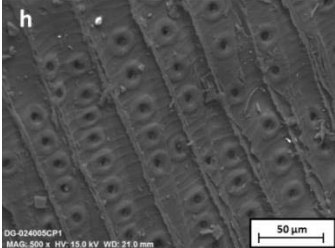
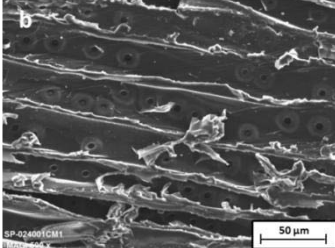
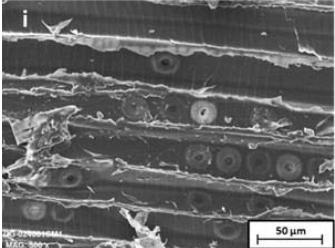
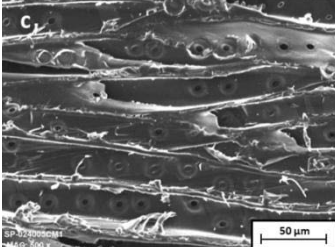
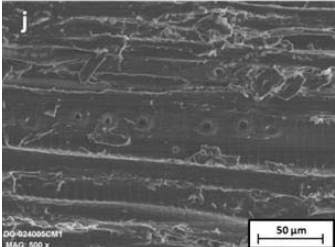
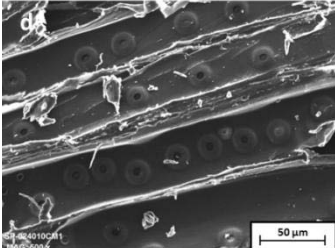
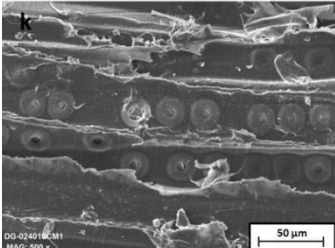
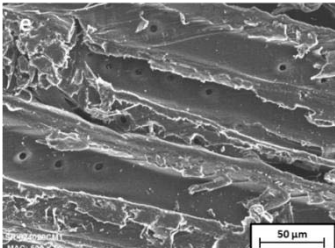
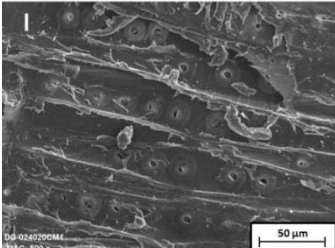
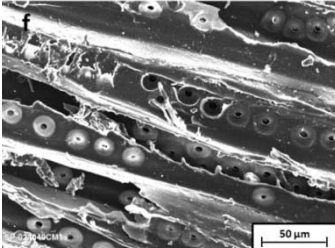
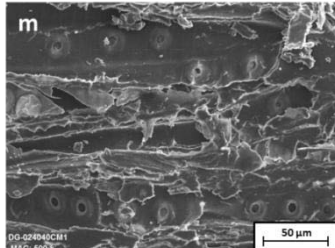
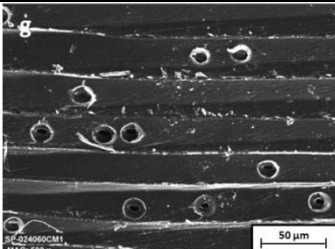
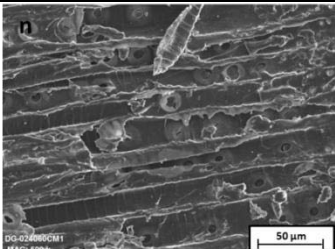
Dans le cas des deux essences, le greffage d'atomes de fluor sur la surface du bois n'engendre pas de changements majeurs pour de courtes durées de traitement. En effet, pour des temps de fluoration inférieurs ou égaux à 10 min, la conservation des trachéides et des ponctuations est observée. Cette préservation de la surface pour ces temps relativement courts suggère que le bois n'est pas non plus impacté dans son volume. En revanche, pour des temps de fluoration supérieurs à 10 min, une détérioration croissante avec le temps de traitement est constatée. Cette remarque correspond aux hypothèses émises à partir des analyses spectroscopiques. En effet, c'est à partir de cette durée de traitement que le point de saturation en fluor de la surface semble atteint, et c'est également au-delà de ce temps que des groupements  $-CF_3$  sont identifiés en RMN. De façon générale, plus le temps de fluoration augmente, plus les trachéides des couches extérieures sont décomposés.

Notons que la décomposition de la surface du bois pendant la fluoration s'effectue préférentiellement à l'interface des cellules trachéides. En d'autres termes, le fluor semble se greffer préférentiellement sur la lamelle mitoyenne. Cette remarque est bien illustrée par le cliché de l'échantillon de sapin fluoré pendant 40 min (**Tableau III-3 f**). Cette fluoration spatialement sélective peut s'expliquer par le fait que la paroi mitoyenne est la zone du bois présentant le plus haut taux de lignine. Ce dernier constituant étant le plus réactif du bois vis-à-vis du traitement (cf. **Chapitre II**), on comprend alors pourquoi cette zone semble plus touchée par le traitement.

En outre, la fluoration dynamique engendre une dégradation de la structure superficielle du bois beaucoup plus rapidement que la fluoration statique (10 min pour le premier contre 3h pour le second). Le mode dynamique consiste à injecter un flux de gaz réactif en continu, le fluor est alors présent en très large excès en surface, contrairement à une fluoration statique pour laquelle la quantité de fluor injectée reste constante. La fluoration dynamique permet donc de réduire le temps du traitement, un avantage non négligeable si l'on envisage une production à plus grande échelle, mais nécessite également un contrôle plus fin de la réaction.

## Chapitre III : Vers un bois massif hydrophobe

**Tableau III-3 : Images MEB du sapin et du douglas vierge et fluoré**

Echantillon	Sapin	Douglas
Non traité	<p>a</p> 	<p>h</p> 
Fluoré	<p>1 min</p> <p>b</p> 	<p>i</p> 
	<p>5 min</p> <p>c</p> 	<p>j</p> 
	<p>10 min</p> <p>d</p> 	<p>k</p> 
	<p>20 min</p> <p>e</p> 	<p>l</p> 
	<p>40 min</p> <p>f</p> 	<p>m</p> 
	<p>60 min</p> <p>g</p> 	<p>n</p> 

Par conséquent, la condition optimale suggérée par ces clichés MEB est une fluoration de courte durée (inférieure à 10 min), afin de ne pas générer de modification de structure superficielle. Les analyses spectroscopiques laissent également penser qu'un temps court de fluoration, ne permettant pas la production de groupements  $-CF_3$ , est plus adaptée pour la fluoration du bois massif.

La Microscopie Electronique à Balayage a également permis d'identifier et cartographier de manière semi quantitative les éléments chimiques présents à la surface des essences de bois par analyse dispersive en énergie (EDX ou EDS pour Energy Dispersive X-ray Spectrometry). Cette technique consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre où chaque pic est caractéristique d'un élément atomique. L'intensité et l'aire de ces pics permettent alors de déterminer le taux relatif des éléments analysés.

Notons que les interactions électron-matière ont lieu sur une certaine profondeur dans la « poire d'interaction ». Cette profondeur est variable selon le rayonnement considéré d'après Goldstein (cf. **Figure III-6**) [1]. La profondeur de la poire d'interaction dépend principalement du matériau sondé et de la tension appliquée. Dans le cas de nos mesures, cette dernière s'élève à 15kV sur des échantillons bois, matériau constitué d'un élément atomique relativement léger (le carbone,  $Z = 6$ ). Ces paramètres favorisent une interaction rayons X-matière profonde (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ). Si l'on considère l'analogie entre la fluoration du bois et des polymères, le temps de fluoration pour obtenir une couche fluorée de telle épaisseur est supérieur à celui testé lors du traitement du bois massif (cf. **Figure I-34**). Pour prendre des exemples extrêmes, le polyéthylène requiert 740 min pour obtenir une couche de 1  $\mu\text{m}$ , le polystyrène nécessite 20 à 25 min.

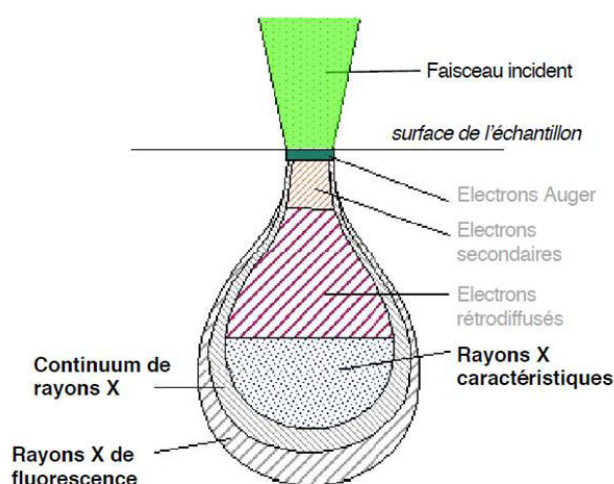


Figure III-6 : Poire d'interaction MEB

L'analyse EDX permettrait donc une étude à une profondeur plus importante que l'épaisseur de la couche fluorée. Cela suppose que la semi-quantification obtenue par EDX aurait tendance à sous-estimer le taux de fluoration. L'objectif de ces mesures n'est donc pas d'établir avec exactitude le taux de fluoration obtenu par traitement du bois, mais de comparer le rapport F/C des différents échantillons entre eux (à poire d'interaction équivalente).

La **Tableau III-4** présente les rapports F/C, établis par cette analyse, de plusieurs échantillons de douglas et de sapin fluorés selon différents protocoles expérimentaux. Ces valeurs représentent la moyenne de 4 rapports F/C mesurés à différents endroits de l'échantillon.

**Tableau III-4 : Rapport F/C établi par EDX de la surface des bois massifs fluorés**

Essence	Temps de fluoration	Rapport F/C établi par EDX
Sapin	5 min (mode dynamique)	0,13 ± 0,02
	60 min (mode dynamique)	0,21 ± 0,04
	180 min (mode statique)	0,21 ± 0,08
Douglas	5 min (mode dynamique)	0,09 ± 0,01
	60 min (mode dynamique)	0,16 ± 0,03
	180 min (mode statique)	0,17 ± 0,04

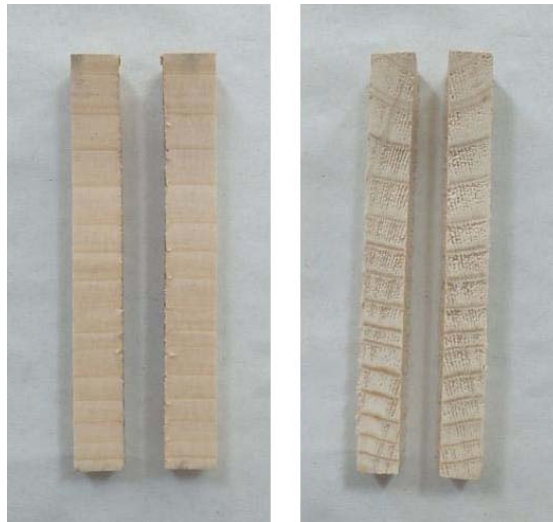
Dans un premier temps, ces rapports nous apprennent que pour les mêmes conditions expérimentales, le sapin tend à acquérir un taux de fluoration plus élevé que celui du douglas. Cette différence peut s'expliquer par la réactivité plus importante du sapin lors du traitement, due à l'écart des taux de lignine et de cellulose entre les deux essences, engendrant ainsi un greffage du fluor plus important.

D'autre part, les fluorations par voie dynamique et statique semblent engendrer un taux de saturation des fibres similaires en termes de rapport F/C, ce dernier variant de 0,16 à 0,21 selon l'espèce considérée. De plus, ces taux soulignent le fait qu'une fluoration dynamique de 5 min n'est pas suffisante pour atteindre le taux de saturation, confortant ainsi l'hypothèse émise à partir des caractérisations précédentes.

### *III.B.3.b. Impact de la fluoration sur la densité du bois*

Afin d'évaluer l'impact de la fluoration sur le volume du bois, la densité des échantillons avant et après le traitement a été mesurée. Pour ce faire, une analyse microdensitométrique par rayons X fut réalisée par Jean Michel Leban de l'INRA basé à Nancy. Cette technique, consistant à envoyer un faisceau de rayons X à travers l'échantillon pour calculer sa densité à partir des rayons transmis, est pertinente sur des échantillons de bois [2, 3]. L'équipement utilisé pour ces mesures est constitué d'un générateur électrique Inel XRG et d'un tube à rayons X Siemens FK60-04 (60 kV, 2,0 kW).

Le sapin étant l'essence la plus réactive, nous avons focalisé cette analyse sur deux échantillons de ce matériau. Afin d'obtenir des échantillons vierge et traité comparables, un sciage sur la longueur a été opéré sur les bois massifs à tester. Les deux échantillons obtenus à partir du sciage (10 cm x 1 cm x 0,8 cm) présentent ainsi le même profil de cernes, comme le montre la **Figure III-7**.

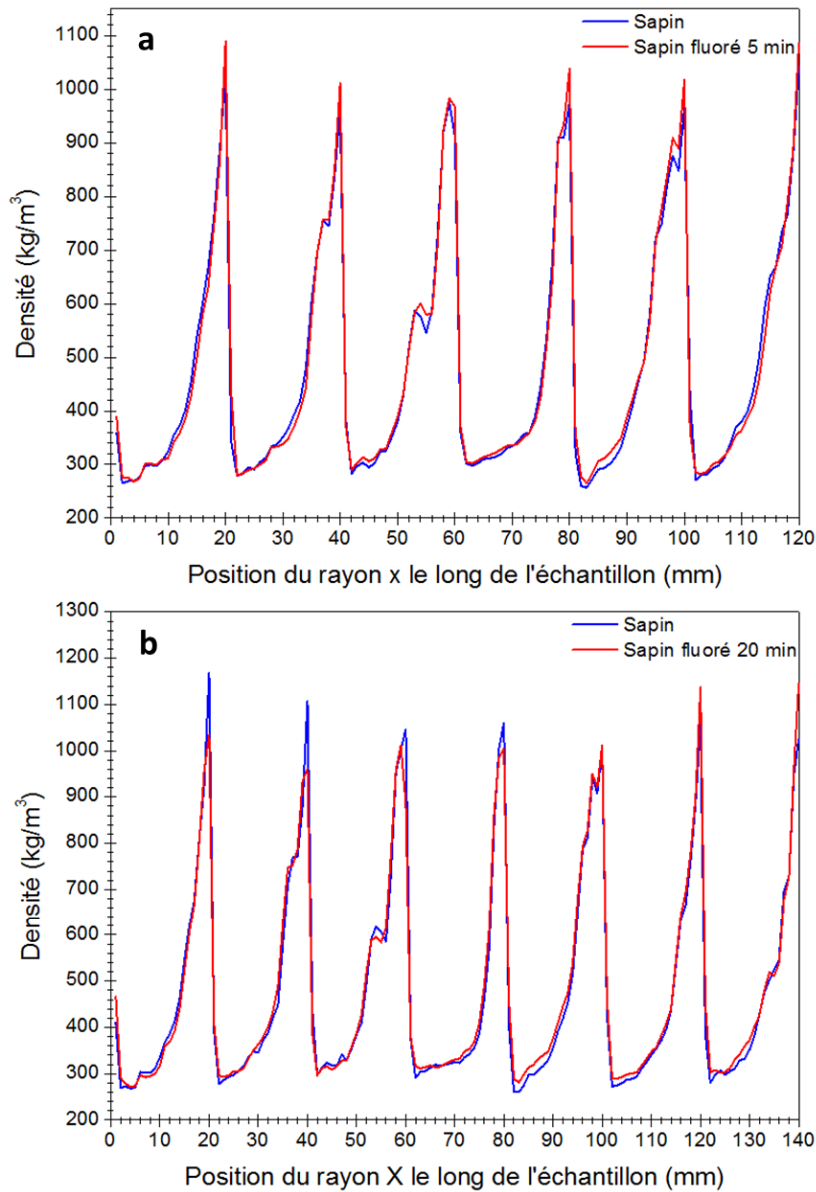


**Figure III-7 : Echantillons obtenus à partir d'un sciage sur la longueur d'un échantillon unique**

Le choix des matériaux traités à cartographier par densitométrie s'est porté sur un échantillon fluoré de manière optimale ( $\leq 10$  min) et un autre de manière plus poussée ( $> 10$  min). La **Figure III-8** présente donc les profils densimétriques de sapin vierge et fluorés pendant 5 ou 20 min.

Ces profils présentent des maxima et minima de densités. Cette alternance est directement liée à l'alternance des cernes de croissance du bois massif. En effet, rappelons que les cernes d'été contiennent des trachéides présentant une paroi plus épaisse que celles du bois de printemps (cf. **I.A.1.b**). Les cernes d'été présentent alors une densité plus importante et celle de printemps. Un pic de densité révèle donc la présence d'un cerne d'été, tandis que les minima de densité indiquent la position des cernes de printemps.





**Figure III-8 : Profils de densité de sapins vierges et fluorés pendant 5 min (a – ligne rouge) et 20 min (b – ligne rouge)**

Les courbes de densité des sapins vierges et fluorés s'avèrent totalement superposables, quelle que soit la durée de fluoration. Ces données prouvent sans ambiguïté que la fluoration de bois massif n'a aucune influence sur la densité du matériau. Cette analyse souligne également l'aspect surfacique du traitement qui n'impacte pas le bois dans son volume. De plus, l'épaisseur de la couche fluorée est assez faible pour ne pas être détectable en termes de densité du matériau. Une telle remarque laisse penser que les propriétés mécaniques du bois ne devraient pas être modifiées non plus par la fluoration.

En outre, une fluoration de 20 min devrait modifier significativement la densité du bois, par les ruptures de chaînes occasionnées et/ou la substitution des fonctions –OH par des atomes de fluor. Le fait que la densité du sapin soit identique en tout point pour cette durée de traitement, prouve que la couche fluorée reste fine. Cette remarque conforte le mécanisme schématisé en **Figure III-5** qui prévoit, du fait de la décomposition progressive du matériau, qu’une fois la saturation en fluor de la surface du bois atteinte ( $\approx 10$  min de traitement), l’épaisseur de la couche fluorée n’augmente plus significativement, même en augmentant le temps de fluoration.

La deuxième partie de ce chapitre se focalise sur l’influence du traitement sur les propriétés hygroscopiques du matériau. Rappelons que le but de ce projet est d’obtenir un bois présentant une surface hydrophobe. La substitution des groupements hydroxyles par des atomes de fluor, la haute réactivité des essences de bois vis-à-vis du traitement et la conservation de la structure superficielle du matériau durant le traitement sont autant d’arguments favorables à ce dernier.

## III.C. Hygroscopie des matériaux traités

### III.C.1 Hydrophobicité de la surface traitée

#### *III.C.1.a. Mesure des angles de contact*

La méthode à la fois la plus simple et la rapide pour caractériser l’état hygroscopique d’une surface est la mesure directe de l’angle de contact. Une goutte d’eau a donc été déposée sur la surface des échantillons de bois massif. Une image de l’angle est ensuite enregistrée quelques secondes après le dépôt, une fois la goutte stabilisée. Les angles de contact reportés sont la moyenne de 5 mesures prises à différents endroits de la surface de l’échantillon. Le temps d’absorption complète de la goutte d’eau a également été relevé, afin de comparer la facilité d’absorption entre des échantillons vierges et traités.

**Tableau III-5 : Angles de contact et temps d'absorption d'une goutte d'eau déposée sur des bois massif vierge ou traité**

Echantillon	Sapin			Douglas		
	Vierge	Fluoré		Vierge	Fluoré	
		1 min	20 min		1 min	20 min
Angle de contact	65°	52°	38°	97°	53°	32°
Temps d'absorption	11 min	7 min	12 s	20 min	10 min	14 s

Les mesures du **Tableau III-5** soulignent la différence des propriétés hygrosopique entre le sapin et douglas à l'état naturel. En effet, le douglas présente une surface plus hydrophobe que celle du sapin, ce qui correspond à leur répartition dans les classes de bois selon la norme NF EN 355-2 à savoir classe 1 pour le sapin et 3a pour le douglas.

En l'absence de post-traitement, les surfaces des bois fluorés s'avèrent plus hydrophiles que les substrats vierges. Ce fait est notamment souligné par des angles de contact inférieurs à 40° après 20 min de fluoration pour les deux essences. Ces résultats non attendus d'après les caractérisations précédentes peuvent s'expliquer par la présence d'acide fluorhydrique HF formé durant le processus de fluoration. En effet, lors du procédé de fluoration, la faible énergie de dissociation de fluor moléculaire F<sub>2</sub> permet à un des atomes de fluor de se greffer à un carbone d'une chaîne macromoléculaire du bois à la place d'un hydrogène. La liaison créée est alors plus stable ( $\Delta H_{C-F} = 490 \text{ kJ.mol}^{-1}$  contre un  $\Delta H_{C-H} = 402 \text{ à } 414 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et un proton est alors libéré. Le fluor radicalaire restant (issu de la dissociation de F<sub>2</sub>) va alors se combiner avec le proton libéré par le greffage de l'atome de fluor pour créer HF. Or, ce coproduit de la réaction étant capable d'établir une liaison hydrogène avec l'eau, il favorise l'absorption de l'eau dans le bois. HF peut rester localisé là où il a été formé, sur la surface traitée. Son élimination s'avère donc nécessaire après le traitement.

L'élimination du HF formé lors du traitement s'effectue par un post séchage des bois massifs fluorés, en sortie de réacteur. Ce séchage est le même que celui subit par l'échantillon avant la fluoration (sous vide primaire, 10<sup>-3</sup> bar, à 100°C pendant 1h). Une mesure d'angle de contact permet ensuite d'évaluer l'état hygrosopique de la surface traitée.

**Tableau III-6 : Angles de contact et temps d'absorption d'une goutte d'eau déposée sur des bois massifs traités et post séchés**

Echantillon		Sapin		Douglas	
		Angle de contact	Temps d'absorption de la goutte d'eau	Angle de contact	Temps d'absorption de la goutte d'eau
Vierge		65°	11 min	97°	20 min
Fluoré	1 min	120°	45 min	115°	45 min
	5 min	118°	45 min	113°	50 min
	10 min	111°	35 min	111°	50 min
	20 min	111°	18 min	110°	25 min
	40 min	81°	5 s	109°	15 min
	60 min	70°	10 s	83°	2 min

Le **Tableau III-6** compile les angles de contact et les temps d'absorption de gouttes d'eau déposées sur des échantillons de bois fluoré post séché. Dans le cas du sapin, ces deux valeurs augmentent significativement après quelques minutes de fluoration ( $\leq 10$  min) et la surface du matériau acquiert un caractère hydrophobe ( $110-120^\circ$ ). L'absorption très rapide de la goutte d'eau par le bois fluoré pendant 20 min ou plus souligne une détérioration importante du sapin qui engendre alors une perte des propriétés de barrière à l'eau. Ces propriétés hygroscopiques correspondent à celles attendues à partir des analyses spectroscopiques et images MEB, qui mettaient également en évidence une détérioration notable du bois massif après une fluoration supérieure ou égale à 20 min. Cette détérioration, induite par un taux de décomposition excessif, fut expliquée et mise en évidence par une grande quantité relative de groupements  $-CF_3$ .

Il résulte de la fluoration du douglas des angles de contact et des temps d'absorption de la goutte d'eau similaires au sapin. Cependant, le douglas présente intrinsèquement un caractère hydrophobe. Par conséquent, la différence entre les états hygroscopiques des surfaces avant et après fluoration est moindre pour cette essence. Malgré cette différence, l'impact de la fluoration sur l'interaction eau/surface est similaire pour les deux essences qui acquièrent un caractère hydrophobe après un traitement de fluoration grâce à une conversion des groupements  $-OH$  en liaisons  $C-F$ .

Notons que, dans le cas de fluorations n'excédant pas 10 min, pour les temps d'absorption de la goutte d'eau aussi longs, un phénomène d'évaporation non négligeable est susceptible de se produire. Afin d'estimer la quantité d'eau réellement absorbée par la surface des bois massifs avant son évaporation, une quantification par pesée a été réalisée. Le protocole consiste à relever la masse de 5 gouttes d'eau déposées sur l'échantillon, pour ensuite peser l'échantillon une fois les gouttes disparues. Ces mesures sont réalisées à température et humidité relative ambiantes, soient  $24^\circ C$  et 40%, respectivement.

**Tableau III-7 : Pourcentage massique d'eau absorbée par du bois massif vierge ou fluoré 5 min à température ambiante**

Echantillon	Sapin		Douglas	
	Vierge	Fluoré (5 min, RT)	Vierge	Fluoré (5 min, RT)
Pourcentage massique d'eau absorbée*	72-73%	34-40%	64-68%	40-44%

\*le complément est l'eau évaporée

Les valeurs du **Tableau III-7** soulignent une absorption moins importante dans le cas des bois massifs fluorés. Cette observation confirme donc qu'une plus grande proportion d'eau s'évapore sur une surface de bois fluoré avant d'être absorbée. En plus d'apporter un caractère hydrophobe, la fluoration induit donc un effet barrière à l'eau aux surfaces de bois traités. Cette hypothèse sera étudiée par une mesure de quantité d'eau absorbée plus précise, par analyse DVS (Dynamic Vapor Sorption) plus loin dans ce chapitre.

### III.C.1.b. Impact des séchages du protocole sur l'hydrophobicité des bois traités

Le chauffage du bois peut également apporter un caractère hydrophobe à sa surface, d'après le paragraphe **I.B.2.b**. Il fallait donc s'assurer que cette diminution de l'affinité du bois pour l'eau était bien due à la fluoration et non aux séchages effectués avant et après fluoration. Pour ce faire des échantillons vierges ont subi les mêmes séchages que ceux réalisés sur les échantillons fluorés, à savoir :

- Un premier séchage sous vide ( $10^{-3}$  bar) pendant 1h à 100°C, identique à celui permettant la désorption de l'eau contenue dans l'échantillon avant fluoration.
- Une remise à l'atmosphère ambiante pendant 2h30, temps moyen pendant lequel l'échantillon se retrouve dans le réacteur pendant la fluoration (purge + fluoration + purge).
- Un second séchage sous vide ( $10^{-3}$  bar) pendant 1h à 100°C, similaire à celui permettant la désorption du HF formé pendant le traitement.

Les propriétés hygroscopiques de ces échantillons « traités thermiquement » sont présentées dans le **Tableau III-8**. L'évolution de ces propriétés s'avère assez faible pour être considérée comme négligeable. Les séchages inclus dans le protocole expérimental n'ont donc aucun impact sur l'hydrophobicité de la surface du bois. La modification de cette dernière relevée par les valeurs du **Tableau III-6** trouve donc son origine exclusivement dans la présence d'atomes de fluor.

**Tableau III-8 : Angles de contact et temps d'absorption d'une goutte d'eau sur du bois massif vierge ou traité thermiquement**

Echantillon	Sapin		Douglas	
	Vierge	Traité thermiquement	Vierge	Traité thermiquement
Angle de contact	65°	62°	97°	98°
Temps d'absorption	11 min	9 min	20 min	19 min

### III.C.1.c. Estimation du temps optimal de fluoration

A partir de ces analyses, le temps optimal de fluoration a été estimé selon plusieurs critères :

- Le caractère hydrophobe obtenu après fluoration. Le temps maximal de traitement est à 20 min d'après les valeurs du **Tableau III-6**.
- Un temps adapté à l'échelle industrielle, autrement dit une durée de fluoration la plus faible possible.

- L'homogénéité de la composition chimique à la surface du bois, examinée par spectroscopie infrarouge. Malgré des mesures d'angle de contact convenables, certains échantillons de bois massifs fluorés 1 min présentent une surface inhomogène le long de l'échantillon. En effet, pour ces paramètres d'expérimentation, l'extrémité de l'échantillon orientée du côté de l'injection du gaz réactif (côté exposé) présente une surface fluorée tandis que le côté opposé (côté non exposé) est beaucoup moins riche en atomes de fluor. La **Figure III-9**, réunissant les déconvolutions des spectres infrarouge des extrémités d'un échantillon fluoré 1 et 5 min, met en évidence l'absence de contribution liée à des groupements fluorés (courbes rouges hachurées) sur le côté non exposé d'un échantillon de sapin traité pendant 1 min (**Figure III-9 a**). Au contraire, un échantillon fluoré 5 min présente des quantités relatives de contributions fluorées similaires aux deux extrémités (**Figure III-9 c et d**). Un traitement de 1 min semble donc trop court pour permettre une réaction homogène sur toute la surface de l'échantillon.

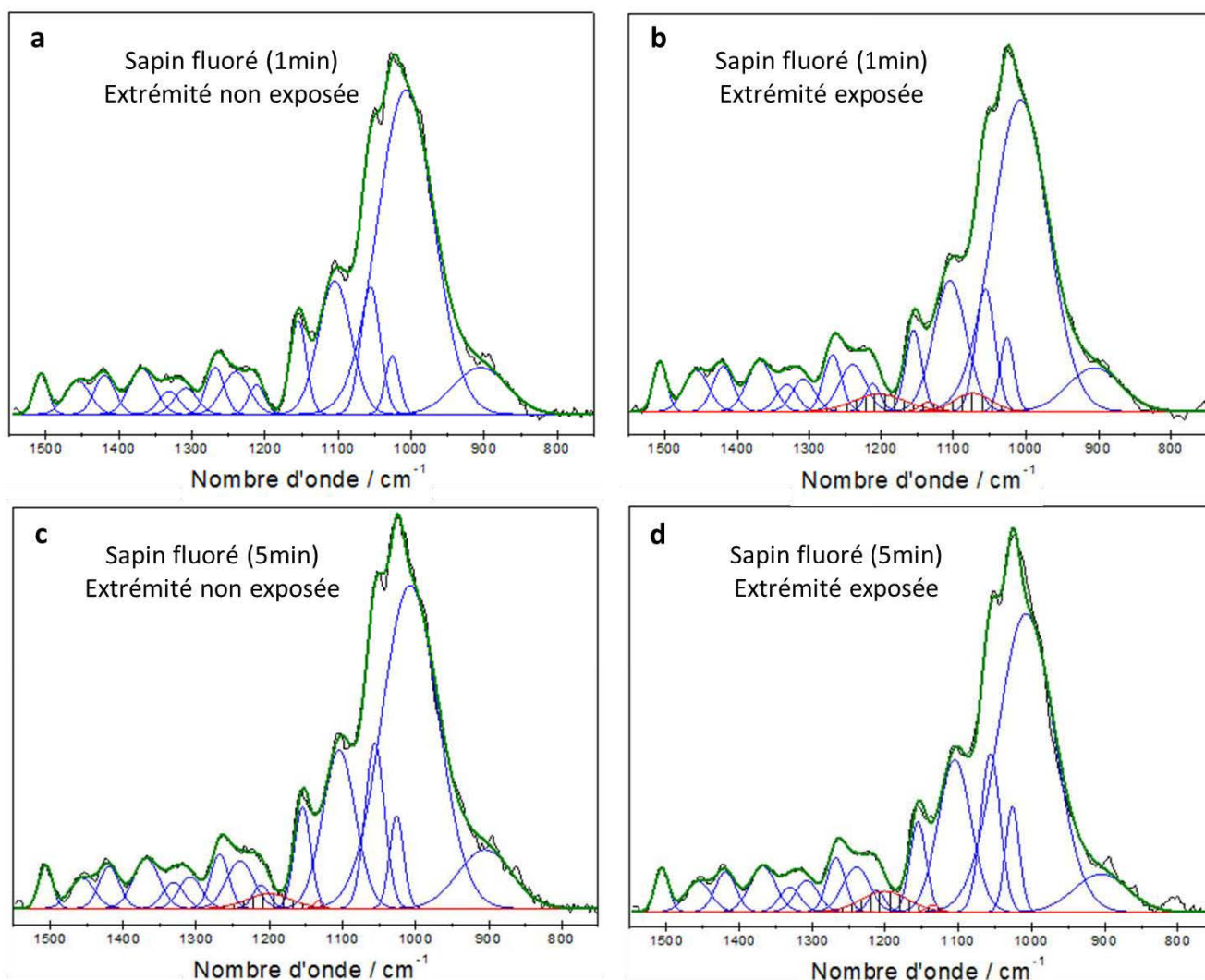
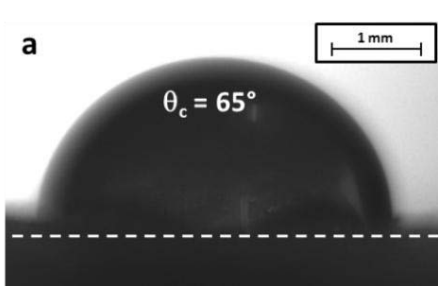
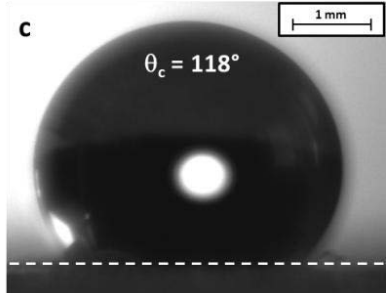
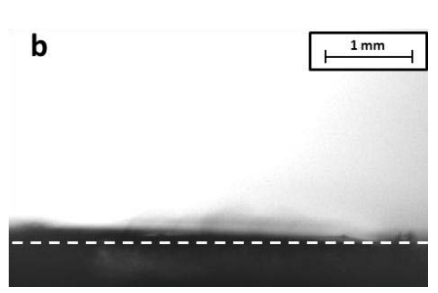
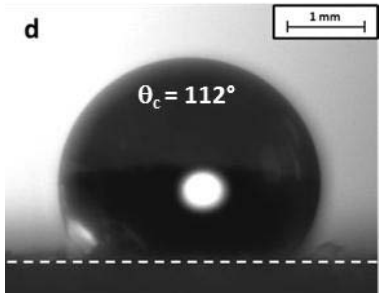
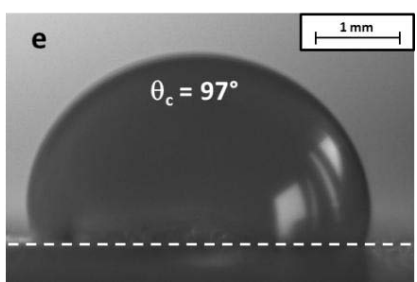
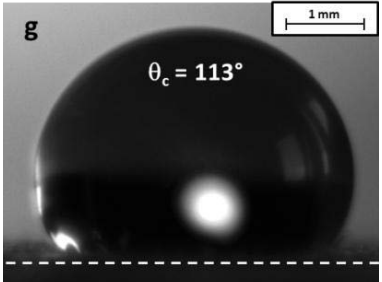
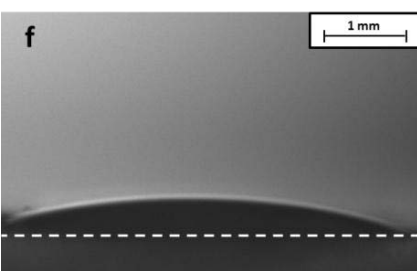
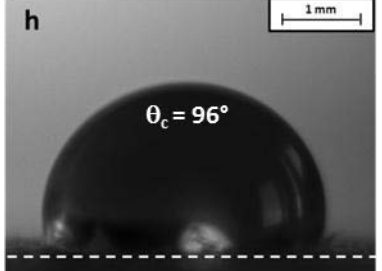


Figure III-9 : Déconvolutions des spectres infrarouge des deux extrémités d'échantillons de sapins massifs fluorés 1 min et 5 min

### Chapitre III : Vers un bois massif hydrophobe

Sur la base de ces trois arguments, le meilleur compromis en termes de temps de fluoruration semble être 5 min. Le **Tableau III-9** réunit les clichés d'une goutte d'eau sur la surface des deux essences avant et après une fluoruration optimale. Bien que l'angle de contact ne soit qu'une donnée apparente liée à l'énergie de surface, elle-même dépendante des composantes polaire et dispersive, l'impact du traitement sur l'affinité entre l'eau et le bois est évident.

**Tableau III-9 : Angles de contact d'une goutte d'eau sur un bois vierge et fluoré (5 min à température ambiante)**

Echantillon	Vierge	Fluoré 5 min
Sapin	<p>2 s après le dépôt la goutte d'eau</p> 	
	<p>15 min après le dépôt de la goutte d'eau</p> 	
Douglas	<p>2 s après le dépôt la goutte d'eau</p> 	
	<p>20 min après le dépôt de la goutte d'eau</p> 	

**III.C.2 Evolution des composantes polaire et dispersive**

L'énergie de surface du bois est calculée à partir de la méthode Lifshitz – van der Waals / Acide-Base, développée dans le paragraphe **I.B.1.d**. Cette dernière nécessite l'utilisation de trois liquides, dont au minimum deux polaires. Notre choix s'est porté sur l'eau (moment dipolaire  $\mu = 1,82D$ ), le formamide ( $\mu = 3,37D$ ) et le diméthyl sulfoxyde ( $\mu = 3,9D$ ). Le **Tableau III-10** regroupe les données estimées par cette méthode, en fonction du temps de fluoration.

**Tableau III-10 : Energie de surface totale, composantes dispersive et polaire des échantillons de bois massif fluoré**

Essence	Temps de fluoration	Composante polaire			Composante dispersive (mN.m <sup>-1</sup> )	Energie de surface totale (mN.m <sup>-1</sup> )
		$\gamma_s^-$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_s^+$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Totale (mN.m <sup>-1</sup> )		
Sapin	Vierge	13,8	1,1	7,6	33,8	41,4
	1 min	3,6	2,7	6,2	21,7	27,8
	5 min	2,0	1,94	3,9	24	28,0
	10 min	3,3	4,3	7,5	26,1	33,6
	20 min	5,0	9,3	13,6	21,6	35,2
	40 min	0,2	285,6	14,1	75,3	89,4
	60 min	1,3	250,5	36,7	60,5	97,2
Douglas	Vierge	0,28	4,06	2,1	28,9	31,0
	1 min	4,3	2,2	6,2	20,6	26,8
	5 min	1,0	3,7	3,8	22,6	26,4
	10 min	2,0	6,7	7,3	22,7	30,0
	20 min	3,5	11,6	12,8	18,2	31,0
	40 min	0,1	289,1	13,2	75,5	88,7
	60 min	1,7	247,3	59,3	41,0	100,3

De manière générale, deux phases peuvent être mises en évidence sur la **Figure III-10**, représentant l'évolution de l'énergie de surface, des composantes dispersives et polaires, des bois massif fluorés :

- **Phase 1** Une diminution de l'énergie de surface et de ses deux composantes pour des temps de fluoration inférieurs ou égaux à 10 min.
- **Phase 2** Une augmentation significative de ces valeurs pour des temps de fluoration plus importants.



Il est à noter que si les composantes polaires augmentent continument avec le temps de traitement, la composante dispersive diminue pour 60 min de fluoration, en lien probable avec une décomposition trop forte de la surface.

Cette remarque confirme les conclusions tirées à partir des caractérisations précédentes, à savoir qu'une fluoration du bois supérieure ou égale à 20 min entraîne la formation de groupements  $-CF_3$  et une dégradation notable de la structure superficielle des matériaux.

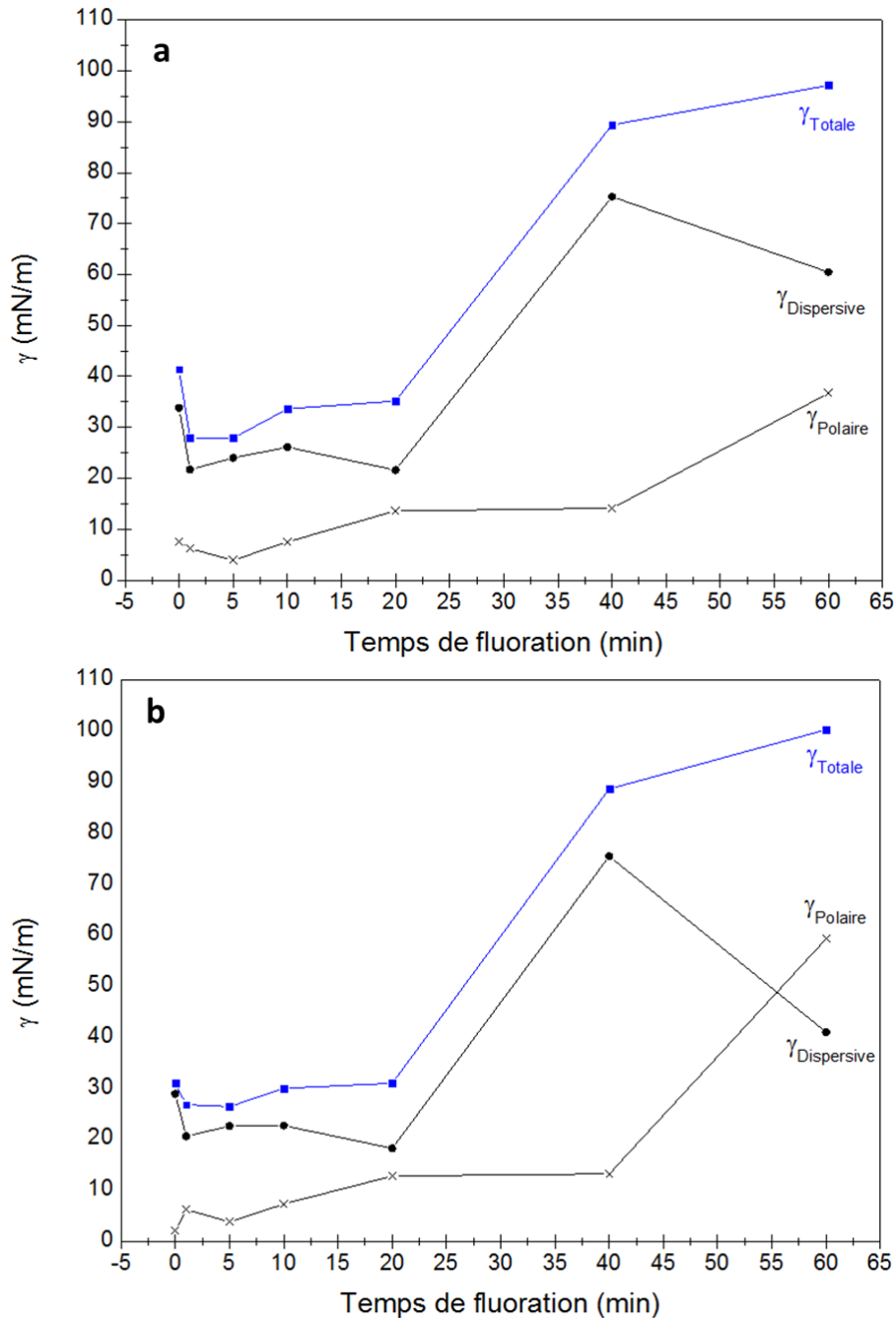


Figure III-10 : Evolution de l'énergie de surface totale, des composantes dispersives et polaires du sapin (a) et du douglas (b) en fonction de la durée de fluoration

Dans le cas des deux espèces, la composante dispersive est la grandeur la plus influencée par le traitement. L'évolution de cette dernière est directement liée à la rugosité du matériau, fortement impactée par la fluoration. En effet, comme nous l'avons observé pour le cas de l'élaboration d'éco-composites (cf. paragraphe II.C.7), la fluoration engendre une décomposition du matériau, menant alors à une modification de la rugosité du matériau traité. Dans le cas du bois massif, cette décomposition semble conférer une énergie de surface plus faible pour de très courtes fluorations (1 à 5 min). Au-delà de cette durée, la composante dispersive tend à augmenter, ce qui signifie que la dégradation de surface du matériau est assez avancée pour augmenter l'énergie de surface totale.

Concernant la composante polaire totale, une diminution est notable pour de très courtes durées de fluoration ( $\leq 5$  min). Au-delà de cette durée, cette composante tend à augmenter avec le temps du traitement. Rappelons que la variation de cette composante est directement reliée à la présence de groupements polaires à la surface du bois, dans lesquels l'oxygène joue un rôle important. Sa diminution dans un premier temps signifie que les groupements polaires sont remplacés par des atomes de fluor. Ce phénomène, s'expliquant par la substitution des groupements hydroxyles  $-OH$  par des groupements fluorés, a été mis en évidence par les analyses spectroscopiques précédentes ; il domine la création de groupements oxygénés par rupture de liaison C-C puis exposition à l'air.

L'augmentation importante de la composante polaire pour des temps de fluoration plus longs peut s'expliquer par la recombinaison des radicaux présents à la surface du bois avec l'oxygène de l'air. Ce phénomène fut déjà observé dans le cas des polymères [4] par la formation de radicaux et de liaisons pendantes lors de la rupture de liaisons C-H et C-C en cas de fluoration trop poussée. L'eau absorbée par le bois si l'étape de dégazage n'est pas totalement efficace peut constituer une autre source d'oxygène potentielle.

Ainsi, d'après les mesures d'angles de contact et les calculs d'énergie de surface, une fluoration de courte durée ( $\leq 10$  min) permet d'augmenter les propriétés de barrière à l'eau. En revanche un traitement trop poussé s'avère néfaste pour ce type de propriétés à cause de l'importante dégradation superficielle du matériau et d'une recombinaison des liaisons pendantes, formées par le traitement, avec l'oxygène de l'air. La fluoration permet donc d'apporter un caractère hydrophobe au bois fluoré. Nous avons alors voulu savoir si la fluoration permettait également de diminuer la quantité d'eau absorbée et sa diffusion dans un bois traité.

### III.C.3 Analyse de l'absorption de l'eau

#### *III.C.3.a. Evaluation de la quantité d'eau absorbée*

Afin de valider le caractère hydrophobe des bois fluorés, des mesures d'absorption d'eau ont été effectuées sur les essences étudiées par analyse DVS (Dynamic Vapor Sorption). Cette dernière consiste à placer l'échantillon testé dans une enceinte à température et humidité relative contrôlées. L'intérieur de cette enceinte est muni d'une microbalance permettant de peser avec précision la masse de l'échantillon.

L'échantillon subit alors un séchage à un taux d'humidité relative de 0% jusqu'à ce que la teneur en eau atteigne 0%. La teneur en eau de l'échantillon est ensuite calculée à partir de la différence de masse lors des changements de température et/ou d'humidité relative imposée dans l'enceinte (**Figure III-11**) [5].

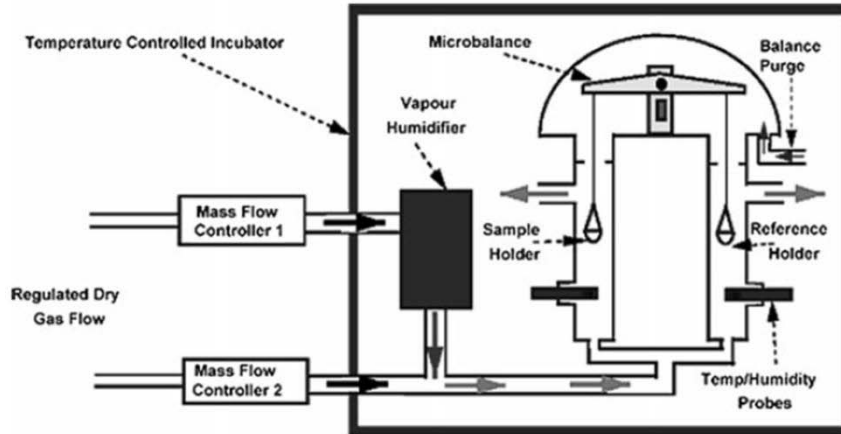


Figure III-11 : Schéma d'une enceinte de mesures DVS

Les conditions de mesures pour ces analyses, réalisées par Mohamed Baba de la thématique Polymères, Photochimie, Propriétés et Interface de l'ICCF, ont été fixées à des humidités relatives de 30 et 60% pour une température de 30°C. La **Figure III-12** montre les teneurs en eau mesurées de bois vierges et fluorés de façon optimale d'après les résultats précédents (5 min, température ambiante, mode dynamique).

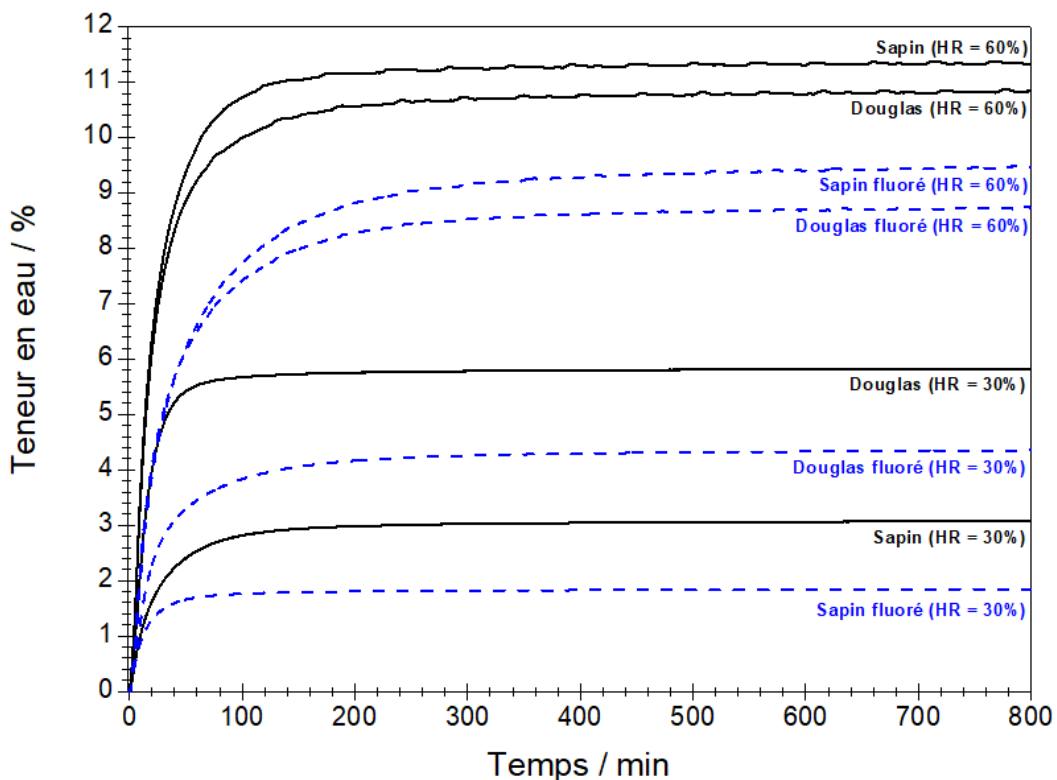


Figure III-12 : Analyses DVS de bois vierges (courbe continue noire) et fluorés 5 min à RT (courbe pointillée bleue), à température (30°C) et humidité relative fixe (30% et 60%)

Ces analyses révèlent qu'une fois l'équilibre hygroscopique (EMC) atteint, la teneur en eau absorbée par le bois est plus faible après fluoruration. Cette remarque se vérifie pour les deux essences étudiées, ainsi que pour les deux humidités relatives sélectionnées. Plus précisément, pour une humidité relative de 30%, une diminution de 25 et 40% de la teneur en eau est enregistrée pour le douglas et le sapin, respectivement. Cet effet est moins marqué pour une humidité relative plus importante (60%), puisque cette diminution est de l'ordre de 20% pour les deux essences.

La fluoruration du bois permet donc d'obtenir une surface hydrophobe ainsi qu'un matériau présentant une reprise en eau inférieure. Nous nous sommes également intéressés à la cinétique de pénétration de l'eau dans le bois. Cet aspect nécessite le calcul du coefficient de diffusion hydrique  $D$ , un paramètre pouvant se déduire à partir des analyses DVS grâce à la loi de Fick.

### *III.C.3.b. Le coefficient de diffusion hydrique*

La diffusion de l'eau à travers le bois maintenu dans une atmosphère à humidité relative, température et pression constantes peut être modélisée selon la deuxième loi Fick [6-8]. Cette dernière peut être simplifiée selon l'équation III-1, en posant les hypothèses suivantes :

- L'échantillon de bois est considéré en tant que film d'épaisseur  $e$  ; c'est pourquoi les échantillons testés sont sous forme de plaques minces obtenues à partir d'une découpe fine au scalpel de la partie superficielle d'un échantillon.
- La diffusion est uniaxiale suivant l'axe perpendiculaire au plan du film de bois
- L'échange d'eau entre l'air et le bois se réalise sur la surface supérieure uniquement, les bords et le cœur étant considérés imperméables.
- La concentration de la surface supérieure de l'échantillon est égale à celle de l'atmosphère pour  $t > 0$ .
- La concentration dans le reste de l'échantillon est considérée nulle à  $t = 0$  ;

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{III-1}$$

avec  $x$ , la position considérée dans le film d'échantillon  
 $t$ , le temps depuis la mise sous humidité relative  
 $C$ , la concentration de vapeur d'eau  
 $D$ , le coefficient de diffusion hydrique de l'échantillon

Les conditions aux limites imposées à l'équation sont les suivantes :

- Pour  $t > 0, x = 0 \Rightarrow C = C_0$
- Pour  $t = 0, 0 < x < e \Rightarrow C = 0$

On pose alors  $M_t$ , la masse de l'échantillon à un instant  $t$  de l'essai de sorption et  $M_\infty$ , la masse totale de l'échantillon au cours du même essai, une fois l'équilibre atteint. En tenant compte des conditions initiales et aux limites, la résolution de l'équation **III-1** est obtenue grâce à la transformation de Laplace :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{L^2}\right) \quad \text{III-2}$$

D'après Crank [6],  $\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$  basée sur la résolution de l'équation **III-2**, présente une partie linéaire pour des temps courts ; la fonction est dite dans un régime Fickien. D'après Crank, le régime Fickien est régi par l'équation suivante :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{e^2}} \quad \text{III-3}$$

La pente de la droite dans le régime Fickien s'écrit alors :

$$k = \frac{4\sqrt{D}}{e\sqrt{\pi}} \quad \text{III-4}$$

On en déduit alors le coefficient de diffusion de l'eau à travers le bois par la formule :

$$D = \frac{\pi e^2 k^2}{16} \quad \text{III-5}$$

- avec  $D$ , le coefficient de diffusion hydrique du bois en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$   
 $e$ , l'épaisseur de l'échantillon de bois en m  
 $k$ , la pente de la courbe  $\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$  en régime Fickien en  $\text{s}^{-1/2}$ .

Le **Tableau III-11** réunit les valeurs des coefficients de diffusion, calculés à partir de l'équation **III-5**, des deux essences étudiées sous humidités relatives fixées à 30 et 60%. Ces valeurs révèlent une absorption de l'eau par le bois fluoré plus rapide que celle du bois vierge, quelle que soit l'essence de bois et les paramètres de mesure.

### Chapitre III : Vers un bois massif hydrophobe

Tableau III-11 : Coefficient de diffusion hydrique ( $m^2.s^{-1}$ ) des essences de bois vierges et fluorées

Echantillon HR	Sapin		Douglas	
	Vierge	Fluoré (5 min, RT)	Vierge	Fluoré (5 min RT)
30%	$1,87.10^{-10}$	$5,32.10^{-10}$	$3,66.10^{-10}$	$4,43.10^{-10}$
60%	$2,19.10^{-9}$	$2,22.10^{-9}$	$1,15.10^{-9}$	$2,06.10^{-9}$

Le bois fluoré atteint donc plus rapidement son équilibre hygroscopique et sa teneur en eau d'équilibre (EMC) est diminuée. Cette remarque semble contradictoire de prime abord mais peut s'expliquer par la nature de l'atome greffé.

En effet, d'une part la réduction de l'EMC après fluoration peut s'expliquer par la diminution du nombre de sites de sorption disponible sur le bois massif. Comme le montrent les analyses spectroscopiques, la fluoration de bois massif engendre une substitution des groupements  $-OH$  hydrophiles par des atomes de fluor hydrophobes. Cette substitution entraîne donc une diminution du nombre de sites pouvant créer des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, d'où la diminution de la teneur en eau du bois.

L'augmentation de la cinétique de reprise en eau est contre intuitive du fait de la répulsion de l'eau par les atomes de fluor. Cette dernière s'applique à une échelle moléculaire. A une échelle microscopique, des canaux de diffusion préférentielle ont pu être créés par la fluoration. Repoussée par les atomes de fluor en surface, l'eau pourrait migrer plus rapidement dans ces canaux.

Pour conclure sur l'analyse des propriétés hygroscopiques, les angles de contact et les temps d'absorption des gouttes d'eau confirment l'obtention d'une surface hydrophobe grâce la fluoration des bois massifs. Ce caractère hydrophobe apporté par la fluoration est confirmé par la diminution de la teneur en eau du bois après traitement. En revanche, l'équilibre hygroscopique est plus rapidement atteint dans le cas du matériau traité, probablement du fait de la formation de canaux microscopiques de diffusion facilitée. Notons que ces conclusions sont vérifiées pour les deux essences (sapin et douglas). La fluoration permet donc un changement des propriétés hygroscopiques du matériau, sans mener à une dégradation de la surface superficielle du bois si les conditions de fluoration sont maîtrisées.

La partie suivante de ce chapitre est dédiée à la comparaison et au croisement de la fluoration avec un autre traitement visant également à diminuer le caractère hydrophile du bois : la torréfaction.

### III.C.4 Un bois fluoré-torréfié

La torréfaction, un traitement physique du bois présenté dans le paragraphe **I.B.2.b**, est un procédé assez répandu. Basé sur un chauffage du bois sous atmosphère de diazote, il permet de porter le bois à des températures pouvant aller jusqu'à 280°C sans déclencher sa combustion afin de réduire son caractère hydrophile. Nous nous sommes donc intéressés à ce procédé très utilisé et nous avons mené une comparaison des états hygroscopiques engendrés par ces procédés. Toutes les torréfactions présentées dans ce mémoire ont été réalisées par le docteur Capucine Dupont du CEA Grenoble.

#### III.C.4.a. Comparaison bois torréfié-bois fluoré

La torréfaction des deux essences de bois s'effectue selon le même protocole, à savoir :

- Etape 1 : Séchage à 105°C pendant 1h afin d'éliminer l'eau absorbée par l'échantillon sous atmosphère ambiante.
- Etape 2 : Chauffage du bois pendant 1h à 280°C

La **Figure III-13** présente les spectres infrarouge des bois massifs vierges et torréfiés mettant en évidence les groupements chimiques qui subissent les plus grandes modifications pendant la torréfaction (bande bleue) d'après la littérature [9]. L'évolution des contributions liées à ces groupements est précisée qualitativement dans le **Tableau III-12**.

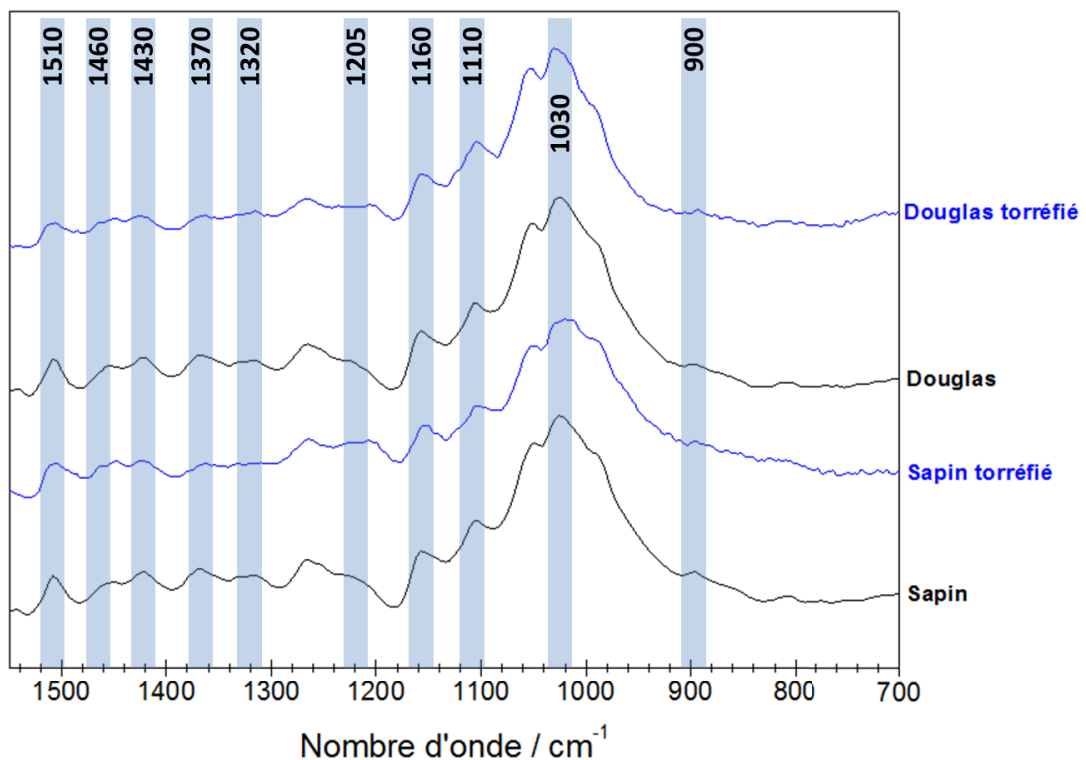


Figure III-13 : Spectres infrarouge des bois massifs vierge et torréfiés

**Tableau III-12 : Evolution des contributions en FT-IR pendant la torréfaction**

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Assignation	Evolution après torréfaction	
		Sapin	Douglas
1510	Elongation des C=C des cycles aromatiques	↘	↘
1460	Elongation CH <sub>2</sub> (lignine)	↗	↗
1430	Vibration des cycles aromatiques, déformation des C-H	↘	↘
1370	Déformation des C-H	↘	↘
1320	Agitation des CH <sub>2</sub>	↘	↘
1205	Elongation des C-O-C	↗	↗
1160	Elongation des C-O-C (cellulose)	↗	↗
1110	Elongation des C-C et C-O (cellulose)	↗	↗
1030	Vibration d'élongation des C-O des esters	↗	↗
900	Déformation des C-H	↘	↘

Ces évolutions sont en accord avec celles observées par Özgenç [9] lors de la torréfaction d'autres essences de résineux (pin et d'écicéa). L'évolution de ces contributions s'avère identique pour le sapin et le douglas torréfiés. La structure chimique des résineux semble donc être modifiée de la même façon lors de ce procédé.

La littérature s'accorde à dire que la modification des contributions comprises entre 1510 et 1430 cm<sup>-1</sup> est liée à la condensation de la lignine dans le bois torréfié [10-12]. Les bandes comprises entre 1205 et 1110 cm<sup>-1</sup> s'avèrent quant à elles davantage reliées aux taux de celluloses amorphe et cristalline. L'augmentation de ces pics signifie que la cellulose amorphe est plus affectée par la torréfaction [13, 14]. La spectroscopie infrarouge souligne donc le fait que les échantillons obtenus par torréfaction dans ce travail présentent une chimie de surface similaire à celle des bois torréfiés de la littérature. Cette dernière explique d'ailleurs la stabilité dimensionnelle du bois torréfié par la condensation de la lignine et la disparition de plusieurs groupements hydroxyles -OH des hémicelluloses et de la cellulose amorphe. En effet, les cycles d'adsorption et de désorption, responsables la déformation du bois, sont inhibés par la diminution du nombre de site de sorption dans le matériau torréfié.

L'hydrophobicité apportée par la torréfaction est mise en évidence par les angles de contact importants entre une goutte d'eau et les bois torréfiés présentés dans le **Tableau III-13**. On notera cependant une différence entre les essences de bois traités. En effet, la surface du douglas torréfié semble plus hydrophobe que celle du sapin torréfié. Cette différence peut s'expliquer par le caractère hydrophile du sapin vierge plus marqué que celui du douglas. L'écart entre les angles de contact des bois vierges (30°) s'avère du même ordre de grandeur que celui entre les bois torréfiés (25°). La torréfaction permet donc de modifier l'état hygroscopique de la surface des bois, se traduisant par une augmentation fixe de l'angle de contact (19° à 24° selon l'essence). Par conséquent, les propriétés hygroscopiques du bois après torréfaction dépendent de celles avant le traitement.



Logiquement, le temps d'absorption total de la goutte d'eau (absorption et évaporation) est significativement augmenté, passant de 9 à 66 minutes et de 21 à 100 minutes pour le sapin et le douglas respectivement. Là encore, les propriétés initiales fixent celles finales, le gain étant identique pour les deux essences. Plus hydrophobe intrinsèquement que le sapin, le douglas le reste après torréfaction.

**Tableau III-13 : Angle de contact et temps d'absorption d'une goutte d'eau déposée à la surface de bois vierge et torréfié**

Echantillon	Sapin		Douglas	
	Vierge	Torréfié	Vierge	Torréfié
Angle de contact	65°	89°	95°	114°
Temps d'absorption	9 min	66 min	21 min	100 min

En comparaison, la fluoration permet un nivellement de l'hydrophobie en obtenant des propriétés hygroscopiques identiques, quelle que soit l'essence de bois traitée ( $110^\circ < \theta_c < 118^\circ$  et  $45 \text{ min} < T_{\text{absorption}} < 50 \text{ min}$  pour un bois fluoré pendant 5 min). Cet aspect du traitement par fluoration serait à confirmer par la fluoration d'autres essences initialement plus hydrophiles que le sapin. La confirmation d'une telle hypothèse constituerait un avantage de taille puisque la fluoration permettrait d'obtenir un bois de classe 3b à partir de la plupart des essences appartenant aux classes inférieures.

Si les angles finaux ne sont pas très différents pour le douglas fluoré et torréfié, le temps d'absorption de la goutte d'eau est significativement plus long après torréfaction (100 min contre 50 min, cf. **Tableau III-6**). Cette observation souligne le caractère volumique de la torréfaction qui s'oppose à l'action uniquement surfacique de la fluoration. Les propriétés barrières étant présentes dans tout le volume, l'absorption d'eau est davantage ralentie après la torréfaction.

L'idée de combiner le bénéfice volumique de la torréfaction avec celui surfacique de la fluoration s'est naturellement imposée. La section suivante détaillera ce traitement croisé.

#### **III.C.4.b. Traitement croisé**

L'objectif de ce traitement n'est pas seulement d'établir une surface encore plus hydrophobe que celle des deux traitements initiaux, mais également d'obtenir une surface torréfiée équivalente, quelle que soit l'essence traitée.

Pour ce faire, un échantillon de sapin et douglas fluorés de manière optimale (5 min, RT, mode dynamique) subissent la torréfaction dont le protocole est développé dans le paragraphe **III.C.4.a**.

La **Figure III-14** présente les spectres infrarouge de ces échantillons de bois fluorés avant et après leur torréfaction. Comme précédemment, ces spectres sont analysés grâce à une déconvolution obtenue à partir des contributions listées dans le **Tableau II-3**. Dans un premier temps, ces spectres révèlent la présence de contributions liées aux liaisons C-F (courbes rouges hachurées) avant et après fluoration. De manière relative, ces contributions présentent des aires similaires avant et après torréfaction (3,1 à 3,5% pour le sapin et 4 à 4,5% pour le douglas). Cette conservation prouve que le traitement par torréfaction à 280°C n'engendre pas une perte des atomes de fluor greffés par fluoration. Cette observation démontre la force de la liaison C-F dans les groupements  $-CHF$ ,  $-CF_2$  et  $-CF_3$ .

En outre, les contributions les plus impactées par la torréfaction suivent les mêmes évolutions que celles évoquées dans le **Tableau III-12**. Un échantillon de bois fluoré optimal réagit donc de la même manière au traitement de torréfaction qu'un échantillon vierge. Ces constatations nous apprennent qu'aucun des deux traitements ne tend à inhiber l'effet de l'autre sur le bois.

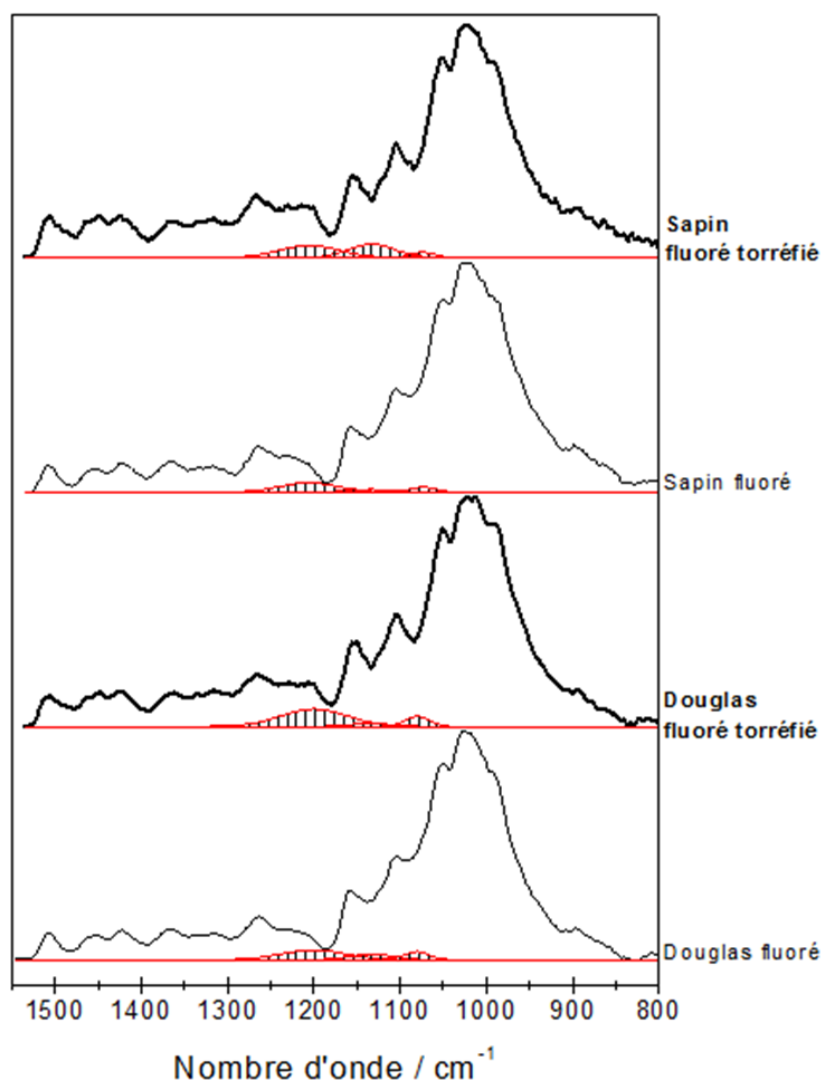
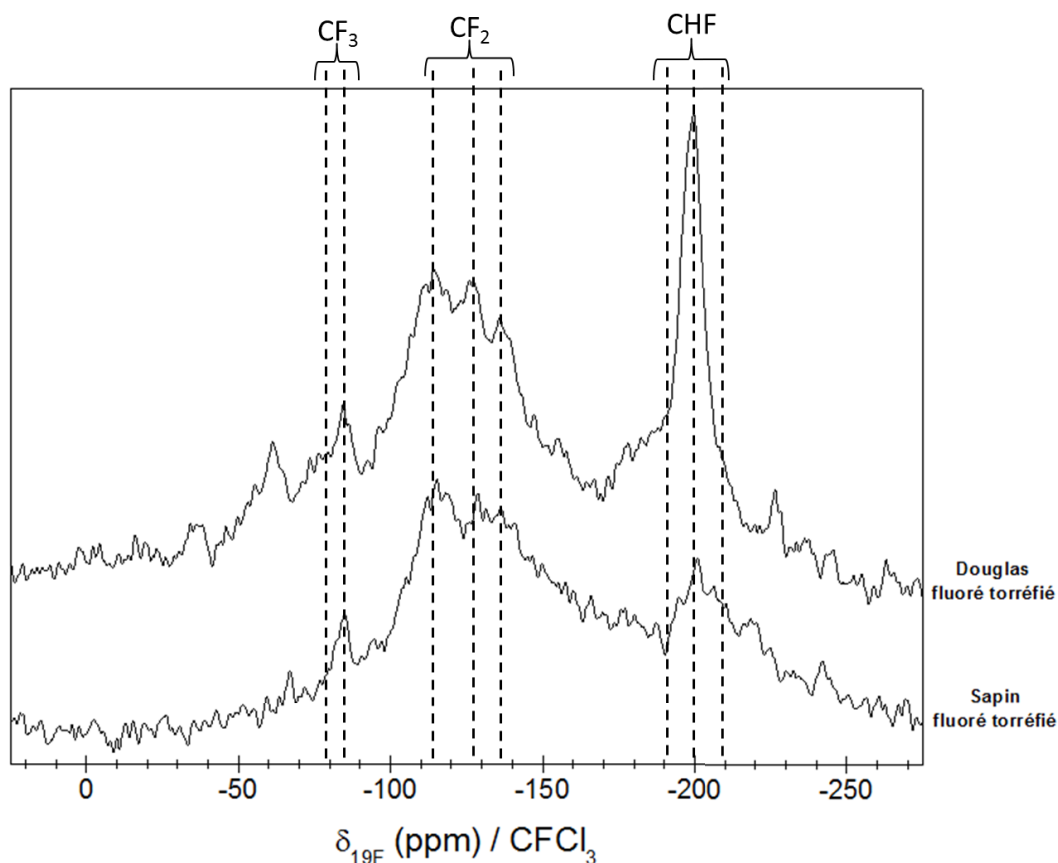


Figure III-14 : Spectre FT-IR des essences fluorées avant et après leur torréfaction

La présence de groupements fluorés à la surface des bois fluorés torréfiés, observée par spectroscopie infrarouge, est confirmée par RMN du  $^{19}\text{F}$ . Les spectres RMN du douglas et du sapin fluorés torréfiés sont présentés en **Figure III-15**. Les groupements fluorés identifiés dans le cas des bois massifs fluorés (cf. **Figure III-4**) s'avèrent être de même nature que ceux détectés sur les échantillons fluorés torréfiés. Cependant les massifs liés aux  $-\text{CHF}$  dans le cas du douglas fluoré torréfié présentent un aspect différent de ceux liés à ces mêmes groupements pour cette essence fluorée pendant la même durée (5 min). Cette différence traduit un réarrangement des groupements fluorés au sein du matériau au cours de la torréfaction. Plus précisément, l'environnement des groupements  $-\text{CHF}$  semble modifié par le traitement thermique. La majorité des groupements fluorés étant greffés sur la lignine (cf. **Chapitre II**), la condensation de cette dernière durant la torréfaction peut être à l'origine de ces modifications.

Néanmoins, malgré ce réarrangement, les rapports  $\text{CF}_2/\text{CF}_3$  et  $\text{CF}_2/\text{CHF}$ , obtenus par déconvolution, sont proches avant (14,7 et 1,2 respectivement) et après la torréfaction (14,3 et 1,2 respectivement) dans le cas du douglas. La torréfaction du douglas fluoré entraîne donc un réarrangement au voisinage des atomes de fluor greffés, tout en conservant les quantités relatives des groupements fluorés.



**Figure III-15 : Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  enregistrés à 30kHz des échantillons de sapin et de douglas fluorés torréfiés**

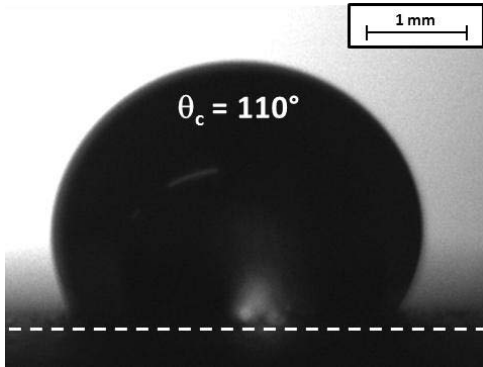
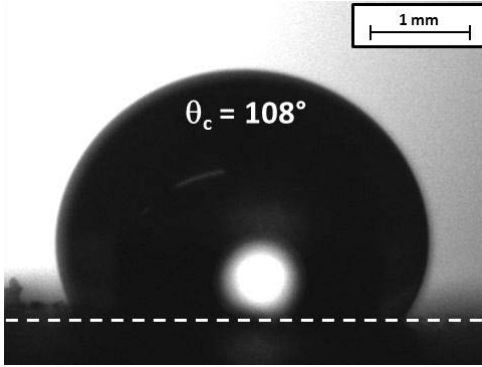
Dans le cas du sapin, la similitude entre les spectres RMN avant et après traitement thermique prouve la conservation des groupements fluorés et de leur environnement proche. Les rapports relatifs de ces derniers sont d'ailleurs du même ordre de grandeur. ( $CF_2/CF_3 = 12,1$  et  $17,3$  et  $CF_2/CHF = 1,4$  et  $1,1$  avant et après traitement thermique, respectivement).

D'après les spectroscopies infrarouge et RMN du  $^{19}F$ , la torréfaction et la fluoration semblent donc compatibles. Cette combinaison laisse présager l'obtention d'un caractère hydrophobe volumique par l'addition de ces deux traitements. Les propriétés hygroscopiques des échantillons fluorés-torréfiés ont été caractérisées et réunies dans le **Tableau III-14**. Les valeurs d'angle de contact et de temps d'absorption des gouttes d'eau révèlent que la surface obtenue par fluoration-torréfaction est similaire quelle que soit l'essence traitée. Cet aspect de non dépendance selon l'essence traitée et les propriétés hygroscopiques obtenues, non observée dans le cas d'une torréfaction simple, est lié à la combinaison du caractère hydrophobe dans le volume et de nivellement par la fluoration à un maximum d'hydrophobie en surface. Les temps d'absorption de la goutte (92 et 93 min) sont caractéristiques de la torréfaction (100 min pour le douglas torréfié) alors que les angles de contact ( $100^\circ$  et  $108^\circ$ ) sont fixés par la présence de fluor ( $118^\circ$  pour le sapin fluoré contre  $89^\circ$  pour le sapin torréfié uniquement).

En d'autres termes, la fluoration apporte l'hydrophobie de surface alors que la torréfaction génère celle dans le volume. Le cas du sapin illustre parfaitement cette synergie. Plus l'essence sera hydrophile, plus le croisement fluoration-torréfaction sera pertinent et efficace.

Le traitement croisé des essences de bois engendre des temps d'absorption des gouttes d'eau déposées beaucoup plus importants que pour un bois fluoré. Ces grands temps d'absorption avaient déjà été observés dans le cas des échantillons de bois torréfiés (cf. **Tableau III-13**) et semblent liés à ce traitement.

**Tableau III-14 : Angles de contact et temps d'absorption d'une goutte d'eau sur à la surface des bois fluorés-torréfiés**

Echantillon	Sapin	Douglas
Angle de contact	 $\theta_c = 110^\circ$	 $\theta_c = 108^\circ$
Temps d'absorption	93 min	92 min

La fluoration et la torréfaction sont non seulement compatibles, mais l'addition de ces traitements permet d'obtenir des propriétés barrières à l'eau plus marquées et indépendantes de l'essence traitée. Une analyse DVS des échantillons fluorés-torréfiés est envisagée et pourrait confirmer l'hydrophobicité accrue de ces matériaux. En outre, la compatibilité et la complémentarité de ces traitements peuvent être vérifiées par la fluoration des échantillons torréfiés. L'impact d'un traitement n'étant pas inhibé par l'autre, les échantillons torréfiés-fluorés devraient présenter une surface aux propriétés hygroscopiques similaires aux échantillons fluorés-torréfiés. En outre cette étude a permis de vérifier la stabilité thermique des liaisons C-F formées, point clé du procédé.

#### III.C.5 Vers une échelle de production plus importante

L'application du traitement de fluoration à l'échelle industrielle constitue un des enjeux majeurs de ce projet. C'est pourquoi, afin de se rapprocher des conditions de traitement de pièces plus volumineuses, une fluoration à plus grande échelle fut réalisée au sein du laboratoire. Pour cela, un réacteur en inconel de 7,5 L fut utilisé pour la fluoration. Le principe du dispositif, présenté en **Figure III-16 a**, est le même que celui pour les fluorations précédentes (cf. paragraphe **II.B**).

Les échantillons de bois massifs traités sont également les mêmes que ceux présentés en début de chapitre (cf. paragraphe **III.A**). Pour chaque essence, sept de ces échantillons sont disposés, le long d'une nacelle en nickel passivée (cf. **Figure III-16 b**). Les échantillons sont alors numérotés de 1 à 7 selon leur position par rapport au point d'injection du gaz réactif (**1 pour le côté de l'injection et 7 pour le celui opposé**). La longueur de la surface traitée atteint alors 70 cm, sur une largeur de 2 cm pour chaque essence de bois. Le protocole expérimental sélectionné est une fluoration statique, afin de totalement contrôler la quantité de gaz injecté selon la séquence suivante :

- **Etape 1** Application d'un vide primaire dynamique pendant 1h afin de purger l'enceinte de fluoration (-1 bar).
- **Etape 2** Injection de fluor moléculaire pur pendant 1 min, suivie de 2 min de mise à l'équilibre (vanne fermée). Ces injections pulsées sont réalisées 6 fois au total. L'injection de fluor se fait par impulsion afin de permettre une diffusion et l'homogénéisation du fluor dans le réacteur de 7,5 L entre deux injections
- **Etape 3** Injection de diazote à débit constant (100 mL/min) jusqu'à la pression atmosphérique.
- **Etape 4** Balayage au diazote pendant 1h afin d'évacuer les molécules de F<sub>2</sub> et les éventuelles espèces volatiles produites par la fluoration (CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>).



Figure III-16 : Dispositif utilisé lors de la fluoration à l'échelle supérieure (a) et disposition des échantillons avant leur fluoration (b)

### III.C.5.a. Spectroscopie infrarouge

La **Figure III-17** présente les spectres infrarouge, analysés par déconvolution, des échantillons traités par fluoration à l'échelle supérieure (scale up). Les spectres de ces derniers sont classés selon leur position vis-à-vis de l'injection du gaz.

D'après la spectroscopie FT-IR, la surface de tous les échantillons obtenus par fluoration scale up présentent des liaisons C-F (courbes rouges de la **Figure III-17**). Cependant, pour les deux essences traitées, l'aire relative de leurs contributions s'avère directement liée à la position de l'échantillon dans la nacelle. En effet, la quantité de liaisons C-F formées, et par conséquent d'atomes de fluor greffés à la surface du bois, est d'autant plus importante que l'échantillon est proche du point d'injection du fluor moléculaire. En outre, le greffage d'atomes de fluor par ce procédé scale up s'accompagne d'une importante diminution du massif lié aux groupements -OH. Cette substitution des groupements hydroxyyles par des liaisons C-F, déjà observée lors des fluorations précédentes, est effective pour tous les échantillons, même les moins exposés au F<sub>2</sub>.

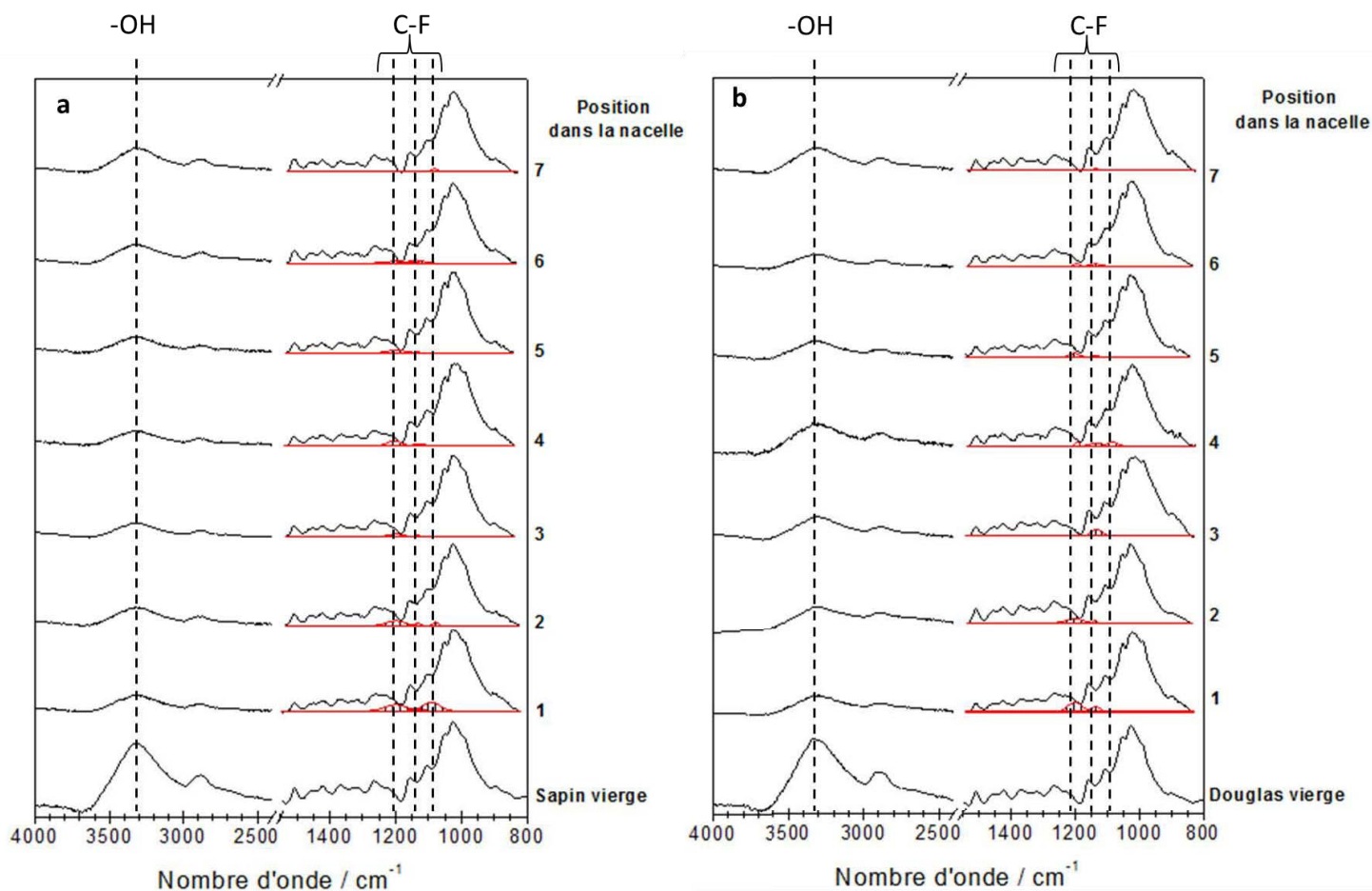


Figure III-17 : Spectres FT-IR de sapin (a) et de douglas (b) vierges et traités par fluoration scale up

De plus, pour une position dans la nacelle donnée, la quantité relative des contributions fluorées est plus importante dans le cas du sapin que dans celui du douglas. Ce fait peut s'expliquer par la différence de réactivité entre ces espèces, plus faible dans le cas du douglas que dans celui du sapin. Ces premières remarques nous apprennent donc que la fluoration de pièces de bois de plus grandes dimensions semble possible, mais que la diffusion du gaz réactif pour des volumes aussi importants doit être optimisée.

L'implémentation de diffuseurs de gaz  $F_2$  le long du réacteur est une solution possible au gradient de concentration en fluor observé. L'optimisation des injections (durée, fréquence, débit) l'est également. L'étude orientée « génie chimique » est une perspective forte de ce travail.

### III.C.5.b. Propriétés hygroscopiques

Afin d'évaluer les propriétés hygroscopiques des échantillons traités par fluoration scale up, l'angle de contact et le temps d'absorption d'une goutte d'eau déposée à leur surface ont été mesurés. Le **Tableau III-15** réunit ces valeurs selon l'emplacement des échantillons dans la nacelle.

### Chapitre III : Vers un bois massif hydrophobe

Les propriétés barrières à l'eau dépendent de la position des échantillons dans la nacelle. En effet, dans le cas du sapin, l'angle de contact et le temps d'absorption de la goutte d'eau déposée atteignent une valeur maximale pour un échantillon relativement éloigné du point d'injection du gaz réactif (position 6). Cette position semble donc être la position optimale pour obtenir le caractère hydrophobe désiré. Les échantillons de sapin du côté du flux de fluor moléculaire présentent une surface de plus en plus hydrophile avec la diminution de la distance injection-échantillon. D'après les analyses infrarouge, cet effondrement des propriétés barrières à l'eau peut s'expliquer par une fluoration trop importante. En effet, comme nous l'avons évoqué au cours de ce chapitre, une fluoration trop poussée engendre une forte dégradation de la structure superficielle, ainsi qu'un grand nombre de ruptures de chaînes macromoléculaires, induisant alors des surfaces traitées plus hydrophiles. La surface de l'échantillon placé au-delà de la position optimale (sapin n°7) présente des valeurs d'angle de contact et de temps d'absorption similaires à celles d'un échantillon vierge. Cette similitude peut s'expliquer par un taux de fluoration insuffisant, souligné par une contribution liée aux groupements fluorés très faible, voire insignifiante, sur le spectre infrarouge.

**Tableau III-15 : Angles de contact et temps d'absorption d'une goutte d'eau déposée sur du bois traité par fluoration scale up**

Echantillon		Sapin		Douglas	
		Angle de contact	Temps d'absorption de la goutte d'eau	Angle de contact	Temps d'absorption de la goutte d'eau
Vierge		65°	11 min	97°	20 min
Position dans le réacteur de fluoration	1	NM*	3 s	71°	1 min 30 s
	2	43°	1 min	115°	60 min
	3	45°	10 min	111°	62 min
	4	72°	21 min	114°	68 min
	5	76°	22 min	120°	68 min
	6	102°	28 min	98°	64 min
	7	80°	10 min	97°	22 min

\*Non mesurable à cause de l'absorption quasi-instantanée de la goutte d'eau

La même tendance est observable dans le cas du douglas. Néanmoins, la disparité des propriétés hygroscopiques s'avère moins importante que dans le cas du sapin. Ce fait peut s'expliquer par la réactivité plus faible du douglas vis-à-vis de la fluoration, qui est alors moins impacté par la diffusion inhomogène du fluor lors du traitement. Les échantillons 2 à 5 présentent d'ailleurs un caractère hydrophobe similaire et très marqué. La plus faible réactivité du douglas induit par conséquent une zone optimale de fluoration plus longue que celle du sapin.



La diffusion inhomogène du gaz réactif impacte donc directement les propriétés hygroscopiques des échantillons traités. Le gradient du taux de fluoration est d'ailleurs directement détectable à partir des propriétés hygroscopiques obtenues. En outre, ce gradient est d'autant plus marqué que la réactivité de l'essence traitée est importante. La fluoration scale up est donc envisageable et d'autant plus aisée à contrôler que l'essence sera moins réactive. Pour une essence très hydrophile, un contrôle fin des injections, des flux, et des temps sera requis.

### III.D. Conclusion

Ce chapitre a permis d'évaluer l'impact de la fluoration sur la structure et les propriétés hygroscopiques du bois massif. Les caractérisations spectroscopiques ont notamment prouvé la substitution des groupements -OH par des groupements fluorés (-CHF, -CF<sub>2</sub> et -CF<sub>3</sub>). Ce mécanisme, déjà mis en évidence pour la fluoration des fibres végétales lors du chapitre précédent, régit également le traitement du bois massif. En outre, la spectroscopie RMN du <sup>19</sup>F révèle l'apparition notable de groupements de type CF<sub>3</sub>, synonyme de dégradation superficielle du matériau par ruptures des chaînes macromoléculaires, pour des temps de fluoration supérieurs à 10 min. Le temps optimal de fluoration est identifié comme compris entre 1 et 10 min.

L'analyse de la structure superficielle du bois massif traité par Microscopie Electronique à Balayage appuie cette dernière conclusion. En effet, ces analyses ont mis en évidence la conservation de la structure du bois pour des temps de fluoration court (< 20 min). Pour de plus longues durées de traitement, une dégradation superficielle croissante des cellules du bois est observée. La conservation de la structure du bois est également soulignée par le profil de la densité du bois après sa fluoration. Cette préservation de la densité confirme également l'aspect surfacique du traitement par fluoration. Ces derniers sont importants dans la mesure où, si la fluoration n'impacte pas le bois dans son volume, elle ne devrait pas non plus impacter ses propriétés mécaniques. Ce point sera abordé plus précisément dans le chapitre suivant.

D'un point de vue hygroscopie, la surface du bois traité manifeste un caractère hydrophobe après une fluoration de courte durée (< 20 min), prouvé un angle de contact supérieur à 110°. Cependant, de telles propriétés hygroscopiques ne peuvent être atteintes qu'après une étape de séchage post-traitement afin de désorber le HF formé durant la fluoration. Une durée de traitement plus importante provoque un effondrement des propriétés barrières à l'eau du bois. Ce phénomène peut s'expliquer par la dégradation superficielle du matériau, mise en évidence par les analyses MEB et RMN.

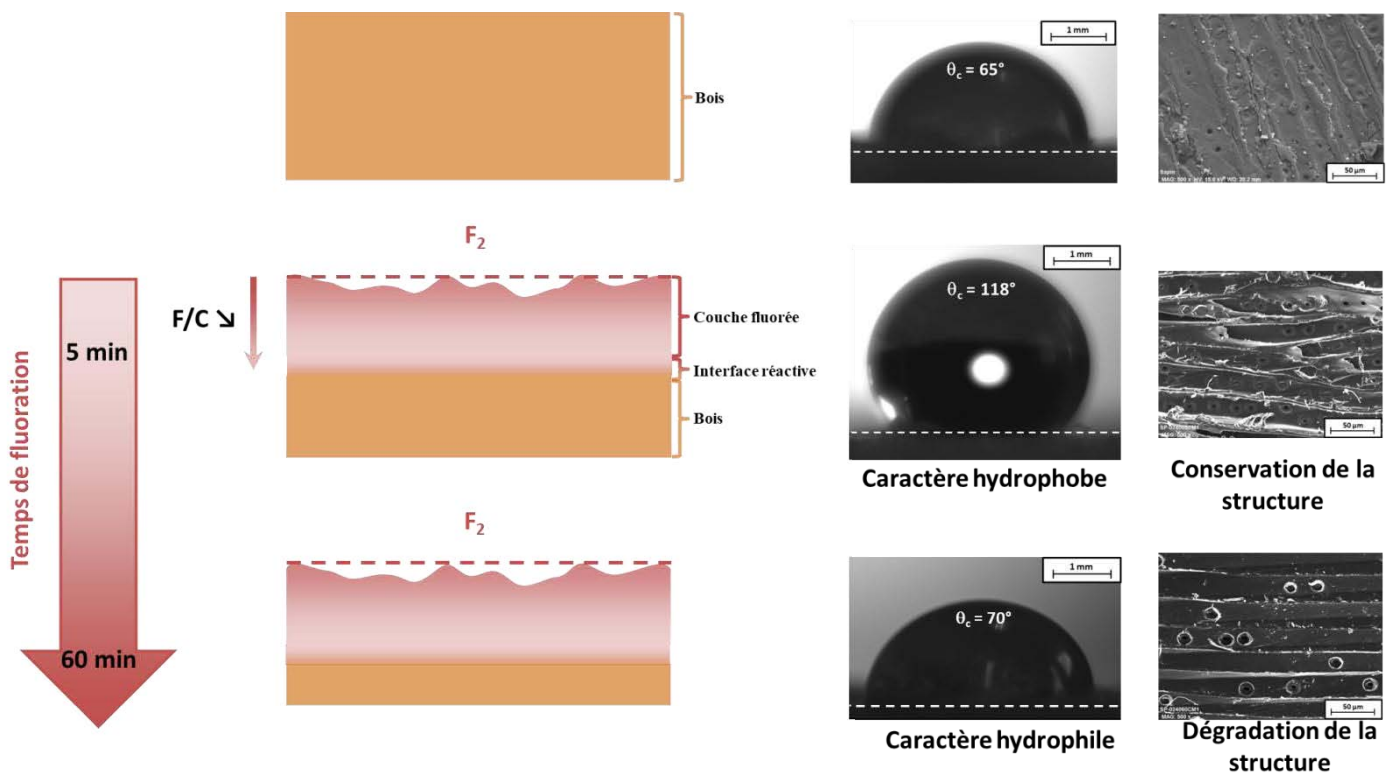
Cette évolution de l'affinité entre l'eau et le bois en fonction du temps de fluoration peut également être expliquée par l'évolution des composantes polaires et dispersive obtenues par le calcul de l'énergie de surface via la méthode Lifshitz – van der Waals / Acide-Base. Ce calcul nous apprend que les deux composantes tendent à diminuer pour de faibles durées de traitement ( $\leq 10$  min), pour ensuite augmenter significativement avec le temps de fluoration. Ce comportement révèle que la présence d'atomes fluor et la rugosité induites par de courtes fluorations sont à l'origine de l'hydrophobicité des bois massifs traités. L'augmentation de la composante dispersive est directement reliée à la dégradation de la surface mise en évidence par imagerie MEB. Concernant la composante polaire, son augmentation est certainement due à la recombinaison des liaisons pendantes présentes à la surface du bois (suite à une fluoration trop avancée) avec l'oxygène de l'air, comme dans le cas des polymères.

Les potentialités d'un traitement fluoration-torréfaction ont également été testées et évaluées dans ce chapitre. Il s'est avéré que ces deux traitements étaient compatibles, puisque l'effet de l'un n'inhibait pas l'action de l'autre sur le bois. Au-delà de leur compatibilité, ces traitements semblent complémentaires. En effet, un bois fluoré-torréfié présente une surface hydrophobe quelle que soit l'essence traitée, ainsi que des temps d'absorption de gouttes d'eau très importants. Ces deux propriétés spécifiques, l'une relative à la surface, l'autre au volume sont améliorées grâce respectivement à la fluoration et à la torréfaction. Un traitement de type torréfaction-fluoration est envisagé pour la suite afin de vérifier cet aspect de complémentarité entre les deux traitements. La chimie de surface est modifiée par la torréfaction par une action ciblée sur la lignine ; les conditions de fluoration devront être adaptées sur ce composant modifié par torréfaction, hautement impactant sur le matériau.

En outre, l'idée d'un transfert de technologie vers une production industrialisable étant un des enjeux de ce projet, un traitement à plus grande échelle a été réalisé. Un échantillon de sapin et de douglas de 70 cm de long sur 2 cm de large a ainsi pu être fluoré. Une fluoration à une telle échelle permet d'apporter un caractère hydrophobe seulement sur certaines parties de la surface de l'échantillon. En effet, la diffusion inhomogène induit un gradient du taux de fluoration le long de la surface de l'échantillon traité. Cette inhomogénéité est d'ailleurs directement révélée par les mesures d'angles de contact et de temps d'absorption des gouttes d'eau déposées à la surface du bois massif traité. L'aspect génie chimique devra être travaillé pour résoudre ces problèmes.

Ce chapitre a donc permis de démontrer le caractère hydrophobe apporté au bois massif par la fluoration sans endommager sa structure. Le dernier chapitre de ce manuscrit se focalisera davantage sur la durabilité de ce traitement pour une utilisation prolongée en extérieur. Son vieillissement à l'air et sous irradiation UV et son impact sur les propriétés mécaniques du matériau seront évalués.

**Résumé graphique :**



## Références

- [1] Goldstein, JI, Newbury, DE, Echlin, P, Joy, DC, Lyman, CE, Lifshin, E, Sawyer, L, and Michael, JR, *Electron Beam-Specimen Interactions*, in *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. 2003, Springer US: Boston, MA. p. 61-98.
- [2] Leban, JM, Pizzi, A, Wieland, S, Zanetti, M, Properzi, and Pichelin, F, *X-ray microdensitometry analysis of vibration-welded wood*. Journal of Adhesion Science and Technology, **2004**. 18(6): p. 673-685.
- [3] Leban, JM, Pizzi, A, Properzi, M, Pichelin, F, Gelhaye, P, and Rose, C, *Wood welding: A challenging alternative to conventional wood gluing*. Scandinavian Journal of Forest Research, **2005**. 20(6): p. 534-538.
- [4] Peyroux, J, Dubois, M, Tomasella, E, Petit, E, and Flahaut, D, *Enhancement of surface properties on commercial polymer packaging films using various surface treatment processes (fluorination and plasma)*. Applied Surface Science, **2014**. 315: p. 426-431.
- [5] Hill, CAS, Norton, AJ, and Newman, G, *The water vapour sorption properties of Sitka spruce determined using a dynamic vapour sorption apparatus*. Wood Science and Technology, **2010**. 44(3): p. 497-514.
- [6] Crank, J, *The Mathematics of Diffusion*. 1975, London: Oxford University Press.
- [7] Simpson, WT and Liu, JY, *Dependence of the water-vapor diffusion-coefficient of aspen (populus-spec) on moisture-content*. Wood Science and Technology, **1991**. 26(1): p. 9-21.
- [8] Zhang, Z, Britt, IJ, and Tung, MA, *Water absorption in EVOH films and its influence on glass transition temperature*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **1999**. 37(7): p. 691-699.
- [9] Özgenç, Ö, Durmaz, S, Boyacı, IH, and Eksi-Kocak, H, *Determination of chemical changes in heat-treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2017**. 171: p. 395-400.
- [10] Mburu, F, Dumarçay, S, Bocquet, JF, Petrissans, M, and Gérardin, P, *Effect of chemical modifications caused by heat treatment on mechanical properties of Grevillea robusta wood*. Polymer Degradation and Stability, **2008**. 93(2): p. 401-405.
- [11] Tjeerdsma, BF and Militz, H, *Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood*. Holz als Roh- und Werkstoff, **2005**. 63(2): p. 102-111.
- [12] Emmanuel, V, Odile, B, and Céline, R, *FTIR spectroscopy of woods: A new approach to study the weathering of the carving face of a sculpture*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2015**. 136: p. 1255-1259.
- [13] Kotilainen, RA, Toivanen, T-J, and Alén, RJ, *FTIR Monitoring of Chemical Changes in Softwood During Heating*. Journal of Wood Chemistry and Technology, **2000**. 20(3): p. 307-320.
- [14] Nuopponen, M, Wikberg, H, Vuorinen, T, Maunu, SL, Jämsä, S, and Viitaniemi, P, *Heat-treated softwood exposed to weathering*. Journal of Applied Polymer Science, **2004**. 91(4): p. 2128-2134.



# Chapitre IV : Propriétés d'usage et durabilité

## Sommaire

<b>IV.A. Introduction .....</b>	<b>159</b>
<b>IV.B. Impact du traitement sur les propriétés d'usage.....</b>	<b>159</b>
IV.B.1 Evolution de la couleur .....	159
IV.B.2 Evolution des propriétés mécaniques .....	162
IV.B.3 Durabilité du traitement.....	164
<b>IV.C. Impact des rayonnements UV sur un bois traité.....</b>	<b>167</b>
IV.C.1 La photodégradation du bois .....	167
IV.C.2 Vieillissement du bois fluoré sous irradiation UV .....	168
IV.C.3 Evolution de la couleur du bois fluoré sous irradiation UV .....	175
<b>IV.D. Conclusion.....</b>	<b>176</b>
<b>Références.....</b>	<b>179</b>



## IV.A. Introduction

Le caractère hydrophobe apporté au bois par la fluoration sans modifier sa structure étant prouvé, ce chapitre se focalise davantage sur les propriétés d'usage en extérieur. Le rayonnement UV étant le plus énergétique provenant du soleil et donc susceptible de dégrader le matériau, le vieillissement du bois traité sous irradiation UV se devait d'être étudié. Ce chapitre aborde également l'évaluation de l'impact de la fluoration sur les propriétés d'usage du bois en commençant par sa couleur, un critère esthétique non négligeable, la persistance du caractère hydrophobe sous air et sous UV mais aussi ses propriétés mécaniques.

## IV.B. Impact du traitement sur les propriétés d'usage

### IV.B.1 Evolution de la couleur

Outre ses aspects écologiques, renouvelables et ses bonnes propriétés mécaniques, le bois est également un matériau esthétique. L'apparence visuelle, et donc la couleur du bois, constitue un point très important pour les industriels du domaine. Un traitement optimal ne doit donc pas modifier drastiquement son apparence et sa couleur, sous peine de ne pas intéresser le marché du bois par la perte de ce côté esthétique ou par un changement de repère vis-à-vis d'une essence pour le grand public.

La lignine, l'un des composants majoritaires du bois, est un polymère complexe et versatile comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe **I.A.2.c**. Ce composant s'avère être celui contenant la majorité des structures chromophores (composés aromatiques) responsables de la couleur du bois. 80 à 95% de l'absorption de la lumière visible par le bois sont d'ailleurs attribués à la lignine [1-4]. Or, l'étude du mécanisme de fluoration des fibres végétales du **Chapitre II** a révélé que la lignine constitue le composant le plus impacté par la fluoration. Ces remarques suggèrent donc que ce traitement devrait certainement engendrer des changements de couleurs notables.

Les modifications de couleurs apportées par la fluoration furent évaluées par des mesures colorimétriques. Ces dernières furent réalisées avec un colorimètre Color 45/0 Gloss Byk basé sur le modèle CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). L'espace de couleur de ce modèle est défini d'après les coordonnées suivantes :

- $L^*$ , la luminosité
- $a^*$ , l'axe X allant du vert (-) au rouge (+)
- $b^*$ , l'axe Y allant du bleu (-) au jaune (+).

La différence entre deux couleurs, notée  $\Delta E$  et représentant la distance euclidienne entre deux points colorimétriques dans l'espace CIE  $L^*a^*b^*$ , est calculée selon la formule [4-6] :

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{IV-1}$$











Un observateur standard notera les différences entre les couleurs selon la gamme de  $\Delta E$  de la manière suivante :

- $0 < \Delta E < 1$ , aucune différence n'est perceptible
- $1 < \Delta E < 2$ , seul un observateur expérimenté peut constater un changement
- $2 < \Delta E < 3,5$ , un observateur non expérimenté note également une différence
- $3,5 < \Delta E < 5$ , une différence est clairement observable
- $5 < \Delta E$ , les deux couleurs sont considérées différentes.

Le **Tableau IV-1** indique la représentation colorimétrique d'échantillons de sapin et de douglas avant et après leur fluoration. Ces représentations soulignent la tendance du traitement à brunir le bois. Une augmentation du temps de fluoration accentue ce brunissement. Ce changement de couleur peut d'ailleurs constituer une méthode qualitative rapide pour estimer le taux de fluoration du bois, voire semi-quantitative avec l'utilisation d'étalons de couleur.

**Tableau IV-1 : Evolution de la couleur des échantillons de bois massifs avant et après leur fluoration**

Echantillon	Sapin		Douglas	
	Couleur	$\Delta E$	Couleur	$\Delta E$
Vierge		-		-
Fluoré	1 min	5,83		0,67
	5 min	6,50		1,62
	10 min	9,73		2,65
	20 min	12,69		6,54
	40 min	12,89		14,52
	60 min	17,29		14,40

La **Figure IV-1** illustre les différentes variations des coordonnées CIE  $L^*a^*b^*$  des échantillons présentés dans le **Tableau IV-1**. Dans le cas des deux espèces,  $L^*$  reste stable pour de courtes durées de traitement ( $< 20$  min), pour ensuite diminuer. La coordonnée  $a^*$ , quant à elle, n'est pas modifiée significativement pour de longs temps de fluoration.  $b^*$  augmente jusqu'à 20 min de traitement et diminue pour des temps supérieurs. Sous fluoration, le bois tend donc à jaunir jusqu'à 20 min. Au-delà de ce temps, il perd sa couleur jaune et s'assombrit pour obtenir des couleurs rappelant celle de certaines essences exotiques telles que le teck. Ces modifications colorimétriques s'observent facilement sur les clichés de sapin fluorés présentés dans le **Tableau IV-2**.

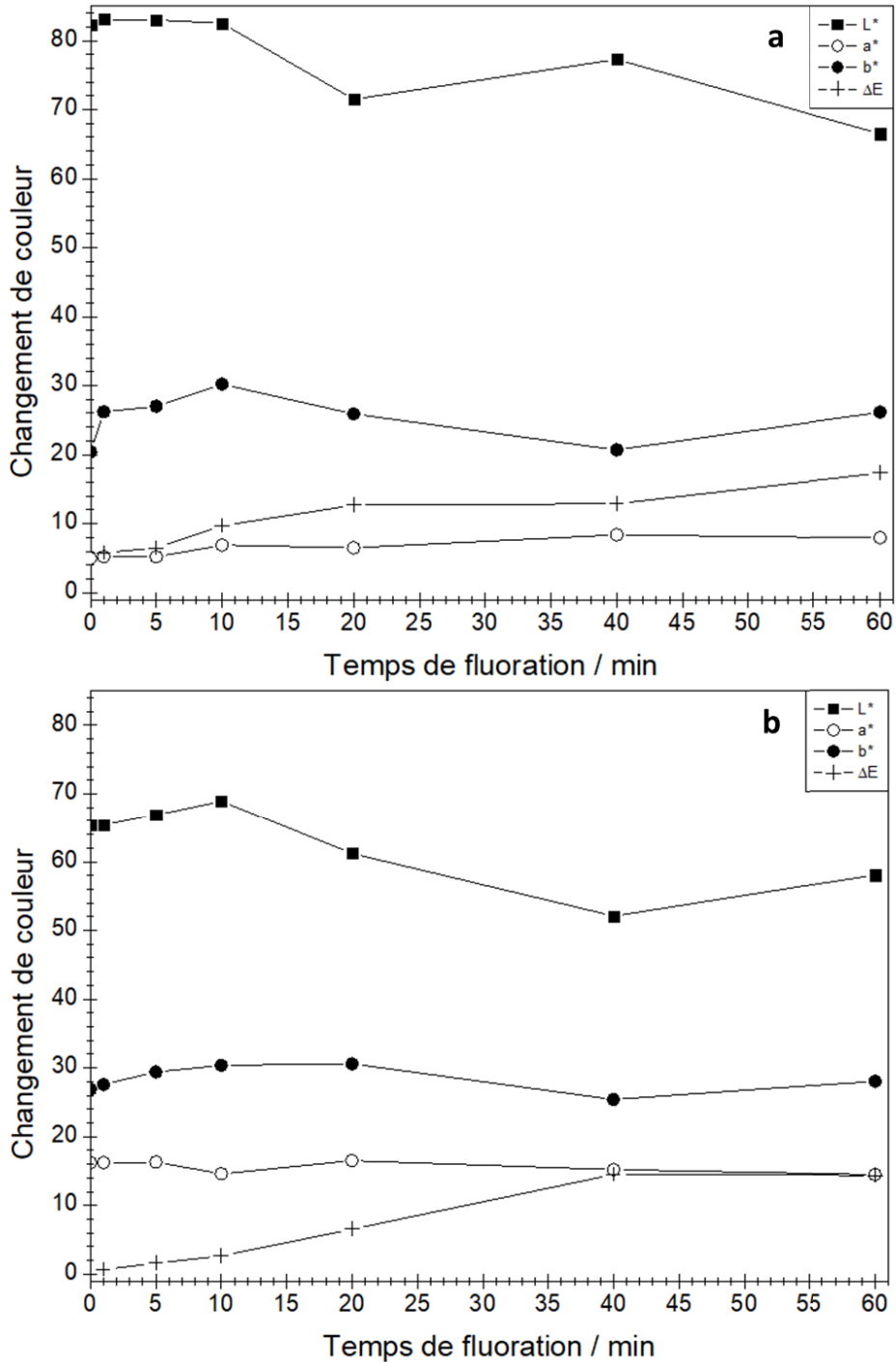






Figure IV-1 : Evolution des paramètres CIE L\*a\*b\* et du ΔE en fonction du temps de fluoration pour le sapin (a) et le douglas (b)

De plus, les valeurs de  $\Delta E$  entre les couleurs des échantillons avant et après leur fluoration ont été calculées. Dans le cas du sapin, les changements sont perceptibles à l'œil nu, même après seulement 1 min de traitement, puisque les valeurs de  $\Delta E$  sont supérieures à celles de référence ( $\Delta E \geq 5$ ). Dans le cas du douglas, la différence de couleur n'est observable qu'après un traitement plus long (à partir de 20 min). Cette différence sur l'impact de couleur peut être expliquée par deux phénomènes :

- le sapin présente intrinsèquement une couleur plus claire que le douglas. Cette essence semble donc plus sensible au brunissement induit par le traitement.
- comme nous l'avons démontré dans le **Chapitre II**, le sapin s'avère plus réactif que le douglas vis-à-vis de la fluoration de par sa teneur en lignine plus importante. Cette réactivité plus importante peut donc induire un impact sur la couleur plus marqué. Les pastilles de couleur du **Tableau IV-1** soulignent d'ailleurs une variation de couleur plus distincte dans le cas du sapin, malgré des valeurs de  $\Delta E$  du même ordre de grandeur pour de grands temps de fluoration.

Tableau IV-2 : Aspect du sapin avant et après fluoration

Temps de fluoration	Vierge	1 min	20 min	1 h
				

La fluoration impacte sensiblement la couleur du bois. Cependant, le temps de traitement optimal ayant été déterminé à 5 min, les modifications colorimétriques à cette durée restent très limitées ( $\Delta E = 6,50$  et  $1,62$  pour le sapin et le douglas, respectivement). Ce résultat est donc jugé satisfaisant pour proposer du bois fluoré sur le marché puisque son aspect esthétique s'avère conservé.

### IV.B.2 Evolution des propriétés mécaniques

La conservation des propriétés mécaniques constitue l'un des objectifs de ce travail puisqu'elle apporterait un avantage par rapport aux traitements thermiques connus pour leurs effets délétères sur ces propriétés. Afin d'évaluer l'impact de la fluoration sur ce point, des tests de traction et de flexion furent réalisés sur des éprouvettes de bois. Ces essais furent exécutés sur une machine de test Instron 5543 équipée avec une cellule de charge de 500 N dans une salle à température et humidité relative fixées à 25°C et 50% respectivement. La vitesse de déplacement de la traverse fut fixée à 1 mm/min, respectant les conditions des normes NF B51-017, NF B51-018 et NF B51-008.

Les tests en traction furent réalisés avec un extensomètre de 25 mm (distance entre lames) avec des mors de serrage manuels. Les tests de flexion sont des essais 3 points avec une portée de 50 mm. Pour chaque mesure, un échantillon large (10 x 2 x 0,8 cm) est scié sur sa longueur pour obtenir deux échantillons étroits. L'un a été testé sans traitement, en tant que référence, et l'autre après une fluoration optimale (5 min, température ambiante, en mode dynamique). Comme pour les mesures densitométriques (cf. **Figure III-7**), cette préparation permet d'obtenir deux échantillons présentant la même morphologie et notamment les mêmes cernes de croissance. 6 échantillons de chaque essence ont été testés.

Les propriétés de traction et de flexion du sapin et du douglas avant et après leur fluoration sont présentées dans le **Tableau IV-3**. D'une part, le module d'élasticité et la contrainte à rupture en traction sont similaires pour les deux essences de bois traitées ou vierges. La différence notable entre les modules d'élasticité de traction du sapin vierge et fluoré est inférieure à l'écart type mesuré ; c'est donc l'échantillonnage qui en est seul responsable. D'autre part, en ce qui concerne le comportement du bois sous flexion, ses propriétés avant et après fluoration sont similaires aux incertitudes de mesure près pour les deux essences de bois.

**Tableau IV-3 : Propriétés mécaniques des bois massifs avant et après fluoration**

Echantillon		Sapin		Douglas	
		Vierge	Fluoré 5 min, TA	Vierge	Fluoré 5 min, TA
Traction	Module d'élasticité (MPa)	699 ± 276	599 ± 214	348 ± 66	381 ± 129
	Contrainte à rupture (MPa)	3,5 ± 0,9	3,6 ± 0,5	3,4 ± 0,4	3,5 ± 0,6
Flexion	Module d'élasticité (MPa)	332 ± 106	342 ± 94	338 ± 46	328 ± 38
	Contrainte à rupture (MPa)	6,2 ± 1,0	6,6 ± 1,0	8,8 ± 1,3	8,4 ± 1,1

La similitude des résultats entre les échantillons vierges et traités démontre que la fluoration n'induit pas une perte des propriétés mécaniques du bois. Plus spécifiquement, la conservation du module d'élasticité prouve que le bois n'est pas sujet à des dommages mécaniques volumiques. Cette dernière remarque confirme l'aspect surfacique de la fluoration, déjà souligné par la conservation de la densité du matériau après fluoration (cf. **III.B.3.b**). Quant à la contrainte à rupture, sa stabilité indique qu'aucune fissure n'a été créée en surface.

La fluoration optimale de bois massif (5 min, température ambiante, en mode dynamique) permet donc d'obtenir une surface hydrophobe, tout en préservant la couleur naturelle du matériau ainsi que ses propriétés mécaniques. L'utilisation d'un bois traité pour des applications de soutien et/ou de décoration semble donc envisageable. Cependant, l'estimation de la durabilité du traitement s'avère un point essentiel avant d'envisager de telles applications.

### IV.B.3 Durabilité du traitement

Afin d'estimer la durabilité du traitement, le caractère hydrophobe du bois massif traité de façon optimale a été examiné au cours du temps. Des tests de durabilité ont été effectués sur des bois stockés sous deux conditions atmosphériques différentes :

- la première est l'atmosphère ambiante du laboratoire, afin d'estimer la durabilité du traitement en conditions d'intérieur standards.
- le second environnement est celui d'une étuve régulée à 60°C. Ce stockage vise à étudier l'évolution de l'état hygroscopique d'un bois traité dans des conditions accélérant sa dégradation mécanique [7, 8].

Les **Figure IV-2** et **Figure IV-3** présentent l'évolution de l'angle de contact entre une goutte d'eau et la surface du bois traité (sapin et douglas) pendant 5 min et stocké sous atmosphère ambiante et en étuve à 60°C, respectivement. Les traits pointillés horizontaux sont relatifs à l'essence vierge considérée.

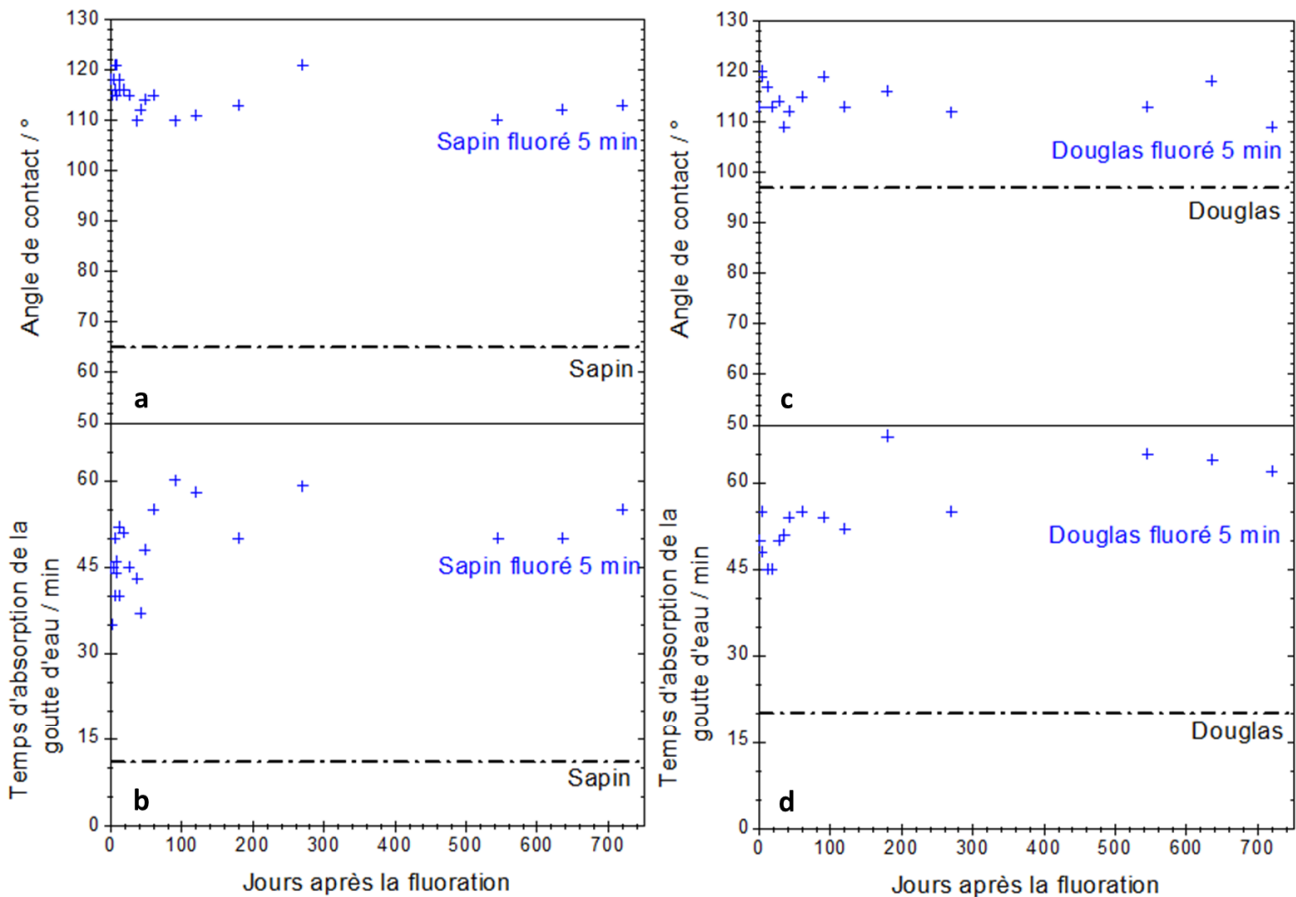


Figure IV-2 : Evolution des angles de contact d'une goutte d'eau sur le sapin (a) et le douglas (c) fluorés ; du temps d'absorption de la goutte d'eau dans le sapin (b) et le douglas (d) fluorés sous atmosphère ambiante

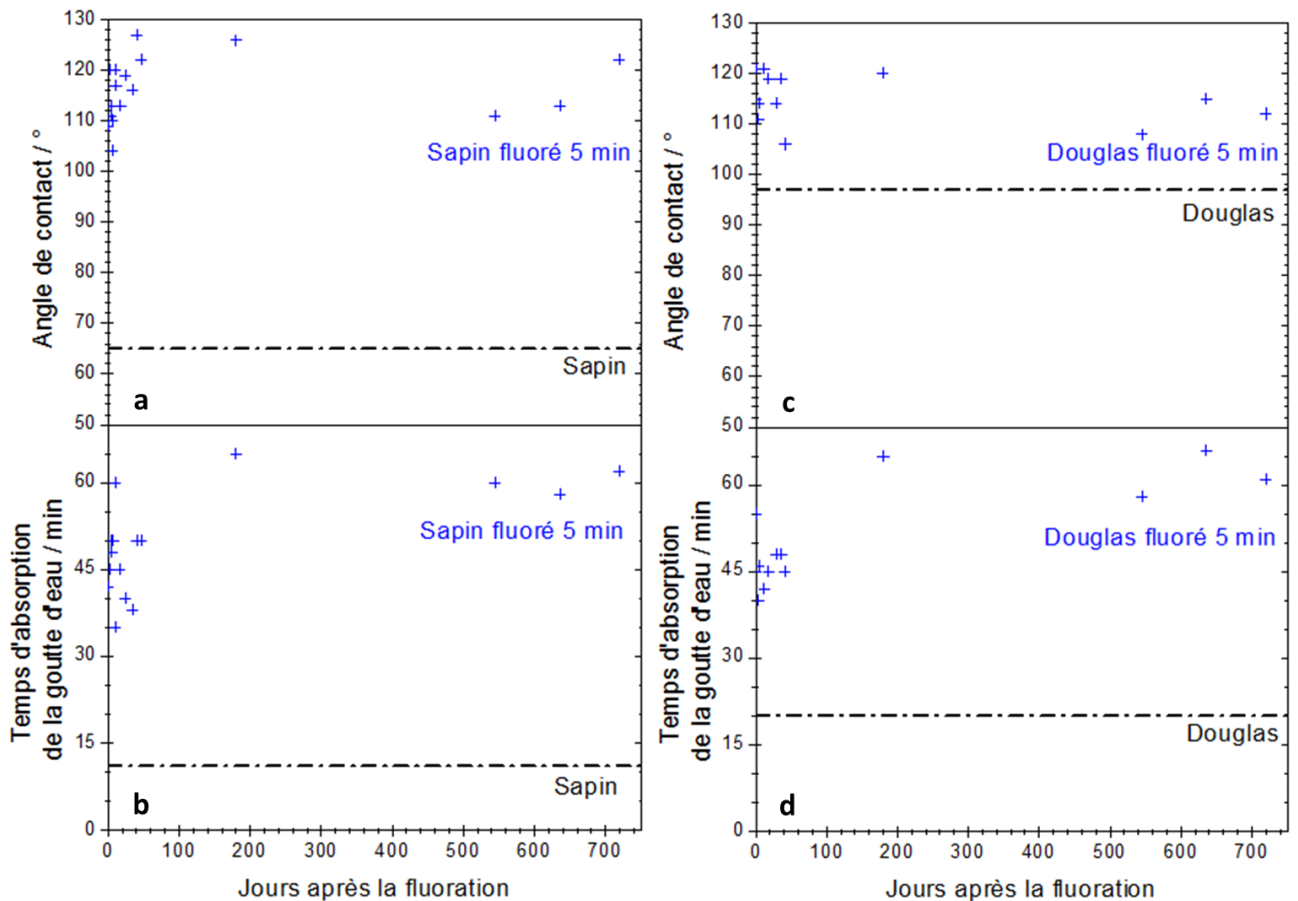


Figure IV-3 : Evolution des angles de contact d'une goutte d'eau sur le sapin (a) et le douglas (c) fluoré ; du temps d'absorption de la goutte d'eau dans le sapin (b) et le douglas (d) fluoré, en étuve à 60°C

Pour chaque essence de bois et quelles que soient les conditions de stockage, l'angle de contact entre la goutte d'eau et le bois traité reste compris entre 110° et 120°, même 2 ans après le traitement. En outre, les **Figure IV-2** et **Figure IV-3** montrent que le temps d'absorption de la goutte sur la surface de bois fluorée est toujours supérieur dans le cas du bois traité (entre 35 et 65 min sur la surface du sapin et entre 45 et 70 min pour les échantillons de douglas) que dans celui du bois vierge (entre 10 et 20 min pour les deux essences). Ces mesures tensiométriques ont été réalisées sous atmosphère ambiante ; par conséquent, les variations d'humidité relative et de température entre les différents temps de mesure peuvent expliquer les différences entre les temps d'absorption. En effet, comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe **III.C.1.a**, le phénomène d'évaporation est à prendre en compte pour des temps aussi importants. Or, celui-ci est directement lié aux conditions de température et d'humidité relative.

Les **Tableau IV-4** et **Tableau IV-5** présentent les propriétés hygroscopiques des bois fluorés pendant différents temps de fluoration, à leur sortie du réacteur (valeurs du **Tableau III-6**) et 2 ans après leur traitement.

## Chapitre IV : Propriétés d'usage et durabilité

**Tableau IV-4 : Evolution des angles de contact et des temps d'absorption de gouttes d'eau déposées sur les sapins fluorés**

Temps de fluoration		1 min	5 min	10 min	20 min	40 min	60 min
Juste après la fluoration	Angle de contact	120°	118°	111°	111°	81°	70°
	Temps d'absorption de la goutte d'eau	45 min	45 min	35 min	18 min	5 s	10 s
2 ans après la fluoration	Angle de contact	122°	113°	107°	104°	90°	101°
	Temps d'absorption de la goutte d'eau	62 min	65 min	48 min	41 min	18 min	19 min

**Tableau IV-5 : Evolution des angles de contact et des temps d'absorption de gouttes d'eau déposées sur les douglas fluorés**

Temps de fluoration		1 min	5 min	10 min	20 min	40 min	60 min
Juste après la fluoration	Angle de contact	115°	113°	111°	110°	109°	83°
	Temps d'absorption de la goutte d'eau	45 min	50 min	50 min	25 min	15 min	2 min
2 ans après la fluoration	Angle de contact	112°	109°	114°	103°	95°	99°
	Temps d'absorption de la goutte d'eau	61 min	62 min	57 min	35 min	20 min	24 min

Dans le cas du sapin et du douglas, les angles de contact et les temps d'absorption des gouttes d'eau déposées sur les bois traités s'avèrent stables pour de courtes durées de fluoration ( $\leq 10$  min). Au-delà de ces temps de traitement, une augmentation notable de ces valeurs est observée avec leur vieillissement. Ce caractère hydrophobe émergeant lors du vieillissement des échantillons les plus fluorés révèle un réarrangement de la structure chimique de la surface du matériau. La recombinaison des chaînes macromoléculaires rompues lors de la formation des groupements  $-CF_3$  et/ou des radicaux, avec l'oxygène de l'air (cf. paragraphe III.C.2) peuvent être à l'origine de ce réarrangement. Une réorientation des chaînes fluorées peut aussi se produire de manière à abaisser l'énergie de surface totale.

Le caractère hydrophobe du bois massif acquis grâce à la fluoration s'avère donc durable pour des temps de traitement courts. Néanmoins, l'utilisation du bois pour des applications en extérieur fait également intervenir un autre facteur que l'eau, tout aussi néfaste pour le bois : l'irradiation par les rayonnements ultraviolets (UV) du soleil. La deuxième partie de ce chapitre se focalisera sur l'impact de ces rayonnements sur un bois fluoré.

## IV.C. Impact des rayonnements UV sur un bois traité

### IV.C.1 La photodégradation du bois

La dégradation environnementale la plus rapide du bois en extérieur est celle due aux UV. Elle s'explique par la capacité des composants du bois, et particulièrement la lignine, à absorber la lumière à de courtes longueurs d'onde, de 295 à 400 nm. Ce processus de dégradation est un phénomène de surface qui commence par l'absorption d'un photon. Plus celui-ci est énergétique, plus la dégradation engendrée sera importante. Cependant, les photons énergétiques de l'UV ne pénètrent pas autant le bois que les photons de la lumière visible [9, 10].

Les composants du bois ne présentent pas la même sensibilité à la photodégradation à cause de la variété des groupements fonctionnels et des liaisons. La lignine s'avère être le composant le plus touché par ce phénomène. La littérature s'accorde à présenter le mécanisme de photodégradation de la lignine comme une rupture de la liaison  $\beta$ -O-4. Le radical phénoxy alors formé s'oxyde avec l'oxygène de l'air, entraînant alors la formation de structures quinones comme illustré sur la **Figure IV-4** [2, 3].

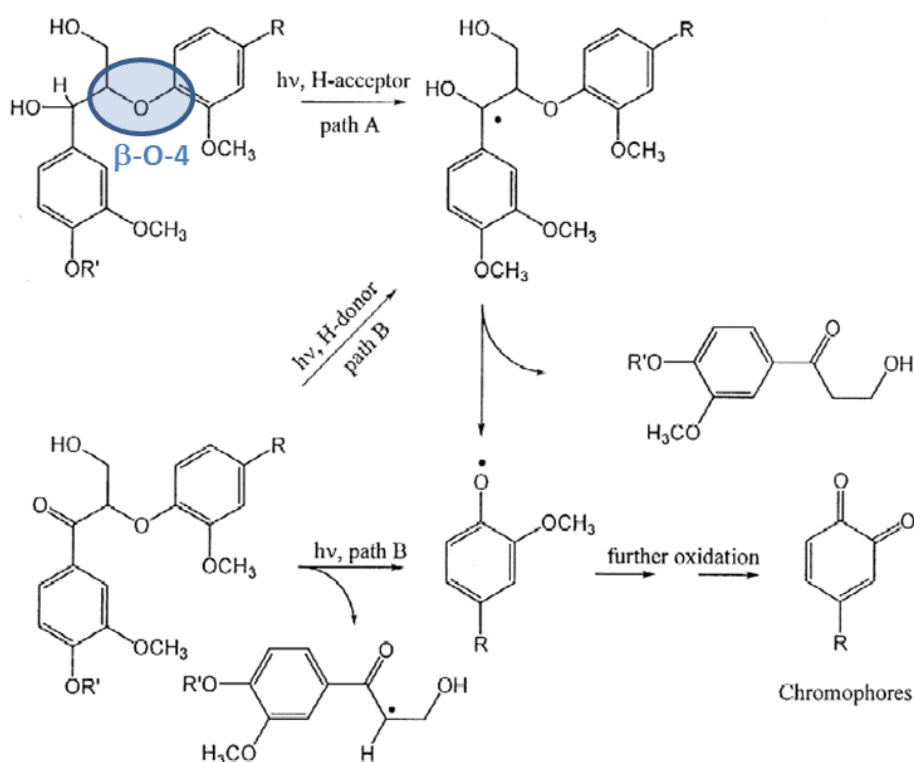


Figure IV-4 : Formation de structures quinones par rupture de la liaison  $\beta$ -O-4

L'exposition du bois aux rayonnements UV entraîne donc la dégradation des structures chromophores de la lignine, et la formation de structures chromophores secondaires. Ces modifications de la structure chimique de la lignine se traduisent par un changement de couleur du bois exposé. De façon générale, le bois évolue du jaune (sa couleur naturelle) au marron.



Ce changement de couleur est très rapide (moins de 100 h d'irradiation) et se révèle principalement lié à un changement de la luminosité (coordonnée L\*) [4, 11]. Pour des durées d'exposition plus importantes, le bois acquiert une patine argentée sans doute due à la biréfringence de la cellulose.

Même si la lignine est la plus touchée, les autres principaux composants du bois (cellulose et hémicellulose) sont également dégradés. La photodégradation du bois induit une dégradation des hémicelluloses et une dépolymérisation de la cellulose. La cellulose amorphe s'avère particulièrement sensible, ce qui conduit à une augmentation de la cristallinité moyenne de la cellulose [1, 3, 9, 12].

Les deux techniques les plus utilisées pour l'étude de la photodégradation du bois sont :

- la mesure des coordonnées colorimétriques du bois dans le système CIE L\*a\*b\*. Cette méthode permet d'évaluer les modifications de couleur dues à la dégradation de la lignine et à la génération de groupements chromophores secondaires.
- l'étude des modifications chimiques dues à la photodégradation par spectroscopie infrarouge. Cette technique est la plus reportée dans la littérature car elle permet de suivre aisément l'évolution des composants du bois (notamment la lignine et la cellulose) à partir de leurs contributions significatives [3, 4, 9, 10, 12-19].

Dans la suite de ce chapitre, ces deux techniques seront utilisées afin de déterminer l'impact de la fluoration sur la photodégradation du bois. Pour ce faire, des échantillons de bois massif vierges et fluorés ont été irradiés dans une unité SEPAP 12.24 en présence d'air, à 60°C. Les échantillons ont été fluorés par voie dynamique (pendant 5 min) et statique (pendant 1 h). Il s'agissait de durcir dans le second cas les conditions de fluoration pour observer un effet catalyseur ou au contraire limitant de la présence de fluor. L'irradiation sous UV est effectuée sous une lumière polychromatique avec des longueurs d'onde supérieures à 300 nm (la lampe est recouverte d'une enveloppe borosilicatée filtrant les longueurs d'onde inférieures à 300 nm). Les échantillons furent placés sur une plateforme tournante, placée au centre de 4 lampes à mercure de 400W.

### IV.C.2 Vieillessement du bois fluoré sous irradiation UV

#### IV.C.2.a. Spectroscopie infrarouge

Les analyses FT-IR permettent d'identifier les modifications des groupements fonctionnels sous irradiation UV. Deux paramètres sont principalement suivis d'après la littérature durant l'étude de la photodégradation : les ratios  $I_{1510}/I_{1375}$  et  $I_{1316}/I_{1335}$ , avec I l'intensité mesurée entre le sommet de la bande d'absorption et la ligne de base pour les nombres d'onde donnés en indice.

En effet, la lignine, constituant du bois le plus sensible à la photodégradation, peut être étudiée grâce à sa bande de référence à  $1510\text{ cm}^{-1}$ , liée aux vibrations C=C du squelette aromatique. Cette bande diminue progressivement avec le temps d'exposition aux rayonnements UV, jusqu'à sa disparition complète. La bande liée aux carbohydrates à  $1375\text{ cm}^{-1}$  n'est pas affectée par la photodégradation et peut être utilisée comme référence. Le taux de délignification peut donc être calculé à partir du ratio de ces deux bandes [11, 16, 20].

Outre la dégradation de la lignine, le taux de cristallinité de la cellulose peut également être estimé à partir de la spectroscopie infrarouge grâce au ratio  $I_{1316}/I_{1335}$ . La bande située à  $1335\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux groupements -OH de la cellulose amorphe, tandis que celle à  $1316\text{ cm}^{-1}$  est liée aux -CH<sub>2</sub> de la cellulose cristalline. L'analyse de ce ratio dans la littérature a permis de confirmer une dégradation prioritaire de la cellulose amorphe, ce qui conduit à une augmentation de la proportion cristalline [11, 21, 22].

Les **Figure IV-5** et **Figure IV-6** présentent les spectres FT-IR des échantillons massifs vierges et fluorés, irradiés sous UV pendant différentes durées. Pour chaque essence et quel que soit le traitement subi par le matériau (dynamique, statique ou non traité), la diminution du pic lié à la liaison C=C des squelettes aromatiques de la lignine (à  $1510\text{ cm}^{-1}$ ) est très marquée, même après une trentaine d'heures d'irradiation. Cette contribution disparaît d'ailleurs totalement après 144h d'exposition. La bande des carbohydrates, située à  $1375\text{ cm}^{-1}$ , n'est quant à elle pas affectée par la photodégradation dans le cas des deux essences.

Ces résultats, en bon accord avec la littérature, sont mis en évidence par les **Figure IV-7 a** et **b** qui exposent l'évolution du ratio  $I_{1510}/I_{1375}$  en fonction du temps d'irradiation UV pour le sapin et le douglas, respectivement. Pour les deux essences, nous pouvons observer que ce ratio diminue de façon similaire, que la surface soit fluorée ou non. Cela signifie que la fluoration n'a aucun impact sur la cinétique de photodégradation de la lignine du bois. Outre son évolution avec la durée d'irradiation sous UV, ce rapport n'est pas non plus influencé par les conditions de fluoration comme le souligne la similitude entre les valeurs de  $I_{1510}/I_{1375}$  avant et après fluoration (pour  $t_{\text{irradiation}} = 0$ ). Ce fait suggère que malgré une fluoration préférentielle de la lignine, le rapport lignine/carbohydrate ne semble pas être modifié par le traitement.

L'évolution des contributions liées aux celluloses cristalline et amorphe ( $1316$  et  $1335\text{ cm}^{-1}$  respectivement) s'avère plus difficilement détectable. Les **Figure IV-7 c** et **d**, représentant l'évolution du rapport  $I_{1316}/I_{1335}$  au cours du vieillissement sous UV, illustrent cependant une tendance commune à toutes les surfaces caractérisées. En effet, l'exposition aux rayonnements UV tend à augmenter ce rapport, ce qui signifie que la partie amorphe de la cellulose est dégradée avant les zones cristallines, comme l'ont démontré d'autres auteurs [3, 12]. Cette évolution étant vérifiée pour les surfaces vierges et fluorées, le traitement ne semble pas non plus influencer la photodégradation de la cellulose.

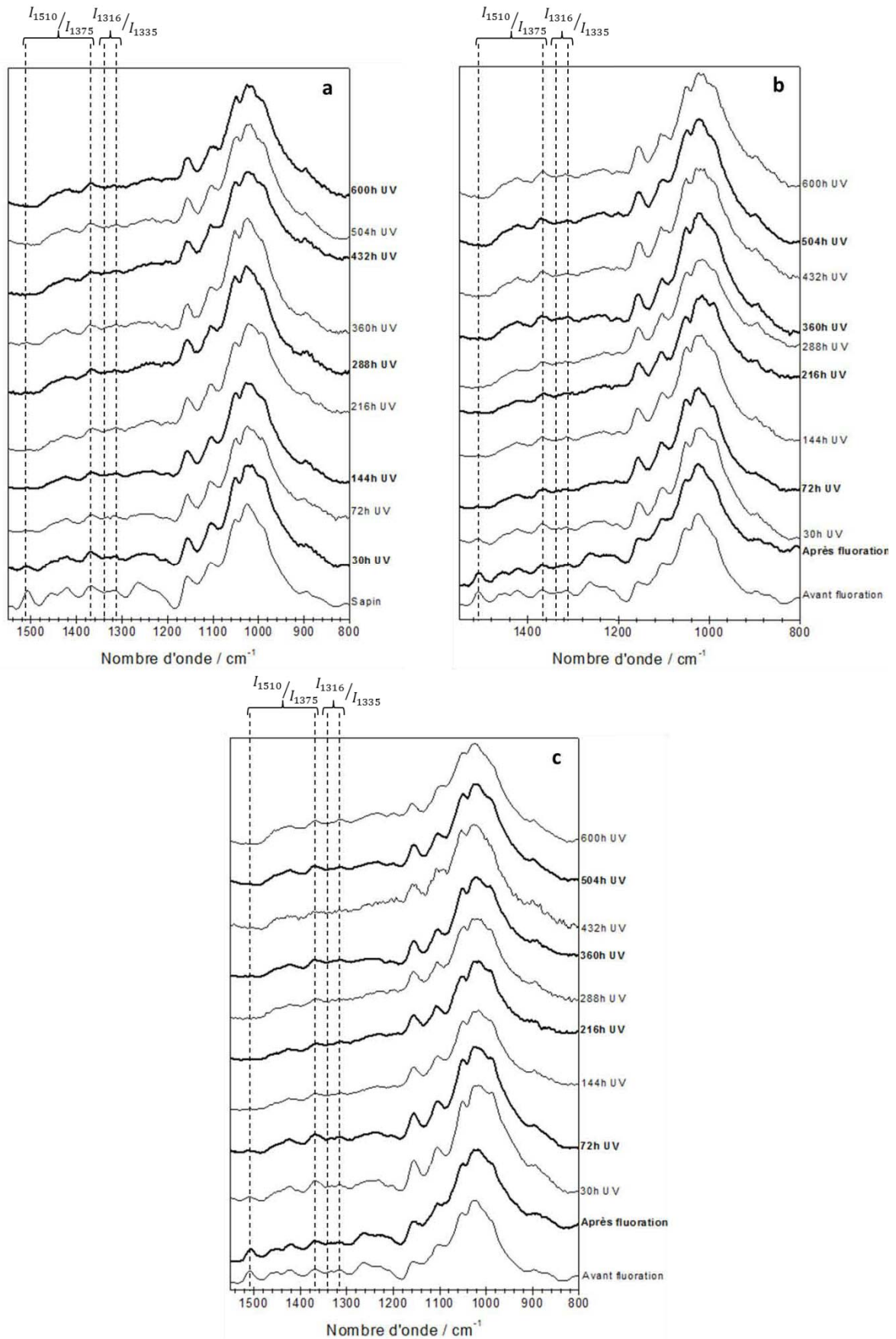


Figure IV-5 : Spectres infrarouge des sapins vierges (a), fluorés en mode dynamique (b) et statique (c) exposés à différents temps d'irradiation

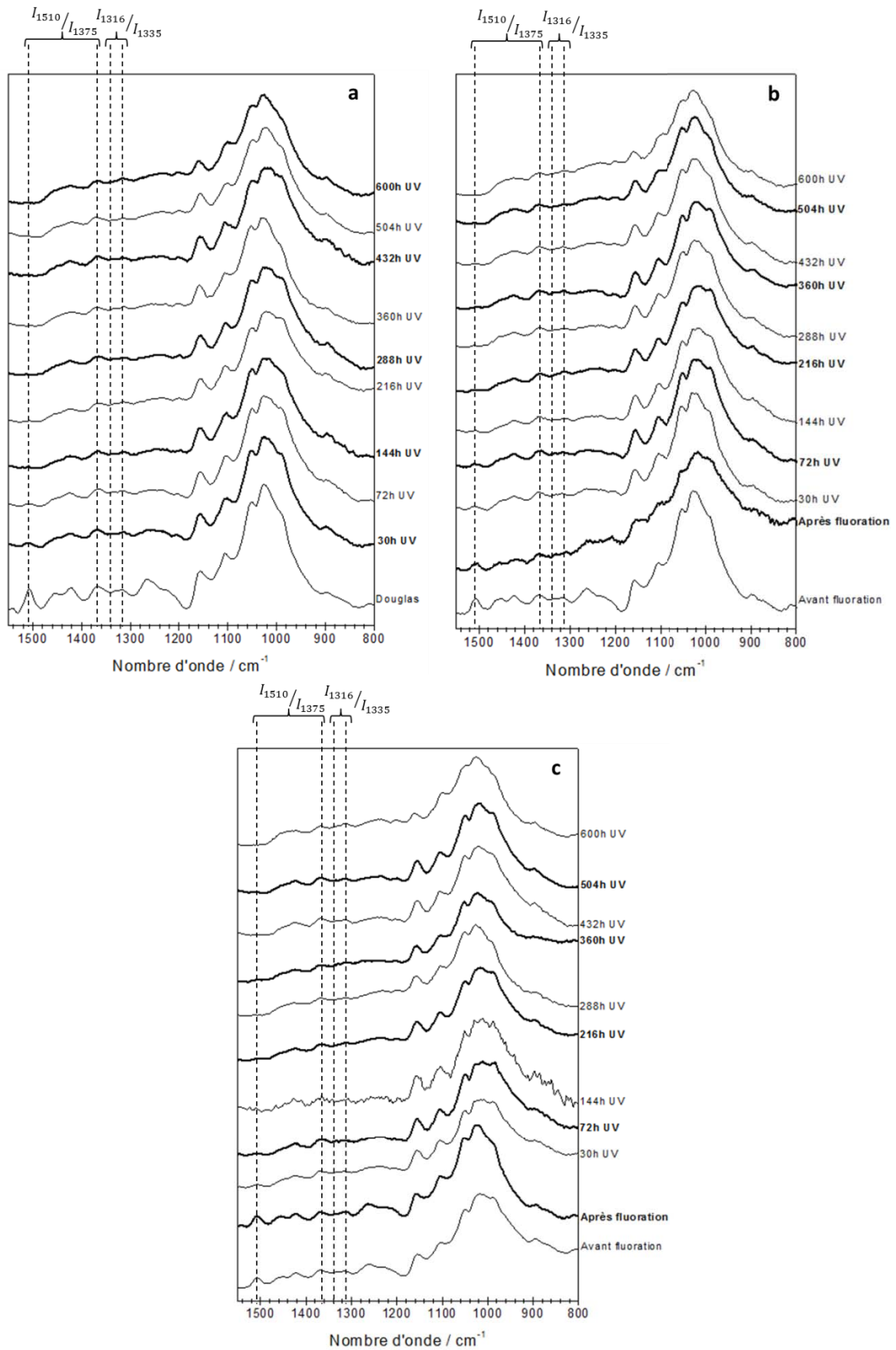
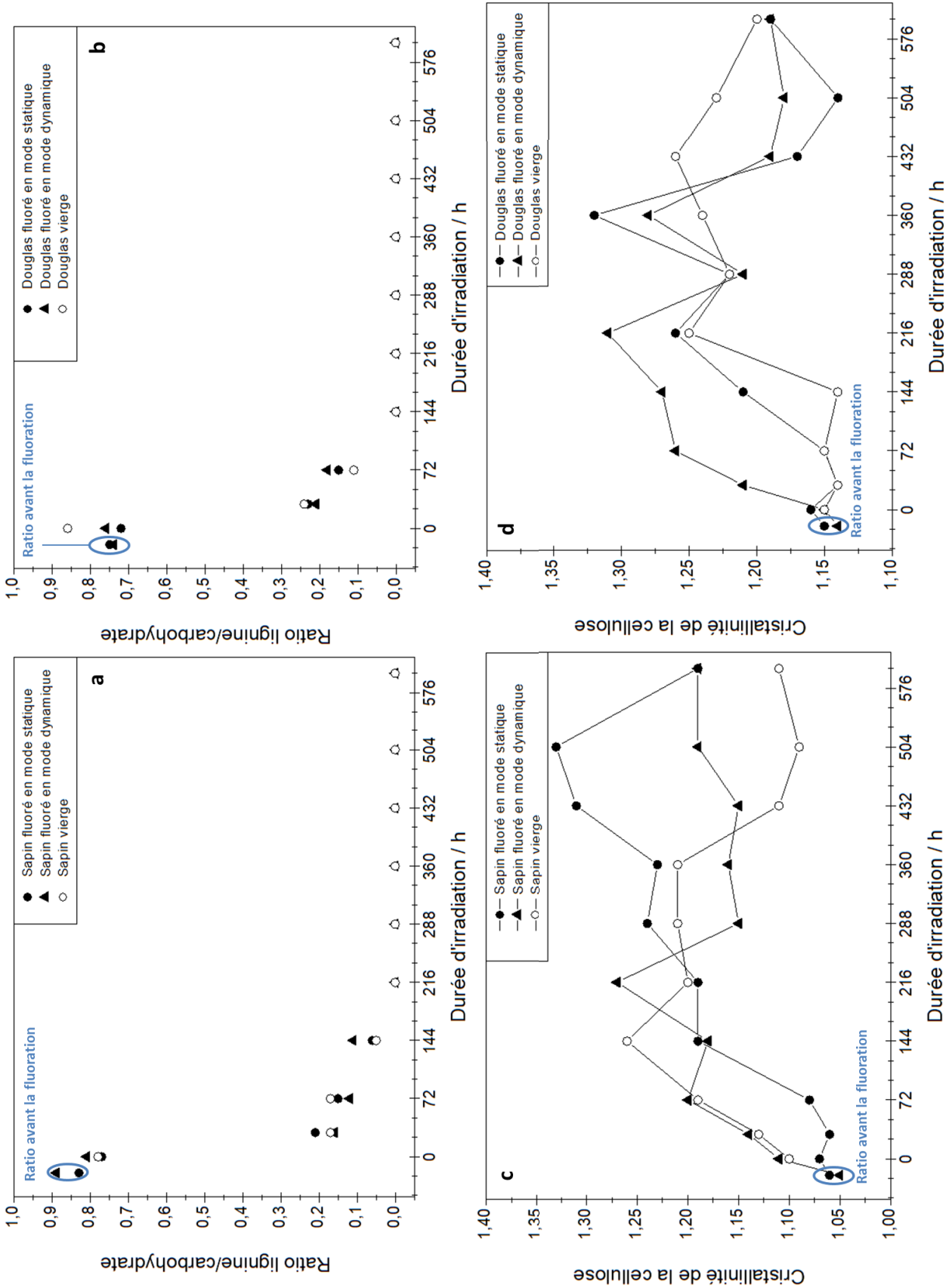


Figure IV-6 : Spectres infrarouge des douglas vierges (a), fluorés en mode dynamique (b) et statique (c) exposés à différents temps d'irradiation



IV.C.2.b. Evolution des propriétés hygroscopiques

L'hydrophobicité de la surface du bois traité étant l'un des points clés de ce projet, le suivi des angles de contact à l'eau des échantillons irradiés sous UV a également été réalisé. La **Figure IV-8** expose la différence entre les angles de contacts avant et après la fluoration du bois (noté  $\Delta_{\text{angle}}$ ) pour différentes durées d'irradiation. La référence est le bois non irradié non fluoré. Les lignes de couleurs sont des courbes de tendance tracées à partir d'une régression linéaire des angles mesurés expérimentalement. La ligne horizontale en pointillés est une projection orthogonale pour  $\Delta_{\text{angle}}$  égal à 0, autrement dit lorsqu'il n'y a pas de différence entre le bois vierge initial et fluoré d'un point de vue hydrophobique.

D'une part, les angles de contact des surfaces vierges et traitées diminuent avec le temps de fluoration, quelle que soit l'essence testée. Le caractère hydrophile du bois augmente donc avec la durée d'irradiation aux UV. Cet effondrement des propriétés barrières à l'eau peut s'expliquer par la dépolymérisation de la lignine et de la cellulose engendrée par la photodégradation du matériau. De plus, par définition, ce phénomène met en jeu l'oxydation des composants du bois, et notamment de la lignine. Les atomes d'oxygène alors greffés favorisent l'interaction entre le bois et l'eau.

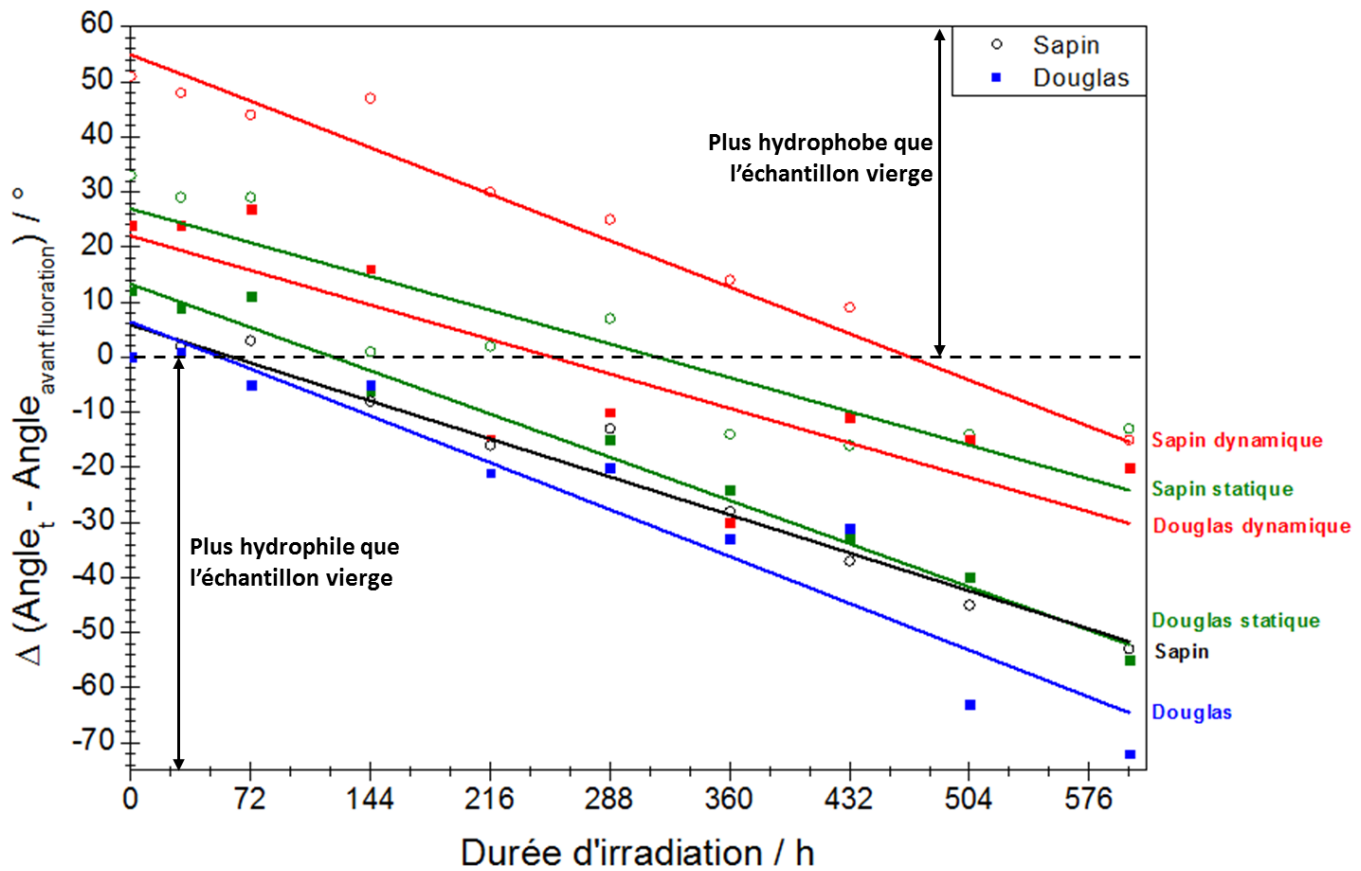


Figure IV-8 : Evolution des différences d'angles de contact d'une goutte d'eau déposée sur les échantillons de bois sous irradiation UV

D'autre part, les courbes de tendance tracées se révèlent quasiment parallèles. Ce parallélisme souligne le fait que le changement de l'hydrophobicité sous irradiation UV s'avère similaire pour les bois traité et fluoré. En d'autres termes, la détérioration des propriétés hygroscopiques du bois due à l'exposition UV n'est pas impactée, ni accélérée ni ralentie, par la fluoration.

En outre, les courbes de tendance mettent en évidence que la fluoration est plus efficace sur le sapin que sur le douglas. Cette différence peut être expliquée par le caractère plus hydrophile du sapin, qui engendre donc un  $\Delta_{\text{angle}}$  plus important que lors du traitement d'une essence plus hydrophobe intrinsèquement comme le douglas. Autrement dit, plus l'essence est intrinsèquement hydrophile, plus la valeur de  $\Delta_{\text{angle}}$  est grande. La transition vers un état hygroscopique équivalent à l'initial, en terme d'énergie de surface, ( $\Delta_{\text{angle}} = 0$ ) sera retardée pour le sapin (470 h) par rapport au douglas (260 h) à cause d'un  $\Delta_{\text{angle}}$  plus grand avant l'irradiation UV (à une durée d'irradiation nulle).

De façon similaire, ces mesures d'angles de contact des échantillons irradiés permettent de discriminer les modes de traitements mis en place durant cette étude. Pour chaque essence, la fluoration par voie dynamique (5 min) semble apporter un caractère hydrophobe plus prononcé que par voie statique (60 min). Cette remarque souligne la fluoration plus avancée engendrée par le mode dynamique, due au large excès de fluor injecté lors de ce procédé.

Pour conclure sur ces caractérisations de bois exposés au rayonnement UV, la spectroscopie infrarouge a révélé que la fluoration n'impacte pas la photodégradation du matériau, sans doute à cause de son caractère extra-superficiel. En outre, la cinétique de dégradation des propriétés hydrophobes d'un bois fluoré, sous l'effet de l'irradiation UV, est similaire à celle d'un bois vierge. La fluoration ne semble donc avoir aucun impact quant au vieillissement du bois en conditions extérieures. Ces remarques suggèrent que le changement de couleur induit par les rayonnements UV ne devrait pas non plus être impacté par le traitement de fluoration.

Faute de données suffisantes dans la littérature, l'extrapolation des conditions de dégradation accélérée sous UV employées dans ce travail aux temps réels, comme cela peut être réalisé sur les polymères de grande diffusion [23-26], et donc la prédiction de la tenue sous rayonnement solaire est difficile. Cette étude est donc restée comparative entre les bois vierges et fluorés dans les conditions optimales (5 min en dynamique) et plus drastiques (1 h en statique). La comparaison entre les vieillissement accéléré et en conditions naturelles est bien entendu nécessaire, mais cette étude requiert des travaux de plus grande ampleur.













**IV.C.3 Evolution de la couleur du bois fluoré sous irradiation UV**

L'influence de fluoration sur le changement de couleur sous irradiation UV a également été estimée. Le **Tableau IV-6** regroupe la couleur des bois vierges et fluorés avant et après une exposition aux UV de 600 h.

Ce long temps d'irradiation induit un important brunissement des échantillons. Ce dernier est souligné par les valeurs élevées de  $\Delta E$ . D'ailleurs, les  $\Delta E$  entre les bois vierges irradiés et non irradiés s'avèrent similaires à ceux des bois fluorés pour les deux essences. Cette similitude révèle que la fluoration n'impacte pas significativement le changement de couleur du bois sous irradiation UV. Ce fait peut s'expliquer par la neutralité de la fluoration sur le processus de photodégradation du bois évoqué au paragraphe précédent.

En outre, le changement de couleur dû à la fluoration dans ces conditions (5 min en mode dynamique du **Tableau IV-1**) est assez faible par rapport à celui induit par les irradiations UV (5,83 contre 25,72 pour le sapin et 0,67 contre 13,55 dans le cas du douglas). Quel que soit l'état de surface du matériau (traité ou non), l'exposition aux rayons UV entraîne un changement de couleur plus important dans le cas du sapin que dans le cas du douglas. De même que pour la fluoration, la couleur plus claire du sapin peut expliquer cette différence. Le taux de lignine plus important du sapin peut également être à l'origine de ce changement de couleur plus marqué. En effet, la lignine étant le composant le plus touché par la photodégradation, un bois présentant un taux de ce composant plus faible (comme le douglas) pourrait être moins impacté par ce phénomène.







**Tableau IV-6 : Evolution de la couleur des échantillons de bois massifs vierges et fluorés sous irradiation UV**

Echantillon	Temps d'irradiation	Sapin		Douglas	
		Couleur	$\Delta E$	Couleur	$\Delta E$
Vierge	0 h		25,31		17,69
	600 h				
Fluoration dynamique (5 min)	0 h		25,72		13,55
	600 h				
Fluoration statique (1 h)	0 h		28,53		16,35
	600 h				

L'aspect des échantillons après 600 h d'irradiation UV est observable dans les clichés du **Tableau IV-7**. La modification de couleur issue de l'exposition s'observe facilement grâce aux parties de l'échantillon non irradiées à cause de leur recouvrement par un scotch à bois opaque.



Tableau IV-7 : Aspect du bois après 600h d'irradiation UV

Echantillon	Vierge	Fluoré	
		5 min en dynamique	1 h en statique
Sapin			
Douglas			

### IV.D. Conclusion

Ce dernier chapitre a permis de démontrer l'influence du traitement sur certaines propriétés d'usage du bois massif. Les mesures colorimétriques ont notamment révélé un changement de couleur du bois une fois traité. Ce dernier, se manifestant par un brunissement du matériau, s'est révélé d'autant plus prononcé que la durée de fluoration était importante. La quantification de cette différence de couleur, grâce à la valeur  $\Delta E$ , a néanmoins souligné que l'impact du traitement sur la couleur reste très léger pour les conditions optimales de fluoration déterminées dans les chapitres précédents (5 minutes sous flux dynamique de gaz réactif).

Les essais en traction et en flexion des matériaux traités ont quant à eux révélé une conservation des propriétés mécaniques du bois après sa fluoration. En effet, quelle que soit l'essence considérée, les modules d'élasticité et les contraintes à rupture des bois massifs s'avèrent similaires, voire identiques après le traitement en conditions optimales. La fluoration du bois n'entraîne donc pas la dégradation de ses propriétés mécaniques en accord avec son impact surfacique ; seule l'extrême surface est modifiée.

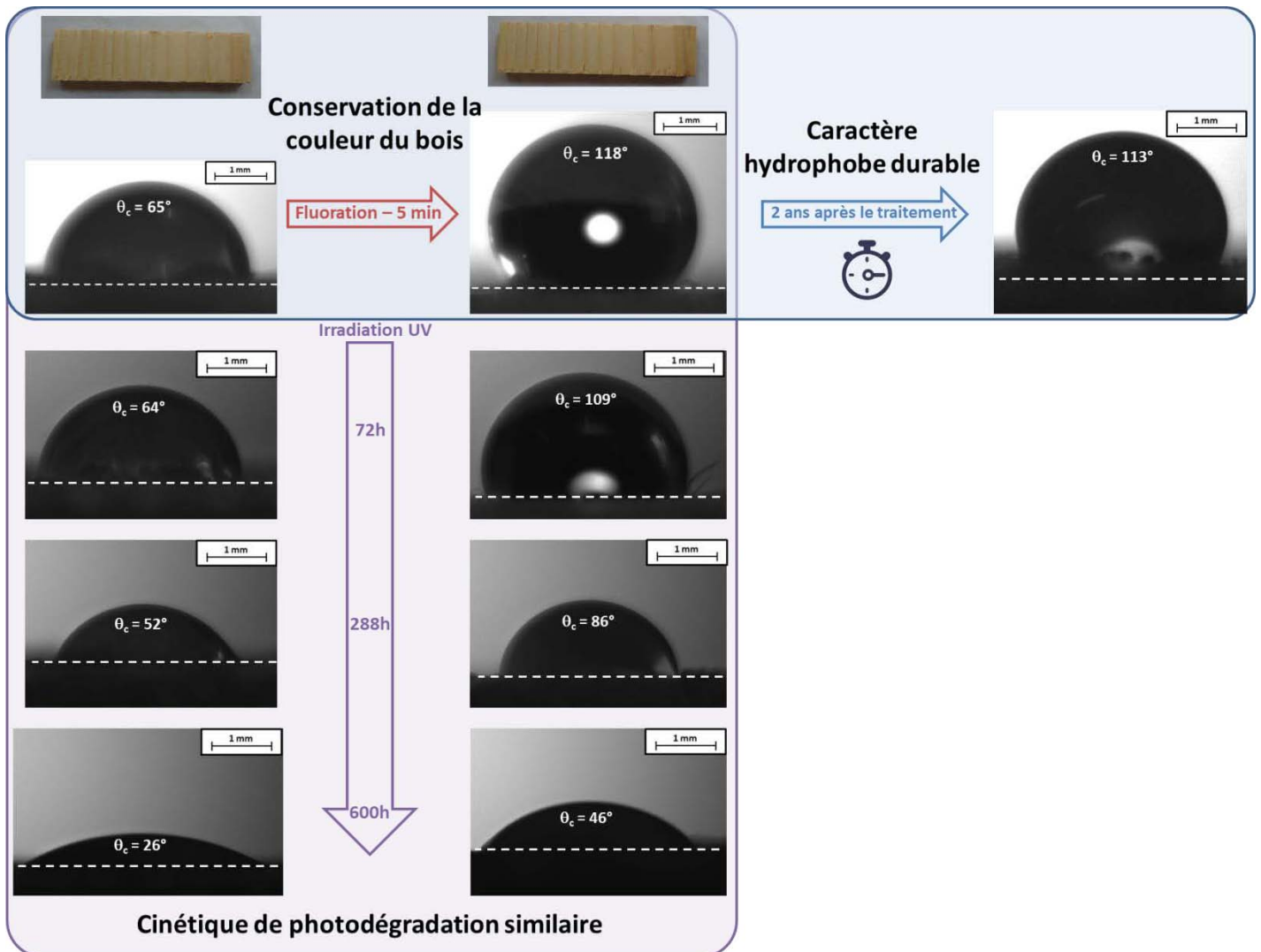
La durabilité de ce traitement a également été étudiée. Les propriétés d'hydrophobicité que ce dernier apporte à la surface du bois restent stables même 2 ans après la fluoration. Cette dernière remarque n'est cependant valable que pour des courtes durées de fluoration, inférieures à 20 minutes. En effet, comme nous l'avons démontré dans les chapitres précédents, une durée de traitement plus importante engendre une dégradation notable de la structure du matériau, ainsi qu'une rupture des chaînes macromoléculaires avec la formation de groupements  $CF_3$ . Les propriétés hygroscopiques de ces surfaces dégradées changent au cours du temps. Une telle modification révèle un réarrangement de la structure chimique du matériau. Ce dernier peut se manifester par la recombinaison des chaînes macromoléculaires et/ou des radicaux formés lors du traitement avec l'oxygène de l'air ; une réorientation des chaînes fluorées pour abaisser l'énergie de surface s'avère également possible.

L'utilisation d'un bois fluoré pour des applications en extérieur étant l'un des enjeux de ce projet, le comportement sous irradiation UV du bois traité a donc également fait l'objet d'une étude approfondie. La spectroscopie infrarouge a révélé une évolution et une cinétique de dégradation des fonctions chimiques analogues entre les échantillons de bois traités (en mode dynamique et statique) et vierges indépendamment de l'essence. En outre, les propriétés d'hydrophobie sont détériorées à la même vitesse sous irradiation UV quel que soit l'état de la surface exposée (non traitée ou fluorée). L'évolution de la couleur sous UV du bois vierge et fluoré est également comparable, pour chacune des essences étudiées.

Ces faits indiquent que la fluoration n'a pas d'impact sur le phénomène de photodégradation du bois. Cette neutralité s'avère être un avantage relatif puisque la fluoration n'accélère pas la dégradation du bois sous irradiation UV, mais ne constitue pas pour autant une protection contre cette détérioration. Là encore, le caractère surfacique du traitement de fluoration recherché pour ne pas altérer les propriétés mécaniques n'impacte pas significativement la photodégradation.

Les résultats développés dans ce chapitre ont donc permis de démontrer la durabilité des propriétés hydrophobes apportées par la fluoration du bois. En outre, ils ont mis en évidence la possibilité d'utiliser le bois traité en extérieur puisque la fluoration n'engendre ni une accélération de la photodégradation du matériau traité, ni une détérioration de ses propriétés mécaniques.

**Résumé graphique :**



## Références

- [1] Evans, PD, Thay, PD, and Schmalzl, KJ, *Degradation of wood surfaces during natural weathering. Effects on lignin and cellulose and on the adhesion of acrylic latex primers*. Wood Science and Technology, **1996**. 30(6): p. 411-422.
- [2] Heitner, C, *Light-Induced Yellowing of Wood-Containing Papers*, in *Photochemistry of Lignocellulosic Materials*. 1993, American Chemical Society. p. 2-25.
- [3] Müller, U, Rätzsch, M, Schwanninger, M, Steiner, M, and Zöbl, H, *Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, **2003**. 69(2): p. 97-105.
- [4] Tolvaj L., FO, *Artificial Ageing of Wood Monitored by DRIFT Spectroscopy and CIE L\*a\*b\* Color Measurements*. Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, **1995**. 49(5): p. 397-404.
- [5] Mokrzycki, WS and Tatol, M, *Color difference  $\Delta E$  : a survey*. Machine Graphics and Vision, **2011**. 20(4): p. 383-411.
- [6] Sgarbossa, A, Costa, C, Menesatti, P, Antonucci, F, Pallottino, F, Zanetti, M, Grigolato, S, and Cavalli, R, *Colorimetric patterns of wood pellets and their relations with quality and energy parameters*. Fuel, **2014**. 137: p. 70-76.
- [7] Gerhads, C, C., *Effect of Moisture Content and Temperature on the Mechanical Properties of Wood: An Analysis of Immediate Effects*. Wood and Fiber Science, **1982**. 1(14): p. 4-36.
- [8] Tajvidi, M and Mirzaei, B, *Effects of temperature on the mechanical properties of beech (*Fagus orientalis* Lipsky) and lime (*Tilia begonifolia*) wood*. Wood Material Science & Engineering, **2009**. 4(3-4): p. 147-153.
- [9] Hon, DNS and Chang, S-T, *Surface degradation of wood by ultraviolet light*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, **1984**. 22(9): p. 2227-2241.
- [10] Kataoka, YK, M., *Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy*. Journal of Wood Science, **2001**. 47(4): p. 325-327.
- [11] Cogulet, A, Blanchet, P, and Landry, V, *Wood degradation under UV irradiation: A lignin characterization*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, **2016**. 158: p. 184-191.
- [12] Colom, X, Carrillo, F, Nogués, F, and Garriga, P, *Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy*. Polymer Degradation and Stability, **2003**. 80(3): p. 543-549.
- [13] Derbyshire, H and Miller, ER, *The photodegradation of wood during solar irradiation*. Holz als Roh- und Werkstoff, **1981**. 39(8): p. 341-350.
- [14] Kataoka, YK, M. ; Williams, R.S. ; Evans, D.P *Violet light causes photodegradation of wood beyond the zone affected by ultraviolet radiation*. Holzforschung, **2007**. 61(1): p. 23-27.
- [15] McNally, AM, Moody, EC, and McNeill, K, *Kinetics and mechanism of the sensitized photodegradation of lignin model compounds*. Photochemical & Photobiological Sciences, **2005**. 4(3): p. 268-274.
- [16] Pandey, KK, *Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood*. Polymer Degradation and Stability, **2005**. 90(1): p. 9-20.
- [17] Tolvaj, L and Mitsui, K, *Light source dependence of the photodegradation of wood*. Journal of Wood Science, **2005**. 51(5): p. 468-473.
- [18] Anderson E.L., PZ, Owen N.L., Feist W.C., *Infrared Studies of Wood Weathering, Part I: Softwood*. Applied Spectroscopy, **1991**. 45(4): p. 641-647.

- [19] Anderson E.L., PZ, Owen N.L., Feist W.C., *Infrared Studies of Wood Weathering, Part II : Hardwoods*. Applied Spectroscopy, **1991**. 45(4): p. 648-652.
- [20] Ganne-Chédeville C., JAS, Froidevaux J., Hughes M., Navi P., *Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVR spectroscopy*. Holzforschung, **2012**. 66(2): p. 163-170.
- [21] Colom, X and Carrillo, F, *Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment*. European Polymer Journal, **2002**. 38(11): p. 2225-2230.
- [22] Nelson, ML and O'Connor, RT, *Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II*. Journal of Applied Polymer Science, **1964**. 8(3): p. 1325-1341.
- [23] Azuma, Y, Takeda, H, Watanabe, S, and Nakatani, H, *Outdoor and accelerated weathering tests for polypropylene and polypropylene/talc composites: A comparative study of their weathering behavior*. Polymer Degradation and Stability, **2009**. 94(12): p. 2267-2274.
- [24] Gijnsman, P, Hennekens, J, and Janssen, K, *Comparison of UV degradation chemistry in accelerated (xenon) aging tests and outdoor tests (II)*. Polymer Degradation and Stability, **1994**. 46(1): p. 63-74.
- [25] Tocháček, J and Vrátníčková, Z, *Polymer life-time prediction: The role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers*. Polymer Testing, **2014**. 36: p. 82-87.
- [26] Yang, X and Ding, X, *Prediction of outdoor weathering performance of polypropylene filaments by accelerated weathering tests*. Geotextiles and Geomembranes, **2006**. 24(2): p. 103-109.

# **Conclusion générale**



Afin de palier l'épuisement des ressources fossiles, l'utilisation d'énergie et de matériaux écologiques et renouvelables devient un enjeu économique et politique majeur. Le bois, un matériau esthétique et peu coûteux, s'inscrit parfaitement dans ce contexte. Il présente toutefois une forte affinité avec l'eau, le rendant ainsi incompatible avec certaines applications. Les traitements déjà existant visant à réduire son caractère hydrophile se révèlent soit assez coûteux, soit peu efficaces ou nécessitant une grande quantité de solvants toxiques à l'échelle industrielle.

C'est dans ce contexte que le projet « Bois-Fluor » a été établi pour tenter d'améliorer les propriétés barrières à l'eau et ainsi faciliter l'utilisation du bois pour des applications nécessitant une hydrophobie du matériau. Ce projet a permis d'appliquer, pour la première fois, la technique de fluoration directe à différents types de fibres végétales et au bois massif. Le but du projet était d'obtenir un bois massif hydrophobe grâce à une réaction de type solide/gaz, ne nécessitant ni solvant toxique, ni chauffage.

Cette étude s'est focalisée sur le traitement des deux essences de bois auvergnates les plus produites et les plus vendues sur le marché : le sapin et le douglas. Ces deux essences, issues de bois résineux, présentent intrinsèquement une composition chimique et des propriétés hygroscopiques différentes. En effet, le douglas s'avère plus hydrophobe et plus riche en cellulose que le sapin.

Dans un premier temps, l'étude fut axée sur la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la fluoration des matériaux végétaux. Cette étape était nécessaire avant de pouvoir optimiser la fluoration du bois massif. Un panel de différentes fibres végétales a été sélectionné en fonction de leur composition chimique afin de subir une fluoration. Les deux essences étudiées lors de ce projet ainsi que les deux constituants majeurs du bois (lignine et cellulose) ont notamment été testés. Les spectroscopies infrarouge et RMN du  $^{19}\text{F}$  ont clairement mis en évidence la substitution des groupements hydroxyles  $-\text{OH}$ , responsables des liaisons hydrogène entre les constituants du bois et l'eau, par des atomes de fluor. Ces derniers sont greffés par la formation de groupements  $-\text{CHF}$ ,  $-\text{CF}_2$  et  $-\text{CF}_3$ . Notre démarche a consisté à approximer le bois comme un matériau multiphasique constitué de polymères variés de réactivités différentes vis-à-vis du bois. Une analogie avec les polymères de grande diffusion a ainsi pu être réalisée en considérant la compétition entre fluoration et décomposition en gaz fluorés ( $\text{CF}_4$  et  $\text{C}_2\text{F}_6$ ), toujours effective mais déplacée vers l'une ou l'autre des possibilités, selon le polymère.



Les caractérisations ont aussi mis en évidence l'aspect surfacique du traitement. En effet, une fois le seuil de saturation en fluor des fibres atteint, l'épaisseur de la couche fluorée n'augmente pas malgré une fluoration plus poussée. La quantité d'atomes de fluor alors greffés est compensée par celle d'atomes de fluor retirés par formation de groupements volatils de type  $CF_x$ . En d'autres termes, une décomposition de la surface par le fluor moléculaire se produit. Ce caractère superficiel de la fluoration, non intuitif compte tenu de la composition chimique complexe et la nature multiphasique du bois, constitue un atout. Il trouve son origine dans la structure chimique et la texturation du bois, plus riche en lignine dans les lamelles mitoyennes et, dans une moindre mesure, dans les membranes primaires (cf. **Figure I-7**). Ces zones de réactivité plus élevées attirent les molécules de fluor et préservent les autres couches  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  dans les conditions de fluoration optimales. Un durcissement des conditions de traitement (par augmentation de la température et du temps de fluoration) peut provoquer deux effets : i) une décomposition des lamelles mitoyennes et des membranes primaires et ii) une pénétration de la fluoration vers les couches  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ . Ces deux phénomènes sont à proscrire afin d'éviter un endommagement et une diminution des propriétés mécaniques du matériau trop importants.

Cette première étape du projet a également révélé un lien entre l'efficacité de la fluoration et la composition chimique du matériau végétal traité. Une forte concentration en lignine s'avère favorable, voire nécessaire à la réussite du traitement, tandis qu'un haut taux de cellulose tend à l'inhiber. Le caractère hydrophobe apporté par la substitution des groupements hydroxyles s'est alors révélé plus marqué dans le cas des fibres contenant un plus haut taux de lignine. De manière générale, l'efficacité de la fluoration sur les fibres végétales, et particulièrement sur les différentes essences de bois, peut donc être anticipée à partir de leur composition chimique.

Dans une étude complémentaire, les fibres de bois traitées ont alors été incorporées dans une matrice de polyester afin de former un éco-composite. La compatibilité entre les renforts de bois et la matrice polymère est nettement améliorée après la fluoration des renforts. L'écart d'hydrophobie entre les charges et la matrice se réduit, favorisant ainsi leur compatibilité. Cette amélioration se manifeste par une nette augmentation des propriétés mécaniques de l'éco-composite avec le traitement des fibres de bois. Cet aspect est riche de perspectives quant à la valorisation de sciures de bois comme renforts mécaniques de polymères. Par la compatibilisation des chimies de surface de fibres abondantes dans certaines régions avec des polymères hydrophobes, nous extrapolons ici le projet hors de la région AURA, via l'élaboration d'éco-composite.

---

## Conclusion générale

---

Après avoir démontré la faisabilité et l'efficacité de la fluoration des fibres végétales, l'étude s'est focalisée sur son objectif principal : la réduction de l'affinité entre l'eau et le bois massif. Les premières caractérisations spectroscopiques ont permis de démontrer un mécanisme de fluoration du bois massif similaire à celui des fibres végétales : une substitution des groupements hydroxyles par des atomes de fluor. La spectroscopie RMN du  $^{19}\text{F}$  a également démontré l'apparition de groupements de type  $-\text{CF}_3$  lors d'une fluoration supérieure ou égale à 20 min. Ces groupements, formés à partir de la rupture de chaînes moléculaires, sont synonymes d'une dégradation du matériau. La fluoration optimale est donc de courte durée, inférieure à 20 minutes à température ambiante.

Cette nécessité de traitement de courte durée a d'ailleurs été confirmée par la mesure des angles de contact des gouttes d'eau déposées à la surface des échantillons traités. Ces derniers se révèlent élevés, entre  $110^\circ$  et  $120^\circ$ , uniquement dans le cas de fluorations inférieures à 20 min. Un traitement plus long induit une surface plus hydrophile que celle du matériau vierge. L'imagerie MEB et la densitométrie ont confirmé l'aspect surfacique de la fluoration par mise en évidence de la préservation de la structure superficielle et de la densité du bois après fluoration, respectivement.

Une fluoration du bois massif de courte durée (5 minutes sous flux dynamique de gaz réactif) permet d'obtenir une surface hydrophobe ( $110^\circ < \theta_c < 120^\circ$ ) sans engendrer la dégradation de sa structure superficielle, quelle que soit l'essence traitée. En outre, les propriétés d'hydrophobie apportées par le traitement s'avèrent durables, en restant quasiment identiques 2 ans après le traitement, y compris lors d'un stockage à  $60^\circ\text{C}$ . Aucune réorganisation de chaînes fluorées ne se produit, ni d'évolution chimique sur un temps long.

L'utilisation du bois massif fluoré en extérieur semble envisageable puisque le mécanisme et la cinétique de photodégradation du bois ne sont pas impactés par le traitement, en accord avec le caractère superficiel de la fluoration. En outre, le changement de couleur induit par la fluoration est négligeable par rapport à celui dû aux irradiations UV. Le traitement de courte durée conserve quasiment la couleur du bois et son aspect esthétique, un argument non négligeable pour ce type de matériau.

L'étude a également démontré la compatibilité et la complémentarité entre la fluoration, un traitement permettant d'obtenir une hydrophobicité de surface, et la torréfaction qui impacte le bois dans son volume. Cette complémentarité est soulignée par les angles de contact et les temps d'absorption des gouttes d'eau importants d'un bois fluoré puis torréfié, quelle que soit l'essence traitée.

Une fluoration de pièces de taille importante (70 cm de longueur) a suggéré la possibilité d'appliquer le traitement à une plus grande échelle. En effet, certaines portions de l'échantillon se sont révélées hydrophobes (avec un  $\theta_c > 100^\circ$ ) pour les deux essences. En revanche, la diffusion inhomogène du gaz réactif, due à l'enceinte de fluoration du laboratoire, révèle la nécessité d'optimiser le dispositif et l'injection du fluor pour obtenir une pièce avec une surface chimiquement homogène.

Le traitement de bois massif par la fluoration pour des applications en extérieur semble donc envisageable d'après cette étude. Cependant, plusieurs essais doivent encore être réalisés avant de pouvoir songer à un transfert technologique. Des tests au feu et au développement de bactéries et de champignons au sein du bois traités sont incontournables avant de passer à une échelle de traitement industrielle. Les résultats de ce travail incitent à approfondir ces problématiques. La localisation des atomes de fluor en extrême surface suggère que les dégagements de gaz fluorés ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  ou des fragments de chaînes fluorées courtes) par combustion seront limités ; les études diront s'ils sont acceptables. Les surfaces fluorées hydrophobes ont déjà démontré des propriétés antibactériennes notables [1, 2] ; cet aspect peut aussi être abordé avec de bons espoirs de réussite et étudié au niveau du bois pour diversifier encore sa gamme d'application.

Le challenge difficile de contrôler la fluoration sur un matériau multiphasique complexe qu'est le bois est relevé. Les données accumulées permettent une extrapolation raisonnable à d'autres essences plus ou moins cellulosiques sous leurs formes massives, poudreuses ou fibreuses, par ajustement des conditions de fluoration. La composition chimique initiale orientera le choix de celles-ci.

### Références

- [1] Kirk, KL, *Fluorine in medicinal chemistry: Recent therapeutic applications of fluorinated small molecules*. Journal of Fluorine Chemistry, **2006**. 127(8): p. 1013-1029.
- [2] Lepoittevin, B, Bedel, S, Dragoé, D, Bruzard, J, Barthés-Labrousse, M-G, Mazerat, S, Herry, J-M, Bellon-Fontaine, M-N, and Roger, P, *Antibacterial surfaces obtained through dopamine and fluorination functionalizations*. Progress in Organic Coatings, **2015**. 82: p. 17-25.



**Annexes**

## **A. Classe d'emploi des résineux**

Les classes d'emploi définies par la norme NF EN 335-2 répertorient différentes situations de mise en œuvre des bois correspondant à une exposition plus ou moins importante aux agents de dégradation biologique.

Chaque essence, en fonction de sa durabilité naturelle ou obtenue par traitement, pourra être utilisée dans une ou plusieurs classes.

Tableau Annexe-1 : Classes d'emploi des bois résineux

Classe d'emploi	Utilisation	Situation	Risques biologiques
Classe 1	Menuiseries intérieures	Bois toujours sec Humidité de service < 18%	Insectes termites selon région
Classe 2	Bois de toiture, montants d'ossature	Bois à l'abri sans contact avec le sol, humidifié temporairement Humidité < 18%	Insectes termites selon région Champignons de surface
Classe 3a Faible exposition	Aménagements extérieurs : menuiseries extérieures, bardage, lames de terrasse, lisse-basse	Situation dans laquelle le bois n'est pas en contact avec le sol extérieur et est soumis à une humidification fréquente sur des périodes courtes (quelques jours). Le bois est exposé aux intempéries directes sur une conception permettant l'évacuation rapide de l'eau.	Insectes termites selon région Pourritures brunes et blanches
Classe 3b Forte exposition	Aménagements extérieurs : menuiseries extérieures, bardage, lames de terrasse, lisse-basse	Situation dans laquelle le bois n'est pas en contact avec le sol extérieur et est soumis à une humidification très fréquente sur des périodes significatives (quelques semaines). Le bois est exposé aux intempéries directes sur une conception ne permettant pas l'évacuation rapide de l'eau.	Insectes termites selon région Pourritures brunes et blanches
Classe 4	Aménagements extérieurs en contact permanent avec l'eau	Humidité toujours > 20%	Insectes termites selon région Pourritures molles brunes et blanches



Tableau Annexe-2 : Classe d'emploi des résineux obtenue naturellement ou après traitement

Essence	Classe 1	Classe 2	Classe 3a épaisseur < 27 mm	Classe 3a épaisseur > 27 mm	Classe 3b	Classe 4
Sapin	Traitement par bain	Traitement par bain	Traitement par bain	Traitement par autoclave	Traitement par autoclave	Non
Epicéa	Traitement par bain	Traitement par bain	Traitement par bain	Traitement par autoclave	Traitement par autoclave	Non
Douglas sans aubier	Naturel	Naturel	Naturel	Naturel	Traitement par autoclave	Non
Douglas avec aubier	Naturel	Naturel	Traitement par bain	Traitement par autoclave	Traitement par autoclave	Non
Mélèze	Naturel	Naturel	Naturel	Naturel	Traitement par autoclave	Non
Pin sylvestre	Naturel	Naturel	Naturel	Traitement par autoclave	Traitement par autoclave	Traitement par autoclave

## B. Résonance Magnétique Nucléaire

### B.1 Généralité

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique de spectroscopie moléculaire qui met à profit les interactions entre les spins et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins. Elle permet de mettre en évidence les différents environnements chimiques du noyau considéré dans la structure étudiée. Tout noyau de nombre de spin  $I$  différent de zéro est théoriquement observable en RMN (exemples :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$ ,  $I=1/2$  contrairement à  $^{16}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}$ ,  $I=0$ ).

La RMN a été découverte en 1946 suite aux nombreux progrès réalisés dans différents domaines tels que l'électronique ou la production de radio fréquences. Elle consiste à détecter les variations de l'aimantation des noyaux d'une substance sous l'action d'un champ magnétique extrêmement puissant et d'une onde électromagnétique excitatrice.

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ». Elle résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe  $B_0$ , et se traduit par une levée de dégénérescence et par conséquent la création de  $2I + 1$  niveaux énergétiques.

C'est entre ces niveaux que l'on induit les  $2I$  transitions à une fréquence donnée par la relation de Larmor :  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$  ( $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau observé). L'interaction Zeeman ne dépend que du champ externe et du rapport gyromagnétique  $\gamma$  qui est une grandeur intrinsèque du noyau environnant (au niveau de la molécule) sur le noyau observé crée des champs locaux (par opposition au champ statique  $B_0$  qui est externe) qui viennent apporter une contribution au champ magnétique vu par le noyau. Ceci se traduit par des déplacements en fréquence (déplacements chimiques) et des éclatements de raies. Ces interactions supplémentaires sont à l'origine de la richesse des informations que peut apporter une expérience RMN. Cette méthode est non destructive, elle est souvent réalisée en phase liquide et homogène.

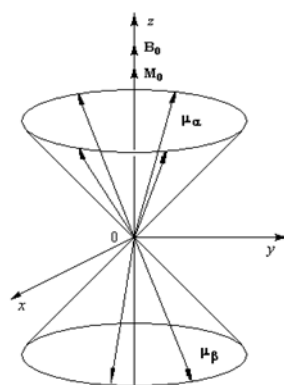
A l'état solide, les mouvements sont plus lents et plus anisotropes qu'en phase liquide ; dans la plupart des cas, ils ne peuvent pas moyenniser entièrement les interactions anisotropes qui sont parties intégrantes du spectre RMN : la présence simultanée de plusieurs interactions isotropes conduit alors à un élargissement considérable des transitions. Celui-ci peut être éliminé ou sensiblement réduit (sauf dans des cas d'effets du second ordre dus à la présence d'un noyau quadripolaire) par la procédure de rotation à l'angle magique (MAS : *Magic Angle Spinning*). Cette technique consiste à orienter l'échantillon, mis en rotation, suivant un angle de  $54,74^\circ$  (angle magique) par rapport au champ magnétique statique  $B_0$ , le but étant de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide. Ce qui conduit à une nette amélioration du rapport signal/bruit et une meilleure résolution des spectres.

## B.2 La théorie

Une population  $N$  de noyaux atomiques placés dans un champ magnétique  $B_0$  constitue un véritable oscillateur de fréquence propre  $\omega_0$ . Lorsque cet oscillateur est soumis à l'action d'une onde électromagnétique, il absorbe son énergie puis la dissipe par relaxation. Si la fréquence de l'onde est égale à  $\omega_0$  alors l'absorption de l'énergie sera maximale. La relaxation permet l'étude de ce phénomène.

Deux modèles vont décrire la résonance magnétique nucléaire. Le premier, le modèle quantique, est une description du niveau atomique, au contraire du second, le modèle classique, qui propose une vision plus globale du phénomène. Seule la description classique sera abordée afin de simplifier le plus possible la description de cette technique.

Il faut tout d'abord rappeler que le noyau d'un atome possède un moment magnétique  $m$  soumis à un couple de force lorsqu'il est placé dans un champ magnétique  $B_0$ . Les équations de la mécanique classique permettent de prévoir le mouvement du vecteur  $m$ . Celui-ci possède un mouvement de rotation dont le moment angulaire est parallèle au champ  $B_0$ . Ce mouvement est appelé mouvement de précession de Larmor à la vitesse  $\omega_0$  (ou à la fréquence  $\nu_0$ ) (cf. **Figure Annexe-1**).



**Figure Annexe-1 : Mouvement du moment magnétique élémentaire  $M$  dans un champ magnétique  $B_0$**

En outre, des noyaux identiques tournent à la même vitesse et dans le même sens. Projeté sur l'axe  $Oz$  parallèle à  $B_0$ , leurs vecteurs ne peuvent prendre que deux orientations différentes  $m = \pm \frac{1}{2}$  (cas le plus simple, lorsque  $I = 1/2$  pour  $^1H$ ,  $^{19}F$  et  $^{13}C$ ), les autres étant interdites. La relation de Larmor relie alors la fréquence à l'intensité du champ magnétique.

$$\omega = \gamma B_0$$

**Annexe-0-1**

Cette relation fait intervenir la grandeur  $\gamma$  qui définit le rapport gyromagnétique. Il est caractéristique du noyau étudié. Le moment magnétique macroscopique  $M$  est relié à la somme vectorielle de tous les moments élémentaires des noyaux composant l'échantillon. Les noyaux dit  $N+$  ont pour moment magnétique  $m_+ = +\frac{1}{2}$  et ceux dit  $N-$   $m_- = -\frac{1}{2}$ .

Leur somme entraîne donc un moment  $M$  qui est statistiquement orienté suivant  $B_0$  car il représente la somme d'un très grand nombre de moments. La population des deux niveaux est régie par la loi de Boltzmann.

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{\frac{-\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)h\omega_0}{kT}} = e^{\frac{-h\omega_0}{kT}} \quad \text{Annexe-2}$$

L'énergie d'un niveau résout l'équation suivante :

$$E = -\gamma h m B_0 \quad \text{Annexe-3}$$

Lorsqu'une onde électromagnétique oscillante est appliquée dans un solénoïde perpendiculaire à  $B_0$ , un champ magnétique oscillant  $B_1$  perpendiculaire à  $B_0$  est généré. Le moment magnétique  $M$  va alors s'incliner par rapport à  $O_z$  (et  $B_0$ ) et tourner autour de  $B_0$ . Après l'arrêt de l'oscillation du champ  $B_1$ , le moment magnétique  $M$ , va reprendre sa position initiale c'est-à-dire parallèle à  $B_0$ .

Le basculement du moment magnétique nucléaire par rapport à sa position initiale est habituellement quantifié par l'angle parcouru plutôt que par l'énergie transférée nécessaire à ce basculement. Cet angle est proportionnel à l'intensité de l'onde et à la durée de son émission. Les intensités utilisées en RMN du solide (très intense) permettent des durées d'émissions très brèves (quelques microsecondes). Il s'agit alors d'impulsions de radiofréquence, parfois appelées impulsions d'excitation. Ainsi, on parle d'impulsions de  $30^\circ$ ,  $90^\circ$  ou  $180^\circ$ , lorsqu'à la fin de l'impulsion, l'aimantation a été basculée de  $30^\circ$ ,  $90^\circ$  ou  $180^\circ$ . Des impulsions de  $90^\circ$  ou de  $180^\circ$  sont généralement utilisées (cf. **Figure Annexe-2**).

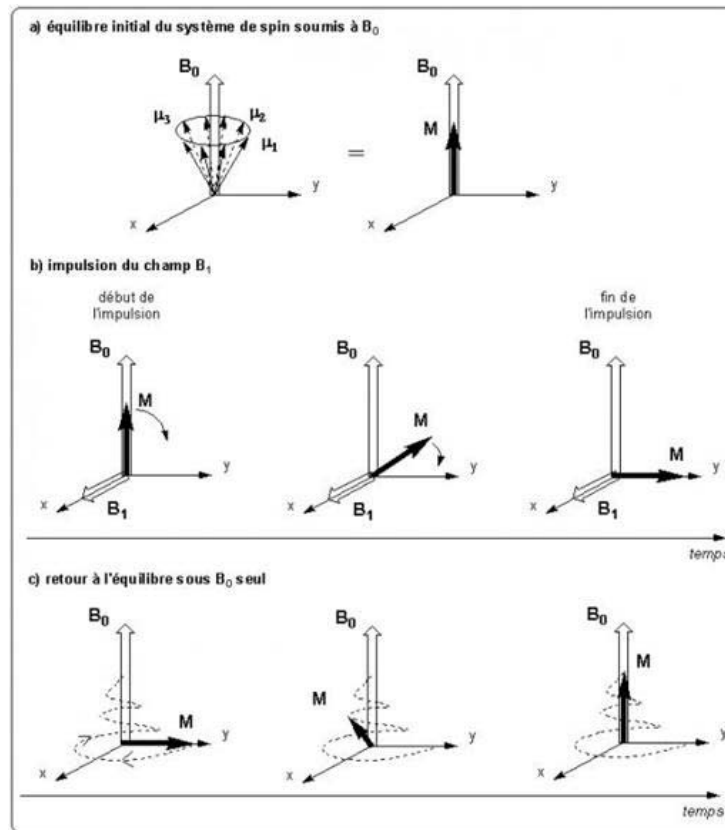


Figure Annexe-2 : Représentation du spin à l'équilibre (a), sous une impulsion de 90° (b) et à son retour à l'équilibre après l'impulsion (c)

Le signal RMN enregistré correspond à la variation de l'aimantation lors de son retour à l'équilibre s'effectue selon une évolution complexe. Pour écrire ce retour à l'équilibre, il est important de définir deux composantes de l'aimantation nucléaire dans un repère  $O_{xyz}$  dont l'axe  $O_z$  est parallèle au champ magnétique et le plan  $O_{xy}$  représente un plan perpendiculaire (cf. Figure Annexe-3).

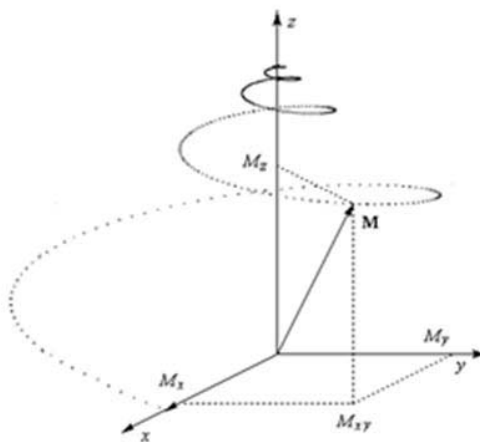


Figure Annexe-3 : Décomposition du vecteur  $M$  en ses composantes longitudinales  $M_z$  et transversale  $M_{xy}$

A chaque instant de son évolution, le vecteur moment magnétique peut être décrit par sa projection sur la direction de  $B_0$  appelé composante longitudinale noté  $M_z$ , et sa projection sur le plan perpendiculaire à  $B_0$  appelée composante transversale notée  $M_{xy}$ . A l'équilibre, la composante transversale est nulle, et la composante longitudinale a une valeur maximale  $M_0$ . Après une impulsion de  $90^\circ$ , la composante longitudinale est nulle et la composante transversale est maximale. Le retour à l'équilibre à partir de cette position peut être décomposé en deux mouvements dits de précession et de relaxation.

### ***B.2.a. Le mouvement de précession libre (Free Induction Decay ou FID)***

Sitôt écarté de sa position d'équilibre, le vecteur moment magnétique est animé d'un mouvement de rotation autour du champ magnétique  $B_0$ . Ce mouvement de rotation est désigné sous le terme de précession. L'adjectif « libre » que l'on ajoute souvent au terme de précession fait référence à l'arrêt de la contrainte que représente l'impulsion d'excitation. La fréquence de ce mouvement de précession est égale à la fréquence de résonance de l'aimantation, donnée par la relation de Larmor.

### ***B.2.b. la relaxation de l'aimantation nucléaire***

Ce phénomène représente son retour proprement dit à la position d'équilibre. En d'autres termes, ce retour correspond à la disparition de l'aimantation transversale et à la récupération de l'aimantation longitudinale. Deux durées caractéristiques sont définies : l'une pour la récupération de l'aimantation longitudinale, l'autre pour la disparition de l'aimantation transversale.

### ***B.2.c. Le temps de relaxation longitudinale $T_1$ (spin réseau)***

Après l'impulsion de radiofréquence, l'aimantation longitudinale retourne vers sa valeur d'équilibre. On montre que la vitesse de retour, noté  $dM_z/dt$ , de l'aimantation longitudinale est, à chaque instant  $t$ , proportionnelle à la différence entre l'aimantation longitudinale  $M_z(t)$  et sa valeur d'équilibre  $M_0$ . Le coefficient de proportionnalité a la dimension inverse d'un temps, et est exprimé par la constante  $1/T_1$ .

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1}$$

Annexe-4

La constante de temps  $T_1$  définie par ces relations est appelée temps de relaxation longitudinale (ou temps de relaxation spin-réseau). Cette relaxation montre que si le temps  $T_1$  est court, la vitesse de retour de l'aimantation est grande, ce qui signifie que l'aimantation longitudinale revient rapidement vers sa position d'équilibre, alors qu'un temps  $T_1$  long signifie à l'inverse un retour lent vers la position d'équilibre.

### B.2.d. Le temps de relaxation transversale $T_2$ (spin spin)

A l'équilibre, l'aimantation transversale est nulle, puisque l'aimantation est strictement parallèle au champ magnétique. Dès la fin d'une impulsion de  $90^\circ$ , l'aimantation transversale commence à décroître. La décroissance est d'abord rapide puis d'autant plus lente que l'aimantation transversale diminue. Plus précisément, la vitesse de décroissance, notée  $dM_{xy}/dt$  est, à chaque instant  $t$ , proportionnelle à l'intensité de l'aimantation transversale  $M_{xy}(t)$ .

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}(t)}{T_2}$$

Annexe-5

Là encore, la constante de proportionnalité a une dimension invers d'un temps ; elle est notée  $1/T_2$ . Dans cette expression, le signe '-' signifie simplement que l'aimantation transversale décroît. Cette relation permet de définir la constante de temps  $T_2$  appelée temps de relaxation transversale (ou temps de relaxation spin-spin).

Dans le cas d'un FID (signal temporel) possédant plusieurs signaux RMN issus de noyaux non équivalents, celui-ci devient extrêmement difficile à interpréter car les différentes contributions sont difficilement séparables. Une transformée de Fourier du signal temporelle est donc effectuée et un signal fréquentiel est obtenu, où toutes les contributions au FID se traduisent par autant de pics à des fréquences différentes.

Les spectres en RMN du solide reflètent en général les contributions des différentes interactions qui sont assez importantes dans les solides : Zeeman (interaction entre le spin nucléaire et le champ  $B_0$ ), dipolaire (interaction dipôle-dipôle à travers l'espace), quadripolaire (spin  $> 1/2$ ), déplacement chimique anisotrope (effets d'écrans). Il est donc essentiel, pour pouvoir obtenir des informations, de séparer ou de supprimer les effets des différentes interactions. Un certain nombre d'expériences RMN (séquence impulsionsnelles) permet de supprimer ces interactions.

## B.3 Les séquences RMN

### B.3.a. La séquence « simple »

Il s'agit de la séquence la plus simple, elle consiste en une seule impulsion de  $90^\circ$ , la FID est enregistrée immédiatement après un temps mort dû à l'électronique (cf. **Figure Annexe-4**). Le temps minimum entre deux séquences (appelé temps de recyclage  $d1$ ) est égal à environ cinq fois  $T_1$ , temps nécessaire au rétablissement de l'aimantation selon  $z$ . Pour chaque composé et chaque noyau, les paramètres sont optimisés : la puissance de l'impulsion en fixant son temps entre 3,5 et 5,5  $\mu s$  et le temps de recyclage.

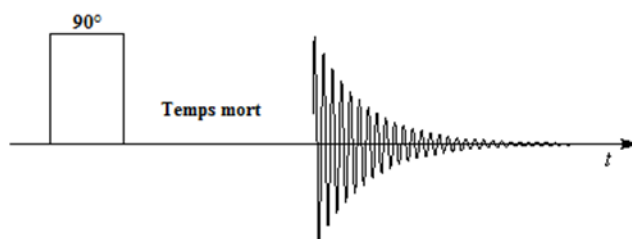


Figure Annexe-4 : Représentation schématique de la séquence « simple »

### B.3.b. La séquence de saturation-récupération

Cette séquence est utilisée pour mesurer le temps de relaxation spin réseau  $T_1$ . Pour ce faire la séquence utilise cinq impulsions de  $90^\circ$ , permettant de basculer l'aimantation dans le plan XY (saturation) (cf. **Figure Annexe-5**). Une dernière impulsion de  $90^\circ$  permet d'enregistrer le FID après un temps variable (récupération). La courbe  $M_z(t)$  est ainsi construite et l'équation suivante permet d'en extraire la valeur  $T_1$ . Dans ce travail,  $T_1$  n'a pas été déterminé expérimentalement. En revanche, le temps de recyclage  $D_1$  l'a été. Nous avons ainsi vérifié la règle  $D_1 > 5T_1$ .

$$M_z(t) = M_0 \times (1 - e^{-\frac{t}{T_1}})$$

Annexe-6

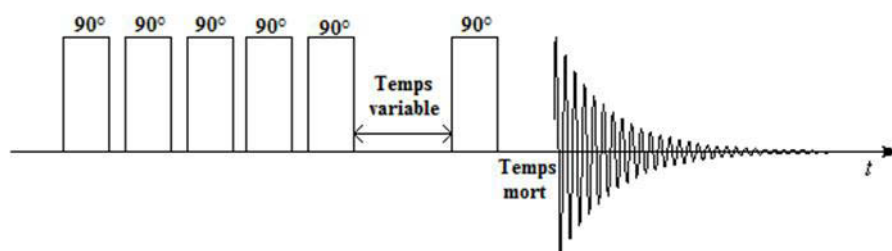


Figure Annexe-5 : Représentation schématique de la séquence de saturation-récupération

### B.3.c. La séquence d'écho solide

Les signaux RMN pour les solides étant dans la majorité de cas très courts, la non possession du début du FID, coupé par le temps mort situé entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition, peut s'avérer préjudiciable quand il s'agit de quantifier le nombre de noyaux impliqués. L'utilisation d'une séquence d'« écho solide » est alors indispensable. Elle permet de mesurer le signal complet en s'affranchissant du temps mort.

La séquence employée pour les solides est la suivante : deux impulsions de  $90^\circ$  déphasées de  $90^\circ$  séparées d'un temps  $\tau$ . L'acquisition débute à ce même temps  $\tau$  après la seconde impulsion (cf. **Figure Annexe-6**).



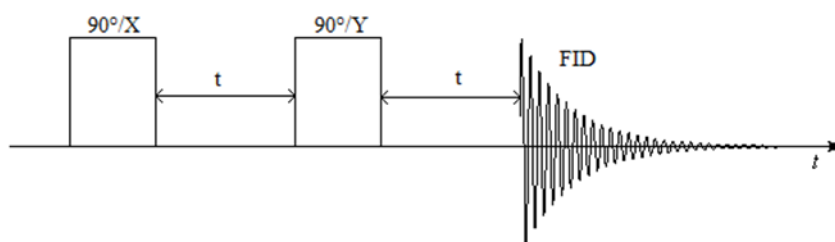


Figure Annexe-6 : Représentation schématique de la séquence d'écho-solide

### B.3.d. La séquence CP-MAS

Certains noyaux comme le proton  $^1\text{H}$  ou le fluor  $^{19}\text{F}$  possèdent une abondance élevée (100% pour le fluor), contrairement à d'autres noyaux comme le carbone  $^{13}\text{C}$  dont l'abondance est extrêmement faible (1,1%) ainsi qu'un temps de relaxation spin-réseau long. Un allongement très important du temps d'acquisition pour ce type de noyaux est donc constaté.

La séquence de Polarisation Croisée (Cross-Polarisation) (cf. **Figure Annexe-7**) consiste à transférer l'aimantation du noyau abondant (I) vers le noyau peu abondant (S). La condition de Hartmann-Hahn(cf. équation ci-dessous) permet l'échange entre les deux types de noyaux (des fluors vers les carbones avec  $I=^{19}\text{F}$  et  $S=^{13}\text{C}$ ).

$$\omega = \gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S} \quad \text{Annexe-7}$$

L'intensité du signal des carbones est alors augmentée d'un facteur égal à :  $\frac{\gamma_I}{\gamma_S} = \frac{\gamma_F}{\gamma_C} = 3,7$ .

De plus, le temps de répétition utilisé est, dans ce cas, égal à cinq fois le  $T_1$  des fluors ; le temps de relaxation des carbones, plus long, n'est plus considéré.

La rotation à l'angle magique (MAS) permet de moyenniser l'interaction dipolaire et supprime les composantes anisotropes du tenseur de déplacement chimique pour qu'une seule raie fine et unique correspondant au déplacement chimique isotope soit présente.

En pratique, des bandes de rotation peuvent apparaître. Elles sont séparées d'une valeur en Hz égale à la vitesse de rotation. Ces raies n'apparaissent que sur une largeur correspondant à la raie « statique ». Si une vitesse suffisamment élevée est utilisée, les bandes de rotation sont déplacées à l'extérieur de la raie et elles disparaissent.

Le problème des spectres  $^{19}\text{F}$  réside dans un couplage dipolaire homonucléaire fort entre noyaux de fluor, entraînant des signaux très larges. La vitesse de rotation devrait donc être extrêmement élevée pour « éliminer » les bandes de rotation.

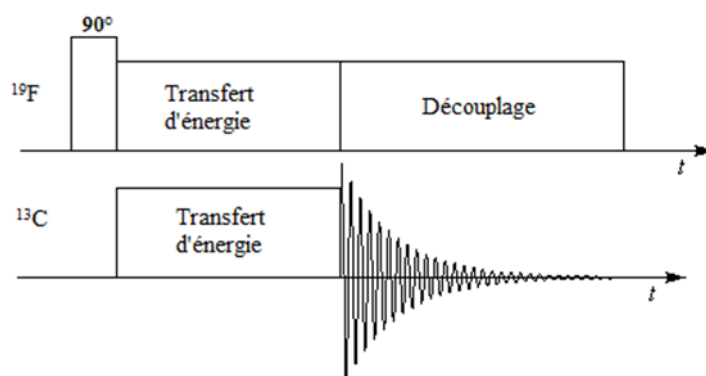


Figure Annexe-7 : Représentation schématique de la séquence Cross Polarisation (CP)

#### B.4 L'enregistrement des spectres RMN $^{19}\text{F}$

La RMN est une technique particulièrement bien adaptée pour l'étude des polymères fluorés. Elle permet spécifiquement un noyau ( $^{19}\text{F}$  de nombre de spin nucléaire  $I = 1/2$ ) pour leur identification au sein du matériau. La force des interactions entre les noyaux de fluor et de carbone renseigne sur la nature de la liaison C-F et donc, indirectement, sur l'état d'hybridation des atomes de carbone présents dans la structure du polymère. Les spectres RMN ont été enregistrés en rotation à l'angle magique de  $34^\circ$  grâce à une sonde Bruker spéciale fonctionnant avec des rotors de 4 mm. Ces mesures sont obtenues sur le spectromètre *Brucker AVANCE III* de UBP Start (service commun de l'université Clermont Auvergne). Les conditions expérimentales utilisées et les spécificités du noyau  $^{19}\text{F}$  sont reprises dans le **Tableau Annexe-3**.

Tableau Annexe-3 : Conditions expérimentales utilisées et spécificités du noyau  $^{19}\text{F}$

Noyau	Spin nucléaire I	Abondance isotopique (%)	Fréquence de résonance (MHz)	Sensibilité relative	Référence externe	Séquence-condition $\pi/s$ -acquisition- $D_1$
$^{19}\text{F}$	1/2	100.00	282.2	0.83	$\text{CFCl}_3$	$D_1 = 3$ s Statique MAS

Contrairement à la RMN du liquide, pour laquelle le mouvement moléculaire rapide moyenne les interactions dipolaires et l'anisotropie de déplacement chimique, celles-ci dominent les mécanismes de relaxation nucléaire dans les solides, se traduisant par un élargissement et une déformation importante des spectres. En RMN du fluor  $^{19}\text{F}$ , le couplage dipolaire domine généralement.

## C. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

### C.1 Le principe

Le microscope électronique à balayage couplé à un système de microanalyse par dispersion d'énergie (MEB/EDS) est un outil d'investigation fréquemment utilisé lors d'études ou expertises de matériaux. Il permet de fournir des informations rapides sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Le principe du microscope électronique à balayage est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Son fonctionnement se base sur l'utilisation d'un canon thermoélectronique : un faisceau d'électrons est produit par le chauffage sous vide d'un filament de tungstène ou d'une cathode d'hexaborure de lanthane (LaB<sub>6</sub>). Il est attiré par une anode et accéléré par une tension d'accélération modulable pour venir percuter la surface de l'échantillon en le balayant suivant 2 axes perpendiculaires après avoir traversé des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Au contact avec le faisceau incident, l'échantillon réémet un certain nombre de signaux d'énergie différents.

Dans le cas du microscope électronique à balayage seul, les signaux récupérés sont composés (cf. **Figure Annexe-8**) :

- d'électrons dits « **secondaires** » de faible énergie (inférieur à 50 eV) provenant de couches peu profondes de l'échantillon (environ une dizaine de nanomètres). les électrons secondaires fournissent des renseignements sur la topographie.
- d'électrons dits « **rétrodiffusés** » d'énergie cinétique élevée (supérieur à 50 eV) issus d'une profondeur d'émission de l'ordre de 10 à 100 nanomètres. Les électrons rétrodiffusés fournissent des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique.

Parmi les autres signaux réémis de couches plus ou moins profondes de l'échantillon, on peut par exemple citer :

*i)* les électrons Auger donnant des renseignements sur les premières couches atomiques de la surface.

*ii)* les photons X qui donnent la composition élémentaire de l'échantillon au point d'impact avec le faisceau et qui proviennent d'une profondeur de plusieurs microns.

*iii)* les paires électrons-trous.

*iv)* la cathodoluminescence.

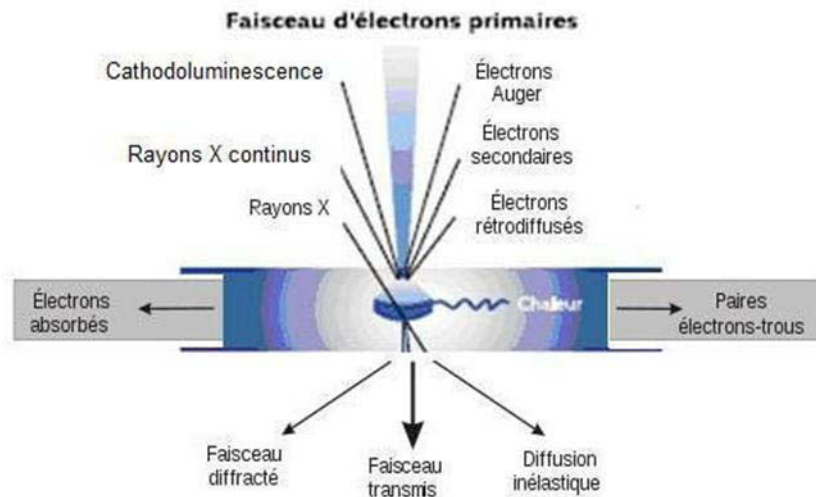


Figure Annexe-8 : Schéma des interactions entre le faisceau électronique et l'échantillon

## C.2 L'enregistrement des images MEB

Comme nos échantillons de bois sont assez peu conducteurs voire isolants, des électrons s'accumulent lors de l'observation sur la surface et ne sont pas évacués ; cela provoque une surbrillance qui gêne l'observation (on dit alors que « l'échantillon charge »). Pour atténuer ce phénomène de « charge », nos échantillons ont été « métallisés » par un dépôt d'une couche de carbone pour rendre la surface conductrice et pouvoir enregistrer les images dans des conditions adaptées. Les images présentées dans ce manuscrit ont été obtenues grâce à un MEB de la marque JEOL, *JMS5910 LV* équipé d'un détecteur EDS *Bruker EDS/SDD XFlash 5030*, fonctionnant sous vide partielle (LV) à un courant de 15kV avec une WD et un Z de 20 mm. Cet appareil a été utilisé au sein du Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) de Clermont-Ferrand pour enregistrer l'ensemble des cartographies.

## D. La Diffraction des rayons X

La cristallinité de nos celluloses a été réalisée à partir de diffractogrammes de poudres. Ces derniers ont été enregistrés à l'aide du diffractomètre Philips X'Pert suivant une géométrie de Bragg-Brentano (cf. **Figure Annexe-9**).

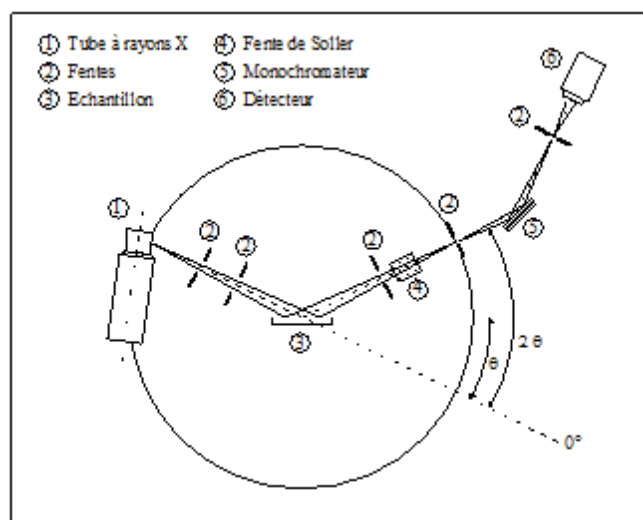


Figure Annexe-9 : Schéma de principe du diffractomètre de poudre

Le goniomètre positionne l'échantillon qui subit une rotation à vitesse angulaire constante. La radiation  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur arrière à lame de graphite a été utilisée. Le rayonnement issu du tube de rayons X est diffracté par l'échantillon puis capté par un détecteur. L'ensemble est piloté par un ordinateur ce qui permet l'acquisition des données et leur représentation graphique sous forme d'un tracé continu. Des enregistrements lents ont été faits en mode pas à pas (pas de  $0,012^\circ$  à  $0,028^\circ$ ) avec un temps d'acquisition de 27 à 53 s par pas.

Cette technique de base pour la caractérisation structurale de la matière cristallisée repose sur le fait que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques interagissent avec les électrons des atomes. Ainsi les résultats de la diffraction des rayons X permettent d'avoir accès aux cartes de densité électronique propre, donc pour un atome donné de numéro atomique  $Z$ , à ses  $Z$  électrons correspond un facteur de forme atomique (facteur de diffusion atomique).

Sur l'ensemble de la maille cristalline, l'amplitude diffractée par tous les atomes est appelée facteur de structure et s'écrit comme suit :

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp \left( -b_j \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right) \exp i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad \text{Annexe-8}$$

- Avec :  $N_j$ , le nombre d'atomes  
 $f_j$ , le facteur de diffusion de l'atome  $j$   
 $b_j$ , le facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome  $j$   
 $x_j, y_j, z_j$ , les coordonnées réduites de l'atome  $j$

L'intensité diffractée correspond au carré du module du facteur de structure :

$$I = kF_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$$

Annexe-9

La formule de Scherrer est une formule utilisée en diffraction X sur des poudres ou des échantillons polycristallins. Elle relie la largeur des pics de diffraction (ou des anneaux de Debye Scherrer) à la taille des cristallites.

Si test la taille des cristallites (ou son diamètre si on l'estime sphérique),  $\varepsilon$  est la largeur intégrale d'un pic,  $\lambda$  est la longueur d'onde de l'onde incidente et  $\theta$  est la moitié de la déviation de l'onde (la moitié de la position du pic sur le diagramme), alors la formule de Scherrer s'écrit :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos \theta}$$

Annexe-10

## F. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

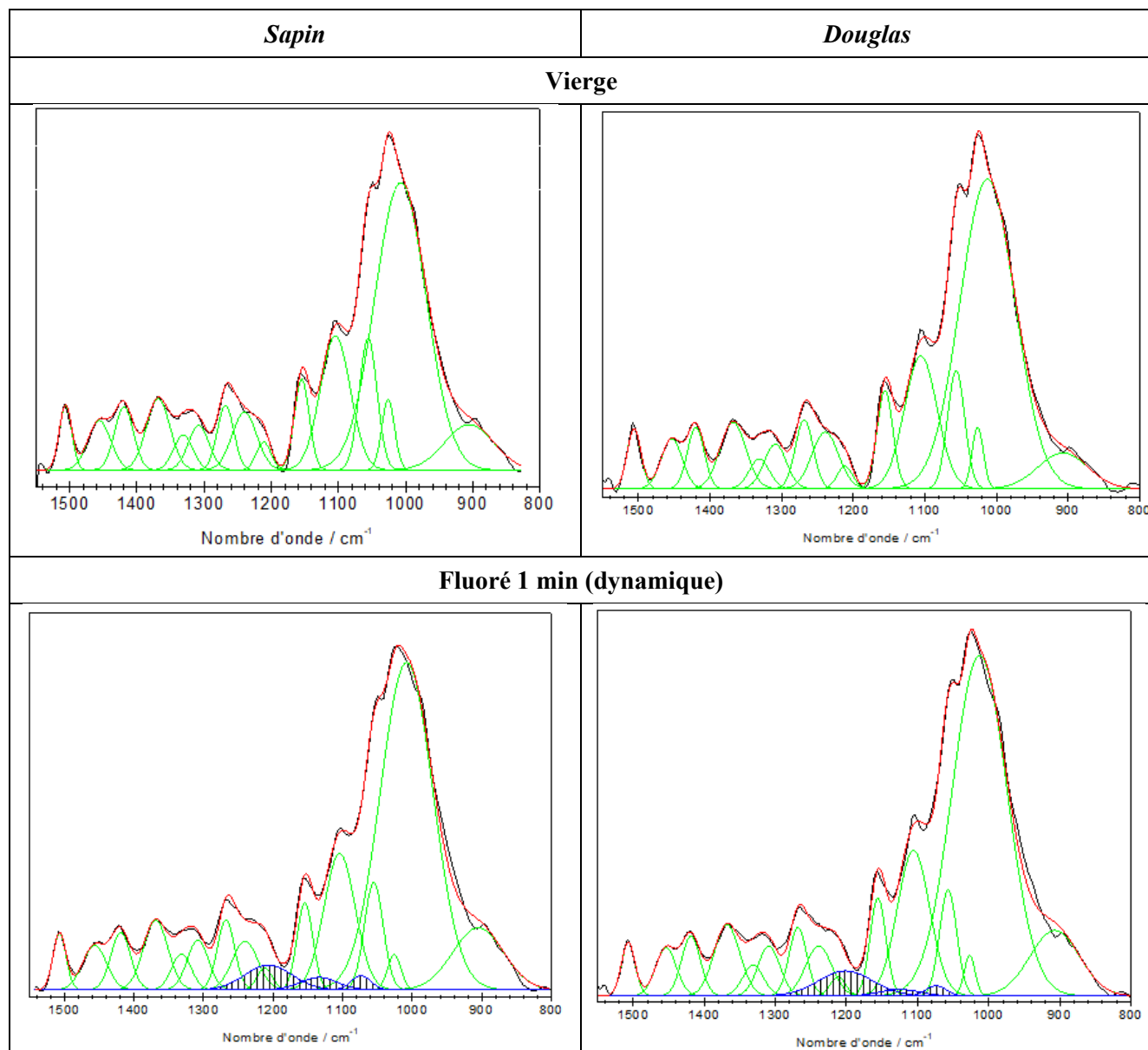
### F.1 Le principe

Le principe de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) se base sur l'absorption d'un rayonnement par le matériau analysé. Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître les fonctions chimiques présentes à la surface ou au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, pour un matériau de composition chimique et de structures données, un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques vont permettre de la caractériser. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie un rayonnement infrarouge sur l'échantillon et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source.

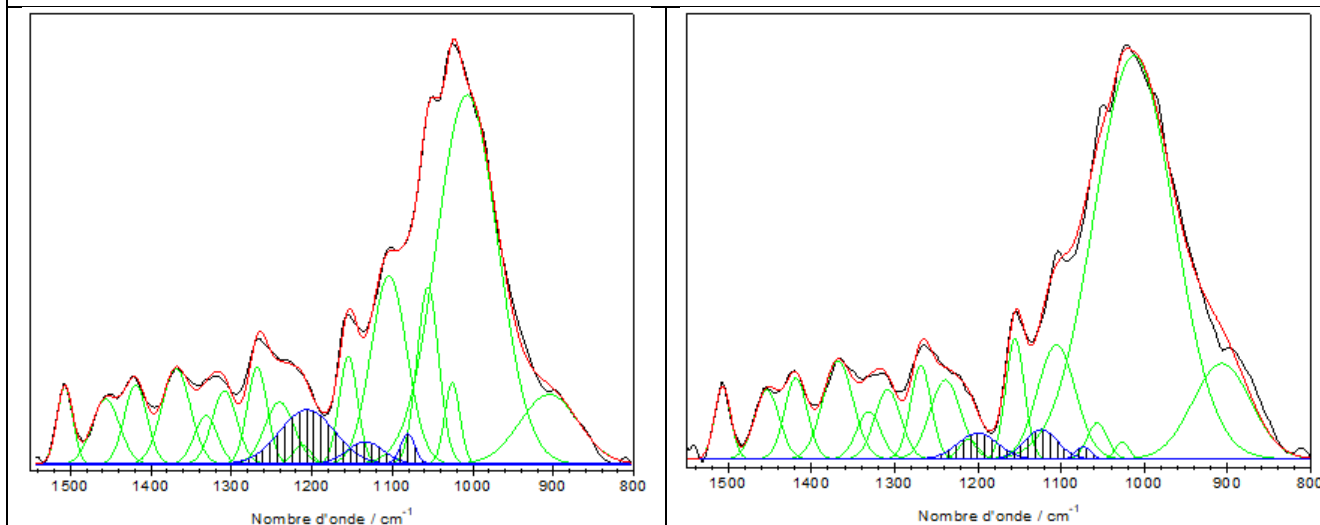
La nécessité de réaliser de telles analyses sur les échantillons de bois massifs a permis l'utilisation de nouveaux types de montage tels que le montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR). Cette technique présente l'avantage de ne pas être destructrice et de se focaliser sur l'analyse chimique de la surface du matériau, contrairement à l'IR classique en mode transmission qui traite le volume dans son ensemble. Le montage en mode ATR requiert l'utilisation d'un cristal à travers lequel le faisceau IR passe pour atteindre l'échantillon. L'analyse en transmission est possible via l'utilisation d'un support d'analyse spécifique permettant au faisceau de traverser directement l'échantillon.

Le spectromètre utilisé pour enregistrer l'ensemble des spectres, aussi bien en mode ATR qu'en mode transmission, est un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 5700. Le module d'enregistrement est interchangeable directement sur l'appareil. Les spectres présentés dans ce manuscrit sont enregistrés dans le domaine spectral entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La résolution spectrale est fixée à 4  $\text{cm}^{-1}$  avec 128 accumulations.

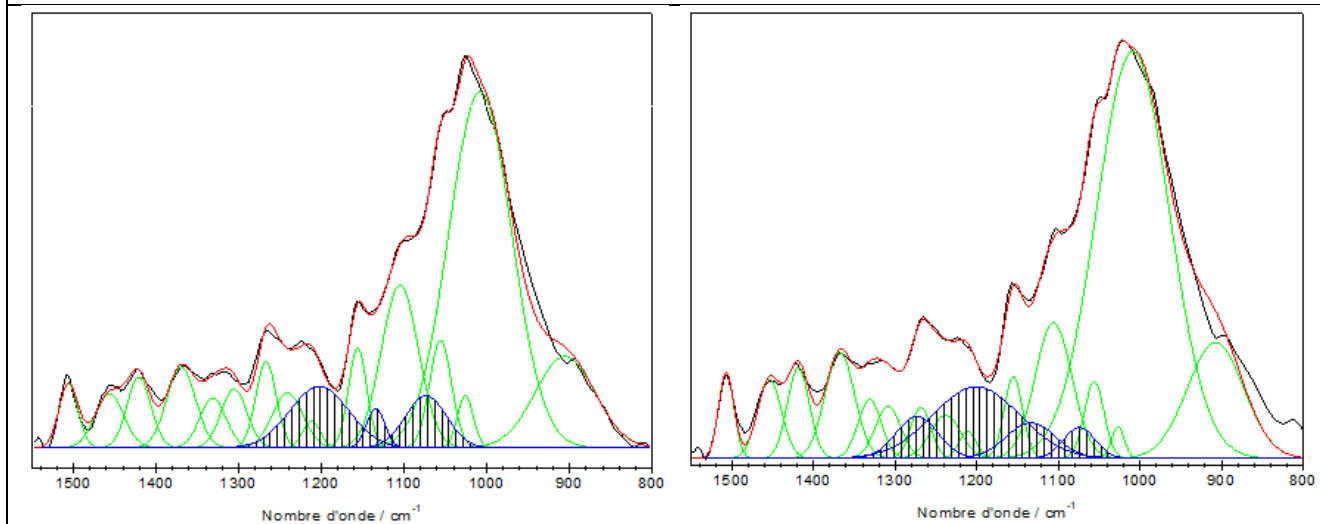
## F.2 Déconvolutions réalisées



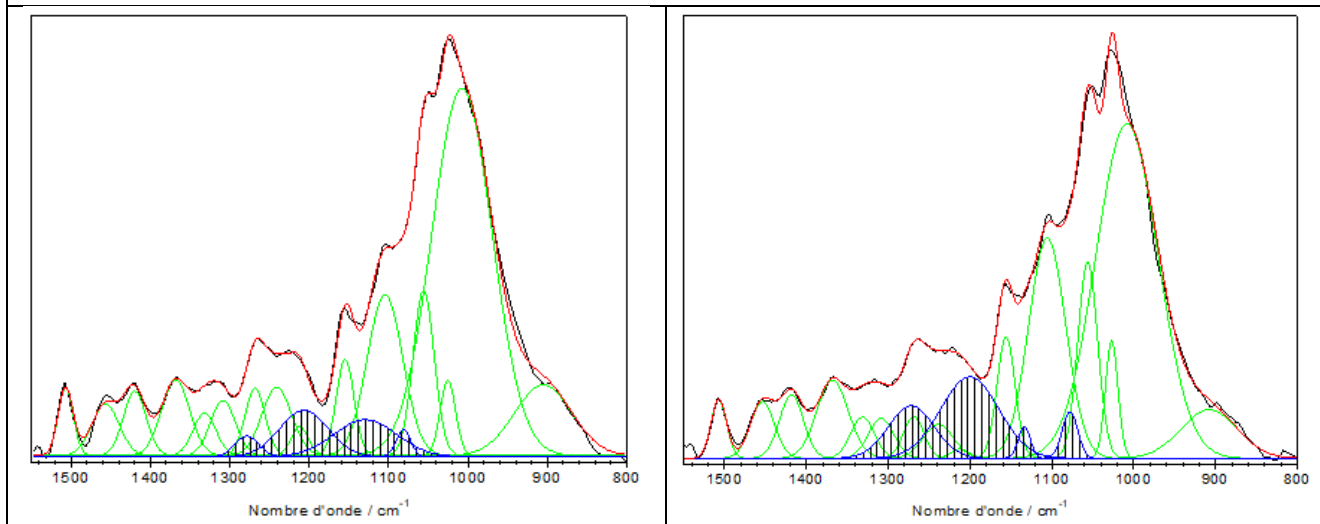
**Fluoré 5 min (dynamique)**



**Fluoré 10 min (dynamique)**



**Fluoré 20 min (dynamique)**





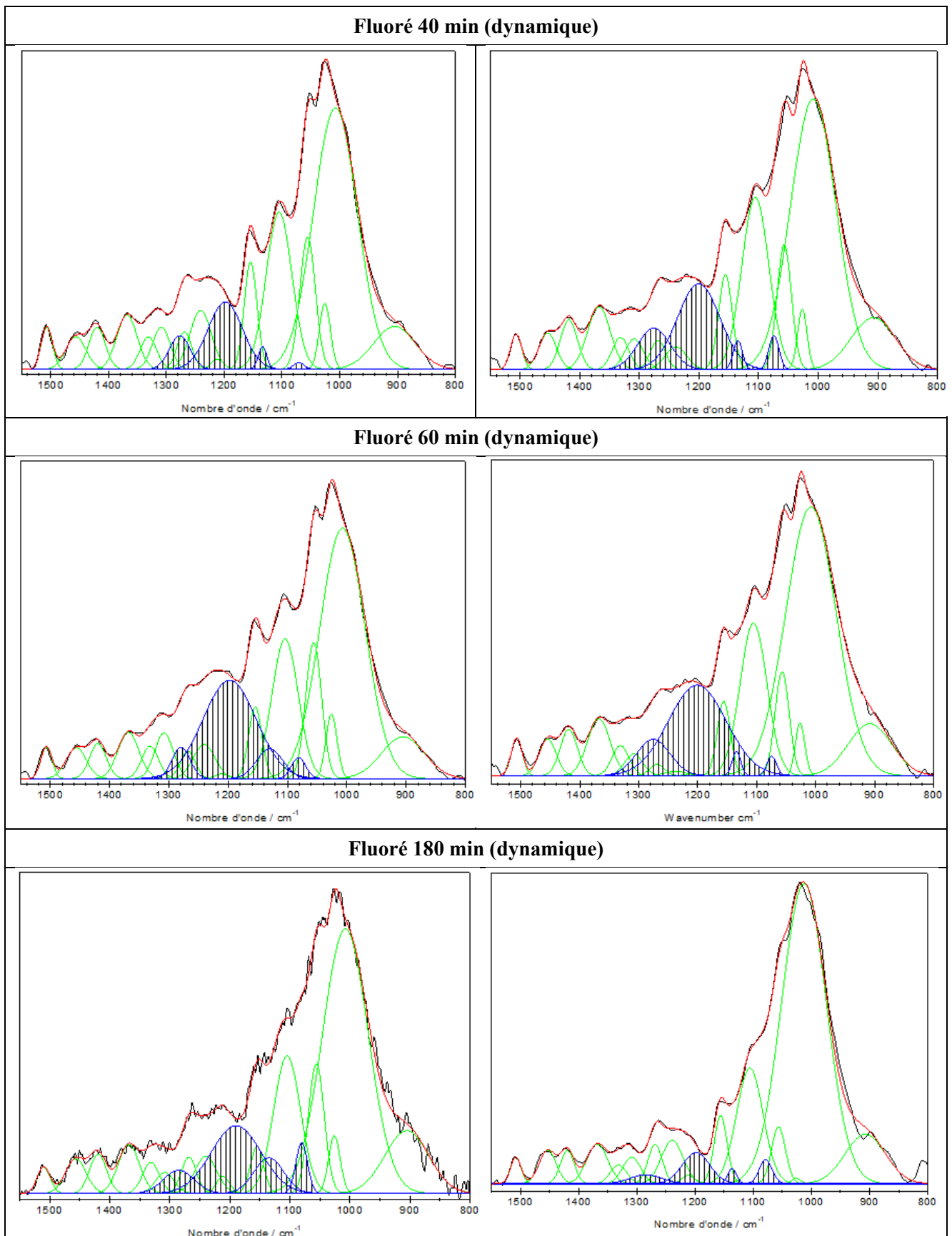


Figure Annexe-10 : Déconvolution des spectres infrarouge des bois massifs fluorés

### F.3 Comparaison de l'analyse par déconvolution et par différence de spectres

Afin d'estimer les contributions apparues après la fluoration des bois massifs, une autre technique que la déconvolution peut être utilisée : la différence de spectre. Comme son nom l'indique, cette méthode est basée sur la soustraction du spectre du bois vierge à celui du bois traité. Cette méthode, généralement plus acceptée par de nombreux auteurs que la déconvolution, révèle cependant moins d'informations que cette dernière. La **Figure Annexe 11** montre les massifs obtenus par ces deux méthodes dans le cas du sapin fluoré pendant 60 min. La similitude de ces massifs souligne la pertinence de l'analyse des spectres infrarouge par déconvolution.

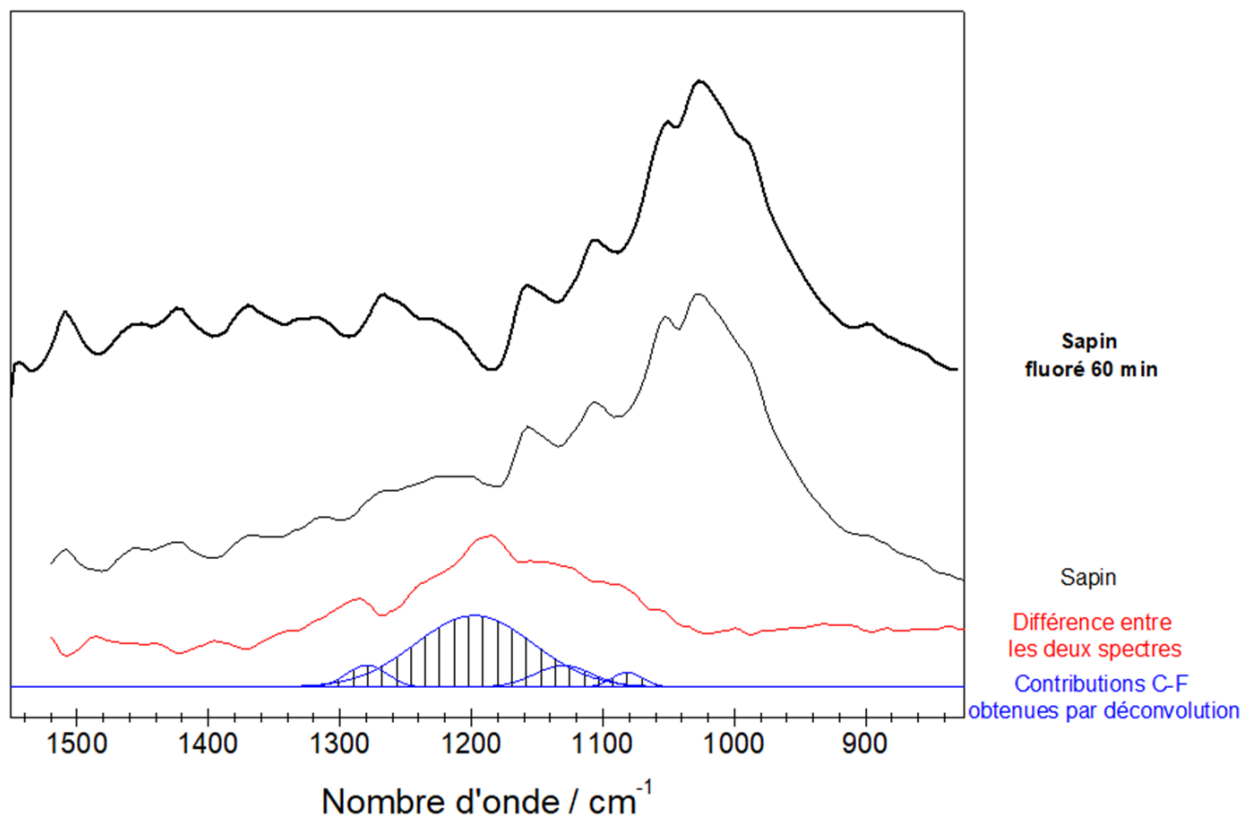


Figure Annexe 11 : Comparaison de l'analyse par déconvolution et par différence de spectres

## Résumé

La disponibilité, les aspects écologiques et économiques du bois sont autant d'avantages qui expliquent le large champ d'applications de ce matériau dans plusieurs domaines tels que la papeterie, l'ameublement, la menuiserie ou la construction. Cependant, le bois est un matériau hygroscopique très sensible aux variations d'humidité et de température ambiante. Le gonflement et le retrait causés par l'adsorption et la désorption de l'eau engendrent des fissures et des déformations dans le bois, le rendant incompatible avec certaines applications.

Dans cette étude, une méthode originale a été appliquée sur des échantillons de bois (douglas et sapin) pour diminuer leur caractère hydrophile : la fluoration directe par du fluor moléculaire  $F_2$ . Le greffage covalent des atomes de fluor sur la surface du bois, grâce à une substitution des groupements C-OH par des liaisons C-F, a été validé par spectroscopie infrarouge et par Résonance Magnétique Nucléaire du  $^{19}F$ .

Le bois, qui est intrinsèquement hydrophile, acquiert un caractère hydrophobe comparable à celui du Téflon grâce à la fluoration. Des études de vieillissements sous atmosphère ambiante et irradiation UV ont permis de déterminer une bonne durabilité du traitement. De plus, ce traitement permet d'obtenir un caractère hydrophobe sans changements structuraux (morphologie, densité et couleur) ou mécaniques majeurs. Grâce au caractère surfacique de la fluoration, la conservation de ces propriétés après la fluoration s'avère être un remarquable avantage par rapport aux autres traitements physiques et chimiques classiquement utilisés dans l'industrie du bois.

**Mots clés :** Bois, Cellulose, Lignine, Traitement de surface, Fluoration directe, Hydrophobicité, Spectroscopie IR, RMN, Absorption d'eau.

## Abstract

The availability, the ecological and economic characteristics of wood are advantages which explain the very wide scope of applications of this material in several domains such as the paper industry, furniture, carpentry and construction. However, wood is a hygroscopic material, highly sensitive to ambient humidity and temperature. The swelling and the shrinking caused by water adsorption and desorption cycles lead to cracking and deformation in the wood volume, making it incompatible for some applications.

In this study an original surface treatment was applied to wood samples (douglas and silver fir species) to decrease their hydrophilic character: direct fluorination using  $F_2$  gas. The covalent grafting of fluorine atoms onto extreme wood surfaces through a conversion of C-OH groups into C-F was evidenced by Fourier-Transform infrared spectroscopy and  $^{19}F$  solid state Nuclear Magnetic Resonance.

The wood which is initially hydrophilic acquires a hydrophobic character comparable to that of Teflon, thanks to fluorination. Good durability of this treatment under ambient atmosphere and UV irradiation was also highlighted. Moreover, because it affects only the extreme surface, this treatment allowed us to obtain a hydrophobic character without major structural (morphology, density and colour) or mechanical changes. The maintaining of these properties after fluorination appears to be a remarkable advantage over other traditional physical and chemical wood treatments.

**Keywords:** Cellulose, Direct Fluorination, Hydrophobicity, Lignin, Spectroscopy, Surface treatment, Water Absorption, Wood