



HAL
open science

Élaboration et caractérisation de matériaux composites biosourcés à base de mucilage et de fibres de lin

Corentin Musa

► **To cite this version:**

Corentin Musa. Élaboration et caractérisation de matériaux composites biosourcés à base de mucilage et de fibres de lin. Autre. Université du Littoral Côte d'Opale, 2019. Français. NNT : 2019DUNK0535 . tel-02955504

HAL Id: tel-02955504

<https://theses.hal.science/tel-02955504>

Submitted on 2 Oct 2020

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.



Région
Hauts-de-France



THÈSE

Pour obtenir le grade de Docteur délivré par

**l'École Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de
l'Environnement**

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

Présentée et soutenue publiquement par

Corentin Musa

Le 4 novembre 2019

**Élaboration et caractérisation de matériaux composites biosourcés
à base de mucilage et de fibres de lin**

Jury

Pr Françoise Berzin	Université de Reims Champagne-Ardenne	Rapporteur
Dr Alexandre Vivet	Université de Caen Normandie	Rapporteur
Dr Leila Bonnaud	MateriaNova	Examineur
Dr Arnaud Day	Fibres Recherche Développement	Examineur
Pr Sophie Duquesne	Université de Lille	Examineur
Pr David Landy	Université du Littoral Côte d'Opale	Examineur
Dr Jean-Marc Lévêque	Université de Savoie Mont Blanc	Examineur
Pr François Delattre	Université du Littoral Côte d'Opale	Directeur de thèse

Université du Littoral Côte d'Opale
Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le vivant, UCEIV
SFR Condorcet FR CNRS 3417, Dunkerque France

Résumé

Les travaux de thèse ont été menés dans un contexte de développement et de valorisation de la filière lin au travers de l'élaboration de nouveaux matériaux composites biosourcés à base de mucilage et de fibres de lin. Ces travaux ont conduit dans un premier temps à la synthèse de précurseurs d'isosorbide époxy et polyuréthanes comme alternative aux précurseurs toxiques conventionnels. Pour cela nous avons proposé une voie originale d'optimisation de la synthèse de diglycidyle éther d'isosorbide (DGEI) en utilisant un procédé ultrasonique. Par la suite, la comparaison des méthodes de transformation des époxyes en carbonates cycliques par l'inclusion de CO₂ nous a servi de base dans l'élaboration d'un protocole efficace de conversion des DGEI en cyclocarbonates d'isosorbide (CCI) dans des conditions douces de pression et de température. Dans une seconde partie, l'extraction de composés hydrosolubles de la graine de lin a permis d'identifier la structure complexe du mucilage et les effets des paramètres d'extraction sur les propriétés physico-chimiques et thermiques du mucilage. Ensuite, pour la première fois l'oxydation du mucilage au 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO) a été réalisée avec succès. Puis nous avons pu mettre en évidence l'efficacité de l'oxydation assistée par ultrasons comparée à la méthode classique lors de la montée en échelle du procédé. En vue d'améliorer la compatibilité fibre/matrice des composites à fibres végétales, des traitements appliqués sur des fibres courtes de lin ont été effectués amenant à l'individualisation des fibres et à l'amélioration de l'oxydation appliquée sur des fibres sonifiées.

Ces différents matériaux ont permis de formuler un panel de nouveaux biocomposites. Les DGEI ont été valorisés par la confection d'une résine réticulée par une amine renforcée par des fibres longues de lin dont les performances sont identiques aux composites pétro-sourcés. Par la suite, la sonication des fibres courtes de lin a mené à l'amélioration des propriétés mécaniques de composite PLA/Lin. L'utilisation de mucilage oxydé a démontré les aspects positifs de l'incorporation du mucilage de lin dans les composites légers et résistants en compression.

Mots clés : Mucilage, Fibre, Lin, Oxydation, Composites, Biosourcé, Ultrasons.

Abstract

The thesis was carried out in a context of development and valorisation of the flax through the conception of new bio-based composite materials made of mucilage and flax fibres. This work initially led to the synthesis of isosorbide epoxy and polyurethane precursors as an alternative to the conventional toxic precursors. For this, we proposed an original route for optimizing the synthesis of isosorbide diglycidyl ether (DGEI) using an ultrasonic process. Subsequently, the comparison of the conversion methods of epoxies into cyclic carbonates by the inclusion of CO₂ served as a basis for the development of an efficient protocol for converting DGEI into isosorbide cyclic carbonates (CCI) under moderate conditions of temperature and pressure. In the second part, the extraction of water-soluble compounds from the flaxseed allowed us to identify the complex structure of the mucilage and the effects of the extraction parameters on its physicochemical and thermal properties. Then, for the first time, oxidation of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) mucilage was successfully performed. After that, we have highlighted the enhanced efficiency of ultrasonic assisted oxidation over the conventional method when scaling up the process. In order to improve the fibre/matrix compatibility of natural fibre-based composites, different treatments of short flax fibres led to the individualization of the fibres and to the improvement of the oxidation of sonicated fibres.

These new materials allowed to formulate a series of novel biocomposites. The DGEI have been enhanced by making an amine-crosslinked resin reinforced with long flax fibres which have a comparable performance to oil-based composites. Additionally, the sonication of short flax fibres led to the improvement of the mechanical properties of PLA/Flax composite. The use of oxidized mucilage has demonstrated the beneficial aspects of flax mucilage incorporation into lightweight, compression-resistant composites.

Keywords: Mucilage, Fibre, Flax, Oxidation, Composite, Bio-Based, Ultrasound

Remerciements

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à mon directeur de thèse le Professeur François Delattre et qui s'est beaucoup investi tout au long de ces 3 années. Je remercie aussi Pierre Edouard Danjou et Francine Cazier d'avoir été présents durant les premiers mois de thèse pour m'avoir formé.

Je remercie également l'Université du Littoral Côte d'Opale et la région Hauts-de-France pour le financement accordé ainsi que l'entreprise Van Robaeys Frères avec qui nous avons pu mener un partenariat fructueux. Je tiens à remercier les professeurs Dominique Courcot et Sophie Fourmentin de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de l'équipe chimie supramoléculaire respectivement mais aussi pour leur écoute et leur attention envers tous les doctorant·e·s.

Je souhaite également remercier Jean-Marc Lévêque de l'Université Savoie Mont-Blanc et Alain Bourmaud de l'Université de Bretagne Sud pour l'intérêt témoigné pour cette thèse lors d'une collaboration dès la première année, par leur présence active lors des comités de suivi de thèse, par leur suivi et leur accueil lors de ma venue dans leurs locaux pour des campagnes d'essais.

Je remercie aussi Andréa, Charline, Jean-Pierre, Lucas et Yamina qui m'ont aidé durant leur stage et qui m'ont aussi apporté tant sur le plan humain que professionnel.

La thèse a représenté et représente aujourd'hui bien plus qu'un travail ou un diplôme, mais un chemin initiatique, une partie de moi et de chaque personne y ayant participé de près ou de loin. Ce fût une période de vie à la fois intense et enrichissante par bien des aspects.

Je tiens donc à dire un grand merci aux jumeaux de thèse qui m'ont soutenu pendant les moments difficiles mais plus généralement à toutes les personnes que j'ai eu la chance de côtoyer quotidiennement, qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse et qui sont bien trop nombreuses et ne méritent pas d'être simplement énumérées.

"Quand on me présente quelque chose comme un progrès, je me demande avant tout s'il nous rend plus humains ou moins humains"

Georges Orwell

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	4
A. MATERIAUX COMPOSITES	5
A.1. Généralités sur les matériaux composites.....	5
A.2. Méthodes de mise en œuvre des matériaux composites	8
B. LES BIOCOMPOSITES	9
B.1. Définitions des biocomposites.....	9
B.2. Développement des composites agrosourcés	9
B.3. Facteurs d'influence sur les propriétés des composites à fibres naturelles	10
B.3.1. Dispersion des fibres.....	10
B.3.2. Orientation des fibres.....	11
B.3.3. Stabilité thermique des fibres.....	11
B.3.4. Propriétés hygroscopiques	11
B.3.5. Facteur de forme des fibres.....	12
B.3.6. Interface fibre/matrice	12
B.4. Propriétés des fibres végétales.....	12
B.4.1. Biochimie des fibres végétales.....	12
B.4.2. Propriétés dimensionnelles	16
B.4.3. Propriétés mécaniques	17
B.4.4. Indice de performance économique.....	18
C. LE LIN : UNE PLANTE LOCALE A HAUTE VALEUR AJOUTEE	19
C.1. Historique du lin	19
C.2. Secteur du lin en France	20
C.3. Étapes de la culture du lin	21
C.3.1. Le développement du lin	21
C.3.2. La récolte	21
C.3.3. Le teillage.....	22
C.3.4. Applications des produits issus de lin	22
C.4. Structure fractale de la tige à la microfibrille.....	23
C.4.1. La tige	24
C.4.2. Le faisceau de fibres	25
C.4.3. La fibre élémentaire.....	25
C.5. Spécificités de la fibre de lin	27
C.6. De l'utilisation la fibre de lin dans les matériaux composites	28
D. DEVELOPPEMENT DE MATRICES BIOSOURCEES.....	28
D.1. Résines époxy biosourcées	29
D.1.1. Historique et applications des résines époxy	29
D.1.2. Réticulation des résines époxy	31
D.2. Les polyuréthanes non-isocyanates (NiPU)	31

D.2.1. Introduction sur les polyuréthanes	31
D.2.2. Synthèse des polyuréthanes non isocyanates	32
D.3. De la graine au mucilage de lin	33
D.3.1. Structure de la graine	33
D.3.2. Biochimie de la graine	34
D.3.3. Composition du mucilage	36
E. INTERFACE FIBRE/MATRICE.....	38
E.1. Théorie de la cohésion.....	39
F. LES ULTRASONS POUR UN DEVELOPPEMENT DURABLE	40
F.1. Généralités sur les ultrasons	40
F.2. Effets des ultrasons	41
F.3. Applications et défis de la sonochimie	43
F.4. Les différents types de réacteurs.....	44
F.4.1. La montée en échelle des dispositifs ultrasons	45
G. CONCLUSIONS	46
CHAPITRE II: SYNTHÈSE DE PRECURSEURS DE RESINES BIOSOURCEES	48
A. SYNTHÈSE HÉTÉROGÈNE ASSISTÉE PAR ULTRASONS D'OLIGO-ISOSORBIDE GLYCIDYLE ETHERS BIOSOURCES : VERS DES PRECURSEURS EPOXY PLUS VERTS	48
A.1. Introduction.....	48
A.2. Voies de synthèse des précurseurs époxy biosourcées dans la littérature	48
A.3. Matériel et méthodes.....	51
A.3.1. Matériel	51
A.3.2. Méthodes	51
A.4. Résultats et discussion	54
A.4.1. Préparation de réseaux époxy	54
A.4.2. Analyses de la structure et de la composition des précurseurs époxy	56
A.4.3. Effets de la sonication.....	59
A.5. Conclusions et perspectives de la synthèse de DGEI.....	61
B. SYNTHÈSE D'UN PRECURSEUR POLYURETHANE SANS ISOCYANATE	61
B.1. Introduction.....	61
B.2. Voies de synthèse des précurseurs cyclocarbonates dans la littérature.....	62
B.2.1. Réaction du système CO ₂ /dérivés halogénés	62
B.2.2. Réaction du couple CO ₂ /époxy catalysée par un DES	63
B.2.3. Cyclocarbonatation de l'isosorbide époxy	64
B.3. Matériels et méthodes	65
B.3.1. Matériels.....	65
B.3.2. Méthodes.....	65
B.4. Résultats et discussions	68
B.4.1. Étude de la cyclocarbonatation sous conditions de réaction douces	68
B.4.2. Étude des systèmes DESs et MEK/TBHAI sous ultrasons	73
B.5. Conclusion et perspectives sur la synthèse de cyclocarbonates d'isosorbide.....	76
C. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	77

CHAPITRE III: TRAITEMENTS ULTRASONIQUES, MODIFICATIONS ET CARACTERISATIONS DE LA GOMME ET DES

FIBRES DE LIN	78
A. OBJECTIFS DES ETUDES SUR LES TRAITEMENTS DU MUCILAGE ET DES FIBRES DE LIN	78
A.1. Extraction de la gomme de lin.....	79
A.2. Modification des polysaccharides	80
A.2.1. Traitements physiques des fibres	81
A.2.2. Traitements chimiques des polysaccharides	82
A.2.3. Oxydation des hydroxyles des polysaccharides.....	83
B. MATERIELS ET METHODES.....	88
B.1. Matériels	88
B.2. Méthodes	88
B.2.1. Descriptions et calibration des dispositifs ultrasoniques.....	88
B.2.2. Extraction du mucilage	90
B.2.3. Oxydation par le système TEMPO/NaOCl/NaBr	91
B.2.4. Fractionnement du mucilage.....	92
B.2.5. Sonication des fibres courtes de lin	93
B.2.6. Caractérisation des échantillons.....	93
C. EFFETS DES PARAMETRES D'EXTRACTION ET D'OXYDATION SUR LES PROPRIETES DE LA GOMME DE LIN	96
C.1. Caractérisation du matériel ultrasonique.....	96
C.2. Étude des rendements d'extraction et de la composition de la gomme de lin	98
C.2.1. Extraction par méthode thermique	98
C.2.2. Extractions assistées par ultrasons	99
C.3. Caractérisation de la gomme de lin extraite par méthode thermique	100
C.3.1. Caractérisation par Infra-Rouge à Transformée de Fourier.....	100
C.3.2. Caractérisation par Chromatographie d'Exclusion Stérique	101
C.3.3. Dosage des composés de la gomme de lin	102
C.3.4. Caractérisation par RMN	104
C.3.5. Caractérisation du mucilage fractionné.....	109
C.3.6. Analyse spectrofluorimétrique de la gomme de lin.....	113
C.3.7. Conclusions.....	114
C.4. Étude des paramètres d'extraction sur les propriétés physico-chimiques de la gomme de lin	115
C.4.1. Effets des paramètres d'extraction sur le pH des solutions de gomme de lin	115
C.4.2. Analyse de la constitution par RMN ¹ H et ¹³ C.....	116
C.4.3. Effet des paramètres d'extraction sur les propriétés thermiques	118
C.5. Étude de la montée en échelle d'extraction ultrasonique	122
C.6. Effets de l'oxydation du mucilage par le système TEMPO/NaOCl/NaBr	124
C.6.1. Caractérisation du mucilage oxydé.....	125
C.6.2. Oxydation <i>in situ</i> du mucilage assistée par ultrasons en cuve semi-pilote.....	133
D. EFFET DE LA SONICATION ET DE L'OXYDATION SUR LES FIBRES DE LIN	135
D.1. Modifications morphologiques des fibres	136
D.1.1. Macromorphologie.....	136
D.1.2. Analyse MEB.....	136
D.2. Effet des modifications sur les propriétés chimiques des fibres	137

D.2.1. Analyse FT-IR	137
D.2.2. Composition des fibres traitées.....	139
D.3. Études thermiques par DSC et ATG	140
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	141
CHAPITRE IV: ÉLABORATION DE NOUVEAUX MATERIAUX COMPOSITES BIOSOURCES	143
A. INTRODUCTION.....	143
A.1. Composites renforcés par des fibres de lin	145
A.1.1. Composites époxy/fibres longues de lin.....	145
A.1.2. Composites PLA/fibres courtes de lin.....	146
A.2. Application des matériaux pour l'isolation thermique	146
B. MATERIELS ET METHODES.....	148
B.1. Matériels	148
B.2. Méthodes	148
B.2.1. Protocoles de fabrication des matériaux.....	148
B.2.2. Méthodes de caractérisation des matériaux	150
C. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	153
C.1. Fabrication de composites biosourcés époxy/fibres longues de lin.....	153
C.1.1. Études de la réticulation des résines époxy biosourcées.....	153
C.1.2. Élaboration d'un matériau composite biosourcé époxy/lin.....	158
C.1.3. Conclusions et perspectives.....	162
C.2. Élaboration d'un matériau composite PLA/lin injecté.....	162
C.2.1. Observations lors de la mise en œuvre.....	162
C.2.2. Analyse MEB des profils de fracture	163
C.2.3. Caractérisation thermique par DSC	163
C.2.4. Caractérisation mécaniques en traction et flexion	164
C.2.5. Conclusions.....	165
C.3. Panneaux isolants de fibres courtes de lin	166
C.3.1. Analyses qualitatives des pains de fibres.....	166
C.3.2. Étude de la densité des pains de fibres	168
C.3.3. Étude des propriétés thermiques	169
C.3.4. Conclusions.....	170
C.4. Fabrication de composites mucilage/fibre/époxy.....	171
C.4.1. Analyse morphologique de la structure des composites.....	171
C.4.2. Étude des propriétés physiques des composites.....	173
C.4.3. Étude des propriétés mécaniques et critères de choix de matériaux.....	174
C.4.4. Conclusions.....	175
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	176
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....	178
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	181
ANNEXES.....	1

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Domaines d'applications principaux des matériaux composites. Inspiré de Gay et coll. ^[16] ...	4
Figure 2 : Classification des fibres pouvant être utilisées comme renfort dans les composites.	6
Figure 3 : Schémas des différents procédés de moulage.....	8
Figure 4 : Classification des fibres selon la partie de plante d'où elles sont extraites et leur utilisation lors de l'extraction (1 ^{aire} : utile commercialement, 2 ^{aire} : issus du recyclage ou de déchets). Inspiré de Darshil U. Shah ^[42] et Biagiotti et coll. ^[43]	10
Figure 5 : Représentation de la cellulose et des unités constitutives.	13
Figure 6 : Exemple de structure d'hémicellulose : xyloglucane. Squelette de β -D-glucanes en bleu, α -D-xylose en rouge, α -D-galactose en noir, α -L-fucose en marron ^[73]	14
Figure 7 : Représentation schématique de la structure des pectines ^[77] . HG : homogalacturonane, RG : rhamnogalacturonane, XG : xylogalacturonane, AG : arabinogalactane.....	14
Figure 8: Structure de la lignine à partir des dérivés de monolignols ^[78]	15
Figure 9 : Représentation schématique d'une fibre végétale ^[63,72,83]	16
Figure 10: Courbes de déformation sous contrainte de type : T I (linéaire), T II (deux sections linéaires distinctes), T III (une section non-linéaire suivie d'une augmentation du module). Inspiré de Lefeuvre et coll. ^[67]	17
Figure 11 : Lin à fibres : Surfaces et rendements des récoltes de 2017 ^[96]	20
Figure 12 : Étapes de la croissance du lin de printemps ^[98]	21
Figure 13 : Photographies représentant les étapes d'arrachage (à gauche) et de rouissage du lin (à droite) ^[100]	22
Figure 14 : Représentation des produits et coproduits obtenus selon les étapes d'une ligne de teillage du lin ^[102]	23
Figure 15: Représentation schématique de la tige à la microfibrille ^[105,106]	24
Figure 16 : Image et représentation de la coupe transversale d'une tige de lin. Adapté de Baley et coll. 2018.....	24
Figure 17 : a) Schéma de la disposition longitudinale d'un faisceau de fibres ^[116] . b) Image et schéma de la coupe transversale d'un faisceau de fibre de lin ^[117] . c) Micrographies TEM de coupes transversales de faisceaux de lin : observation des lamelles mitoyennes ^[113]	25
Figure 18 : a) Observation microscopique des fibres élémentaires de lin dans le sens longitudinale ^[107] . b) Observation TEM d'une coupe transversale d'une fibre de lin de section polygonale ^[85]	26
Figure 19 : Modèle multicouche des parois cellulaires des fibres de lin. HGA = Homogalacturonane, RGI = Rhamnogalacturonane, RGI-Gal = RGI ramifié avec chaîne latérale Gal, L-Gall-RGI= RGI avec chaîne longue de galactane, XG = xyloglucane, Xn = xylane, GM = glucomannane ^[119]	27
Figure 20 : Structure moléculaire des différents isohéxides. Inspiré de Fenouillot et coll. ^[156]	30
Figure 21 : Schéma général pour la synthèse d'isosorbide à partir d'amidon. Inspiré de Fenouillot et coll. ^[156]	30

Figure 22 : Marché Européen des polyuréthanes : a) répartition de l'utilisation des familles techniques de polyuréthanes b) domaines d'application des polyuréthanes. Inspiré du rapport de l'ADEME ^[168] .	31
Figure 23 : Mécanisme de réaction entre des carbonates cycliques à 5 chaînons et des amines. Création d'un intermédiaire tétraédrique. Inspiré de Garipov et coll. ^[179] .	33
Figure 24: a) et b) Photo de la coupe d'une graine de lin. a) Vue externe, a) Vue interne ^[188] . c) Schéma de la vue en coupe d'une graine de lin: 1) couche de cuticule, 2) épiderme muqueux, 3) parenchyme épais, 4) couche fibreuse, 5) cellules croisées, 6) couche de pigments, 7) albumen (<i>endosperm</i> en anglais) ^[189] .	34
Figure 25: Profils SDS-PAGE de concentré de protéine de pois (PPC) et de concentré de protéine de lin (FPC) extraits selon une méthodologie différente: Voie M : marqueur de protéine standard, voie 1: PPC, voie 2: FPC alcalin, voie 3: FPC enzymatique, voie 4: FPC solvant enzymatique ^[197] .	35
Figure 26 : Évolution de la contrainte en fonction de l'amplitude ultrasonique d'extraction des solutions de mucilage lyophilisé à 1% dans l'eau ^[192] .	37
Figure 27 : a) mode d'endommagement des matériaux composites : δ déplacement, 1) déchaussement de la fibre, 2) pontage de la fibre, 3) décollement fibre/matrice, 4) défaillance de la fibre, 5) fissure de la matrice ^[225] . b) image de la surface de rupture d'un composite PLA/Lin contenant 30 %m de fibres ^[226] .	38
Figure 28 : Principaux mécanismes de liaison interfaciale fibre/matrice. Inspiré de Rao et coll. (2018).	39
Figure 29 : Domaines et applications des ultrasons. Inspiré de Pétrier et coll. ^[235] .	41
Figure 30 : Effets de la propagation des ondes ultrasonores et de cavitation acoustique dans un liquide : a) pression de radiation induisant un courant de convection ^[235,237] , b) transmission de l'onde de pression générant une vague de pression menant aux phénomènes de cavitation acoustique ^[232,235,236] .	42
Figure 31 : Sondes ultrasonores : a) différents types de sondes, b) sonde partiellement immergée, c) sonotrode immergée. Inspiré de Sonam et coll. ^[240] .	45
Figure 32 : Générateurs semi-pilote à flux ultrasonique dans le sens a) radial au courant (72 L) ^[242] et b) à contre-courant (29L) ^[237] .	46
Figure 33 : Voies de synthèse de diglycidyle éther d'isosorbide (idéalisé) inspiré de Hong et coll. ^[151] .	49
Figure 34 : Schéma de la voie classique du greffage époxy sur l'isosorbide par le système NaOH/ECH dans la littérature ^[147,149,153] .	49
Figure 35 : Spectre HRMS d'oligo-isosorbide diglycidyle éthers obtenus par Łukaszczyk et coll. ^[153] ...	50
Figure 36 : Sonotrode 30 kHz, 400 W, D: 25 mm, Sinaptec.	51
Figure 37 : Évolution de la température et de la puissance dissipée au cours du temps.....	52
Figure 38 : Superposition des spectres infrarouges des profils de DGEI.....	56

Figure 39 : Spectres HRMS Q-TOF (à gauche) et RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃ , 20 °C) (à droite) d'oligo-glycidyle éther d'isosorbide pour les profils 1 à 3 obtenus par activation ultrasonique.	57
Figure 40: Structures des DGEI [Rx] _n -Rx.	58
Figure 41 : Conditions de surveillance (puissance et température des ultrasons) de la synthèse ultrasonore de DGEI (Tableau 7, entrée 5).	60
Figure 42 : Cyclocarbonatation de l'époxy par le système halogène/CO ₂	62
Figure 43 : Structure des différents catalyseurs utilisés dans la littérature.....	63
Figure 44 : a) DES de chlorure de choline/urée (1:2) avec interaction des liaisons hydrogènes, b) Mécanisme de réaction de cycloaddition d'époxydes avec du CO ₂ catalysé par le ClCH/U proposé par Zhu et coll. ^[258]	64
Figure 45: Matériels utilisés : a) montage de la cyclocarbonatation des précurseurs époxy sous ultrasons et pression atmosphérique, b) réacteur double paroi (R2P), c) fleur de rosette (FdR), d) bombe Parr e-f) dissipation de l'énergie en fonction du réacteur.....	65
Figure 46 : Comparaison des spectres DGEI et CCI par FT-IR (entrée 8 du tableau 10).....	69
Figure 47 : Spectres RMN : a) Transformation des oligo-glycidyle éthers d'isosorbide en oligo-cyclocarbonates d'isosorbide examinée en RMN ¹ H, b) Spectre du CCI obtenu par RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃ , 20 °C).....	70
Figure 48 : Spectre de masse des produits de la carbonatation : a) obtenu à partir des DGEI du profil 2 (Tableau 10 entrée 5), b) obtenu à partir des DGEI du profil 3 (Tableau 10 entrée 8).	70
Figure 49 : Cinétiques des réactions de cyclocarbonatation à partir de DGEI (Epoxy : 2,15 g, 238 g.eq ⁻¹) dans différents solvants évaluées par RMN ¹ H.	72
Figure 50 : Superposition des spectres infrarouges sur module ATR des expériences de cyclocarbonatation (chiffres 1-10 correspondant aux numéros des entrées du tableau 11) effectuées sous ultrasons (1-9) et en suppression de CO ₂ (10) comparées au spectre du DGEI utilisé (EEW = 180 g.eq ⁻¹).	76
Figure 51 : a) réaction d'un alcoyle hydrolysable en présence d'H ₂ O, b) réaction d'un silanol avec un groupement hydroxyle, c) mécanisme réactionnel des silanols sur les composants des fibres. Inspiré de Singha et coll. (2011) et Agrawal et coll. (2002).....	83
Figure 52 : Structure a) d'un radical nitroxy, b) du 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO).	84
Figure 53 : Publications sur le sujet de l'oxydation par méthode TEMPO selon : a) l'année et b) le domaine. Source Scopus consulté le 12/06/2019.....	85
Figure 54 : Schéma d'oxydation des groupes hydroxyles primaires des polysaccharides en groupes carboxyle par le système TEMPO. Inspiré de Verhoef et coll. (1999) ^[322] et Isogai et coll. (2011) ^[299] . .	86
Figure 55 : Schéma des matériels ultrasoniques utilisés : a) sonotrode 30 kHz, b) canalisation 22 kHz, c) la cuve multifréquence. 1-2 sonde radiale 20 kHz, 3-4 sonde radiale 40 kHz, 5-6 zones composées de	

14 cônes de 100 kHz chacune. a, b, c, d et e sont les points de relevé des températures (bleus) et d'échantillonnage à 2-3 cm sous la surface de l'eau.....	89
Figure 56 : Spectre infrarouge de la gomme extraite de la graine de lin (méthode thermique 1 h, 20 °C).	101
Figure 57 : Chromatogramme de la gomme extraite des graines de lin analysé par chromatographie d'exclusion stérique. (Colonnes : 40,30,20 μm , $\vartheta = 0,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, T = 20 °C).....	101
Figure 58 : Agencement de la composition du mucilage de lin. Inspiré de Alix et coll., (2008) ^[275]	103
Figure 59 : Analyse RMN dans le D ₂ O de la gomme de lin extraite par méthode standard : a) spectre RMN ¹ H (TA, 1h, 400 rpm) et b) spectre RMN ¹³ C (70 °C, 1h, 400 rpm).....	104
Figure 60 : Arrangement simplifié des pectines (RGI) et des hémicelluloses décelées dans la gomme de lin.....	106
Figure 61 : a) Structure chimique des composés de lignanes : SDG : sécoisolaricirésinol diglucoside, HDG : Herbacétine diglucoside, CouAG : Acide coumarique glucoside, FeAG : acide férulique glucoside, HMGA : acide 3-hydroxy-3-méthylglutarique. b) représentation schématique de la structure macromoléculaire des lignanes de la graine de lin. Inspiré de Struijs et coll., 2008 et 2009 ^[201,357] ainsi que Elisson et coll., (2003) ^[358]	106
Figure 62 : Composition de l'échantillon de gomme de lin extraite en 1 heure à température ambiante analysée par RMN DOSY dans le D ₂ O à 298 K.	107
Figure 63 : Superposition des spectres DOSY de gomme de lin obtenus à 298 K (rouge) et 333 K (vert).	108
Figure 64 : Superposition des spectres infrarouges des fractions de la gomme de lin.....	109
Figure 65 : Superposition des spectres RMN a) ¹ H et b) ¹³ C des fractions de gomme de lin (D ₂ O). ...	111
Figure 66 : Analyse de l'évolution de l'intensité maximale de fluorescence (u.a : unité arbitraire) en fonction de la température d'exposition des échantillons de gomme de lin/NR (615-620 nm).	114
Figure 67 : Superposition des spectres a) ¹ H et b) ¹³ C de la gomme de lin extraits selon différents temps (1 h ou 48 h) et températures (TA, 40 °C, 70 °C) d'extraction par méthode classique.....	116
Figure 68 : Superposition des spectres a) ¹ H et b) ¹³ C de la gomme de lin extraite sous ultrasons selon différents temps (30, 60, 75 min) ou nombre d'extractions successives (1 ou 2).	118
Figure 69 : Analyse thermique par a) DSC et b) DTG de la gomme de lin extraite par méthode thermique.....	119
Figure 70 : Analyse thermique par a) DSC et b) DTG de la gomme de lin extraite par méthode ultrasonique.	121
Figure 71 : Évolution du rendement de masse sèche totale en fonction de la puissance ultrasonique dissipée pour les extractions effectuées en canalisation multifréquence.....	123
Figure 72 : Spectres FT-IR de la gomme de lin avant et après oxydation.	125

Figure 73 : Superposition des spectres FT-IR du mucilage, mucilage oxydé puis dialysé et du mucilage dialysé puis oxydé pour différents fraction : a) fraction <8 kDa, b) fraction 8-50 kDa, c) fraction >50 kDa.	126
Figure 74 : Schéma de la structure de "boite à œuf" du calcium par les pectines. Inspiré de Raj et col. ^[377]	130
Figure 75 : Superposition des spectres RMN a) ¹ H et b) ¹³ C du mucilage et mucilage oxydé. (24000 scans).....	131
Figure 76 : Superposition des spectres RMN a) ¹ H et b) ¹³ C des fractions (<8 kDa, 8-50 kDa et > 50 kDa) du mucilage, mucilage oxydé puis dialysé et du mucilage dialysé puis oxydé. (24000 scans)	132
Figure 77: Photographie des fibres à aynat subies différents traitements.....	136
Figure 78 : Imagerie MEB des fibres et fibres traitées : a-d grossissement x 50, e-h grossissement x 200 (F3,1 : filasse : 3,1 mm, F.US : filasse sonifiée, F.Ox : filasse oxydée, F.US.Ox : filasse sonifiée puis oxydée).....	136
Figure 79 : Superposition des spectres FT-IR de la filasse et filasse modifiée par les traitements d'oxydation et ultrasoniques.	138
Figure 80 : Superposition des courbes DSC et ATG des fibres courtes de lin 3,1 mm en fonction du traitement subi (F3,1 : sans traitement, F3,1US : fibres sonifiées, F3,1Ox : fibres oxydées, F3,1USOx : fibres sonifiées puis oxydées).....	140
Figure 81 : Classification des matériaux composites : a) type de composites : 1) composites à fibres longues, 2) mat, 3) structure sandwich, b) résistance à la traction des composites verre/résine en fonction de la structure du matériau et applications. Inspiré du livre de Daniel Gay (2014) ^[16]	143
Figure 82 : Exemples d'application du lin dans différents secteurs ^[388-390]	145
Figure 83 : Durcisseurs amine utilisés	148
Figure 84: Montage de compression mécanique.....	152
Figure 85 : Schéma du module à effet Peltier.	153
Figure 86 : Superposition de spectres infrarouges du précurseur DGEI175 et de résines époxy/amine réticulées.....	154
Figure 87 : Courbes a) de DSC b) d'ATG des précurseurs réticulés avec l'IPD, c) courbes d'ATG du précurseur DGEI175 réticulé avec différentes amines.....	155
Figure 88 : Comparaison du module de nanoindentation et de la dureté de la résine Epolam® aux précurseurs époxy réticulés avec l'IPD. b) du précurseur DGEI175 réticulé avec différents durcisseurs amines.	157
Figure 89 : Comparaison du module de nanoindentation et de la dureté du précurseur DGEI175 réticulé avec différents durcisseurs amines.	157
Figure 90 : Analyse MEB des profil de fracture des micro-UD époxy/fibres de lin (a-b× 500, et c-d × 50), e-f) Vue en coupe des composites micro-UD (× 40).....	159

Figure 91 : Comparaison du composite lin/époxy biosourcé avec les données de la littérature ^[411] . Tous les composites sont constitués de fibres de lin et de matrice époxy DGEI175-IPD.	161
Figure 92: Aspect des éprouvettes injectées (taux de fibres : ~20 %m).	162
Figure 93 : Analyse MEB des profils de fracture composites : a) PLA, b) PLA/F, c) PLA/F.US, d) PLA/F.Ox, e) PLA F.US.Ox.	163
Figure 94 : Photographie des pains de fibres : a) F.100-3,1, b) F.Ox.100-3,1 (dénomination cf. tableau 33).....	166
Figure 95 : Analyse MEB de la structure des pains de fibres et fibres oxydées : a-c) x 50, d-e) x 500.	167
Figure 96 : Analyse de la masse volumique des pains de fibres : a) évolution de la masse volumique et b) évolution de la divergence de masse volumique des pains en fonction de la taille et du traitement des fibres.	168
Figure 97 : Évolution a) de la conductivité thermique et b) de l'indice conductivité thermique normalisée ($1/\lambda.p$) des pains de fibres en fonction de la taille, du traitement des fibres et de la masse volumique initiale des pains.	169
Figure 98 : Échantillons de composites époxy, mucilage et fibres de lin après polissage : a-f mucilage et fibres sans traitement par oxydation, g-l mucilage et fibres oxydés.	171
Figure 99 : Profils de fracture des composites époxy, mucilage et fibres de lin après les tests de compression : a-f mucilage et fibres sans traitement chimique, g-l mucilage et fibres oxydés.	172
Figure 100 : Analyse MEB de la structure des matériaux mucilagineux (x 100) : a-f mucilage et fibres sans traitement chimique, g-l mucilage et fibres oxydés.....	172
Figure 101 : Méthodes d'ignifugation : a) expansion du graphite intercalé, b) synthèse d'une résine thermodurcissable époxy à base d'isosorbide, c) synthèse de la silice pyrogénique aminobenzylée.	180

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des différents types de fibres.....	7
Tableau 2 : Fraction massique des constituants des fibres lignocellulosiques.	15
Tableau 3 : Dimensions des fibres végétales et des fibres couramment utilisées dans les composites.	16
Tableau 4 : Comparaison des propriétés mécaniques des fibres naturelles aux fibres de verre et de carbone.....	18
Tableau 5 : Comparaison des coûts entre fibres naturelles aux fibres de verre et carbone.	19
Tableau 6: Composition des acides gras des graines de lin ^[187,192,194]	34
Tableau 7 : Paramètres expérimentaux de la synthèse de DGEI.	55
Tableau 8 : Types de DES. Inspiré de Abbott et coll. 2007 ^[261] et 2014 ^[260]	63
Tableau 9: Paramètres des réactions de cyclocarbonatation des DGEI.....	66
Tableau 10 : Résultats de la conversion des DGEI en cyclocarbonates d'isosorbide.....	68
Tableau 11: Paramètres des réactions de cyclocarbonatation des DGEI (EEW = 180 g.eq ⁻¹) sous ultrasons.....	74
Tableau 12 : Dénomination des échantillons de mucilage et mucilage oxydé et de leurs différentes fractions moléculaires.	93
Tableau 13 : Résultats de la calibration du matériel ultrasonique.	96
Tableau 14 : Rendements de masse sèche totale (Rm.sec), teneurs en protéines (Tprotéine) et rendements en mucilage (Rmuci) de la solution de mucilage extraite obtenus en fonction du temps et de la température d'extraction par méthode standard.....	98
Tableau 15 : Résultats des extractions assistées de gomme de lin assistées par ultrasons effectuées en canalisation ultrasonique de 22 kHz, mode pulse 50/50 à 25 °C.	99
Tableau 16 : Résultats de l'analyse de la gomme de lin par chromatographie d'exclusion stérique.	102
Tableau 17 : Composition de la gomme extraite des graines de lin en deux extractions de 30 min sur canal US (25 °C, 200 W mode pulse 50%). Composition présentée en pourcentage massique de masse sèche totale.	102
Tableau 18 : Métabolites identifiées par RMN dans les extraits de graines de lin. (Classification selon les groupes observables sur le spectre RMN DOSY : ■ Oses 1, ■ Oses 2, ■ Acides aminés, ■ Composés phénoliques).....	105
Tableau 19 : Composition de la gomme de lin fractionnée par dialyse extraite des graines de lin en deux extractions de 30 min sur canal US (25 °C, 200 W mode pulse 50%). Composition présentée en pourcentage massique de masse sèche.....	110
Tableau 20 : Résultats des gammes de diffusion des fractions de gommes de lin étudiées par RMN DOSY à 298 K et 333 K dans le D ₂ O.	113

Tableau 21 : Évolution du pH de la solution de gomme de lin en fonction des paramètres d'extraction.	115
Tableau 22 : Effets des paramètres d'extraction sur les propriétés thermiques de la gomme de lin.	119
Tableau 23 : Comparaison de l'efficacité des extractions en canalisation ultrasonique et en cuve semi-pilote en fonction des paramètres ultrasoniques.	123
Tableau 24 : Résultats des analyses de SEC des mucilage et mucilage oxydé.	127
Tableau 25 : Comparaison de la composition du mucilage et mucilage oxydé.	128
Tableau 26 : Composition des fractions du mucilage oxydé.	128
Tableau 27 : Composition des fractions dialysées puis oxydées du mucilage.	129
Tableau 28 : Résultats d'analyse élémentaire des fractions de mucilage et mucilage oxydé.	129
Tableau 29 : Résultats des analyses DSC et ATG du mucilage (extraction : 1h, TA) et mucilage oxydé.	132
Tableau 30 : Résultats de l'oxydation du mucilage en fonction des paramètres d'oxydation.	134
Tableau 31 : Effet des traitements d'oxydation et de sonification sur les fibres.....	139
Tableau 32 : Effets des traitements ultrasoniques et d'oxydation propriétés thermiques des fibre de lin.....	140
Tableau 33 : Paramètres de fabrication et dénomination des pains de fibres.	149
Tableau 34 : Proportion initiale des différents constituants et résultats des mesures de densité. ...	150
Tableau 35: Propriétés thermiques de la réticulation du mélange DGEI-IPD et des résines réiculées.	155
Tableau 36 : Propriétés mécaniques en traction mécaniques et dimensionnelles des constituants des composites.	160
Tableau 37 : Propriétés mécaniques en traction des composites renforcés par des fibres de lin (Vf =60±3 %, tests effectués sur 5-10 éprouvettes).	160
Tableau 38 : Résultats des analyses DSC des PLA et composites PLA/fibres de lin.	164
Tableau 39 : Tableau récapitulatif des résultats des test mécaniques en traction et flexion 3 points des PLA et des composites chargés en fibres de lin traité et non traité	165
Tableau 40 : Analyse qualitative de la tenue des pains de fibres	167
Tableau 41 : Propriétés physiques et dimensionnelles des composites faits à partir de fibres et mucilage de lin oxydés et non oxydés et résine époxy (dénomination cf. tableau 34).	174
Tableau 42 : Tableau récapitulatif des résultats de compression.....	174
Tableau 43 : Critères de choix des matériaux	175

GLOSSAIRE

ACN	Acétonitrile
AGU	Unité anhydroglucose (<i>AnhydroGlucose unit</i>)
ATG, DTG	Analyse thermogravimétrique et sa dérivée
ATR	Réflectance totale atténuée (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)
BBI	Bio-Based Industries
BCI	Consortium Bio-Based Industries
BPA	Bisphénol A
Canal US	Canalisation à ultrasons
CCI	Cyclocarbonate d'isosorbide ou carbonate cyclique d'isosorbide
CDCl₃	Chloroforme deutéré
CouAG	Acide coumarique glucoside
COV	Composé organique volatile
CO₂	Dioxyde de carbone
C_p	Capacité calorifique à pression constante
Cuve MF	Cuve multifréquences
D	Diamètre
D₂O	Oxyde de deutérium ou eau lourde
DES	Solvant eutectique profond (<i>Deep eutectic solvent</i>)
DGEBA	Diglycidyle éther du bisphénol A
DGEI	Diglycidyle éthers d'isosorbide
DMF	N,N-diméthylformamide
D\bar{P}_n	Degré moyen de polymérisation en nombre
e	Épaisseur
E	Pourcentage massique de groupements époxy
ECH	Épichlorohydrine
EE	Efficacité énergétique (mg.kJ ⁻¹)
EEW	Masse d'époxy équivalent (<i>Epoxy Equivalent Weight</i>) en g.eq ⁻¹
EP	Époxy
eq	Équivalence
E_{US}	Énergie de cavitation acoustique (kJ)
FeAG	Acide férulique glucoside
f/m	Fibre/matrice
FT-IR	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier
FdR	Fleur de rosette
G	Guaiacyle
GRAS	<i>Generally Recognized as Safe</i>
H	p-hydroxyphényle
HBr	Acide bromohydrique
HDG	Herbacétine diglucoside

HCl	Acide chlorhydrique
HGA	Homogalacturonane
HMGA	Acide 3-hydroxy-3-méthylglutarique
HRMS	Spectrométrie de masse à haute résolution (<i>Hight Resolution Mass Spectroscopy</i>)
I₃⁻	Triiodure ou iode moléculaire
I_c	Indicateur de contraction
IPD	Isophorone diamine
ISO	Isosorbide
L	Longueur
l_c	Longueur critique de la fibre
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEK	Méthyl éthyl cétone (<i>Ketone</i>)
MFA	Angle microfibrillaire (<i>MicroFibrillar Angle</i>)
m	Masse (g)
M	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
\bar{M}_n	Masse molaire moyenne en nombre (g.mol ⁻¹)
\bar{M}_w	Masse molaire moyenne en masse (g.mol ⁻¹)
m/z	Rapport de la masse sur la charge
NaBr	Bromure de sodium
Nal	Iodure de sodium
NaOCl	Hypochlorite de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NFC	Composites à fibres naturelles (<i>Natural Fiber Composites</i>)
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
o.a	Fraction d'oses acides
o.n	Fraction d'oses neutres
ppm	Parties par million
PCW	Paroi cellulaire primaire (<i>Primary Cell Wall</i>)
P_{diss}	Puissance dissipée
PLA	Acide polylactique (<i>PolyLactic Acid</i>)
P_{US}	Puissance ultrasonique émise (W)
%m	Pourcent massique
R2P	Réacteur double paroi
RGI	Rhamnogalacturonane
RMN	Résonance magnétique nucléaire RMN ¹ H : RMN du proton RMN ¹³ C : RMN du carbone 13 RMN DOSY : Spectroscopie Ordonnée de Diffusion (<i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i>)
rpm	Rotation par minute
RGI	Rhamnogalacturonane I

RTM	Moulage par transfert de résine (<i>Resin Transfert Molding</i>)
S	Syringyle
SCW	Paroi cellulaire secondaire (<i>Secondary Cell Wall</i>)
SDG	Sécoisolaricirésinol diglucoside
SE	Efficacité sonochimique réelle
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique (<i>Size-exclusion chromatography</i>)
T : T_{cc}, T_d, T_f, T_g	Températures de : cristallisation froide (<i>cold crystallization</i>), dégradation, fusion, transition vitreuse (<i>glassy</i>)
SECO	Sécoisolaricirésinol
TBAI/TBAB	Iodure/Bromure de tétrabutylammonium
TEAB	Bromure de tétraéthylammonium
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle
TPP	Triphénylphosphine
u.a	Unité arbitraire
UD	Unidirectionnel
US	Ultrasons
Xn	Xylane
XG	Xyloglucane
WPC	Composites à fibres de bois (<i>Wood-Plastic Composites</i>)
ΔH	Variation d'enthalpie
Đ	Indice de polydispersité
E	Module : E _T en traction, E _f en flexion, E _c en compression
ε	Déformation (%)
θ	Température relevée (°C)
λ	Conductivité thermique (J·Kg ⁻¹ ·K ⁻¹)
ρ	Densité (sans unité), dans un souci de simplification il désigne la masse volumique (kg.m ⁻³)
σ	Contrainte à rupture : σ _T en traction, σ _f en flexion, σ _c en compression
τ	Résistance interfaciale du composite
μ	Résistance à la diffusion d'eau (sans unité)
χ_c	Taux de cristallinité (%)

Introduction générale

De nos jours, l'augmentation de la consommation mondiale entraîne une accélération de la pénurie de ressources et le développement d'alternatives est un défi majeur notamment au regard de l'enjeu climatique et de la substitution des énergies fossiles^[1]. En conséquence, il est opportun de favoriser l'exploitation de ressources renouvelables dont l'origine agrosourcée permettrait d'intégrer une économie circulaire à dimension régionale et locale.

Dans le domaine des matériaux composites, l'industrie pétrochimique est le principal pourvoyeur de matière première. En effet, les matrices polymères, telles qu'elles sont conçues aujourd'hui, sont issues d'hydrocarbures légers provenant principalement du raffinage du pétrole appelés NAPHTA^[2]. Leur extraction et transformation ainsi que la fin de vie des plastiques produits sont la cause de nombreux problèmes environnementaux^[3,4]. Le développement de la production et de l'application des matériaux biosourcés se fait donc dans le but de s'émanciper de ces ressources finies, dont les réserves diminuent et les coûts pour les obtenir augmentent^[5].

Le développement des matériaux biosourcés va de pair avec la recherche de nouvelles matrices polymères biosourcées. Dans cette optique de remplacement des matrices standards par des matériaux plus respectueux de l'environnement, les résines époxydes^[6] biosourcées et les polyuréthanes sans isocyanates^[7] sont parmi les plus recherchées. Une autre démarche vise à utiliser des ressources végétales pour former de nouveaux matériaux biodégradables. L'emploi de biomolécules en tant que liant naturel constitue une approche originale. Ainsi, le mucilage de lin (polysaccharides recouvrant la graine) est utilisé dans des applications en cosmétique et pharmaceutique mais peut également devenir une matrice de renforcement lors de l'élaboration de matériaux composites biosourcés^[8].

Aujourd'hui, les fibres les plus utilisées sont les fibres de verre fabriquées à partir de silice et d'additifs (alumine, carbonate de chaux, magnésie, oxyde de bore) ainsi que les fibres de carbone utilisées dans les applications de hautes performances^[9]. Cependant, leur fabrication nécessite une grande quantité d'énergie et peuvent donner des composés possédant un caractère toxique non négligeable. Dans ce cadre, les fibres végétales telles que les fibres de lin semblent une alternative prometteuse à ces fibres pour des raisons non seulement environnementales^[10] mais aussi leurs excellentes propriétés physico-chimiques^[11]. Les fibres de lin ont un fort potentiel de développement économique du fait que l'Europe, et notamment la France, soit le premier producteur de lin à fibres avec 85 % de la production mondiale. En effet, la France est actuellement leader mondial dans la production de fibres longues de lin^[12] et cette production est spécialement concentrée dans les régions de Normandie et Hauts-de-France.

Ainsi dans le cadre du développement économique du territoire, il convient de préserver et renforcer la position de leader en entamant des actions en termes de Recherche & Développement. C'est dans ce contexte de développement et de valorisation de la filière que s'est développé un partenariat entre l'ULCO et certains acteurs locaux de la filière Lin (Van Robaeys Frères, D'innov). Dans ce contexte, deux projets ont été mis en place en partenariat avec l'entreprise Van Robaeys Frères. Le projet SONOLIN propose d'utiliser la technologie ultrason en milieu aqueux afin de traiter les fibres longues de lin dans le but d'améliorer et garantir leurs propriétés techniques et de limiter l'utilisation de traitements chimiques afin de produire de la fibre longue de haute qualité pour la filature régionale. Le second projet ULTRAFLAX a pour objectif l'élaboration de matériaux isolants à partir de la modification de fibres courtes de lin à incorporer dans une matrice biosourcée. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans cette dynamique qu'est la valorisation de la biomasse au sein l'UCEIV.

L'originalité du projet est d'aborder l'élaboration de nouveaux composites en utilisant la technologie ultrason. Bien qu'encore peu développée, la sonochimie est applicable aux réactions tant en milieu homogène qu'en milieu hétérogène ce qui en fait un procédé très polyvalent et transférable à l'échelle industrielle^[13].

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique des matériaux composites biosourcés conçus à partir de fibres végétales. Nous nous intéresserons particulièrement à la structure, la composition et les propriétés des fibres de lin. Ensuite, des éléments seront apportés sur le développement de matrices époxy et polyuréthanes et leurs voies de synthèses alternatives. Dans ce cadre, le mucilage de lin, sa constitution biochimique, ses propriétés et ses applications seront introduits. Puis, des notions sur la formation d'une interface de cohésion entre les fibres et la matrice vont être abordées. Enfin, nous traiterons des ultrasons comme procédé polyvalent et de leurs atouts dans la production plus efficiente des matériaux.

Le second chapitre concerne la synthèse de précurseurs époxy et polyuréthanes biosourcés. Il aura pour objectif d'optimiser par voie sonochimique et par l'utilisation de microbilles d'hydroxyde de sodium la méthode de greffage de fonctions époxy sur l'isosorbide et d'améliorer la cyclocarbonatation des précurseurs époxy tout en gardant des conditions douces de pression et de température.

Le troisième chapitre a pour objectif d'étudier les effets des paramètres d'extraction et d'oxydation sur le mucilage ainsi que du traitement d'oxydation et de sonication des fibres de lin sur leurs propriétés en vue d'améliorer l'interface fibre/matrice lors de la fabrication de nouveaux matériaux composites biosourcés. De plus, nous chercherons à faciliter la transposition des modifications physico-chimiques sur le mucilage à une échelle semi-industrielle grâce à l'utilisation d'une cuve ultrasonique multifréquence de 30 litres.

Le quatrième et dernier chapitre concerne l'élaboration de nouveaux bio-composites à partir des différents composants décrits dans les chapitres précédents. Dans un premier temps, nous

décrivons la fabrication d'un composite unidirectionnel fabriqué à partir des précurseurs époxy synthétisés renforcés par des fibres longues de lin. Ensuite, la mise en œuvre d'un matériau composite biodégradable PLA/lin sera effectuée en vue d'étudier les effets des modifications engendrées par l'oxydation et la sonication de fibres courtes de lin sur les propriétés thermomécaniques d'un composite thermoplastique. Puis l'effet de l'oxydation sur les propriétés structurelles et la conductivité thermique de matériaux isolants confectionnés à partir de fibres courtes de lin vont être analysées. Enfin, l'intérêt de l'incorporation de mucilage dans les matériaux composites sera discuté lors de la réalisation de matériaux composites préparés à partir de mucilage et de fibres de lin liés par une résine époxy conventionnelle.

Chapitre I: Éléments bibliographiques

Les matériaux composites sont utilisés depuis l'antiquité par les mésopotamiens. Ils étaient fabriqués à partir de boue, d'argile de paille et de bois. C'est à la fin du XIX^{ème} et début du XX^{ème} siècle avec l'apparition des premières résines synthétiques (1907-1930 : Bakélite, époxy, polyesters...) et des fibres de verre (1930 : Owens-Illinois Glass Company) que les matériaux composites entrent dans une aire de développement intense. Leur développement a surtout été militaire pendant la seconde guerre mondiale afin de réduire le poids des aéronefs et des embarcations puis s'est diversifié pendant les années 1950 (bateaux, camions, voitures de sport, réservoirs de stockage, conduites, conduits et de nombreux autres)^[14].

Aujourd'hui, le marché des composites est en croissance. En 2016, il représentait 3,2 milliards de dollars. L'année suivante 4,1 milliard et des prévisions pour 2023 chiffrent le marché à 8,4 milliards de dollars^[15]. Les matériaux composites font aujourd'hui partis du quotidien et leur succès grandissant est notamment dû à l'adaptabilité des propriétés à l'utilisation choisie et aux bonnes performances mécaniques alliées à une grande légèreté. Ainsi, les matériaux composites ont conquis de nombreux domaines d'application (Figure 1)^[16] et se distinguent en deux grandes catégories : les composites à hautes performances et les composites de masse.

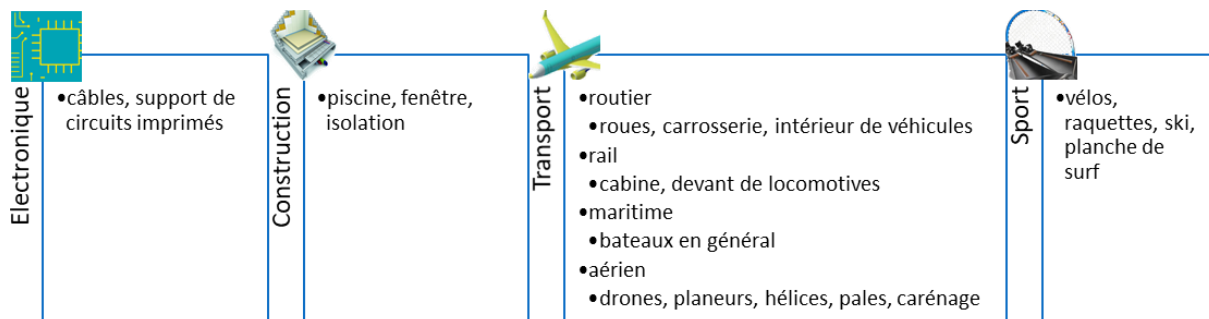


Figure 1 : Domaines d'application principaux des matériaux composites. Inspiré de Gay et coll.^[16].

Les matériaux composites sont couramment utilisés dans le domaine de l'isolation thermique, phonique ou électrique et employés dans de nombreux secteurs notamment celui du bâtiment qui est un grand pourvoyeur d'isolants thermiques. Les composites à hautes performances sont surtout utilisés dans le secteur aéronautique, souvent moteur d'innovations et dans le sport de compétition. Les matériaux composites se sont imposés dans le domaine aéronautique (60 % de la masse de l'Airbus A380) notamment grâce au développement des fibres de carbones (63,5 t en 2016, 117 t prévues en 2022 au niveau mondial)^[17,18]. Cependant la proportion reste faible comparée à la fabrication des fibres de verre utilisées dans les composites de masses. Le marché européen en 2016 représente à lui seul 1,1 Mt de fibres de verre ont été produites ce qui représente 95 % des fibres utilisées dans les

composites notamment pour le secteur du transport 35 % et de la construction 34 %^[17]. Néanmoins, le développement de ces composites pose des problèmes tant au point de vue environnemental, de la consommation énergétique que sur l'accès aux ressources. En effet, les composites standards sont généralement non recyclables principalement à cause de l'indivisibilité des constituants et de la gestion des déchets qui consiste à les brûler ou les enfouir dans la majorité des cas. Par ailleurs, le fait qu'ils soient essentiellement pétro-sourcés les rend fortement dépendants des cours du pétrole^[2] et pose les questions de l'accessibilité à la ressource et des problèmes environnementaux^[3,4] et sociaux. Ces effets se partagent tout au long des étapes du cycle de vie du produit : exploration et extraction, transport, raffinage, l'utilisation du produit ou la fin de vie^[19]. Ainsi, la maîtrise de l'énergie et la substitution des ressources fossiles par des matières renouvelables biosourcées sont des enjeux majeurs auxquels notre société se doit de faire face dans les décennies à venir. Dans ce contexte, une volonté de développement des industries du biosourcé est prônée par l'Union Européenne, avec notamment l'engagement commun public-privé Bio-Based Industries (BBI) dans lequel 3,7 milliards d'euros ont été investis entre l'UE et le consortium Bio-based Industries (BIC) sur la période 2014-2020^[20]. De ce fait, les produits biosourcés ont un potentiel de développement très fort avec une augmentation de la production de 16 % par an entre 2012 et 2020 en France^[21]. La production de composés issus de la biomasse est donc une solution envisagée pour répondre à la nécessité de substituer les résines et les renforts fibreux standards provenant de la transformation des NAPHTA. Dans cette optique, les matériaux biocomposites se développent et ont fait l'objet de nombreuses publications scientifiques ces vingt dernières années^[22-25].

Parmi les produits issus de la biomasse, les fibres végétales et notamment celles de lin représentent un potentiel de développement économique et environnemental important. Leur essor accompagne le développement des composites biosourcés. L'Europe est le deuxième producteur de plantes à fibres derrière le continent américain et sa particularité est que sa production se concentre sur la culture du chanvre et du lin^[26] dont 85 % de la production mondiale y est effectuée^[12]. La France est actuellement leader mondial dans la production de fibres longues de lin en termes de quantité et de rendement par hectare où 70 % du lin mondial y est cultivé^[12] notamment en Normandie et en région des Hauts-de-France.

A. Matériaux composites

A.1. Généralités sur les matériaux composites

Les matériaux composites sont constitués d'au moins deux matériaux non miscibles. Le plus souvent, il s'agit de l'addition d'un renfort (fibres de verre, de carbone, naturelles) dans une matrice conduisant à l'assemblage des deux constituants et offrant des propriétés finales supérieures à celles des composants isolés. Ce sont des matériaux dits hétérogènes dont les propriétés varient selon la direction d'application de contraintes (anisotropes)^[9]. À l'assemblage des deux phases s'en crée une

troisième appelée interface fibre/matrice (f/m). Les performances physico-chimiques et mécaniques de ces composites sont directement liées aux propriétés intrinsèques des constituants, leur fraction volumique, l'orientation, l'architecture, la dispersité du renfort ainsi qu'à la qualité de l'interface fibre/matrice^[27]. Le renfort apporte la tenue mécanique au matériau tandis que la matrice, dont les propriétés mécaniques sont plus faibles, assure la cohésion, le transfert de charges et l'orientation des renforts ainsi qu'une protection contre les agressions venant de l'extérieur et définit la gamme de température d'utilisation du matériau^[18].

Bien que différents types de matrices soient utilisées dans la fabrication de matériaux composites (céramiques, métalliques, organiques naturelles ou de synthèse), ce travail se concentrera uniquement sur l'utilisation de matrices organiques. Dans le cas des composites à matrice organique (CMO), de loin les composites les plus répandus, deux types sont utilisés : les résines thermodurcissables et les polymères thermoplastiques. Les résines thermodurcissables peuvent directement imprégner le renfort. Elles durcissent lors de l'étape de réticulation par apport d'énergie (chaleur, UV) pour devenir infusibles et insolubles. Les polymères thermoplastiques, quant à eux, se présentent sous forme solide et leur mise en œuvre nécessitent de les fondre afin de permettre l'imprégnation du renfort.

Il existe un large éventail de fibres différentes pouvant être appliquées comme renfort ou charges (Figure 2)^[28]. Les fibres de verres sont les renforts les plus couramment utilisés dans les composites.

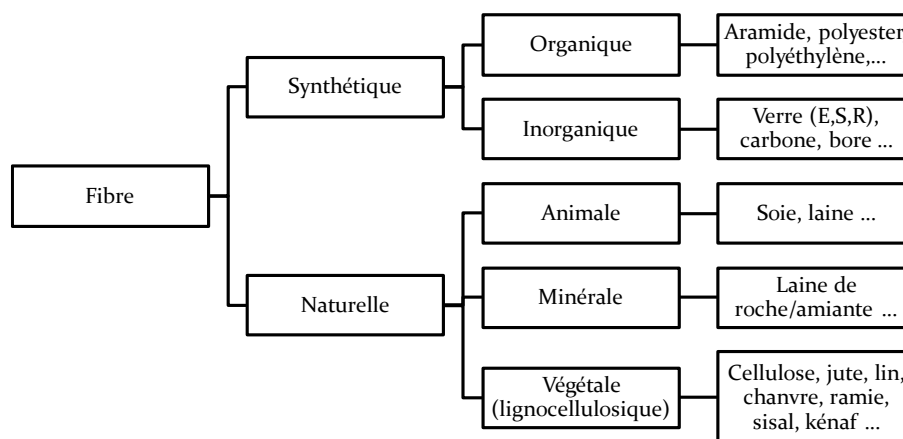


Figure 2 : Classification des fibres pouvant être utilisées comme renfort dans les composites.

Chaque type de fibres est choisi selon différents critères et les propriétés recherchées dépendent des applications pour lesquelles les matériaux sont produits. Ainsi, chaque type de fibres possède des atouts et limites (Tableau 1) suivant les spécificités et contraintes de l'application envisagée. L'examen du tableau montre sur la prépondérance des fibres de verre dans le marché des composites de masse et l'utilisation de niche des fibres de carbone. Les fibres de carbone occupent principalement le marché aéronautique qui nécessite des composites hautes performances. Le développement des fibres de verre au XX^{ème} siècle a accompagné le développement des composites

car elles allient de bonnes propriétés mécaniques à un faible prix à une époque où les considérations écologiques étaient peu présentes. Elles sont obtenues à partir de silice devant être chauffée à 1260 °C pour être transformées^[29] ce qui nécessite une grande quantité d'énergie pour les transformer.

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des différents types de fibres.

	Avantages	Inconvénients	Réf.
Fibres organiques de synthèse	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne à excellente résistance aux chocs - Légèreté - Bonnes propriétés en traction 	<ul style="list-style-type: none"> - Majoritairement pétro-sourcées - Mauvaise mouillabilité des fibres (adhésion f/m) excepté les fibres polyester - Résistance à la chaleur moyenne à médiocre, inflammables 	[9,30]
Fibres inorganiques de synthèse	<ul style="list-style-type: none"> - Excellentes propriétés mécaniques - Hydrophobes - Haute tenue à la température - Dilatation thermique faible à nulle 	<ul style="list-style-type: none"> - Fort coût énergétique de production - Fort bilan carbone - Coût important (excepté les fibres de verre) 	[5,31,32]
Fibres naturelles animales	<ul style="list-style-type: none"> - Bonnes propriétés mécaniques - Filaments continus pour vers à soie - Résistance aux choc inégalée (fils d'araignée) 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible résistance à la température - Exploitation animale - Difficulté de mise en œuvre industrielle 	[31]
Fibres naturelles minérales	<ul style="list-style-type: none"> - Non combustibles et imputrescibles - Bon isolant thermique et phonique - Résistance à la moisissure - Matières premières recyclées - Coût 	<ul style="list-style-type: none"> - Bilan carbone et forte dépense énergie à la production - Densité forte - Faible résistance à la compression - Secteur d'application prédéfini à l'isolation thermique 	[33]
Fibres naturelles végétales	<ul style="list-style-type: none"> - Neutres en émissions de CO₂ - Faible coût énergétique - Ressources renouvelables - Non abrasif pour les outillages - Légèreté, bonnes propriétés d'amortissement et de résistance aux chocs, bonne rigidité et résistance mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> - Traitements nécessitent beaucoup d'eau, et industrie polluante - Qualité dépend de l'environnement de production (diamètre et longueur de fibres, défauts de forme...) - Fibres hydrophiles - Perte de rigidité à 160 °C et dégradation ~200 °C - Risques de contamination microbienne 	[16,31,34]

Aujourd'hui, les fibres végétales offrent des réponses aux inquiétudes écologiques en termes de faible consommation énergétique allié à la renouvelabilité des ressources. Cependant, des verrous technologiques bloquent encore leur essor notamment la qualité de production dépendante de l'environnement qui ne peut garantir aux producteurs de composites des propriétés homogènes des matériaux. De plus, la perte de rigidité des fibres au-delà d'une certaine température limite les applications des composites à fibres naturelles. Le caractère hydrophile des fibres pose également des problèmes lors de la mise en œuvre car l'alliage d'une matrice hydrophobe à une fibre hydrophile affaiblit les propriétés de l'interface fibre/matrice^[35] menant à des problèmes de délaminage^[36].

A.2. Méthodes de mise en œuvre des matériaux composites

Dans le cas de la fabrication des matériaux composites, l'étape de durcissement des pièces est cruciale car après cette phase il n'est plus possible de modifier le matériau. Pour cela, la fabrication d'une pièce composite doit être pensée en tenant compte de cette contrainte et la mise en œuvre des matériaux composites fait intervenir l'utilisation de moules et de gabarits pour pouvoir établir *in situ* la forme définitive de la pièce^[16].

Plusieurs options dans le procédé de moulage peuvent être prises (Figure 4). Le moulage au contact (Figure 3 a) est un procédé de moulage ouvert, c'est-à-dire qu'il n'existe qu'un seul moule mâle ou femelle, utilisant des renforts sous forme de tissés, de mats ou de plis orientés imprégnés par des résines thermodurcissables. Ce procédé est très utilisé pour fabriquer de grandes pièces comme les coques de bateaux. Le moulage par compression (Figure 3 b) fait intervenir un contre-moule fermé qui va venir compresser, à l'aide d'une presse, les renforts imprégnés. Cette méthode est utilisée pour les séries moyennes (quelques dizaines à 200 selon la complexité de la pièce) et pour la fabrication de pièces secondaires dans les domaines de l'automobile et l'aérospatial.

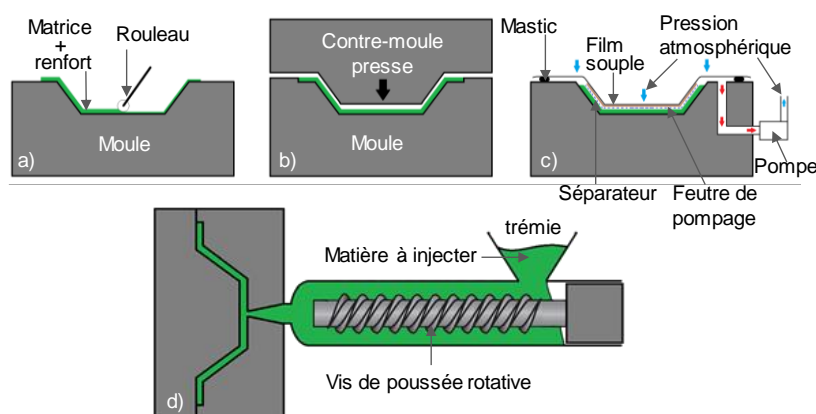


Figure 3 : Schémas des différents procédés de moulage.

Le moulage sous vide (Figure 3 c) reprend le principe du moulage au contact en ajoutant un film plastique souple pour recouvrir et sceller la pièce étanchéifiée par un mastic. Le vide est appliqué sous la feuille permettant l'élimination de bulles d'air sous l'action de la dépression. Le surplus de résine est absorbé par un feutre poreux et le matériau est polymérisé dans un four ou un autoclave sous pression. La migration de la résine dans le renfort peut également être opérée par injection (Figure 3 d). Pour cela, les renforts sont placés entre un moule et un contre-moule.

D'autres procédés utilisés peuvent être cités comme l'enroulement filamentaire utilisé pour fabriquer des bombonnes pressurisées, l'estampillage appliqué sur les composites thermoplastiques, ou encore le placement de fibre automatisé que se développe pour fabriquer des pièces hautes performance pour le domaine aérospatial principalement^[16].

La mise en œuvre des matériaux composites dépend donc des types de fibres, de la matrice utilisée, de la taille des pièces à produire et de la cadence de production nécessaire et influe sur la

qualité des pièces produites. Ces procédés de fabrication sont adaptés aux composites traditionnels, mais le développement de nouveaux matériaux, comme les biocomposites, nécessite d'adapter ces procédés aux contraintes que ceux-ci engendrent.

B. Les biocomposites

B.1. Définitions des biocomposites

Le terme « biocomposite » peut désigner les composites biosourcés, biodégradables ou biocompostable ou encore recyclable. Pour qu'il soit considéré biosourcé, un matériau composite doit avoir sa matrice polymère ainsi que son renfort biosourcés. La norme de test ASTM D6866^[37] peut être utilisée pour quantifier le contenu biosourcé d'un matériau.

La plupart des matériaux biodégradables sont biosourcés cependant leur origine biologique ne leur procure pas de facto une dégradabilité conséquente. À titre d'exemple, le polyéthylène biosourcé^[38], chimiquement identique au polyéthylène conventionnel, n'est pas biodégradable. Le terme « compostable » fait référence à la capacité d'un matériau à se biodégrader dans un délai suffisamment court et dans les conditions d'une opération de compostage^[39]. De nombreux produits biodégradables ne sont pas compostables, et les termes ne doivent pas être considérés comme équivalents^[40].

B.2. Développement des composites agrosourcés

Les matériaux composites agrosourcés ou incluant des fibres naturelles issues de ressources agricoles est en expansion depuis une vingtaine d'année. Une étude menée de 2011 à 2016 montre que l'industrie des composites à fibres naturelles (*Natural Fiber Composites* : NFC) avait atteint 2,1 milliards de dollars en 2010 et que l'intérêt pour ces matériaux ne cesse de croître à hauteur de 10-11 % par an^[24] et pourrait atteindre 6,50 milliards de dollars en 2021^[41]. Avec 401 millions de tonnes produites en 2014, essentiellement en Amérique du Nord, Chine et Japon, les fibres de bois sont la ressource la plus abondante suivie par les fibres de coton principalement cultivées en Chine et aux USA. La production européenne de fibres est particulière car elle est centrée sur les cultures du chanvre et du lin qui représentent 0,3 et 2,4 % de la production globale de fibres^[26]. Au sein de l'Union Européenne, les NFC (90 kt) et composites à fibres de bois (260 kt, *Wood-Plastic Composites* : WPC) représentaient 10 à 15 % du marché des composites en 2012. La production de WPC et NFC en 2012 représentait 300 kt et 92 kt et atteindrait, selon un pronostic minimaliste, 780 kt et 130 kt respectivement en 2020. La production des composites agrosourcés (WPC + NFC) se répartissait principalement entre les secteurs de la construction (48,5 %) et de l'automobile (38,3 %), notamment soutenue par l'industrie automobile allemande, suivis de la fabrication de granulés (10,7%) et des applications techniques (2,6 %) en 2012. Une percée de l'utilisation des composites agrosourcés en tant que composites techniques est prédite pour atteindre 11 % en 2020 ce qui témoigne des progrès

techniques effectués pour ce type de matériaux. L'utilisation des fibres naturelles comme renfort dans les matériaux agrosourcés se répartit de la façon suivante : 38 % pour les fibres de bois, 25 % pour le coton suivi de 19 % pour le lin, 8 % pour le kénaf, 5 % pour le chanvre et les 7 % restant étant répartis entre d'autres fibres (jute, coco, sisal et abaca principalement)^[41].

Une classification des espèces peut être effectuée selon la provenance de la fibre dans la plante et le type de fibre^[26,42-44] (Figure 4). De leur origine va dépendre leur structure, leur constitution biochimique et *in fine* leurs propriétés physiques et mécaniques^[26].

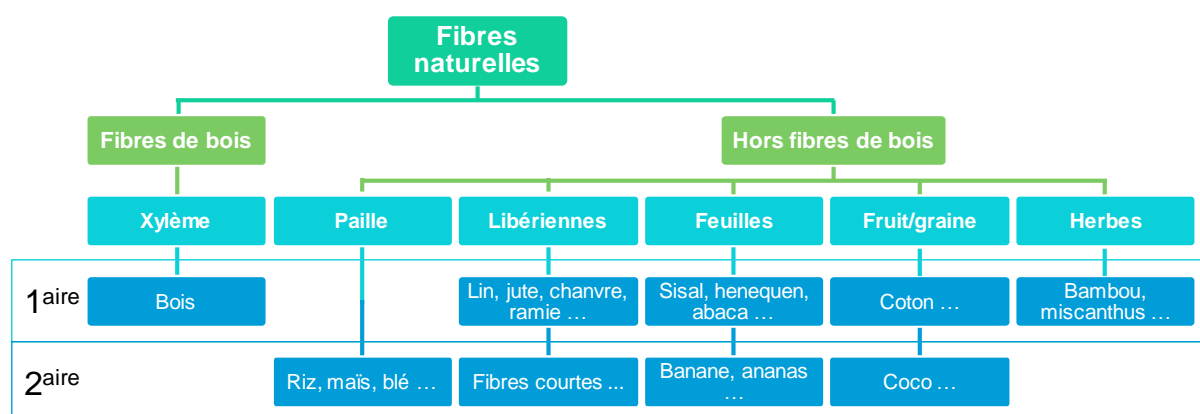


Figure 4 : Classification des fibres selon la partie de plante d'où elles sont extraites et leur utilisation lors de l'extraction (1^{ère} : utile commercialement, 2^{ème} : issus du recyclage ou de déchets). Inspiré de Darshil U. Shah^[42] et Biagiotti et coll.^[43].

La France possède un avantage conséquent dans le développement des agrocomposites en Europe. En effet, 65 à 80 %^[26,45] de la production de fibres européennes est effectuée en France notamment grâce à la culture du lin et du chanvre qui ont su se maintenir au cours des deux derniers siècles^[46]. Le marché français des fibres végétales est orienté principalement vers le textile, suivi de la production de papier et les coproduits sont destinés au paillage pour animaux ou horticole. Aujourd'hui, afin de développer ce secteur, les producteurs de fibres végétales ont cherché à diversifier leurs débouchés notamment dans les marchés de l'isolation, des bétons ou de la plasturgie.

B.3. Facteurs d'influence sur les propriétés des composites à fibres naturelles

Lors de la fabrication de matériaux composites, différents facteurs sont à prendre en compte afin d'optimiser leurs propriétés. La majorité des paramètres sont à appliquer à tous les types de matériaux composites (dispersion et orientation des fibres, ou encore interface fibre/matrice...) mais d'autres (humidité, stabilité thermique...) sont plus spécifiques aux composites à fibres naturelles.

B.3.1. Dispersion des fibres

La dispersion relate de deux notions : la première est l'individualisation des fibres dans le matériau et donc donne un indice sur la distribution en taille des renforts, la seconde est en rapport avec l'homogénéité de la distribution spatiale dans le matériau et à ce moment-là il peut être

préférable de parler de répartition^[47]. La dispersion des fibres dans un matériau composite est un paramètre fondamental afin de répartir les propriétés de manière uniforme. En cas de mauvaise répartition, des zones riches et des zones pauvres en fibres peuvent apparaître de manière aléatoire aboutissant à de mauvaises propriétés. Afin d'éviter ce phénomène, les fibres doivent être le mieux séparées entre elles et limiter les agrégats. Les fibres naturelles étant jointes par des pectines et lignines, leur individualisation peut être rendue difficile mais différents traitements (mercérisation, ultrasons^[48]...) peuvent être effectués afin de les dissocier. Par ailleurs, l'incorporation des fibres naturelles polaires dans des matrices apolaires comme le polypropylène peut provoquer la formation d'agrégats cependant ces effets peuvent être diminués en modifiant la polarité des fibres (acétylation^[49], traitements au silane, au permanganate de potassium^[50]...).

B.3.2. Orientation des fibres

Dans le cas de laminés ou de composites unidirectionnels, l'orientation des renforts est favorisée dans le sens des sollicitations mécaniques. Dans le cas de composites à fibres courtes ou discontinues, aucune orientation des fibres n'est favorisée car l'orientation tend à fragiliser le matériau dans un sens. Toutefois, les étapes de mise en œuvre, notamment l'injection ou l'extrusion de mixés, l'écoulement de la matière revient à un alignement des renforts et certains paramètres comme la dimension ou le traitement des fibres, les propriétés rhéologiques de la matrice à l'état liquide ou encore la géométrie du moule sont à prendre en compte^[51].

B.3.3. Stabilité thermique des fibres

L'inconvénient des fibres naturelles est leur faible stabilité à la température qui limite leurs applications ainsi que la plage de température de mise en forme des matériaux. En effet, une dégradation thermique peut s'opérer au-delà de 200 °C et s'accompagne d'une diminution des propriétés du matériau. Cependant, une chauffe plus élevée mais de courte durée peut être effectuée et certains traitements comme la mercérisation, la benzoïlation^[52] ou un traitement aux silanes^[53] peuvent améliorer la résistance thermique des fibres lignocellulosiques.

B.3.4. Propriétés hygroscopiques

Dans le cas des composites standards, la prise d'humidité du matériau s'effectue principalement par la matrice polymère. L'absorption d'eau dans un composite amène à un vieillissement^[35] de ce dernier et une diminution des propriétés mécaniques notamment par la formation de lacunes^[54] et de déformation menant à des phénomènes de délaminage^[55]. De plus, l'augmentation de l'humidité relative plastifie la fibre végétale^[56], tout en diminuant la contrainte à rupture et détériorant le réseau microfibrillaire amenant à une baisse globale des propriétés mécaniques des fibres et finalement du composite^[57]. Pour lutter contre ce phénomène, le séchage et

le contrôle du taux d'humidité des fibres lors de la mise en œuvre est à effectuer. De plus, des traitements thermiques^[56] ou au silane peuvent être effectués afin d'augmenter l'hydrophobicité des fibres naturelles^[53].

B.3.5. Facteur de forme des fibres

Le facteur de forme correspond à la division de la longueur par le diamètre de la fibre et est un élément primordial à prendre en compte dans l'élaboration de matériaux composites. Dans le cas d'un facteur de forme inférieur à une valeur critique (facteur de forme critique), le transfert de charge fibre/matrice n'est pas complet et les fibres sont déchaussées de la matrice avant d'être sollicitées à leurs contraintes limites ce qui diminue les propriétés mécaniques du composite. Au contraire, un facteur de forme trop élevé peut mener à une agglomération des fibres et donc une mauvaise dispersion lors de la mise en forme par un procédé fibres courtes comme l'injection. La valeur du facteur de forme critique des fibres peut être définie par l'équation suivante :

$$\frac{l_c}{D} = \frac{\sigma_f}{2\tau} \quad \text{Équation 1}$$

Où " l_c " est la longueur critique, " D " le diamètre de la fibre, " σ_f " la contrainte à rupture en traction de la fibre et " τ " la résistance interfaciale fibre/matrice en cisaillement^[58].

B.3.6. Interface fibre/matrice

L'interface entre la fibre et la matrice est une zone qui a des effets importants sur le comportement mécanique d'un matériau composite, elle permet le transfert des contraintes à travers le matériau. Cette région est difficile à caractériser car elle reste mal définie et dépend de différents facteurs comme les arrangements atomiques et moléculaires ainsi que de la composition chimique des composants, des propriétés de diffusion de chaque matériau, de la morphologie des fibres^[59,60]. De plus, la composition complexe de la surface des fibres lignocellulosique augmente la difficulté d'obtenir une bonne interface avec les matrices polymères courantes.

B.4. Propriétés des fibres végétales

B.4.1. Biochimie des fibres végétales

La composition des fibres végétales dépend de plusieurs facteurs tels que la variété de la plante, la maturité ou la position de l'échantillon sur la tige. Les méthodes de caractérisation employées^[61-65] ainsi que l'isolation difficile des différents constituants sont des facteurs qui expliquent les variations des données sur la constitution chimique des plantes. Les variations dans la constitution selon les espèces déterminent les propriétés physico-chimiques de la plante^[66,67]. Les

principaux constituants des fibres végétales sont la cellulose, les hémicelluloses, les pectines et les lignines.

La cellulose est le constituant principal des fibres lignocellulosiques et est constituée d'une chaîne d'homopolymères de structure linéaire constituée d'unités de cellobiose formées de deux monomères de D-glucose anhydre reliés par une liaison β -1,4 glycosidique^[68] (Figure 5). Du fait de sa structure linéaire, des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires engendrent la formation de microfibrilles et de structures cristallines. Un fort taux de cristallinité confère une haute rigidité (Module d'Young : 120-140 GPa^[69,70]) et une grande résistance (contrainte à rupture : 750-1080 MPa^[70]) à la cellulose en comparaison avec les autres constituants de la fibre.

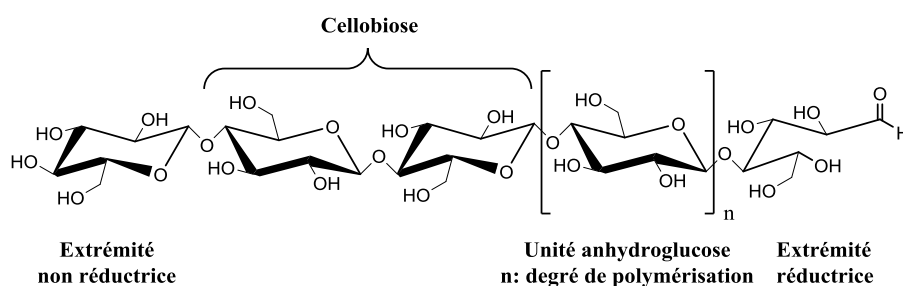


Figure 5 : Représentation de la cellulose et des unités constitutives.

Les hémicelluloses sont des polysaccharides variés d'oses (hexoses ou pentoses principalement) et d'acides uroniques amorphes. Les hémicelluloses sont constituées de combinaisons de glucose, mais aussi de xylose, de galactose, de mannose, de fucose, d'arabinose et autres carbohydrates (Figure 6), ce qui leur donnent leur nom (xyloglucane = xylose + glucose). Comme la cellulose, les unités glycosidiques sont liées par des liaisons β -1,4 en une chaîne principale ramifiée expliquant une structure majoritairement amorphe et possédant une taille plus faible que la cellulose (de l'ordre de 500 à 3000 oses^[70]). Ces deux facteurs expliquent leur faible résistance chimique (hydrolyse en milieu basique^[71]) et une faible rigidité par rapport à la cellulose (module d'Young : 4-8 GPa^[70,72]). Ainsi, certaines hémicelluloses hydrophiles sont la source de l'absorption de l'eau dans la fibre. Les hémicelluloses sont fortement liées à la cellulose et aux pectines et permettent de donner de l'élasticité aux microfibrilles tout en empêchant un contact direct.

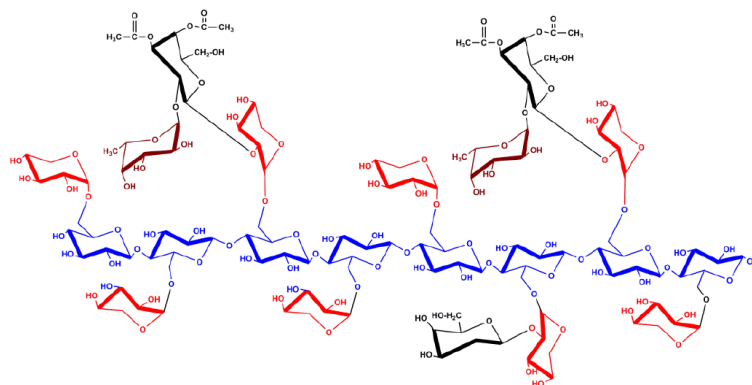


Figure 6 : Exemple de structure d'hémicellulose : xyloglucane. Squelette de β -D-glucanes en bleu, α -D-xylose en rouge, α -D-galactose en noir, α -L-fucose en marron^[73].

Les pectines représentent une famille de polysaccharides comportant des structures et des fonctions polyvalentes ^[74] constituées majoritairement d'acide galacturonique (environ 70 %) liés par des liaisons covalentes en position O-1 et O-4 (Figure 7). Dans les plantes, les pectines se retrouvent principalement dans la paroi primaire végétale et remplissent des fonctions biologiques dans le développement, la défense, la régulation et la liaison des cellules^[75]. Elles sont utilisées aujourd'hui dans l'industrie alimentaire comme gélifiant ou stabilisant sous le nom de E440^[76].

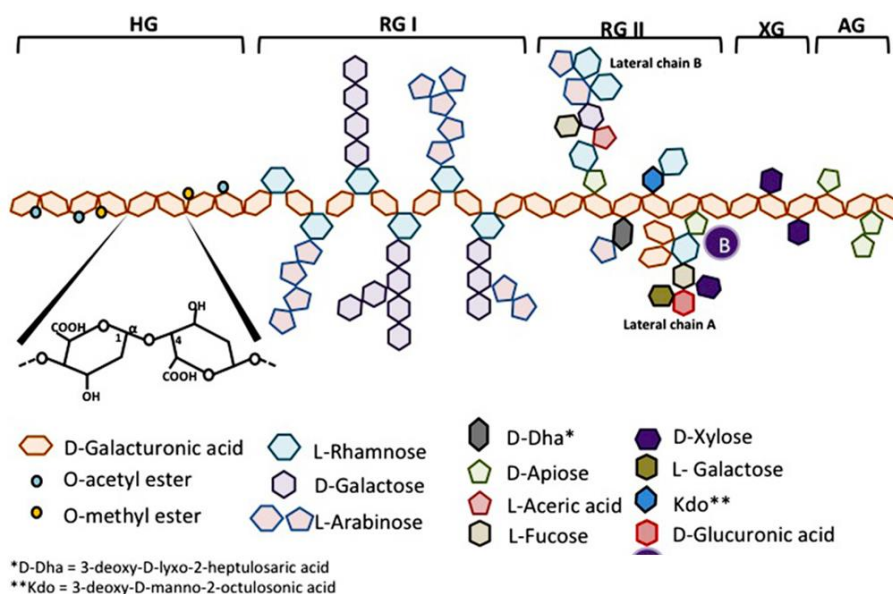


Figure 7 : Représentation schématique de la structure des pectines^[77]. HG : homogalacturonane, RG : rhamnagalacturonane, XG : xylogalacturonane, AG : arabinogalactane.

Les lignines sont des hétéropolymères aromatiques racémiques complexes dérivés principalement de monolignols : les alcools p-coumarylique, coniferylique et sinapylique. Ils produisent respectivement les unités p-hydroxyphényle (H), guaiacyle (G), et syringyle (S)^[44,78] (Figure 8). La lignification est le processus par lequel les unités sont liées entre elles *via* des réactions de couplage radicalaire. Pendant la lignification, les lignines peuvent créer des liaisons chimiques avec les hémicelluloses et ainsi générer un environnement hydrophobe. Elles sont principalement situées dans

la lamelle mitoyenne et jouent un rôle de cohésion du faisceau et permettent à la fois d'imperméabiliser et de garder l'humidité des cellules. Les propriétés mécaniques de la lignine sont bien inférieures à celles de la cellulose (σ : 50 MPa, E : 3-4 GPa^[70,72]).

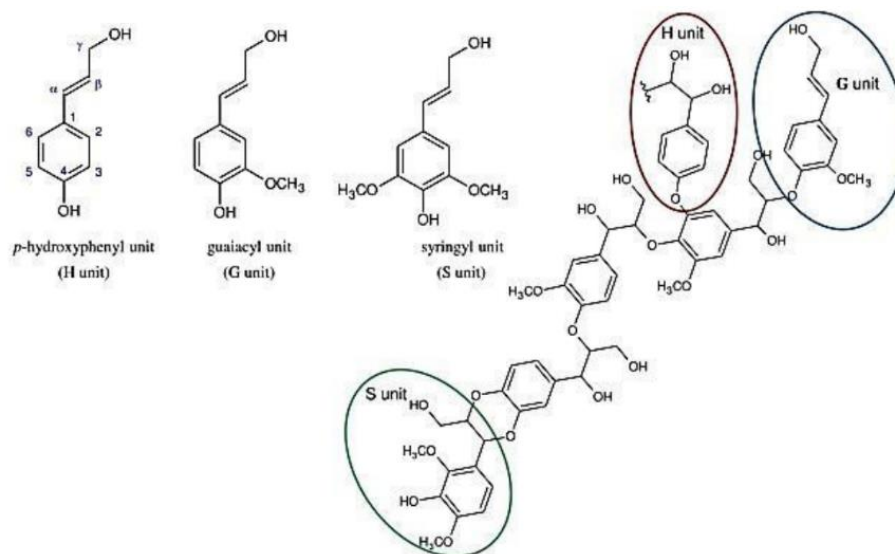


Figure 8: Structure de la lignine à partir des dérivés de monolignols^[78].

Dans le tableau suivant, sont résumés les constituants et leur proportion dans les plantes en fonction de la littérature.

Tableau 2 : Fraction massique des constituants des fibres lignocellulosiques.

Composants	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Pectine (%)	Lignine (%)	Cires (%)	Eau (%)	Ref.
Lin	64 - 82	2 - 21	1,8 - 3	2 - 8	0,4 - 1,7	2,3 - 12	[72,79-82]
Jute	61 - 72	12,0 - 20,4	0,2 - 2,2	8 - 13	0,5	1,1 - 12,6	[79,82]
Chanvre	67 - 78	5,5 - 18	0,8 - 2,5	2,9 - 5,7	0,7 - 0,8	2,1 - 11	[79,82]
Sisal	66 - 78	12,0 - 14	8,8 - 10	8 - 11,0	0,3	1,2 - 1,6	[79,82]
Cotton	83 - 93	2,6 - 5,7	0 - 2,6	> 2	0,6	1,0 - 8,5	[80,82]
KénaF	36 - 73	15 - 21	2	5,9 - 18	—	—	[79,82]
Bois	45 - 50	23	—	27	—	—	[82]

La composition chimique des fibres lignocellulosiques dépend de l'origine de la plante et la proportion de certaines substances comme la lignine peut être régie par le patrimoine génétique de la plante mais également contrôlé par le mode de culture^[26]. Les fibres de plante se distinguent des fibres du bois par leur forte teneur en cellulose ainsi qu'une faible teneur en lignine. Les composés comme la lignine et les hémicelluloses possèdent une grande variabilité : 2-21 %m (pourcent massique) d'hémicellulose dans le cas des fibres de lin ou encore 5,9-18 %m de lignine pour les fibres de kénaF. La variation de la composition moléculaire des différentes fibres naturelles est un des facteurs principaux influençant les propriétés physico-chimiques et mécaniques.

B.4.2. Propriétés dimensionnelles

Chaque fibre peut être considéré comme un composite dans lequel des microfibrilles de cellulose rigides seraient noyées dans une matrice de lignine et d'hémicellulose. La représentation simplifiée d'une fibre végétale est le plus souvent définie par une structure concentrique constituée de deux parois primaire et secondaire dans laquelle se situe le lumen (Figure 9). Bien que cette représentation soit effectuée sans distinction entre les différentes fibres végétales, il existe cependant différentes structures de fibres^[26].

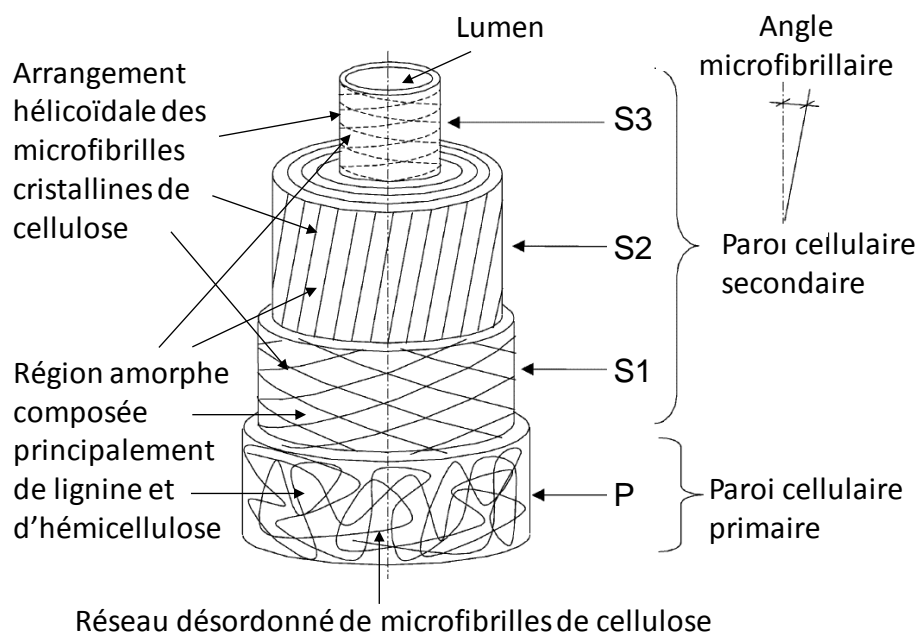


Figure 9 : Représentation schématique d'une fibre végétale^[63,72,83].

Pour l'application aux matériaux composites, les performances mécaniques sont corrélées à la morphologie des fibres (Tableau 3). Le facteur de forme est un paramètre important à étudier afin d'assurer un bon transfert de charges dans le matériau. La problématique des fibres naturelles est d'obtenir une longueur de fibres suffisante afin d'atteindre la longueur critique du facteur de forme. La deuxième caractéristique dimensionnelle est l'angle microfibrillaire. Plus celui-ci est petit, plus les performances mécaniques en traction de la fibre sont proches des propriétés mécaniques intrinsèques des constituants^[66]. Avec leur facteur de forme élevé et leur angle microfibrillaire bas, les fibres de lin et de ramie possèdent les meilleures propriétés morphologiques.

Tableau 3 : Dimensions des fibres végétales et des fibres couramment utilisées dans les composites.

Fibre de la plante	Longueur de fibre L (mm)			Diamètre de fibre D (μm)			Facteur de forme L/D			Angle microfibrillaire ($^\circ$)	Réf.
	min	moy	max	min	moy	max	min	moy	max		
Lin	1,6	35	90	5	20	35	45	1750	18000	5 - 11	[79,84]
Chanvre	5	30	55	16	33	50	100	910	3440	5 - 10	[80,82]
Coton	10	37	64	10	27,5	45	220	1345	6400	20 - 30	[80,82,85]
Jute	1,5	2	3,2	16	23	30	50	100	200	7,5 - 8	[80,82,85]
Kénafe	2	32	61	18	29	40	50	1090	3390	8	[80,82,85]
Ramie	60	155	250	20	50	80	750	3100	12500	3 - 7,5	[80,82,85]
Sisal	1,8	2	3,1	16,3	20	23,7	75	120	190	10 - 22	[80,82,85]
Verre E	1	26	50	10	15	20	50	1700	5000	/	[80,82,86]
Carbone	1,5	8	15	5,5	6,2	6,9	215	1330	2730	/	[82,87]

B.4.3. Propriétés mécaniques

Trois types de courbes de contrainte de traction peuvent être observés lors du chargement de fibres naturelles^[67] (Figure 10). Le premier type de déformation sous contrainte "T I" correspond typiquement à la déformation élastique qui peut être retrouvée dans le cas de la traction d'une fibre de verre. Le second est plus approprié à une déformation plastique observable lors de la traction d'une fibre synthétique polymère.

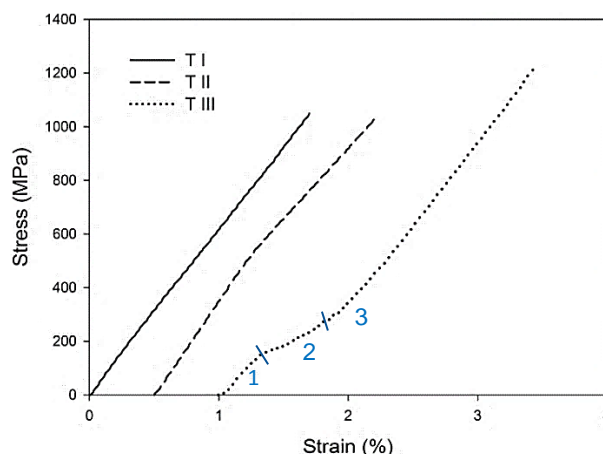


Figure 10: Courbes de déformation sous contrainte de type : T I (linéaire), T II (deux sections linéaires distinctes), T III (une section non-linéaire suivie d'une augmentation du module). Inspiré de Lefevre et coll.^[67].

Pour les fibres lignocellulosiques, le type III (T III), non-linéaire, est prédominant. Il peut être découpé en 3 parties : la première, quasi-linéaire, correspond au chargement de la fibre et montre un allongement élastique de la fibre dans le sens de la contrainte (T III 1). Ensuite, une zone de cassure apparaît (T III 2). La fibre végétale peut être assimilée à un empilement de strates renforcées par des fibrilles de cellulose disposées de manière hélicoïdale et orientée. A partir d'une certaine charge, le réseau d'hémicellulose, de pectines et de cellulose se rompt au niveau des liaisons hydrogène. Un glissement des fibrilles les unes par rapport aux autres s'opère selon l'axe des contraintes appliquées provoquant la réorientation partielle de ces dernières^[88] correspondant à une déformation plastique

de la fibre unitaire. Au-delà d'un certain seuil, les fibrilles ont terminé leur réorientation, les liaisons hydrogène se reforment ce qui entraîne une augmentation de la rigidité lors d'essais^[67,72] donnant la troisième partie de la courbe de traction (T III 3). Ce phénomène est une spécificité des fibres végétales qui a pu être observé sur le lin^[88], le chanvre^[89] ou le kénaf, le jute^[90] et autres^[91,92].

La comparaison des propriétés mécaniques des fibres lignocellulosiques à celles des fibres de verre et de carbone permet de mettre en lumière la pertinence de l'usage des agroressources (Tableau 4).

Tableau 4 : Comparaison des propriétés mécaniques des fibres naturelles aux fibres de verre et de carbone.

Réf.	Fibre de la plante	Densité "ρ" g.cm ³	Contrainte à rupture "σ" (MPa)	Module d'Young "E" (GPa)	ε (%)	Rigidité spécifique* E _s = E ^{1/2} /ρ	Résistance spécifique* σ _s = σ ^{2/3} /ρ
[79,80,82]	Lin	1,40 - 1,50	343 - 2000	27 - 103	1,2 - 3,5	3,5 - 7,2	33 - 113
[79,80,82]	Chanvre	1,40 - 1,50	310 - 1110	23,5 - 90	1,5 - 5	3,2 - 6,8	31 - 77
[79,80,82]	Coton	1,50 - 1,60	287 - 800	5,5 - 13	2,0 - 10	1,5 - 2,4	27 - 57
[79,80,82]	Jute	1,30 - 1,50	187 - 773	20 - 55	1,5 - 3	3,0 - 5,7	22 - 65
[79,80,82]	Kénaf	1,22 - 1,40	295 - 1191	15 - 60	1,5 - 7	2,8 - 6,3	32 - 92
[79,80,82]	Ramie	1,00 - 1,55	400 - 1000	23 - 128	1,2 - 4	3,1 - 11,3	35 - 100
[80,82,85]	Verre E	2,50 - 2,60	2000 - 3500	70 - 76	2,0 - 5	3,2 - 3,5	61 - 92
[82]	Carbone	1,40 - 1,75	4000	230 - 240	1,5 - 2	8,7 - 11,1	144 - 180

*Calculé selon les valeurs du tableau

Les fibres de verre possèdent des contraintes à rupture et un module d'Young plus élevés que les fibres végétales mais ces dernières montrent des densités plus faibles. Concernant les valeurs de rigidité et de résistance spécifiques, les fibres de ramie et du lin possèdent des performances égales voire meilleures que les fibres de verre. L'examen de ces données montre que le lin présente d'excellentes propriétés, raisons pour lesquelles il est retrouvé aujourd'hui dans de nombreux matériaux.

B.4.4. Indice de performance économique

Un des critères couramment utilisé dans le choix des matériaux est la comparaison des propriétés mécaniques par rapport au coût des matériaux nécessaires pour obtenir les mêmes propriétés. Dans le tableau 5, les prix au kilogramme des fibres naturelles et standards sont comparés en fonction de leurs performances mécaniques. De ce fait, cet indice permet de sélectionner les matériaux résistants/rigides et bon marché^[42]. Il montre la résistance ou rigidité, définies comme auparavant, rapportée au coût relatif par unité de volume. Ainsi, l'indice de performance coût-résistance est noté "I_{c,σ}", alors que l'indice de performance coût-rigidité est noté "I_{c,E}".

Tableau 5 : Comparaison des coûts entre fibres naturelles aux fibres de verre et carbone.

Fibres	Rigidité	Resistance	Prix €.Kg ⁻¹	I _{c,E} *			I _{c,σ} *			Ref.
	spé. moy.* E _s = E ^{1/2} /ρ	spé. moy.* σ _s = σ ^{2/3} /ρ		E ^{1/2} /C.ρ	min	moy	max	min	moy	
Lin	5,4	73	0,35 - 2,10	2,6	8,9	15,3	35	122	209	[79,93]
Chanvre	5,0	54	0,57 - 1,73	2,9	5,8	8,8	31	62	94	[82]
Coton	1,9	42	1,61 - 4,59	0,4	0,8	1,2	9	18	26	[82]
Jute	4,3	43	0,12 - 0,35	12,4	24,3	36,2	124	242	361	[82]
Kénafe	4,6	62	0,53 - 0,61	7,5	8,0	8,6	101	109	117	[82]
Ramie	7,2	68	1,44 - 2,40	3,0	4,0	5,0	28	38	47	[82]
Sisal	3,4	41	0,70 - 1,02	3,3	4,1	4,8	40	49	58	[82]
Verre E	3,4	77	1,25 - 1,63	2,1	2,4	2,7	47	54	61	[79,82]
Carbone	9,9	162	12,00 - 20,00	0,5	0,7	0,8	8	11	13	[82,94]

* Valeurs moyennes obtenue à partir de la moyenne des valeurs du tableau 4

**Indice de performance selon la méthode d'Ashby

Le tableau 5 montre le prix au kilogramme ainsi que les indices de performances pour les différentes fibres naturelles et standards des composites. Il est à noter que la valeur de 2,10 €.Kg⁻¹ pour le lin est la valeur de la fibre teillée de 2018 en France et que cette valeur tend à diminuer depuis ces dernières années car elle était de 2,489 €.Kg⁻¹ en 2015 contrairement aux valeurs de fibres de verre qui sont relativement stables au cours du temps. Les valeurs proposées sont évolutives et sont données à titre indicatives. Les fibres naturelles ont de manière générale une gamme de prix comprise entre 0,5 à 5 €.Kg⁻¹. La fibre de coton est la plus chère des fibres naturelles viennent ensuite les fibres de lin, de chanvre et de ramie qui ont un prix proche de celui des fibres de verre. Il est à noter que les fibres de carbone sont très chères expliquant leur utilisation quasi exclusive dans le domaine de l'aéronautique, du haut de gamme automobile ou du sport même si des équipes travaillent pour en produire à des prix de l'ordre de 8 €.Kg⁻¹[94]. Les indices de performance montrent que les fibres naturelles sont très compétitives par rapport aux fibres synthétiques pour une application de poutre solide car leur indice de performance en résistance et rigidité est élevé. Il en ressort que les fibres de jute et de lin sont les meilleures lorsque le prix de la matière est pris en compte pour le critère de choix des matériaux. Il est tout de même important de souligner que ces prix ne sont donnés qu'à titres indicatifs car en fonction des traitements subis, ces valeurs peuvent grandement évoluer.

C. Le lin : une plante locale à haute valeur ajoutée

C.1. Historique du lin

Le lin cultivé (*Linum usitatissimum* L.) est considéré aujourd'hui comme la première plante utilisée pour la fabrication de textile depuis qu'une équipe d'archéologue a découverte en 2009 des fibres de lin datant de 36 000 ans av. J.-C. dans une grotte en Géorgie[95]. Utilisée comme tissu d'embaumement durant

l'antiquité égyptienne, la fibre de lin est exportée sur le continent européen par les Phéniciens à partir du 8^{ème} siècle avant J-C. Achetés en Égypte, les tissus sont revendus à Rome et en Grèce ainsi que dans l'Europe de l'Ouest et notamment en Bretagne. En France, le lin se démocratise sous l'impulsion de Charlemagne ordonnant, dans ses Capitulaires, que la filature du lin soit effectuée à la cour et que tout le monde puisse avoir la capacité de travailler cette fibre. Suite aux évolutions des techniques de tissage, l'utilisation du lin se modernise et se diversifie pour atteindre son apogée au cours du 17^{ème} siècle pour des broderies et donnant son nom au mot lingerie^[95]. C'est en 1860 que l'huile de lin issue des graines est extraite par l'anglais Frederick Walton et au 20^{ème} siècle cette huile est utilisée pour la fabrication de peinture et de revêtement de sol.

Aujourd'hui, le lin cultivé en Europe est essentiellement utilisé dans l'industrie du textile à 90 % et les 10 % restants sont employés dans des débouchés dits techniques tels que le bâtiment, en écoconstruction et en tant qu'isolant, dans l'industrie automobile et du sport ainsi que dans le domaine de la santé et de la papeterie^[95].

C.2. Secteur du lin en France

Le lin est une fibre qui représente un potentiel de développement économique et environnemental important pour l'Europe et plus particulièrement pour la France. En effet, bien qu'initialement cultivée en Égypte, le lin est considéré aujourd'hui comme une plante européenne car 85 % de sa production mondiale^[12] y est effectuée notamment dans la bande constituée des régions du nord de la France, la Belgique et les Pays-Bas (Figure 11).

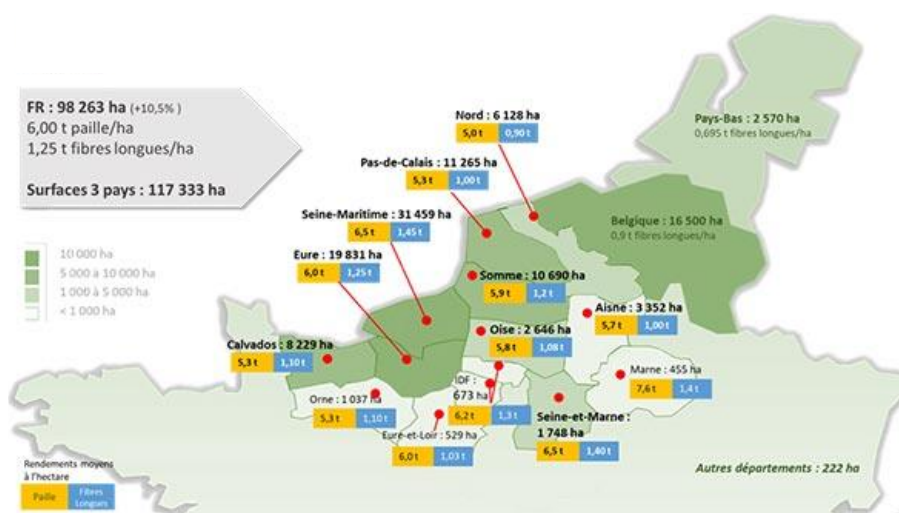


Figure 11 : Lin à fibres : Surfaces et rendements des récoltes de 2017^[96].

Du fait de l'incorporation de faibles quantités d'intrants chimiques en comparaison aux autres cultures céréalières et de l'inutilité d'arrosage nécessaire à sa production, cette plante est considérée comme ayant de faibles impacts environnementaux^[97].

La France est actuellement leader mondial dans la production de fibres longues de lin en termes de quantité et de rendement par hectare (70 % du lin mondial pour 105 000 ha cultivés en 2018^[12]). Au niveau régional, la région Hauts-de-France, avec près de 29 600 ha de terres cultivées,

représentait 33,5 % de la production française de lin à fibres en 2016. Sur le littoral, cette activité représente 60 millions d’euros de CA répartis sur 11 sociétés (240 salariés) et 1530 exploitations impliquées.

C.3. Étapes de la culture du lin

C.3.1. Le développement du lin

Le développement du lin textile se fait au cours de 5 étapes essentielles (Figure 12) : la levée qui se situe après la phase de germination et signe le début de la phase de croissance. La plante croît et sa sensibilité aux facteurs environnementaux augmente. Ensuite la floraison apparaît suivie de la maturité des capsules et des graines.

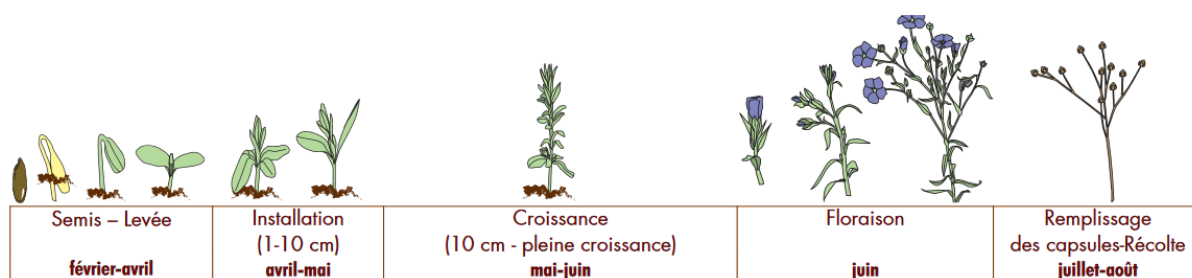


Figure 12 : Étapes de la croissance du lin de printemps^[98].

La graine est semée au printemps de la fin février à mi-avril. Au bout de 100 jours, le lin est levé et culmine à 1-1,20 m. Pendant cette période la tige pousse de 2,4 cm par jour et la paroi varie de 4 à 15% de la masse de la tige^[99]. Le cycle du lin textile étant court, il est sensible aux perturbations climatiques et à la nature du sol. La plante nécessite un climat doux et humide avec une pluviométrie de 700 mm au cours du cycle pour se développer. Les principaux facteurs affectant la qualité du lin sont un excès d’eau, d’azote ainsi qu’un faible peuplement. Ces facteurs sont à l’origine d’un phénomène appelé la « verse » qui se traduit par une croissance exagérée des fibres. Les racines plongeant à 1,5 m dans le sol, elles permettent à la plante de puiser efficacement les minéraux nécessaires à sa croissance. En conséquence une rotation des cultures tous les 6 à 7 ans est indispensable afin de ne pas épuiser les sols.

Ensuite, la floraison apparaît à la mi-juin. Les fleurs ne s’ouvrent que quelques heures en matinée puis fanent vers midi. Les fibres possèdent alors leur longueur optimale, cependant la paroi des tiges reste fine. Les capsules se forment dans les 15 jours suivant la floraison. La maturation de la plante s’effectue pendant encore 5 semaines suivant la floraison, période pendant laquelle les fibres de cellulose se développent essentiellement. La paroi varie alors de 15 à 60 % de la masse des tiges. La maturité est atteinte lorsque la tige est complètement jaunie, qu’une partie des feuilles tombent et que les capsules commencent à brunir. C’est à ce moment que le lin peut être arraché.

C.3.2. La récolte

La première étape de la récolte consiste à arracher (en juillet) la plante lorsque le premier tiers inférieur de la tige est défolié. Le lin est ensuite placé en andains sur le sol afin de permettre l'étape de rouissage (Figure 13).



Figure 13 : Photographies représentant les étapes d'arrachage (à gauche) et de rouissage du lin (à droite)^[100].

C'est une étape cruciale qui va avoir une grande influence sur les propriétés mécanique et esthétique des fibres. La succession de pluie et de soleil sur les plantes disposées en andains va transformer la pectose en pectine. Cette pectine qui soude les fibres à l'enveloppe de la plante va se dégrader sous l'action des enzymes des micro-organismes facilitant l'extraction des fibres. Pendant cette phase, les éléments comme la potasse et le phosphore sont restitués dans le sol. Le climat joue un rôle primordial sur la qualité du rouissage. Pendant le rouissage, qui peut durer 2 à 3 semaines suivant les conditions météorologiques, les pailles de lin sont retournées afin d'homogénéiser la qualité.

C.3.3. Le teillage

L'opération de teillage permet de séparer de manière mécanique les fibres du bois appelé aussi anas. Il suit un processus constitué des étapes successives d'égrainage, d'étirage, de broyage et du battage. Une fois ramassées, les pailles de lin sont étalées pour ne former qu'une seule strate. Des cylindres cannelés à grosses dentures vont venir broyer successivement le pied et la tête des pailles. Au fur et à mesure de l'avancement, la taille des dentures est diminuée. Les brisures de paille ou anas (50 %m du lin) sont aspirées afin de les séparer du reste du lot. Les fibres sont débarrassées des anas par le passage dans des tambours où elles sont frottées par de fines lames. Par ce biais, les fibres courtes, appelées étoupes (15 %m du lin), de moindre résistance sont récupérées sous la teilleuse *via* aspiration et une grande partie des poussières (8 %m du lin) et autres impuretés sont éliminées. Les fibres teillées arrivant en bout de ligne (22 %m du lin) sont homogénéisées par un opérateur puis conditionnées en balles de 100 kg^[101].

C.3.4. Applications des produits issus de lin

Le lin teillé appelé filasse est principalement produit pour le domaine du textile, de la corderie et depuis quelques décennies se développe dans le domaine des composites comme renfort fibreux (Figure 14). Les fibres destinées au domaine des composites peuvent se présenter sous forme de filasse directement pouvant être incorporée dans les composites unidirectionnels, sous forme de tissés dans le cas

de laminés ou encore sous forme d'étope dans la fabrication de mats. Ces dernières servent aussi dans le domaine de la papeterie dans le cas d'usages typiques comme la fabrication de papiers à cigarette, de papier de luxe ou encore de billets de banque. Les graines peuvent être soit utilisées pour ensemencher la culture suivante ou alors être utilisées dans le domaine agronomique ou de la chimie dans la fabrication d'huile de lin ou de solvants organiques. La majeure partie de la masse de la plante que sont les anas a su trouver des débouchés dans le domaine de la construction et de l'isolation ainsi que comme combustible dans les chaudières à anas. Enfin, les poussières peuvent être compostées et ainsi participer à nourrir les sols de la prochaine récolte de lin.

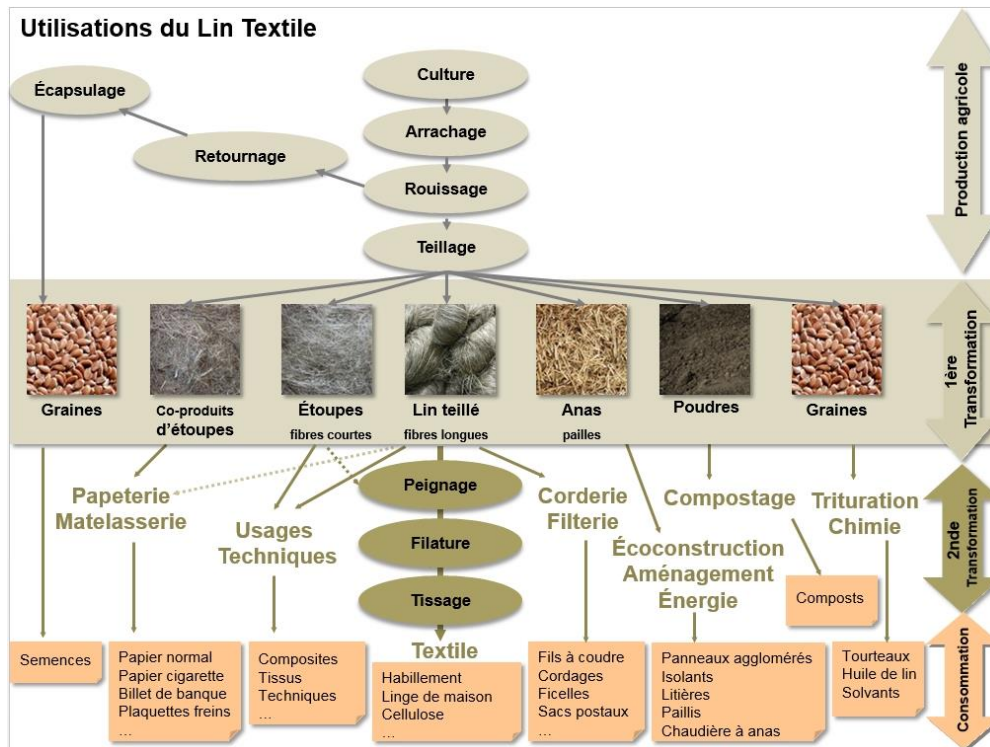


Figure 14 : Représentation des produits et coproduits obtenus selon les étapes d'une ligne de teillage du lin^[102].

C.4. Structure fractale de la tige à la microfibrille

Parmi les fibres naturelles, le lin est considéré comme l'une des plus résistantes^[103]. Par rapport aux autres fibres naturelles, les fibres de lin sont relativement solides. Ainsi Bos et coll. en 2002 ont déterminé que la résistance en traction des fibres élémentaires doit être de l'ordre de 1500 MPa dans le cas des fibres techniques^[104]. Ceci est dû en grande partie à sa constitution biochimique et à la structure de la fibre unitaire. La tige de lin contient plusieurs dizaines de faisceaux de fibres libériennes qui renferment plusieurs dizaines de fibres unitaires constituées de lamelles concentriques contenant des microfibrilles de cellulose liées par des pectines et une interface d'hémicelluloses (Figure 15).

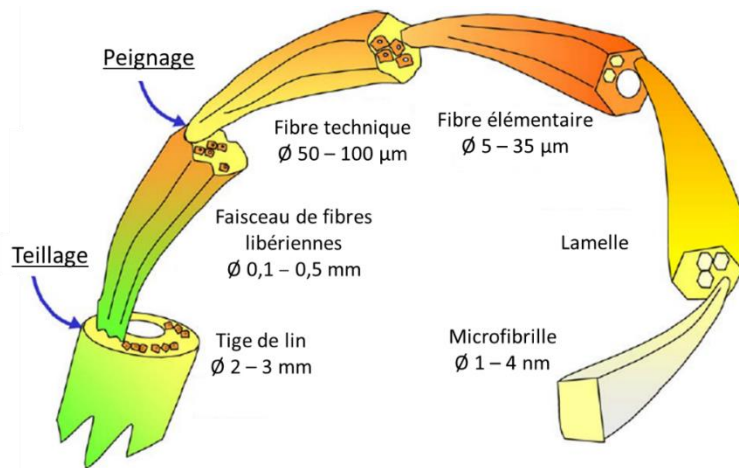


Figure 15: Représentation schématique de la tige à la microfibrille^[105,106].

C.4.1. La tige

La tige de lin mesure de 80 cm à 1 m de long et 2 mm de diamètre^[106-108]. Elle est constituée d'une structure concentrique selon la coupe transversale (Figure 16). De l'extérieur vers le centre, la tige est composée de l'épiderme, du parenchyme cortical (épiderme + parenchyme = écorce) dans lequel sont contenues les faisceaux de fibres. La tige comprend de 10 à 50 faisceaux de fibres selon la variété et le développement de la plante^[63,109]. Plus à l'intérieur, nous pouvons distinguer phloème secondaire (conduction sève) et le xylème secondaire appelé bois et chez le lin correspond aux anas. Le bois permet la conduction de la sève brute^[110]. Le phloème et le xylème constituent les anas ou bois du lin. Enfin, la tige de lin comporte une lacune en son centre.

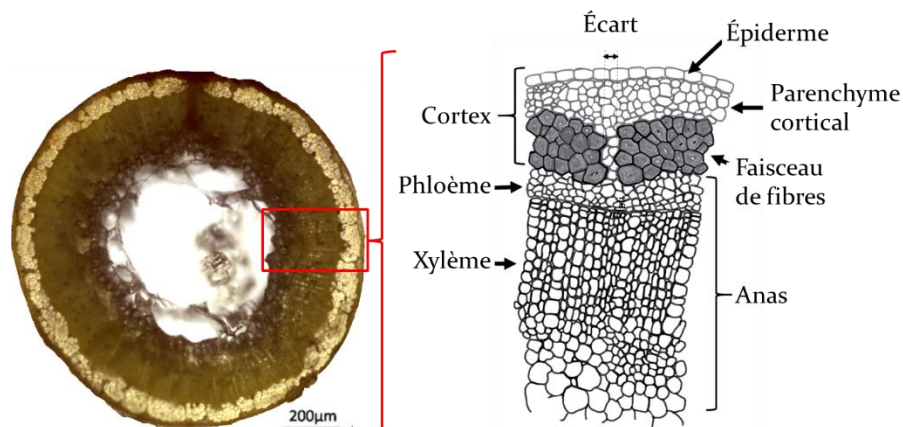


Figure 16 : Image et représentation de la coupe transversale d'une tige de lin. Adapté de Baley et coll. 2018.

Chaque partie de la tige joue un rôle particulier. Notamment, les faisceaux de fibres distribués uniformément en périphérie de la tige participent au soutien la plante et ainsi permettent de réduire les micro-flambements au niveau de ces zones de compression^[107]. De ce fait, les faisceaux de fibres jouent principalement un rôle de support mécanique^[111].

C.4.2. Le faisceau de fibres

Les faisceaux de fibres sont de forme ovoïde (Figure 17 a et b), mesurent de 0,1 à 0,5 mm de diamètre^[105] et sont constitués de 10 à 40 fibres unitaires^[63]. Les fibres se chevauchent sur une longueur de l'ordre de plusieurs dizaines de centimètres (Figure 17 a). Elles sont liées entre elles par une interphase appelée lamelle mitoyenne (ML) de 200 à 800 nm d'épaisseur^[112,113] (Figure 17 c). Ce liant est constitué de polysaccharides amorphes. Ces derniers sont principalement des pectines^[107] et de la lignine^[61]. De plus, la cohésion des fibres entre elles et du faisceau aux tissus voisins est effectuée par des ponts de pectate de calcium dans les tissus pectiques^[114,115]. Les fibres n'ont pas de section uniforme dans le sens longitudinal du faisceau et ne sont pas parallèles. En effet, elles se chevauchent pour remplir au mieux le faisceau et ainsi améliorer sa cohésion (Figure 17 a).

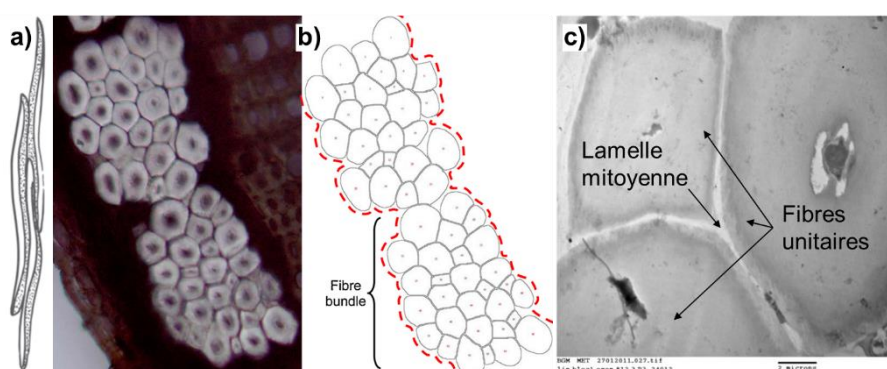


Figure 17 : a) Schéma de la disposition longitudinale d'un faisceau de fibres^[116]. b) Image et schéma de la coupe transversale d'un faisceau de fibre de lin^[117]. c) Micrographies TEM de coupes transversales de faisceaux de lin : observation des lamelles mitoyennes^[113].

C.4.3. La fibre élémentaire

Les fibres élémentaires (Figure 18 a et b) ont des longueurs comprises entre 1,6 à 90 mm^[84] et des diamètres compris entre 5 et 35 μm ^[63,105]. Leur section n'est pas circulaire mais polyédrique (Figure 18 b) avec généralement 5 à 7 angles permettant d'améliorer le remplissage du faisceau^[118]. Les fibres sont principalement agencées en micro et microfibrilles de cellulose, lesquelles sont disposées dans une matrice amorphe composée de polysaccharides non-cellulosiques (pectines et hémicelluloses) et d'un polymère phénolique (lignine)^[119].

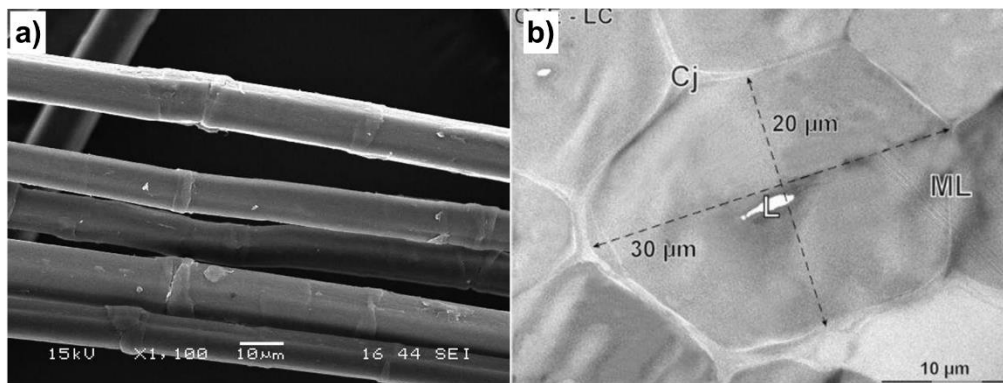


Figure 18 : a) Observation microscopique des fibres élémentaires de lin dans le sens longitudinale^[107]. b) Observation TEM d'une coupe transversale d'une fibre de lin de section polygonale^[85].

La fibre cellulaire se constitue de plusieurs structures concentriques (Figure 19). La paroi cellulaire primaire (PCW) la plus à l'extérieur est relativement mince soit environ $0,2 \mu\text{m}$ ^[65]. Elle est constituée de pectines telles que l'homogalacturonane (HGA) et le rhamnogalacturonane (RGI)^[57,107,120], d'un peu de lignine, et d'hémicelluloses (xylane : Xn) et de xyloglucane (XG) en très faibles proportions^[112,119] ainsi que de microfibrilles de cellulose disposées de manière erratique et multidirectionnelles^[62]. C'est une structure poreuse continue et flexible qui est très fortement liée à la lamelle mitoyennes. Cette dernière est la zone commune aux différentes fibres et la structure de contact entre les faisceaux fibreux et le parenchyme qui l'entour. À la différence de la paroi primaire et secondaire, la lamelle mitoyenne ne contient pas de cellulose.

Vers l'intérieur se trouve la paroi cellulaire secondaire (SCW) qui constitue la majeure partie du diamètre des fibres (Figure 19) dont l'épaisseur est de l'ordre de 5 à $15 \mu\text{m}$ et qui se compose principalement de celluloses, d'hémicelluloses et de pectines^[63]. Les cristallites de cellulose dans la SCW sont déposées dans des microfibrilles orientées et hautement cristallines qui sont collées ensemble par une phase d'hémicelluloses amorphes (mélange de différents polysaccharides ramifiés de plus bas poids moléculaire tels que le xylose, ou l'acide galacturonique)^[63,121]. Les hémicelluloses sont directement liées aux microfibrilles de cellulose et reliées aux pectines. Ainsi, la paroi secondaire est subdivisée en 3 couches qui possèdent une constitution et un arrangement distinct (Figure 19). De l'extérieur vers l'intérieur :

- La couche S1 : fine couche ($e = 0,1-2 \mu\text{m}$)^[66,122] principalement constituée de microfibrilles de cellulose, d'une faible proportion de pectines (HGA^[119]), d'hémicelluloses (telles que le XG ou le glucomannane (GM))^[122]. Généralement, dans la paroi cellulaire de type xylane, la cellulose est composée de microfibrilles disposées en spirales^[122].
- La couche S2 ou G constitue la couche mature de paroi cellulaire et est de type gélatineuse, avec un fort taux de microfibrilles de cellulose hautement cristallines ($65-80 \%$)^[66,85] en interaction latérale avec le galactane^[123]. C'est la couche la plus épaisse de la fibre ($e = 5-10 \mu\text{m}$)^[66] puisqu'elle représente 70 à 80% de la SCW^[66,85]. Du fait de son épaisseur, de l'organisation de ses microfibrilles

et de leurs liaisons fortes au galactane ramifié, la couche S2 est celle qui apporte les propriétés mécaniques de la fibre.

- La couche S3 ou Gn est la plus proche de la membrane plasmique (du lumen à maturité de la fibre). Elle est relativement fine en regard de S2 ($e = 0,5-1 \mu\text{m}$)^[66]. Sa composition diffère de celle de la couche S2 par un degré de cristallinité de la cellulose plus faible, la longueur des chaînes de galactane^[62] où la majeure partie du galactane n'est pas encore étroitement liée aux microfibrilles de cellulose^[123].

- Les microfibrilles apportent les propriétés mécaniques à la fibre. Elles sont espacées de 10 à 100 nm^[72] pour un diamètre de 1 à 30 nm selon la littérature^[68,72,124] et sont constituées d'un ensemble de fibrilles élémentaires appelées micelles. Chaque microfibrille est constituée d'une vingtaine de micelles espacées d'environ 1 nm chacune représentant un assemblage de 30 à 100 molécules de cellulose^[54,56]. Les microfibrilles ont une structure majoritairement cristalline ce qui leur procure leur caractère hydrophobe même si en milieu naturel, la paroi cellulaire est gonflée et les espaces entre les micelles et les microfibrilles sont remplis d'eau.

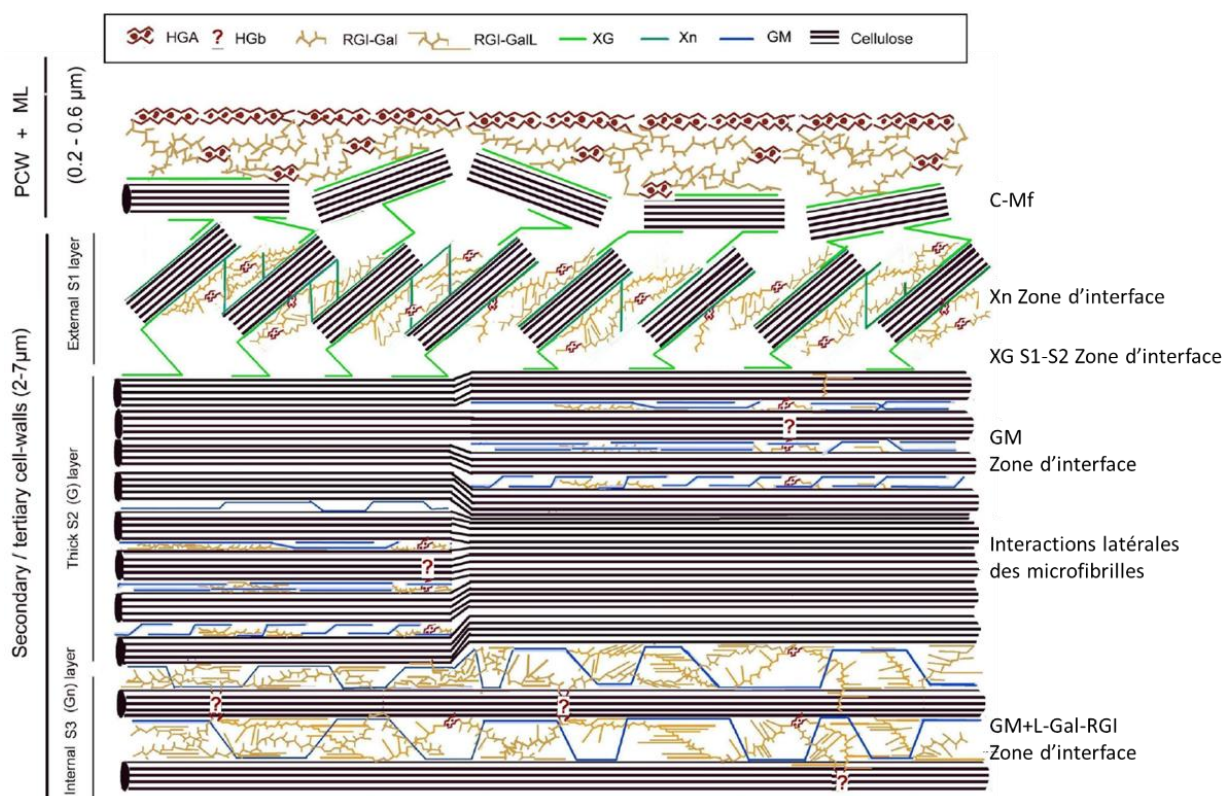


Figure 19 : Modèle multicouche des parois cellulaires des fibres de lin. HGA = Homogalacturonane, RGI = Rhamnogalacturonane, RGI-Gal = RGI ramifié avec chaîne latérale Gal, L-Gal-RGI= RGI avec chaîne longue de galactane, XG = xyloglucane, Xn = xylane, GM = glucomannane^[119].

C.5. Spécificités de la fibre de lin

Les fibres de lin étant situées dans la tige de la plante sont des fibres longues. Si leur longueur est comprise entre 2 à 90 mm, leur longueur moyenne est aux alentours de 35 mm. De même pour le

diamètre de la fibre qui varie tout au long de la fibre, il est compris entre 5 à 35 μm , mais est en moyenne de 20 μm . De fait les fibres de lin sont parmi les plus fines et les plus longues. Cela procure un haut rapport longueur sur diamètre (L/D) de 1750 ce qui permet aux fibres de lin de leur ouvrir un plus grand nombre de débouchés notamment dans les composites unidirectionnels ou les tissés.

De plus, leur constitution biochimique contribue aux bonnes propriétés des fibres car le taux de cellulose cristalline élevé (60 %^[125] pouvant aller jusqu'à 86 %^[126]) allié à un agencement hélicoïdal et un haut degré de polymérisation, qui varie entre 1200 à 15000^[70,116,125], procure aux fibres de lin une forte rigidité. Ajouté à cela, le faible angle microfibrillaire de la cellulose participe à ces bonnes propriétés de résistance en traction dans le sens de la fibre et les nombreuses liaisons hydrogènes entre les chaînes cellulosiques sont les vecteurs de cette rigidité et de cette résistance à la rupture des fibres. Enfin, au point de vue du teillage, le faible taux de lignine permet de faciliter l'extraction de la fibre et donc de diminuer le coût du traitement des fibres comparées à d'autres.

Tous ces facteurs conduisent au fait que les fibres de lin intéressent le domaine des matériaux composites et sont considérées comme l'alternative la plus crédible au remplacement des fibres de verre car ce sont celles qui possèdent le meilleur ratio entre les propriétés mécaniques et le prix au kilogramme de matière.

C.6. De l'utilisation la fibre de lin dans les matériaux composites

Les fibres de lin utilisées comme renfort dans les matériaux composites à matrice organique sont une alternative intéressante aux fibres de verre couramment utilisées. Elles bénéficient d'un bilan environnemental relativement faible pouvant être produite à échelle industrielle et locale. De plus, en comparaison aux fibres de verre les fibres de lin présentent une faible densité. Associées à de bonnes propriétés mécaniques, les fibres de lin révèlent des propriétés de résistance " σ_s " et de rigidité spécifique " E_s " comparables pouvant mener à la fabrication de pièces composites de propriétés mécaniques équivalentes avec un coût analogue voire inférieur aux composites standards. La grande longueur des fibres assure une bonne continuité du renfort et ainsi permet de limiter la propagation de fissures dans les composites. Enfin, le faible diamètre des fibres permet obtenir une grande surface de contact fibre/matrice assurant un bon transfert des contraintes dans le matériau.

D. Développement de matrices biosourcées

La recherche dans le développement de matériaux biosourcés mène à la transformation des matrices traditionnelles par la diversification des voies de synthèse en utilisant des composés moins toxiques et/ou biosourcés en respectant les principes de la chimie verte^[127]. Cette dernière établit les règles pour « la conception de nouveaux produits et procédés chimiques, s'appliquant à tous les aspects du cycle de vie des procédés, depuis les matières premières utilisées jusqu'à l'efficacité et la sécurité de la transformation, à la toxicité et à la biodégradabilité des produits et réactifs utilisés ». Dans ce domaine, les recherches se concentrent sur la transformation des polymères les plus utilisées

dans l'industrie plastique et composite comme le polyéthylène^[38] pour les matières thermoplastiques ou les époxy et polyuréthanes dans le cas des résines thermodurcissables.

D.1. Résines époxy biosourcées

D.1.1. Historique et applications des résines époxy

Depuis leur découverte, les résines époxy se sont imposées comme des éléments primordiaux de l'industrie ces 50 dernières années. Leur appellation provient du groupement chimique époxyde présent sur les éléments précurseurs du polymère. La polymérisation donne alors lieu à une résine thermodurcissable qui sert à de nombreux domaines industriels tels que les peintures^[128,129], les adhésifs^[130], les composants électroniques^[131] et divers matériaux^[132]. C'est ainsi devenu l'un des grands succès de l'industrie des matières plastiques avec une production mondiale en 2010 de 2 Mt^[133].

Problématique du DGEBA

La plupart des résines époxy sont formulées avec des précurseurs toxiques de l'industrie du pétrole notamment au travers de l'utilisation du bisphénol A (BPA)^[134] dans la formulation de l'éther diglycidyle de bisphénol A (DGEBA).

En 2009, le DGEBA représentait environ 75% de tous les pré-polymères époxydiques^[23]. Les bonnes propriétés thermomécaniques associées au BPA proviennent des deux cycles aromatiques qui la composent mais c'est aussi de ces cycles que résulte sa toxicité^[135]. De nos jours, de nombreuses études s'accordent sur son caractère de perturbateur endocrinien^[134]. Dans ce contexte, la substitution du BPA par une molécule issue de ressources renouvelables et possédant des propriétés physicochimiques suffisamment intéressantes pour l'industrie plastique constitue un défi majeur. Pour accéder à ces alternatives, il est nécessaire de sélectionner une molécule rigide non toxique pouvant être produite à l'échelle industrielle.

Molécules plateformes biosourcées

Les composés aromatiques ou phénoliques, par leur toxicité, sont à proscrire dans la quête de nouvelles molécules plateformes. Les résultats de recherches de nouvelles molécules plateformes aboutissent cependant à des résines moins performantes thermiquement et mécaniquement, raisons pour lesquelles les résines à base d'huiles sont souvent utilisées comme plastifiants^[136]. Pour augmenter les propriétés des résines époxydes, d'autres monomères biosourcés ont été étudiés tels que la vanilline^[137-139], les tanins^[140], l'eugéno^[141], le cardanol^[142], le syringaresinol^[143], et des polysaccharides tels que l'amidon^[144], le glucose^[145], et son dérivé : l'isosorbide^[141,146-153]. L'isosorbide répond à ces critères et est considéré comme un candidat viable pour remplacer le BPA dans les résines thermodurcissables^[154].

L'isosorbide est un diol bicyclique faisant partie du groupe des isohéxides composé de 2 cycles tétrahydrofurannes fusionnés entre eux avec un angle de 120°. Cette structure bicyclique lui confère une haute rigidité et une stabilité thermique allant jusqu'à 270 °C^[155]. Les isohéxides sont issus d'une hydrogénation suivie d'une double déshydratation des oses correspondants (D-mannose, du D-glucose et L-Fructose respectivement) et possèdent deux fonctions hydroxyles aux positions C-2 et C-5 orientées soit vers l'intérieur (endo) ou l'extérieur (exo) de la structure bicyclique (Figure 20).

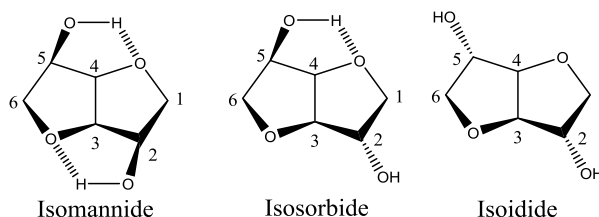


Figure 20 : Structure moléculaire des différents isohéxides. Inspiré de Fenouillot et coll.^[156].

Les isohéxides présentent deux groupements hydroxyles non-équivalents : OH-C₂ qui est orienté en exo par rapport au cycle et est stériquement plus disponible facilitant la fixation de groupements volumineux. L'OH-C₅ quant à lui est orienté en endo et forme une liaison hydrogène intramoléculaire dont l'effet est d'augmenter le caractère nucléophile de l'oxygène. Ainsi, l'isomannide est l'isomère le moins réactif vis-à-vis de la fixation de groupement volumineux sur l'oxygène, mais son caractère nucléophile permet des réactions de substitutions. Par ailleurs, l'isoidide présente la meilleure réactivité face à la fixation de groupement volumineux^[156]. Cependant celui-ci, tout comme le L-fructose, est rare dans la nature et sa production industrielle laborieuse impose un prix de vente 1500 fois supérieur à celui de l'isosorbide. L'abondance naturelle du glucose issue de la dégradation de l'amidon permet, quant à elle, une production en grande quantité d'isosorbide qui devient une molécule de choix pour l'industrie des biopolymères.

Aujourd'hui, l'isosorbide est fabriqué à partir d'amidon hydrolysé puis hydrogéné pour produire du sorbitol qui subit une double déshydratation pour obtenir de l'isosorbide (Figure 21). Sa production est principalement assurée par le groupe ROQUETTE (Figure 21) qui a lancé le programme Isosorbide POLYSORB®, industrie locale implantée en Nord de France qui assure en 2015 la production en France de 20 kt d'isosorbide distribuées à travers le monde.

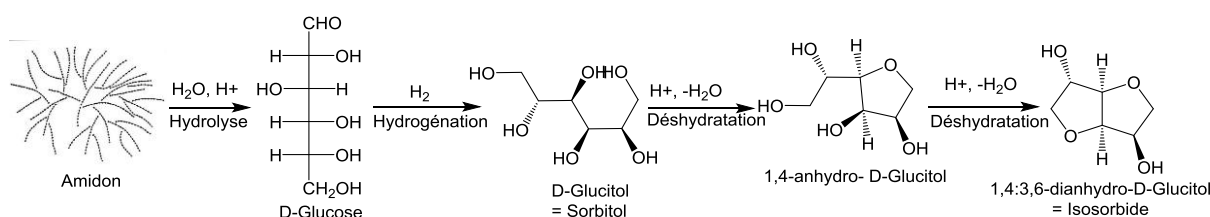


Figure 21 : Schéma général pour la synthèse d'isosorbide à partir d'amidon. Inspiré de Fenouillot et coll.^[156].

Ce diol biosourcé et biodégradable est déclaré comme « generally recognized as safe » (GRAS) par la Food and Drug Administration, renforçant de fait son applicabilité^[157]. L'isosorbide est déjà étudiée pour la synthèse d'autres polymères biosourcés tels que le polyméthacrylate^[155,158], les polyesters^[159,160] et en particulier les polyuréthanes non isocyanates par transformation directe^[161–163] ou indirecte^[152,164] *via* une étape de transformation des groupements hydroxyles en éther glycidyle suivie d'une carbonatation cyclique^[165].

D.1.2. Réticulation des résines époxy

L'obtention des résines thermodurcissables peut se faire par différentes voies. La première est l'homopolymérisation qui consiste en une polymérisation directe entre les groupements époxydes à l'aide d'un catalyseur permettant l'ouverture du cycle. Généralement ce sont des monomères qui conditionnent les propriétés de la résine obtenue, conduisant à des résistances à la chaleur et à l'environnement supérieures à l'hétéropolymérisation. Cependant, il convient souvent de procéder à un chauffage intense amenant à des structures rigides présentant de faibles résistances à la torsion et à l'impact. La seconde est l'hétéropolymérisation qui fait intervenir un agent de réticulation ou durcisseur présentant au moins 2 fonctions chimiques réactives vis-à-vis des cycles époxy. Les précurseurs époxy ont la faculté de réagir avec un grand nombre de groupements fonctionnels tels que les amines primaires ou secondaires, des acides carboxyliques ou des anhydrides d'acides^[166], avec une prépondérance d'utilisation pour les amines^[167].

D.2. Les polyuréthanes non-isocyanates (NiPU)

D.2.1. Introduction sur les polyuréthanes

Les résines polyuréthanes (PU) sont formées classiquement par la réaction de polyaddition entre un poly/di-ol avec du poly/di-isocyanate. La fonction uréthane ainsi formée présente une très grande stabilité et une rigidité exceptionnelle. Elles sont réparties en 3 grandes familles que sont les mousses rigides, souples et les non-mousses^[168] (Figure 22 a).

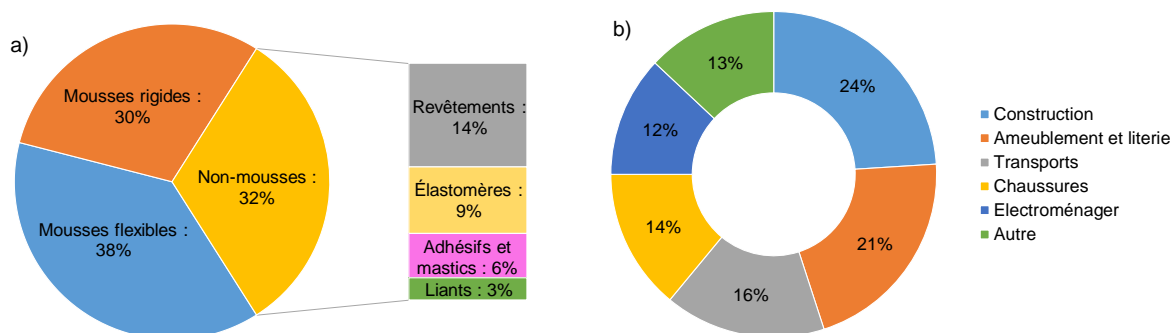


Figure 22 : Marché Européen des polyuréthanes : a) répartition de l'utilisation des familles techniques de polyuréthanes b) domaines d'application des polyuréthanes. Inspiré du rapport de l'ADEME^[168].

Les plastiques polyuréthanes sont largement utilisés depuis des décennies pour leurs bonnes caractéristiques, notamment leur résistance mécanique, leur légèreté et leur résistance au feu. Ces propriétés, associées à un faible coût de production, en font un matériau largement utilisé comme isolant, revêtement ou mastic d'étanchéité^[169] principalement dans les domaines du bâtiment et de la construction, de l'automobile, de l'électricité et de l'électronique^[168,170] (Figure 22 b).

La production d'isocyanates est réalisée par réaction entre une amine et un phosgène. Le phosgène^[171] et la fonction isocyanate^[172] elle-même présentent une toxicité importante qui pousse à revoir les méthodes de production. Dans le cadre actuel du développement durable et des nouvelles normes, plusieurs méthodes alternatives ont été étudiées pour produire des polyuréthanes plus écologiques telle la cyclocarbonatation de la fonction époxy.

D.2.2. Synthèse des polyuréthanes non isocyanates

Cyclocarbonatation de l'époxy

La préparation des NiPUs fait plus spécifiquement intervenir la polyaddition d'une diamine sur un bis-carbonate cyclique à 5 chaînons aboutissant à la formation de polyhydroxyuréthanes (PHU) linéaires. Cette voie a l'avantage de s'affranchir du passage par des groupements phosgènes et isocyanates, ainsi que la production de sous-produits tels que l'urée et le CO₂^[173]. Il existe également plusieurs voies de synthèse pour obtenir un composé bis-carbonate cyclique à 5 chaînons^[170,174-176].

Réticulation des cyclocarbonates par les amines.

La formation de PHU à partir de la polyaddition de cyclocarbonates et de diamines a été abondamment rapportée dans la littérature^[177-180]. Cette réaction (Figure 23) mène à l'ouverture du cyclocarbonate de deux manières différentes formant deux unités monomères distinctes^[7,181,182].

Dans une première étape, un intermédiaire tétraédrique est créé par attaque nucléophile de l'amine sur le carbonyle du carbonate cyclique. Dans un deuxième temps, une deuxième amine déprotone l'intermédiaire tétraédrique.

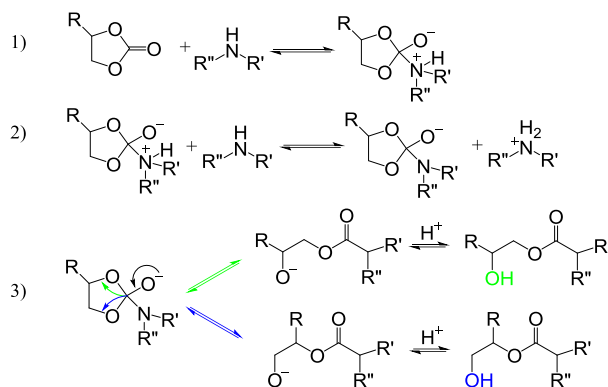


Figure 23 : Mécanisme de réaction entre des carbonates cycliques à 5 chaînons et des amines. Création d'un intermédiaire tétraédrique. Inspiré de Garipov et coll.^[179].

Dans une troisième étape, la densité électronique initie la rupture de la liaison C-O, conduisant à l'hydroxyuréthane contenant une fonction alcool primaire ou secondaire. L'ouverture du cycle carbonate donnant un alcool secondaire (Figure 23 3) bleu) est favorisée car l'hydroxyle est plus thermodynamiquement stable^[183]. La première étape de ce mécanisme est limitée dans un solvant aprotique. Cependant, dans un solvant protique, des liaisons hydrogènes sont créées entre le solvant et les hétéroatomes du carbonate, ce qui augmente la charge positive du carbone de carbonyle, favorisant l'attaque nucléophile de l'amine. Dans ce cas, l'étape limitante est la seconde qui correspond à la déprotonation de l'intermédiaire tétraédrique.

D.3. De la graine au mucilage de lin

Une des voies de développement des biomatériaux est d'utiliser des ressources renouvelables dans la conception de nouveaux polymères et composites. Les matériaux composés de polysaccharides sont les plus écologiques car ils peuvent se dégrader complètement sans laisser de résidus. Le mucilage de lin, issu de la graine, connaît déjà quelques applications dans le domaine agroalimentaire^[184], médical et/ou comme émulsifiant mais de nouvelles recherches tentent de développer de nouvelles applications, notamment dans la fabrication de composites biosourcés mucilagineux^[185,186].

D.3.1. Structure de la graine

Les graines représentent 5 à 8 % de la masse totale de la plante^[46] et sont composées d'environ 40 % d'huile, 30 % de fibres alimentaires, 20 % de protéines, 4 % de cendres et 6 % d'humidité^[187]. Elle est constituée d'un embryon ou germe, d'un albumen fin et de deux cotylédons enfermés dans un tégument (ou coque) appelé spermoderme^[187] (Figure 24 a et b).

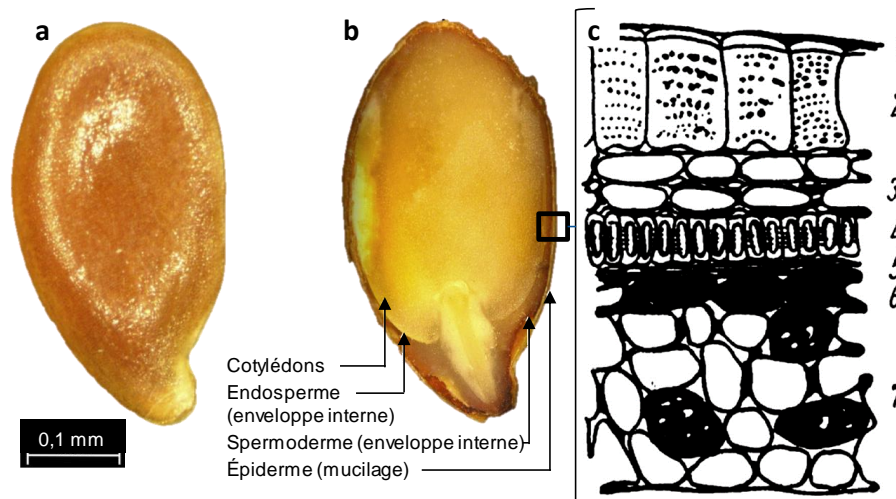


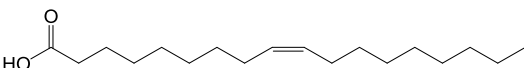
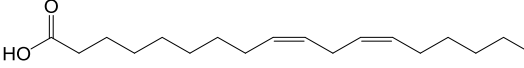
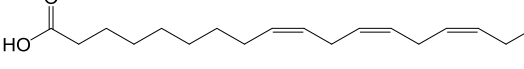
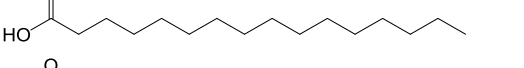
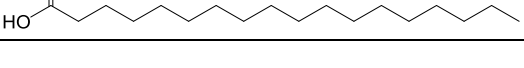
Figure 24: a) et b) Photo de la coupe d'une graine de lin. a) Vue externe, a) Vue interne^[188]. c) Schéma de la vue en coupe d'une graine de lin: 1) couche de cuticule, 2) épiderme muqueux, 3) parenchyme épais, 4) couche fibreuse, 5) cellules croisées, 6) couche de pigments, 7) albumen (*endosperm* en anglais)^[189].

Le cotylédon représente 55 % de la graine, suivi du tégument et de l'endosperme de 36% et de 4% d'embryon. L'endosperme contient principalement l'huile et les protéines de lin^[189] et constitue la couche la plus interne 7 et 6 de la figure 24 c. Le spermoderme est constitué des couches 3 à 5 dans lequel se trouve la couche fibreuse contenant une faible proportion de la cellulose et de l'hémicellulose. L'épiderme, couche la plus externe, est constitué des couches 1 et 2 appelées épiderme muqueux, qui contient les polysaccharides^[189] solubles dénomés mucilage, et d'une couche de cuticule. Ce qui est appelé amande est la partie formée de l'embryon, des cotylédons et de l'endosperme. C'est une réserve d'énergie et de nutriment permettant la germination et le développement de l'embryon^[187]. Suivant la localisation des tissus, la composition biochimique varie. Concernant la composition de la graine, ce taux varie en fonction de l'emplacement, du type de la plante^[190], et pour un même type de plante, en fonction de sa maturité et de son environnement (biotique et abiotique)^[187,191].

D.3.2. Biochimie de la graine

La graine de lin est une graine oléagineuse qui contient environ 41 à 43 % de lipide en moyenne et jusqu'à 55 %^[189] de la masse de la graine. La graine de lin contient de l'huile riche en acides gras polyinsaturés notamment en acides gras oméga-3 et oméga-6^[192]. Cette huile est stockée dans des corps gras qui protègent les triglycérides d'acide gras insaturés en les entourant d'une membrane composée de phospholipides et de protéines^[193]. Les triglycérides d'acides gras insaturés représentent 90 % des lipides^[192] et sont composés d'acide linoléique, d'acide linoléique et d'acide oléique. Les acides gras saturés sont principalement de l'acide stéarique et de l'acide palmitique (Tableau 6).

Tableau 6: Composition des acides gras des graines de lin^[187,192,194].

Nom commun de l'acide gras	Nomenclature biochimique	Formule semi-développée	Répartition (%)
Acide oléique	C18:1 ω 9		10 - 22
Acide linoléique	C18:2 ω 6		12 - 18
Acide α -linoléique	C18:3 ω 3		50 - 62
Acide palmitique	C16:0		4 - 6
Acide stéarique	C18:0		2 - 5,3

La teneur en protéines de la graine de lin est comprise entre 20 % et 32 %^[184,195]. Les différences en protéines peuvent être attribuées à la fois à la génétique, à l'environnement, à la variété de la plante^[194,196] et son lieu de production mais peuvent aussi être dues au facteur de conversion utilisé dans la détermination de la protéine ainsi que de la méthode de dosage utilisée^[184]. La majorité des protéines (56 à 70 %) se trouve dans les cotylédons et environ 30% dans le tégument et l'endosperme^[188,194]. Les principales protéines contenues dans la graine de lin sont l'albumine et la globuline^[184,197]. Le taux d'albumine dans le total des protéines varie de 26 à 40 % et le taux de globuline peut atteindre 73 %^[184]. Les protéines sont majoritairement situées dans les fractions 25-30 et 35-40 kDa (Figure 25) mais il a été montré que des fractions différentes contenaient les sous unités de globulines pour 50,9 ; 35,3 ; 30,0 ; 24,6 et 14,4 kDa^[197]. Les protéines sont composées de différents acides aminés (principaux : l'acide glutamique, l'acide aspartique, l'arginine...) dont une bonne partie est essentielle pour l'humain (histidine, isoleucine, leucine, lysine, méthionine, phénylalanine, thréonine, tryptophane et valine) et est extraite par hydrolyse acide^[187,188]. Elles peuvent se combiner à des polysaccharides pour former des glycoprotéines comme les protéines d'arabinogalactane^[188,198].

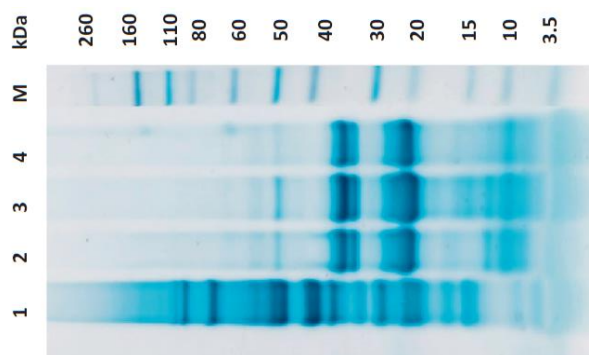


Figure 25: Profils SDS-PAGE de concentré de protéine de pois (PPC) et de concentré de protéine de lin (FPC) extraits selon une méthodologie différente: Voie M : marqueur de protéine standard, voie 1: PPC, voie 2: FPC alcalin, voie 3: FPC enzymatique, voie 4: FPC solvant enzymatique^[197].

Les polysaccharides représentent environ 28 à 40 % du poids de la graine^[187-189]. Ils peuvent être catégorisés en deux groupes : digérables ou non digérables par l'humain. Les oses que l'être humain peut digérer sont en faible proportion (1-2 %) et sont constitués de monosaccharides et d'amidon. Le reste est constitué de fibres alimentaires non digérables par les enzymes humaines^[187]. Les fibres alimentaires non digérables sont divisées en fibres insolubles (20-30 %) et solubles dans l'eau (6-10 %)^[199] avec un ratio soluble/insoluble comprise entre 20:80 et 40:60^[187,189]. Les fibres insolubles sont composées de cellulose (7-11 %), de lignine (2-7 %) et de fibres de détergent acide (10-14%)^[199]. Les fibres solubles appelées mucilage sont situées au niveau de l'épiderme de la graine et sont composées de polysaccharides acides et neutres^[187]. Leur composition peut varier selon la variété^[190,200] ou l'âge de la graine.

Dans les graines oléagineuses, les composés phénoliques se présentent sous forme de dérivés hydroxylés des acides benzoïque et cinnamique, des coumarines, des composés flavonoïdes. Les acides phénoliques peuvent être trouvés sous la forme estérifiée ou étherifiée. Les graines de lin contiennent également des quantités importantes de composés phénoliques complexes appelés lignanes^[184,187]. Dans la graine de lin, des concentrations allant jusqu'à 3 %m ont été signalées, faisant de ce dernier l'une des sources les plus riches en lignanes comestibles^[201].

Les graines de lin contiennent des minéraux dont les principaux sont le potassium (5-11 mg/g) et le phosphore (4-8 mg/g) mais aussi de quantités importantes de fer, de zinc et de manganèse ainsi que de petites quantités de cadmium. Les graines contiennent aussi une large gamme de vitamine B et de la vitamine C^[184].

D.3.3. Composition du mucilage

Le mucilage ou gomme de lin est une substance naturellement présente dans certaines plantes, dans lesquelles il joue le rôle de rétenteur d'eau^[202,203]. Par conséquent, il est défini comme un hydrocolloïde végétal translucide et amorphe résultant de la polymérisation d'un ou du mélange de plusieurs types de monosaccharides pouvant se combiner avec des acides uroniques. Jusqu'à présent, le mucilage de nombreuses plantes a été étudié comme l'aloès (*Aloe vera*)^[204], la graine de lin (*Linum usitatissimum L.*)^[8,57,184,186,189,190,198,199,203,205-211], le moghat (*Glossostemon bruguieri*)^[212], et bien d'autres^[213-215]. Parmi ceux-ci, le mucilage provenant des graines de lin s'est révélé avoir un potentiel considérable pour des applications larges et prometteuses allant de l'industrie alimentaire aux cosmétiques en passant par les soins de santé.

Biochimie de la gomme de lin

Le mucilage est une substance polymérique complexe de nature glucidique, à structure fortement ramifiée. Sa composition comprend une fraction d'oses neutres, appelées arabinoxylane, composés de L-arabinose (3-28 %), D-xylose (11-48 %) et D-galactose (13-14 %)^[188,199,203,211,216] à laquelle nous pouvons ajouter le D-glucose (2-3 %) et une fraction d'oses acides, rhamnogalacturonane

composés d'acide D-galacturonique (18-25 %), L-rhamnose (7-25,5 %), L-galactose (11,5-13 %) et L-fucose (2-9 %) [199,211,216]. La fraction neutre possède un squelette (1→4)-β-D-xylane auquel des chaînes latérales d'arabinose et de galactose sont attachées aux positions 2 et/ou 3 [199]. La fraction acide a un squelette constitué de résidus d'acide galacturonique (1→2)-lié à du α-L-rhamnopyranosyle et du (1→4)-lié à des résidus d'acide D-galactopyranosyluronique, avec des chaînes latérales de résidus de L-fucose et de L-galactose [199].

✚ Propriétés et applications du mucilage

Jusqu'à présent, les études sur le mucilage des graines ont porté principalement sur ces propriétés biochimiques destinées au domaine agroalimentaire dans le cas du lin oléagineux. Toutefois, peu de propriétés physiques ont été révélées [189,198,203,207,210,216] pour une utilisation du mucilage des graines du lin à fibre dans le domaine des matériaux. La solubilité du mucilage lui donne une grande capacité de rétention d'eau [208]. La viscosité du mucilage provient de la présence des oses neutres. Pour ces propriétés rhéologiques (rhéofluidifiant, épaississant et émulsifiant) (Figure 26) et son caractère inoffensif pour l'humain, le mucilage et ses composés ont été étudiés pour des applications alimentaires [190], pharmaceutiques [205] et cosmétiques [8,208,217] en tant que stabilisant d'émulsion.

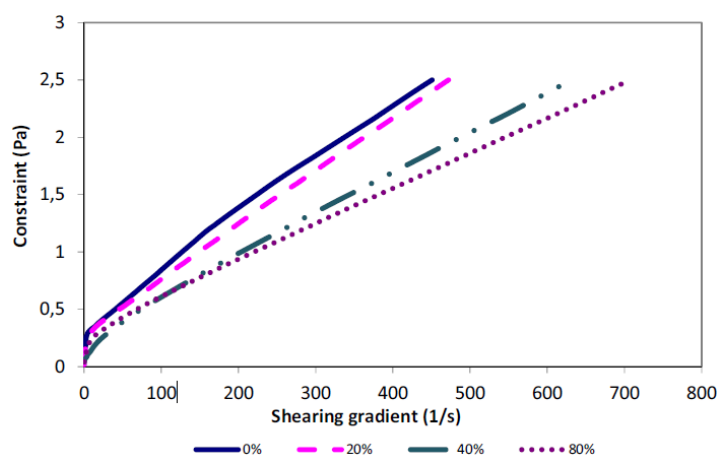


Figure 26 : Évolution de la contrainte en fonction de l'amplitude ultrasonique d'extraction des solutions de mucilage lyophilisé à 1% dans l'eau [192].

Il peut être également pris comme complément alimentaire pour sa richesse en lignanes et fibres alimentaires [187,218]. Pour obtenir des produits à faible ou forte teneur en protéines, des tentatives ont été faites pour éliminer le mucilage de graines de lin avec décorticage à sec des graines. La fraction de coque obtenue par ce procédé peut être utilisée comme matière première pour l'extraction de composés phytochimiques à propriétés antioxydantes [188,219].

Depuis peu, les recherches s'intéressent à l'intégration du mucilage et des différentes molécules extraites dans le domaine des plastiques et des matériaux composites [220] ou dans le domaine des composites comme matrice polymère renforcée par des fibres de lin pour fabriquer des

matériaux composites biosourcés, biodégradables et non toxiques^[185]. L'arabinoxylane, polysaccharide neutre du mucilage, a été étudié comme matrice polymère^[221,222] renforcée par de la cellulose^[221]. Ce mélange a permis de fabriquer des films composites ayant de bonnes résistances mécaniques avec une imperméabilité à l'humidité et à l'eau renforcée par rapport aux films de polysaccharides simples. Enfin, le mucilage a servi de molécule plateforme sur laquelle des groupements oxiranes ont été greffés en milieu basique permettant d'augmenter les propriétés des matériaux créés tout en limitant le gonflement à l'humidité^[186,223]. De plus, des matériaux mucilagineux renforcés par des fibres de lin ont été élaborés^[186].

Ainsi, l'utilisation de la gomme de lin comme matrice polymère apporte un intérêt dans le développement de composites biosourcés car elle peut permettre la fabrication de composites biodégradables dans le cas d'incorporation de renforts naturels. De plus, la cohésion entre les fibres naturelles et les matrices polymères standards^[224] peut parfois être pauvre tandis que le mucilage peut être chimiquement compatible avec les fibres naturelles et ainsi créer une bonne interface f/m.

E. Interface fibre/matrice

Comme évoqué, l'interface entre le renfort et la matrice joue un rôle essentiel dans la détermination des propriétés mécaniques des matériaux composites et la propagation de fractures (Figure 27 a).

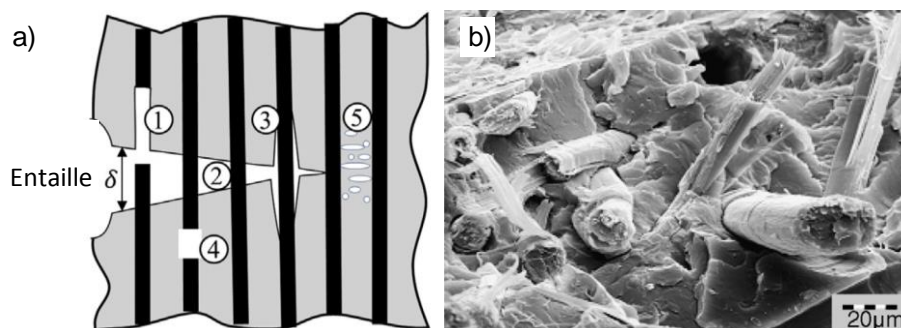


Figure 27 : a) mode d'endommagement des matériaux composites : δ déplacement, 1) déchaussement de la fibre, 2) pontage de la fibre, 3) décollement fibre/matrice, 4) défaillance de la fibre, 5) fissure de la matrice^[225]. b) image de la surface de rupture d'un composite PLA/Lin contenant 30 %m de fibres^[226].

Cette zone permet d'assurer le transfert des contraintes entre la matrice et le renfort. Une interface solide crée un matériau qui présente une résistance et une rigidité optimale, mais est de nature très fragile amenant à une propagation facile des fissures dans la matrice et la fibre. Une interface plus faible réduit l'efficacité du transfert de contrainte de la matrice à la fibre et par conséquent, la résistance et la rigidité ne sont pas aussi élevées, toutefois la ténacité est augmentée. Les composites à fibres naturelles sont distincts de ceux élaborés à partir de fibres artificielles du fait que les fibres naturelles sont des matériaux hautement hétérogènes, tant physiquement (Figure 27 b) que chimiquement.

E.1. Théorie de la cohésion

Différents mécanismes sont mobilisés au niveau de l'interface entre la fibre et la matrice et sont expliqués par la théorie de l'adhésion cohésion (Figure 28).

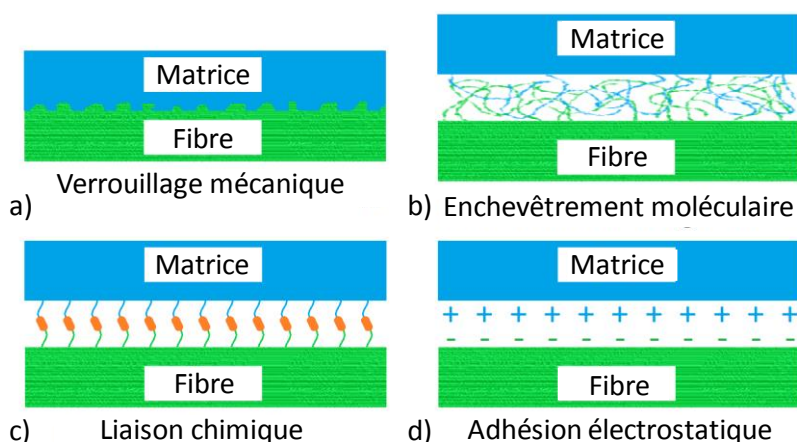


Figure 28 : Principaux mécanismes de liaison interfaciale fibre/matrice. Inspiré de Rao et coll. (2018).

✚ *Le verrouillage mécanique*

Le verrouillage mécanique ou ancrage mécanique admet que l'adhésion s'effectue au moyen de la texture (Figure 28 a) de surface de la fibre (porosité, aspérités, cavités...) et est considéré comme le facteur prédominant dans le contrôle de la cohésion des composants^[227]. Ce phénomène est un avantage dans le cas des fibres naturelles car leur état de surface n'est pas parfait permettant une rugosité intrinsèque de la fibre au contraire des fibres de verre par exemple qui sont lisses. L'ancrage mécanique dépend aussi beaucoup de la matrice polymère qui doit être à l'état liquide afin de favoriser l'imprégnation dans les aspérités et donc la viscosité est un paramètre important à prendre en compte autant que la rugosité de la fibre qui multiplie la surface de contact fibre/matrice.

✚ *L'enchevêtrement moléculaire*

Une interdiffusion entre les atomes et les molécules des composés peut s'effectuer au niveau de l'interface. De cette manière, les chaînes moléculaires s'enchevêtrent (Figure 28 b) pour créer une interphase plutôt qu'une interface où la longueur des chaînes moléculaires, ainsi que le nombre des liaisons déterminent la force d'adhésion fibre/matrice. Les liens engagés sont des liaisons de Van der Waals ainsi que covalentes^[228,229].

✚ *Liaisons chimiques*

Les liaisons chimiques apparaissent lorsque les groupes chimiques en surface des fibres réagissent avec des groupes compatibles de la matrice polymère (Figure 28 c). La force de cohésion est dépendante du type de liaison de même que du nombre de liaison par section. Les liaisons considérées sont des liaisons covalentes ou ioniques et mène à une forte cohésion. Ce phénomène est

connu dans les composites et optimisé dans le cas des composites standards par l'utilisation d'agent de couplage le plus souvent. L'exemple le plus commun est le traitement de surface des fibres de verre aux silanes^[228] qui réagissent avec ces dernières puis avec la résine thermodurcissable lors de la phase d'imprégnation. L'oxydation des fibres de carbone est aussi un bon exemple amenant à une meilleure compatibilisation entre les matrices et les fibres^[230].

Adhésion électrostatique

L'adhésion ou attraction électrostatique intervient lorsqu'il y a un transfert électronique des constituants des deux surfaces (Figure 28 d). La source de ce transfert peut être la composition chimique hétérogène des fibres ainsi que la rugosité des surfaces pouvant mener à la création de charges électrostatiques. Cet effet concerne principalement les composites contenant des charges métalliques mais peut aussi être présent dans le cas des composites à fibres naturelles et matrices thermoplastiques^[229].

L'optimisation des différents mécanismes de cohésion permet d'améliorer l'interface fibre/matrice des matériaux composites réduisant la propagation des fractures et permettant d'améliorer les propriétés mécaniques des matériaux ainsi que le vieillissement à la fatigue, augmentant par la même la durée de vie des pièces produites.

F. Les ultrasons pour un développement durable

Dans les travaux de cette thèse, les traitements ultrasonores vont être utilisés pour leurs effets physiques, pour individualiser des fibres de lin ou l'extraction de mucilage, ainsi que pour l'activité sonochimique dans l'oxydation de la matière végétale.

Dans un milieu liquide, la propagation des ondes acoustiques permet de créer un phénomène particulier découvert à la fin du XIX^{ème} siècle qu'est la cavitation acoustique^[13,231]. L'utilisation de fréquences ultrasonores, c'est-à-dire au-dessus de la fréquence audible par l'homme, permet de générer un dynamisme de cavitation très énergétique conduisant à des effets de nature physique (mécano-acoustique) et/ou chimique (sonochimique) sur le milieu^[232]. La sonochimie est considérée comme un procédé « vert », bien qu'encore peu développée dans le milieu de la chimie industrielle, elle peut être appliquée de façon polyvalente pour les réactions tant en milieu homogène qu'hétérogène. La sonochimie permet d'atteindre d'excellents rendements en synthèse organique en des temps permettant la réduction des coûts énergétiques en adéquation avec le développement d'une économie post-carbone^[13,233]. Les effets physiques des ultrasons facilitent les transferts de phase des constituants et peuvent faciliter l'extraction de substituants de biomasse^[234].

F.1. Généralités sur les ultrasons

Une onde ultrasonore est caractérisée par deux grandeurs principales que sont sa fréquence de vibration (Hz) ainsi que son amplitude (W) permettant de calculer l'énergie transmise dans le milieu. Le domaine des ultrasons (US) est divisé en zones selon la fréquence et la puissance dans lesquels vont s'inscrire les différentes applications des ultrasons (Figure 29).

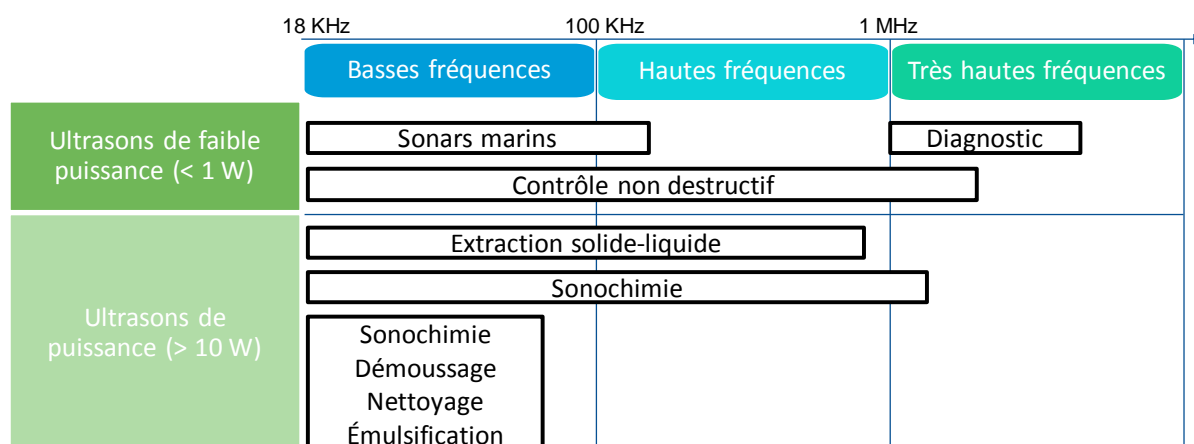


Figure 29 : Domaines et applications des ultrasons. Inspiré de Pétrier et coll.^[235].

À faible puissance, aucune autre interaction que vibratoire avec la matière n'affecte le milieu traversé. C'est pour cela que les ultrasons sont utilisés dans le diagnostic médical ou le contrôle non destructif. À partir d'une certaine puissance, l'onde acoustique provoque des phénomènes physiques non linéaires menant à des modifications chimiques du milieu traversé. La génération d'ondes ultrasonores nécessite un dispositif permettant la transformation d'une énergie en vibration par un appareil appelé transducteur. Il en existe plusieurs sortes, mais la génération d'ondes vibrationnelles par dispositif piézoélectrique en céramique est la plus répandue dans la gamme de 20 kHz à plusieurs MHz.

F.2. Effets des ultrasons

Les effets provoqués par l'onde ultrasonore sont tributaires des paramètres intrinsèques de l'onde (fréquence, puissance) et du milieu (caractéristiques physico-chimiques : viscosité, tension de vapeur..., température, pression, concentration et nature des gaz dissous).

Dans un liquide, la pression radiale de l'onde entraîne un mouvement des particules générant un courant acoustique de convection menant à la formation de vortex dans le sens radial et de fontaine acoustique dans le sens longitudinal de la propagation de l'onde (Figure 30 a). Le mouvement engendré permet le brassage et l'homogénéisation du milieu. Les vibrations mécaniques des ultrasons génèrent une vague de pression à travers le milieu (liquide). L'onde de pression acoustique qui se propage dans le milieu engendre des zones de haute (compression) et de basse (raréfaction) pression^[232]. Pendant la raréfaction, lorsque la pression hydrostatique atteint une valeur inférieure à la tension de vapeur du liquide la dilatation des molécules conduit à la germination de bulles de vapeur, issues du gaz dissous dans le milieu, appelées bulles de cavitation^[232,235]. Durant les phases de raréfaction des

molécules de liquides entrent dans les bulles tandis que dans les phases de compression, le gaz se diffuse dans le liquide selon la loi de Fick relative au transfert de masse^[233]. Ces mécanismes conduisent soit à la dilatation des bulles au cours du temps et des cycles de compression/raréfaction menant à la flottaison puis la coalescence des bulles, soit à l'effondrement au cours d'une phase de compression (Figure 30 b)^[232,235,236].

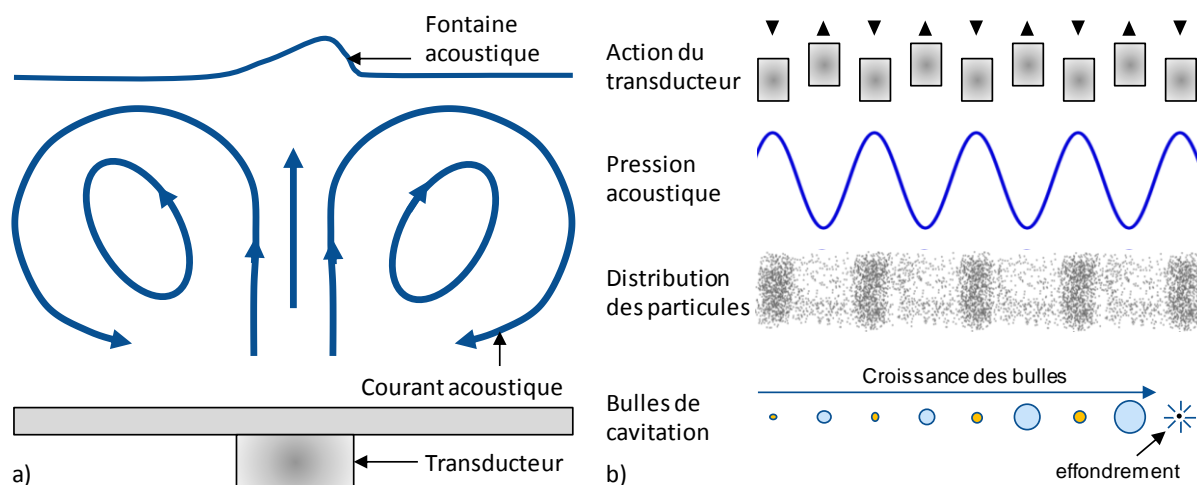


Figure 30 : Effets de la propagation des ondes ultrasonores et de cavitation acoustique dans un liquide : a) pression de radiation induisant un courant de convection^[235,237], b) transmission de l'onde de pression générant une vague de pression menant aux phénomènes de cavitation acoustique^[232,235,236].

Le comportement de la bulle de cavitation résulte du volume initial de la cavité ainsi que du champ de pression à laquelle elle est soumise. À faible amplitude de pression, les cavités de faible volume peuvent se dissoudre rapidement, mais lorsque la fréquence de variation de la taille de la cavité entre en résonance avec la fréquence de l'onde ultrasonore, le diamètre de la bulle varie de façon sinusoïdale avec l'évolution du champ de pression. Ce phénomène est appelé cavitation stable et ne mène habituellement à aucun effet sonochimique. À forte amplitude, l'évolution de la taille de la bulle n'est plus corrélée à la variation du champ de pression menant à l'expansion du volume gazeux appelé cavitation transitoire. La bulle subit alors des déformations rapides asymétriques, des projections de liquides à l'intérieur de la bulle génèrent de nouvelles microcavités dans le milieu jusqu'au brusque collapsus de la bulle. L'effondrement de la cavité crée des conditions de températures (5000 K) et de pressions (1000 atm) extrêmes localisées menant à la formation de radicaux à l'intérieur et autour de la bulle, à des microjets de haute vitesse (centaines de km.h⁻¹) et à des émissions lumineuses (sonoluminescence) provoquées par l'excitation des molécules^[231,232,235,236].

Les réactions sonochimiques engendrées par la cavitation acoustique peuvent être classées selon trois types. Les réactions de type I s'effectuent en milieu homogène et utilisent les conditions extrêmes produites au voisinage et dans la bulle de cavitation lors de son implosion. Les effets sont répertoriés dans ce qui est appelé théorie du point chaud (hot spot) qui englobe la production des conditions extrêmes de pression et de température ainsi que la création de radicaux libres réactifs

initiateurs des effets chimiques des ultrasons^[232,235,238]. Les réactions de type II s'effectuent en milieu hétérogène et bénéficient des effets physiques des ultrasons (microémulsions à l'interface des systèmes biphasiques, réduction de taille de particules...). De ce fait, les produits intermédiaires ainsi que les réactions chimiques ne sont pas modifiés par la cavitation. Ces effets sont recherchés et présentent de grands intérêts pour différents secteurs (alimentaire, cosmétique, pharmaceutique...) et trouvent de nombreuses voies de valorisations mais sont regroupés sous le terme de « fausse sonochimie ». Les réactions de types III font intervenir les effets physiques et chimiques des ultrasons et s'effectuent aussi en milieu hétérogène durant lesquels des échanges d'électrons surviennent^[235].

F.3. Applications et défis de la sonochimie

Les effets sonochimiques induits par les ultrasons de puissance mènent à différentes applications dans de nombreux domaines de petite échelle.

La synthèse organique est un domaine d'application important qui utilise l'efficacité des ultrasons pour résoudre les difficultés de synthèses peu réactives. Les réactions utilisées en milieu hétérogène peuvent apporter de nombreux avantages. En effet, les échanges à l'interface liquide/liquide peuvent être à l'origine de catalyses à transfert de phase pouvant être effectuées à basses températures. Ils peuvent être à l'origine de réactions d'élimination, de substitution, de condensation, d'oxydation ou de réduction, d'alkylation ou encore de cyclisation^[236]. De ce fait, les ultrasons peuvent être utilisés pour l'initiation et/ou l'accélération des réactions, l'utilisation de conditions plus douces, la diminution des étapes de synthèse, la possibilité d'utiliser des réactifs bruts^[239]. L'utilisation des ultrasons en milieu solide/liquide peut permettre l'activation de surfaces (métalliques notamment) par nettoyage des surfaces en contact avec le milieu réactif.

Le domaine des matériaux est aussi une voie pour laquelle les ultrasons de puissance peuvent avoir un intérêt pour l'organisation et la modification à différentes échelles (nano et micro) des structures minérales, organiques et des polymères. L'induction des micro-courants au voisinage des bulles de cavitation engendre des gradients de pression qui peuvent stimuler la germination et la croissance de petits cristaux de tailles homogènes. Lors de la création de points chauds lors du collapsus des bulles de cavitation, les vitesses d'échauffement et de refroidissement élevées participent à la génération, dans la bulle, d'espèces limitant leur agrégation et menant à des nanostructures. Au contact de macromolécules ou de polymères, les contraintes mécaniques appliquées par les ultrasons ou la création de radicaux peuvent être initiatrices de dégradation chimiques menant à une réduction de la taille mais aussi à l'amélioration de la distribution en taille des molécules. À l'inverse, en présence de monomères, les effets chimiques (condensation, oxydation...) peuvent mener à une polymérisation. Ces effets induits ouvrent donc la voie à la production contrôlée de macromolécules permettant de maîtriser les propriétés des polymères.

Par ailleurs, les ultrasons ont aussi conquis le domaine environnemental. En effet, la variation de pression peut engendrer des lyses cellulaires pouvant être utilisées comme bactéricide. L'effet

oxydant des ultrasons peut être utilisé afin de faciliter la dégradation des polluants (composés aromatiques, hydrocarbures) pouvant être utilisés dans le traitement des eaux. Couplé à d'autres sources de radicaux (ozone, UV, réactifs de Fenton...), les effets de dégradation des polluants par les ultrasons sont améliorés.

Les applications des ultrasons dans le décapage et nettoyage de surfaces peuvent toucher des domaines aussi vastes que la filtration ou encore l'électrochimie. Ils permettent d'améliorer les réactions, tout en augmentant la durée de vie des dispositifs sans altérer les propriétés chimiques. Les effets détournés du décapage peuvent aussi faciliter l'extraction de composés notamment utilisés dans les domaines agroalimentaires ou de la génération de biogaz^[232,234,236,238,239].

F.4. Les différents types de réacteurs

Les bacs à ultrasons sont largement utilisés en laboratoire pour nettoyer la verrerie ou séparer les émulsions. Ils génèrent des fréquences de faibles amplitudes (25-50 kHz) de manière indirecte dans le milieu (aqueux le plus souvent). L'irradiation est transmise par le liquide jusqu'à un ballon dans lequel s'effectue la réaction. De ce fait, le champ acoustique n'est pas homogène, l'intensité ultrasonique reçue dans le milieu réactif est très dépendante de la position du ballon dans le bac et de nombreuses pertes énergétiques sont opérées au fur et à mesure des différents milieux traversés par les ondes. De ce fait, l'efficacité et la reproductibilité des expériences sont limitées.

Les sondes ultrasonores ou sonotrodes permettent une irradiation acoustique directement dans le milieu et des amplitudes acoustiques 100 fois plus intenses que les bacs à ultrasons. Différentes formes de sonotrodes existent selon les applications de champs recherchées (Figure 31 a). La sonotrode peut être plongée partiellement (b) et la majorité des bulles de cavitation sont émises à la pointe. Elle peut aussi être complètement immergée (c) et dans ce cas la géométrie de la sonde est adaptée pour une meilleure répartition tout au long de la sonde.

Cependant, l'utilisation de sondes ultrasons de hautes puissances, généralement produites en alliages de titane, induit une augmentation de la température du milieu pouvant entraîner des modifications physico-chimiques de ce dernier. De plus, la génération des points chauds s'accompagne d'une détérioration par érosion de la sonotrode menant à une pollution du milieu réactionnel en particules métalliques. Pour remédier à ces inconvénients, la génération d'ultrasons en mode pulsé est privilégiée pour réduire l'élévation de la température et la fabrication de sonotrodes non métalliques peut pallier la dégradation du dispositif.

La génération d'ultrasons de hautes fréquences nécessite de fixer les générateurs piézoélectriques aux réacteurs et de les protéger par des hublots en verre. D'autres types de réacteurs peuvent être utilisés comme les réacteurs dits « cup-horn » pouvant être apparentés à des bacs à ultrasons de haute intensité dans lesquels le champ ultrasonore est mieux réparti. Tous ces réacteurs permettent une utilisation en lots (batch). Le couplage d'un dispositif de circulation de liquide à un réacteur ultrasonore permet de produire une réaction en continu dans un circuit ouvert^[13,233,235].

Un des défis majeurs permettant l'industrialisation des ultrasons est la montée en échelle des procédés ultrasoniques.

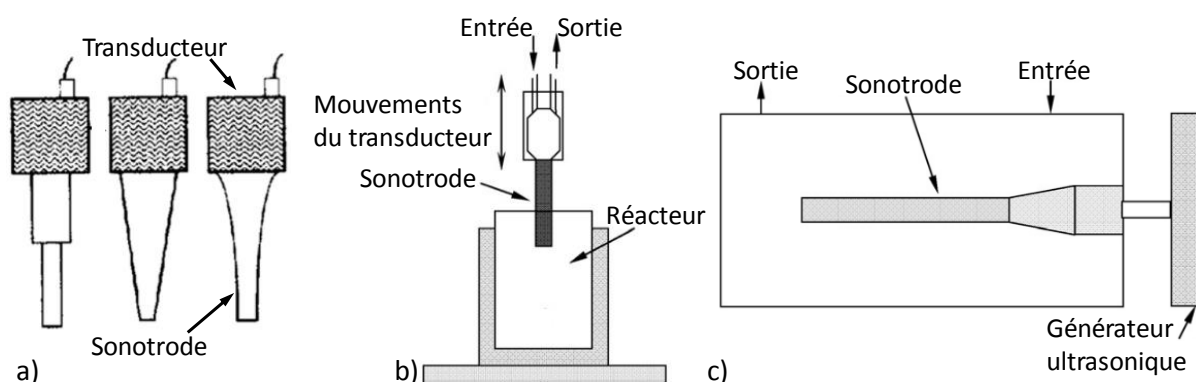


Figure 31 : Sondes ultrasonores : a) différents types de sondes, b) sonde partiellement immergée, c) sonotrode immergée. Inspiré de Sonam et coll.^[240].

F.4.1. La montée en échelle des dispositifs ultrasons

La conception de réacteurs sonochimiques performants et la montée en échelle des expériences ultrasoniques effectuées en laboratoire sont des objectifs prédominants dans l'industrialisation des procédés. La majorité des avantages pour lesquels les ultrasons sont utilisés en milieu liquide est liée aux effets physiques de la cavitation acoustique. De ce fait, la compréhension des effets physiques et chimiques est primordiale en vue d'optimiser les processus. Pour cela différentes méthodes de caractérisation et de modélisation de l'activité sonochimique par le relevé des paramètres de formation de radicaux, de transfert de phase, d'activité de sonoluminescence accompagnent le développement des procédés^[238].

Afin d'adapter la montée en échelle des procédés ultrasoniques pour la mise en place en milieu industriel, différentes lignes directrices ont été présentées^[241]. Le traitement de grands volumes, des informations sur l'énergie absorbée par le milieu sont nécessaires afin de pouvoir anticiper l'énergie nécessaire à l'activation des réactions. L'utilisation des ultrasons de hautes puissances peut amener à des limites techniques et ne garantit pas la réussite car à partir d'un certain niveau de puissance, les performances ultrasoniques diminuent. De même, le temps de réaction doit être réduit et le rapport temps/puissance doit être optimisé. L'étude de ces caractéristiques peut s'effectuer dans un dispositif semi-pilote qui va permettre de faciliter le transfert de technologie à l'échelle supérieure à moindre frais tout en diminuant la dépense énergétique. Le choix de la technologie de départ permet d'économiser de l'énergie^[240]. Au niveau des appareillages, la technologie limite l'essor des ultrasons dans le milieu industriel. En effet, la puissance maximale d'un appareil est de 3-4 kW de puissance efficace ce qui signifie que pour une application industrielle, la multiplication du nombre des transducteurs est nécessaire pour atteindre la puissance nécessaire ce qui engendre une complexification de l'optimisation du procédé^[13].

La conception d'un réacteur doit tenir compte de plusieurs spécificités pour assurer une activité de cavitation adaptée aux grands volumes, selon les conditions de température et de pression attendues. De ce fait, le type et le nombre de sondes doivent être étudiés ainsi que les propriétés intrinsèques du milieu réactif et les conditions de pression et de températures nécessaires à la réaction. Le choix de la taille et de la géométrie du réacteur est primordial et les vitesses des champs de convection induisant l'agitation et l'écoulement des fluides doivent être adaptées. Enfin, l'érosion du dispositif est à prendre en compte dans le coût du dispositif, de ce fait, le choix des matériaux de l'appareil est une étape importante^[237,240,242-245].

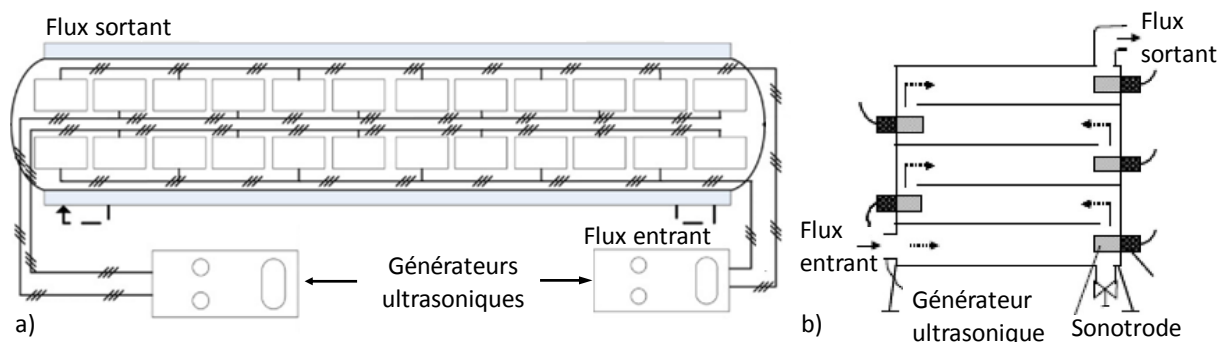


Figure 32 : Générateurs semi-pilote à flux ultrasonique dans le sens a) radial au courant (72 L)^[242] et b) à contre-courant (29L)^[237].

L'utilisation de la cavitation acoustique générée par les ultrasons est un dispositif efficace dans le but d'augmenter les rendements et les vitesses de réaction tout en effectuant des économies d'énergie notamment pour certaines applications à haute valeur ajoutée. Cependant, la montée en échelle reste une étape compliquée et coûteuse. Pour cela, l'utilisation de dispositifs semi-pilotes ou pilotes destinés à l'étude des effets des paramètres ultrasoniques sur l'activité cavitationnelle rapproche différentes disciplines et nécessite un développement du travail en collaboration entre théoriciens et praticiens^[13].

G. Conclusions

Dans ce chapitre, les recherches bibliographiques présentées se sont concentrées sur les notions majeures de ce mémoire de thèse. Elles permettent d'introduire la problématique de l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites biosourcés à base de mucilage et de fibres de lin comme ressources locales et biosourcées pour remplacer les matériaux composites standards.

En premier lieu, le contexte de développement de nouveaux matériaux composites biosourcés ainsi que les intérêts d'utiliser les fibres naturelles comme renfort ont été introduits. Puis, la culture locale du lin a été établie et les propriétés du lin à fibres ont été mises en avant pour la conception de matériaux renouvelables et biodégradables avec des propriétés mécaniques améliorées.

Par la suite, nous avons abordé la problématique des résines pétro-sourcées et leur remplacement par des résines biosourcées moins toxiques. Pour cela, nous avons choisi de travailler

sur la synthèse de précurseurs époxy et polyuréthane à partir d'isosorbide produite en Hauts-de-France. Afin de favoriser l'utilisation de ressources locales dans le développement de matériaux plus respectueux de l'environnement, les propriétés du mucilage et ses applications dans le domaine des composites ont été décrites.

Les paramètres de mise en œuvre ainsi que les propriétés intrinsèques des constituants des matériaux jouent un rôle sur les caractéristiques finales du matériau. Nous nous sommes intéressés à l'interface entre la fibre et la matrice comme vecteur des propriétés mécaniques et avons transcrit les théories de l'adhésion ainsi que les traitements utilisés pour améliorer les propriétés à l'interface.

Finalement, le développement de matériaux écologique s'accompagne par l'évolution des méthodes de fabrication et de synthèse. Dans cette optique, les procédés ultrasoniques utilisés dans cette thèse, les effets et domaines d'application de ces dispositifs ont été mis en lumière et présentés comme techniques efficaces de traitement pouvant aider au développement de matériaux durables.

Chapitre II: Synthèse de précurseurs de résines biosourcées

A. Synthèse hétérogène assistée par ultrasons d'oligo-isosorbide glycidyle éthers biosourcés : vers des précurseurs époxy plus verts

A.1. Introduction

La résine époxy est la résine thermodurcissable la plus largement utilisée^[133]. En raison de son cycle aromatique lui conférant une stabilité thermique élevée, le bisphénol A (BPA) est le précurseur d'époxy le plus largement utilisé et se trouve dans 90 % des résines époxy réticulées. Néanmoins, sa toxicité pour la reproduction^[135] nécessite le développement d'alternatives viables utilisant des ressources renouvelables. Les huiles végétales, les protéines et les polysaccharides ont été étudiés de la sorte^[6]. L'isosorbide est considéré comme un candidat viable pour remplacer le BPA dans les matériaux thermodurcissables^[156]. Le moyen le plus commode de produire un précurseur de diglycidyle éther d'isosorbide consiste à greffer des groupes époxy en isosorbide en les mélangeant avec de l'épichlorhydrine en milieu basique. Cette synthèse est bien connue mais produit un taux élevé d'oligomères^[147].

Dans cette partie, le travail s'axera sur le développement d'une méthode de synthèse de précurseurs isosorbide époxy. Pour cela un protocole d'optimisation sera proposé, et les précurseurs formés seront caractérisés par FT-IR, RMN et HRMS.

A.2. Voies de synthèse des précurseurs époxy biosourcés dans la littérature

Le monomère pur de glycidyle éther d'isosorbide peut être obtenu à partir d'isosorbide par une réaction d'éthérisation avec du bromure d'allyle pétro-sourcé dans des conditions de catalyse à transfert de phase suivie d'une oxydation avec de l'acide m-chloropéroxy-benzoïque (mCPBA) (Figure 33 voie A^[145]). Cette voie présente l'intérêt de générer des monomères complètement époxydés (EEW = 147 g.eq⁻¹). L'inconvénient est la création de déchets à partir de solvants organiques, de catalyseurs ainsi que de sous-produits de l'acide m-chlorobenzoïque ce qui est antagoniste au principe d'économie d'atomes de la chimie verte. D'autres voies (Figure 33 voies B^[246], C^[147,151,153] et D^[146]) ont été développées en utilisant de l'épichlorhydrine (ECH). Les chemins B et D nécessitent l'utilisation de solvants aromatiques (toluène) ainsi que de catalyseurs métalliques (SnF₂) ou organiques (CTMABr) pour obtenir le composé souhaité avec des rendements modérés. Des processus plus écologiques ont ensuite été développés (Figure 33 voie C) en utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Toutes ces voies nécessitent un long temps de réaction, et les voies B, C et D mènent à la création d'oligomères conduisant à de faibles taux de greffage.

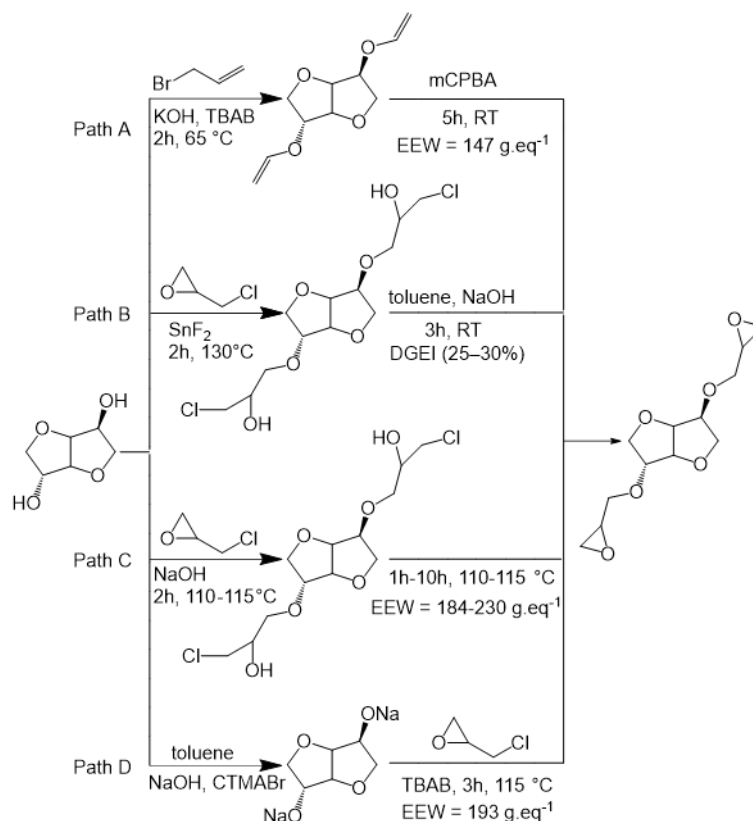


Figure 33 : Voies de synthèse de diglycidyle éther d'isosorbide (idéalisé) inspiré de Hong et coll.^[151].

La réaction de l'isosorbide avec l'épichlorhydrine en présence d'hydroxydes alcalins (Figure 33 voie C) est considérée comme la méthode la plus écologique, la plus simple à mettre en œuvre et la plus économique faisant de cette voie la plus prometteuse pour l'industrialisation^[147,151,153]. La réaction s'effectue par l'O-alkylation de la fonction hydroxyle de l'isosorbide permettant l'ouverture de l'oxirane de l'épichlorhydrine générant un oxanion qui va ensuite réagir sur le carbone en α portant le dérivé halogéné, pour reformer *in fine* un groupement époxy comme le montre la figure suivante.

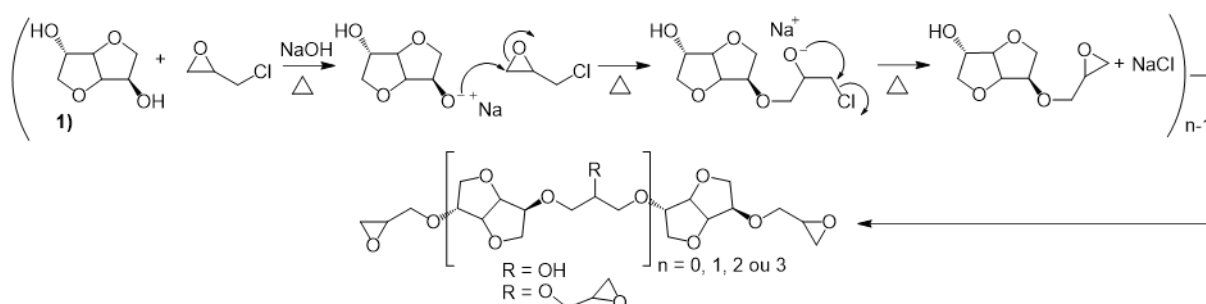


Figure 34 : Schéma de la voie classique du greffage époxy sur l'isosorbide par le système NaOH/ECH dans la littérature^[147,149,153].

Le protocole de synthèse se base sur l'addition par étape d'une solution aqueuse à 50 % de NaOH à un mélange d'isosorbide et d'un fort excès d'épichlorhydrine (rapport molaire ISO/ECH 1:10),

à 110-115 °C pour une durée allant de 3 à 12h selon la littérature. Au cours de l'addition de la solution aqueuse de NaOH, l'azéotrope épichlorhydrine/H₂O est distillé en continu et recueilli dans un piège de Dean Stark puis les sels de NaCl sont créés sous forme de cristaux blancs. Les sels sont éliminés par filtration et l'épichlorhydrine résiduelle est distillée sous vide. Cette méthode permet un rendement élevé de 96 à 98 %, reproductible et adapté à la production à grande échelle. Cependant, les molécules obtenues présentent de nombreux motifs différents et un taux important de groupements hydroxyles (70 à 73 %) et une part de monomères de diglycidyle éther d'isosorbide (DGEI : 27 à 30 %)^[151]. Ces oligomères et monomères sont observables sur les spectres HRMS^[147,153] présentés sur la figure 35. Lors de la réaction, il y a une compétition entre la création de groupements hydroxyles issue du milieu aqueux et de la réaction elle-même avec le greffage des groupes époxy de l'ECH sur l'isosorbide. Le problème étant que le greffage incomplet des groupes époxy (structure A_n et C_n Figure 35) et/ou l'hydratation des cycles époxy ouverts (structure B_n Figure 35 c) aboutit à des composés monofonctionnels voire non-fonctionnels et par conséquent à des composés qui ne participeront pas à la réticulation du polymère final amoindrissant les propriétés mécaniques des résines biosourcées.

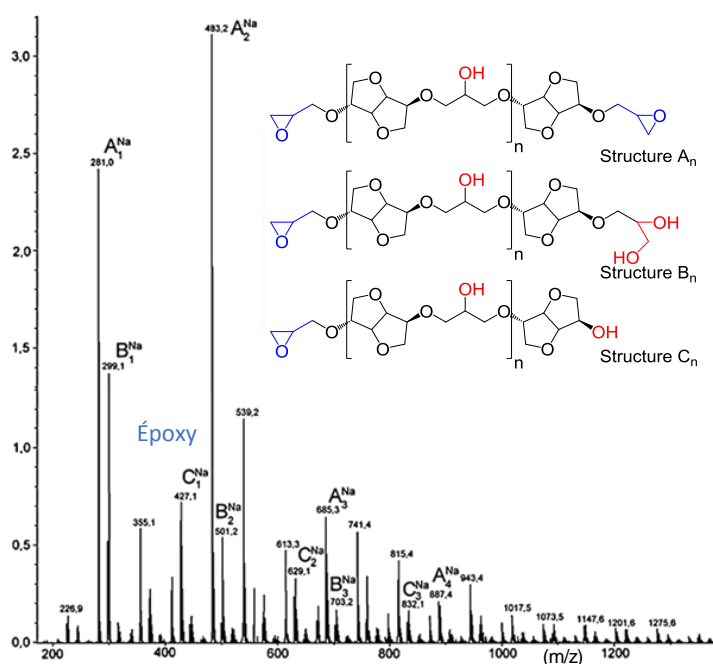


Figure 35 : Spectre HRMS d'oligo-isosorbide diglycidyle éthers obtenus par Łukaszczyk et coll.^[153].

Ces résultats montrent qu'une optimisation de cette synthèse est possible en améliorant la dérivation des alcools présents, tout en réduisant la proportion de cycle époxy ouvert par la présence d'eau. Afin que cette voie de synthèse plus écologique puisse un jour être mise en place dans le milieu industriel, nous avons cherché à l'optimiser par un procédé ultrasonique et l'utilisation de micro-billes d'hydroxyde de sodium afin de supprimer la présence d'eau dans le milieu réactionnel.

A.3. Matériel et méthodes

A.3.1. Matériel

Tous les produits chimiques utilisés dans cette étude ont été utilisés tels quels sans purification supplémentaire. L'isosorbide 98 %, les micro-billes d'hydroxyde de sodium et le bromure de tétraéthylammonium 98% ont été achetés chez Acros Organics. L'épichlorhydrine $\geq 99\%$ a été fournie par Sigma-Aldrich, l'acide acétique glacial et l'acide perchlorique à 70% ont été achetés auprès de VWR.

Des expériences ultrasoniques ont été effectuées avec une sonotrode (cornet de 25 mm de diamètre, 30 kHz, 400 W) de Sinaptec (Lille, France) en mode continu (Figure 36).



Figure 36 : Sonotrode 30 kHz, 400 W, D: 25 mm, Sinaptec.

A.3.2. Méthodes

✚ Synthèse des DGEI

Une série d'oligo-glycidyles éthers d'isosorbide est synthétisée selon le procédé décrit par Chrysanthos et coll.^[147] et Łukaszczyk et coll.^[153] en utilisant une solution d'isosorbide, d'épichlorhydrine et d'hydroxyde de sodium en solution aqueuse ou sous forme solide. L'utilisation d'hydroxyde de sodium sous forme solide permet de limiter la création d'hydroxyles. Pour cela, de l'isosorbide (5 g, 34,2 mmol) et de l'épichlorhydrine (75 ml, 957 mmol) sont introduits dans un ballon muni d'un dean-stark. Comme indiqué dans le tableau 7, la synthèse est effectuée soit en ajoutant goutte à goutte la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ à 50:50 % en masse), soit en ajoutant en une fois les micro-billes d'hydroxyde de sodium. Ensuite, le mélange est agité sous azote à 80 °C pendant 2 h 30 min et mis à reflux jusqu'à 115 °C pendant 30 min^[153]. Après refroidissement à température ambiante, le mélange est centrifugé dans des flacons à 6000 rpm pendant 10 minutes pour éliminer le précipité. Enfin, l'eau et l'épichlorhydrine sont éliminées par distillation sous pression réduite. Le produit final obtenu se présente sous forme d'une huile visqueuse jaunâtre.

✚ Synthèse des DGEI assistée par ultrasons

De la même manière que pour la synthèse des DGEI sans ultrasons, les différents constituants (isosorbide, épichlorhydrine et soude aqueuse ou sous forme de micro-billes solides) sont incorporés dans un ballon et mélangés sous agitation magnétique. La solution est irradiée directement pendant environ 6 minutes avec un sonificateur à ultrasons ($P_{\text{diss}} = 51,5 \text{ W}$, mode continu). Pendant ce temps, la température du milieu augmente pour atteindre une température proche du point d'ébullition de

l'épichlorhydrine ($T_{\text{éb.ECH}} = 116,56 \text{ }^\circ\text{C}$). Les ultrasons sont stoppés lors de l'apparition de cavitation vaporeuse (solution en ébullition) puis le sonificateur est retiré. À la fin du refroidissement, le mélange, qui présente un aspect laiteux jaune pâle, est centrifugé dans des flacons à 6000 rpm pendant 10 minutes. Enfin, l'eau et l'épichlorhydrine sont éliminées par distillation sous pression réduite. Le produit final obtenu se présente sous la forme d'une huile visqueuse légèrement orangée.

✚ *Mesure de la puissance calorimétrique des ultrasons*

La mesure de la puissance acoustique dissipée par la méthode calorimétrique^[247] permet de caractériser le milieu avant que l'expérience ne commence et ainsi apporter une information sur la puissance réelle reçue. Cette valeur varie en fonction du matériel utilisé, de la nature ou de la quantité du solvant et se calcule de la manière suivante :

$$P_{\text{diss}} = C_p \times m \times \frac{dT}{dt} \quad \text{Équation 2}$$

Où " P_{diss} " est la puissance acoustique dissipée par effet Joule (W), " T " la température (K), " t " le temps (s), " C_p " la capacité calorifique du milieu ($\text{ECH} = 1430 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{C}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$) et " m " la masse de liquide (Kg).

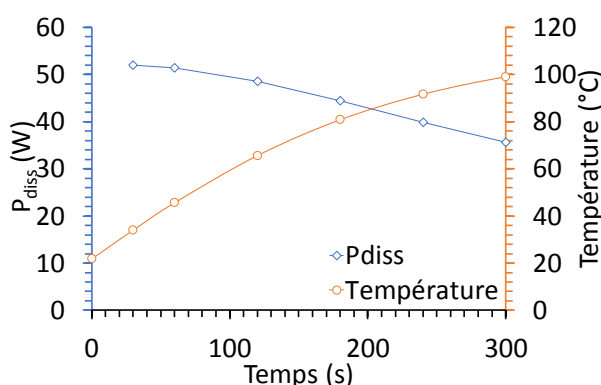


Figure 37 : Évolution de la température et de la puissance dissipée au cours du temps

La mesure calorimétrique de la puissance dissipée par effet joule dans le milieu (Figure 37) indique l'énergie transmise au milieu lors du phénomène de cavitation transitoire ou stable. Cette mesure est utile pour déterminer l'efficacité sonochimique réelle d'un générateur ultrasonique. La puissance acoustique dissipée a été évaluée par la méthode calorimétrique à $51,5 \pm 0,1 \text{ W}$ pour une puissance émise de 200 W soit un rendement de 25,5 %.

✚ *Caractérisation des pré-polymères*

Les spectres FT-IR des précurseurs ont été enregistrés sur le spectromètre PerkinElmer Spectrum BXII sur la plage de nombres d'onde de $500 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 1 cm^{-1} , pour un nombre de scan de 32, sur module ATR.

Les expériences de RMN ont été enregistrées sur un spectromètre Bruker Avance III à 400 MHz (9,4 T), équipé d'une tête de sonde BBFO à gradient z multi-nucléaire. La température de la sonde a été maintenue à 298 K et des tubes de RMN standard de 5 mm ont été utilisés. Les produits (10-20 mg) ont été dissous dans du chloroforme deutéré CDCl_3 (0,6-0,8 ml).

Les spectres de RMN ^1H ont été utilisés pour calculer le rapport R donné par l'intégration des protons du cycle époxy divisée par l'intégration des protons du cycle isosorbide.

$$R = \frac{\text{nombre de cycles époxy}}{\text{nombre de cycles isosorbide}} = \frac{(I \text{ protons des cycles époxy})/3}{(I \text{ protons des cycles isosorbide})/2} \quad \text{Équation 3}$$

Cette valeur a permis d'évaluer le degré de substitution des fonctions alcools par des groupes époxy, c'est-à-dire que l'augmentation du R témoigne de l'élévation du taux de greffage époxy par cycle d'isosorbide.

Les spectres de masse haute résolution (HRMS) ont été enregistrés sur un appareil Agilent 6540 Q-TOF (ESI+). Les échantillons analysés ont été solubilisés à 1 ppm dans du méthanol HRMS.

Le dosage des fonctions époxy est effectué suivant la norme ASTM D1652^[248]. Ce dosage se base sur la formation in situ d'acide bromohydrique (HBr) par l'action de l'acide perchlorique titrant (HClO_4) sur du bromure de tétraéthylammonium en excès (TBAB). L'HBr formé réagit selon des proportions stœchiométriques avec les cycles époxy. Lorsque les groupements époxy sont consommés, la baisse du pH est rendue visible par un indicateur coloré. Le taux d'époxy équivalent (*epoxy equivalent weight* "EEW") obtenu est exprimé en grammes de produits nécessaires pour obtenir une mole de cycle époxy, exprimé en g.mol^{-1} ou en grammes de produits nécessaires pour faire réagir une mole de HBr avec une mole d'oxirane exprimé g.eq^{-1} . Pour un même produit, plus le taux est élevé, moins il y a de groupements époxy greffés.

La première étape est la standardisation de l'agent réactif d'acide perchlorique sur un montage de titration. Pour cela, une masse de 0,400 g (précision au mg) de potassium hydrogène phtalate ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) est dissoute dans 50 ml d'acide acétique glacial (AAG) sous agitation. Puis 6-8 gouttes de solution de cristal violet sont ajoutées. Enfin la solution est titrée à l'acide perchlorique. La solution passe du violet au bleu puis rapidement au vert. Le volume est relevé lorsque la solution passe au vert et reste stable au moins 2 min. La normalité de l'acide perchlorique est calculée selon l'équation suivante :

$$N = \frac{W \times 1000}{204,2 \times V} \quad \text{Équation 4}$$

Où "N" est la normale du réactif d'acide perchlorique (en mole), "W" la masse (en g) du potassium hydrogène phtalate et "V" le volume de la solution titrante d'acide perchlorique (en ml).

Ensuite le dosage du pourcentage massique de groupement époxy "E" est effectué. En faisant l'hypothèse que la masse d'époxy équivalent (EEW) est comprise entre 170-190 g.eq⁻¹, il faut prendre un échantillon de 0,2 à 0,4 g (sinon, se référer à la partie 11 de l'ASTM D1652) et en prenant en compte la masse précise au mg, puis ajouter 10 à 15 ml de dichlorométhane (H₂CL₂) et mélanger le tout sous agitation magnétique. Puis 6-8 gouttes de solution de cristal violet et 10 ml de solution de TEAB sont ajoutées. La solution est titrée avec la solution d'acide perchlorique normalisée. Le volume est relevé lorsque la solution passe au vert et reste stable au moins 2 min. Le pourcentage massique de groupement époxy est calculé selon l'équation 5. Il en découle la masse d'époxy équivalente obtenue par le calcul de l'équation 6.

$$E = 4,3 \times V_1 \times \frac{N}{W_1} \quad \text{Équation 5}$$

$$EEW = 43 \times \frac{100}{E} = \frac{V_1 * N}{10 * W_1} \quad \text{Équation 6}$$

Où "W₁" est la masse (en g) de l'échantillon à déterminer, "V₁" le volume de la solution titrante d'acide perchlorique. Les titrages ont été effectués en triplicata.

A.4. Résultats et discussion

A.4.1. Préparation de réseaux époxy

La voie d'accès actuelle de formation de diglycidyle éther d'isosorbide (DGEI) est de faire réagir l'isosorbide et l'épichlorhydrine en présence d'hydroxyde de sodium à 115 °C (qui correspond au point d'ébullition de l'épichlorhydrine). Dans ces conditions, bien que la réaction silencieuse puisse être effectuée en seulement trois heures, la synthèse optimale décrite est généralement réalisée en douze heures à reflux et conduit à une conversion incomplète des groupes hydroxyles en éther glycidyle accompagnée d'une hydrolyse partielle des groupes époxy souhaités.

Afin de fournir un accès plus efficace aux DGEI, il a été décidé d'étudier l'impact de l'activation par ultrasons par rapport aux méthodes décrites précédemment. Pour cette raison, des expériences silencieuses et par ultrasons ont d'abord été effectuées dans des milieux homogènes à l'aide de solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium (Tableau 7 entrées 1 et 2). Les profils ont été attribués selon les expériences HRMS où le profil 1 présente un taux élevé d'hydrolyse des cycles époxy. Le profil 2 présente un faible taux d'ouverture de cycle époxy cependant avec la présence de groupes hydroxyles résiduels. Enfin, le profil 3 correspond à des composés hautement fonctionnalisés par des groupements oxiranes terminaux.

Tableau 7 : Paramètres expérimentaux de la synthèse de DGEI.

Entrée	NaOH ^b	Méthode	Temps (min)	Masse (g)	EEW (g.eq ⁻¹)	Profil
1 ^a	Aq / 2 eq	Silence	180	6,4 ± 0,4	284 ± 13	1
2	Aq / 2 eq	US	15	5,2 ± 0,2	269 ± 12	1
3	Sol / 2 eq	Silence	15	7,0 ± 0,5	230 ± 12	2
4	Sol / 2 eq	US	15	9,1 ± 0,4	223 ± 10	2
5	Sol / 4 eq	Silence	15	8,8 ± 0,5	197 ± 6	3
6	Sol / 4 eq	US	15	10,3 ± 0,6	175 ± 4	3

a : Protocole adapté de Chrysanthos et coll. (2011) ; *b* Aq = solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, Sol : Hydroxyde de sodium sous forme de micro-billes solides.

Comme le montre les résultats du tableau 7 entrées 1 et 2, les synthèses effectuées sous ultrasons permettent d'obtenir un meilleur taux de fonctionnalisation de l'isosorbide par des groupements oxiranes avec une EEW de 269 g.eq⁻¹ contre 284 g.eq⁻¹ pour le système silencieux. En termes de quantité de produit obtenu, un meilleur résultat a été obtenu par la synthèse silencieuse par rapport à la synthèse ultrasonore. Néanmoins, cette dernière a fourni des oligomères de glycidyle éther d'isosorbide en seulement 15 minutes tandis que 3 h à reflux étaient nécessaires pour la voie silencieuse. Ainsi, cette première expérience a révélé qu'il était possible d'utiliser efficacement l'activation par ultrasons pour la fonctionnalisation de l'isosorbide par des groupements oxiranes.

Compte tenu de ce premier résultat encourageant et afin d'éviter l'hydrolyse des cycles époxy comme indiqué de manière générale dans la littérature^[151,153], il a été décidé de remplacer la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium par des micro-billes solides de NaOH (entrées 3 et 4 respectivement). Comparé aux résultats obtenus avec la solution de soude (entrées 1 et 2), les résultats montrent une amélioration moyenne de l'EEW (-18 %) avec l'utilisation de NaOH sous forme solide confirmant l'intérêt de supprimer l'apport d'eau dans la réaction. Dans le cas des expériences effectuées sans ultrasons (entrées 1 et 3), l'utilisation de NaOH solide a permis d'augmenter la masse de 9,4 % tandis qu'avec ultrasons (entrées 2 et 4) la quantité de produit obtenue a augmentée de 75 %. Finalement, l'utilisation des US pour la synthèse utilisant les micro-billes de NaOH (entrée 4) permettent d'augmenter la quantité de prépolymère époxy de 30 % tout en diminuant de 3 % l'EEW par rapport à la sythèse silencieuse (entrée 3) en 15 min de réaction. L'augmentation de la masse de produit obtenue peut être corrélée avec le taux de greffage d'ECH sur l'isosorbide tandis que l'EEW est relatif au nombre de cycles oxiranes greffés. Les résultats obtenus montrent que le greffage est amélioré, cependant l'EEW obtenu pour les entrées 3 et 4 sont encore élevés indiquant la présence d'une quantité importante de cycles oxiranes ouverts possédant des terminaisons hydroxyles greffés sur l'isosorbide.

Afin d'améliorer la synthèse et d'orienter la réaction vers la cyclisation des oxiranes, la quantité de micro-billes de NaOH a été augmentée de 2 à 4 équivalents (entrées 5 et 6). L'élévation du taux de NaOH solide a permis d'augmenter la quantité de précurseurs époxy (silence : + 27,7 % ; US : + 13,2 %) et de diminuer l'EEW (Silence : -14,3 % ; US : -21,5 %). La masse de produit reste significativement

supérieure par la méthode ultrasonique (+17 %), mais l'EEW est plus fortement diminué (-11,2 %). Dans les meilleurs cas, les EEW obtenus par voie ultrasonique ont été de 171 g.eq⁻¹, sachant que pour l'EEW d'un dimère complètement fonctionnalisé par des groupements oxiranes est de 168 g.eq⁻¹. La synthèse effectuée sous ultrasons avec 4 équivalences de NaOH solide a permis d'améliorer l'EEW par rapport aux meilleurs résultats de la littérature (184 g.eq⁻¹) tout en diminuant drastiquement le temps de réaction^[147] montrant ainsi l'efficacité de la méthode dans la synthèse de nouveaux précurseurs époxy biosourcés. La caractérisation des précurseurs par FT-IR, RMN ¹H et ¹³C et la HRMS permettent de déterminer la structure et la composition de différents profils formés.

A.4.2. Analyses de la structure et de la composition des précurseurs époxy

La superposition des spectres infrarouges des différents profils de précurseurs époxy obtenus sont présentés dans la Figure 38.

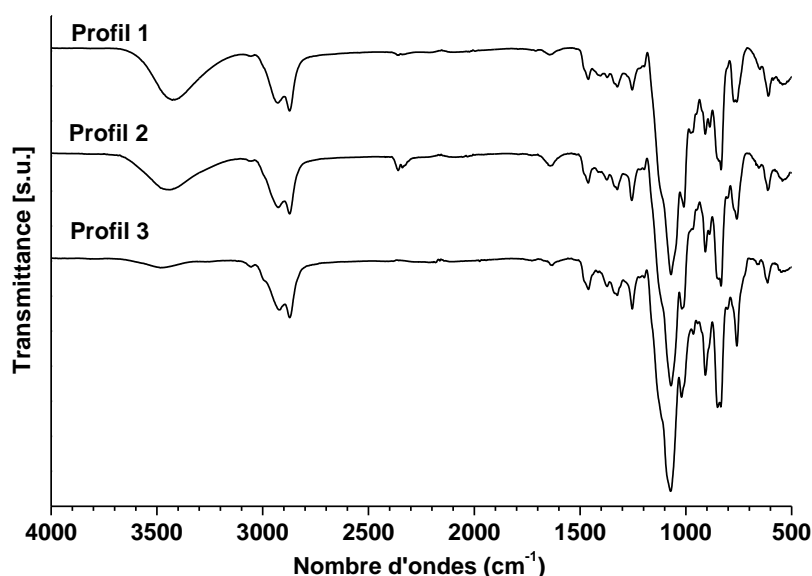


Figure 38 : Superposition des spectres infrarouges des profils de DGEL.

Les différents spectres montrent la présence de groupements -OH par un large pic situé entre 3470 et 3420 cm⁻¹. L'intensité du pic diminue avec l'augmentation du greffage époxy. L'élongation et les déformations des liaisons C-H des groupements -CH et -CH₂ sont caractérisés par les pic à 2920, 2870 et 1460 cm⁻¹ respectivement. Le mode de basculement des CH₂ est observé par un pic de faible intensité à 759 cm⁻¹. L'évolution de ce dernier va de pair avec l'augmentation du greffage époxy. Il est donc significatif du groupement méthylène présent sur l'oxirane. Les éthers aliphatiques, qui se retrouvent autant sur l'isosorbide que sur l'oxirane greffé, sont caractérisés par deux pics. Un pic intense suivi d'un plus petit correspondant aux élongations des liaisons CH-O-C et CH₂-O-C à 1070 et 1020 cm⁻¹ respectivement. La fonctionnalisation de l'isosorbide par des groupements oxiranes est confirmée par la présence de trois pics caractéristiques. Le premier se situe à 1255 cm⁻¹ correspondant aux élongations et contractions de toutes les liaisons C-O-C de l'éther cyclique spécial qu'est

l'oxirane^[249]. Le second se trouve dans la zone entre 950-810 cm^{-1} correspondant aux déformations asymétriques des cycles. Dans cette zone, deux pics de fortes intensités propres au cycle oxirane sont reconnaissables à 908 et 850 cm^{-1} correspondant aux déformations et élongations des liaisons C-O ainsi qu'à l'élongation des liaisons C-O-C respectivement. Enfin, un pic d'intensité faible est observable à 3056 cm^{-1} qui est caractéristique de l'élongation de C-H de l'oxirane^[250].

La caractérisation des DGEI par spectrométrie de masse à haute résolution et spectroscopie RMN du proton (Figure 39) a permis de confirmer l'efficacité de la synthèse par ultrasons et de fournir des informations précieuses sur la structure des oligomères.

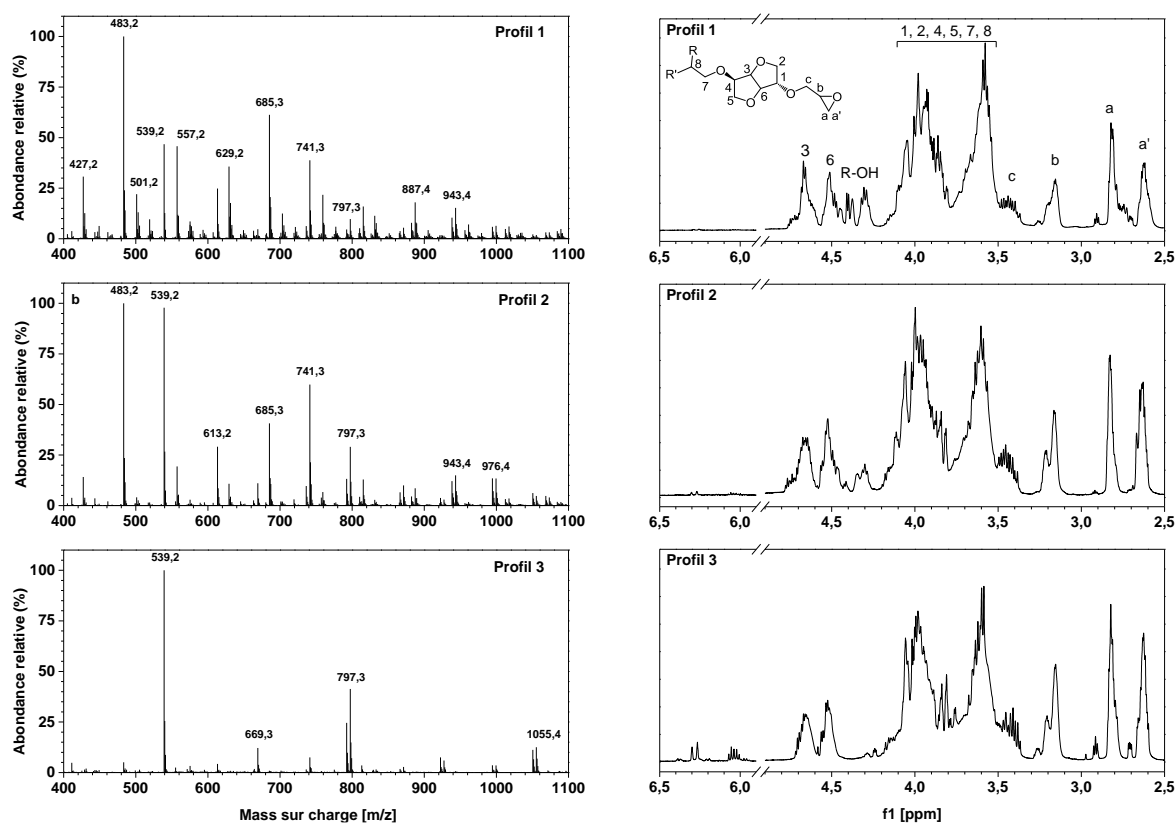


Figure 39 : Spectres HRMS Q-TOF (à gauche) et RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C) (à droite) d'oligo-glycidyle éther d'isosorbide pour les profils 1 à 3 obtenus par activation ultrasonique.

Les expériences HRMS (Figure 39) montrent la distribution des oligomères pour les trois profils de DGEI en fonction de la teneur en époxy (Annexe 1). Afin d'évaluer les protocoles de synthèse des oligomères, les différentes structures possibles des dérivés d'isosorbide ont été représentées sur la figure 40.

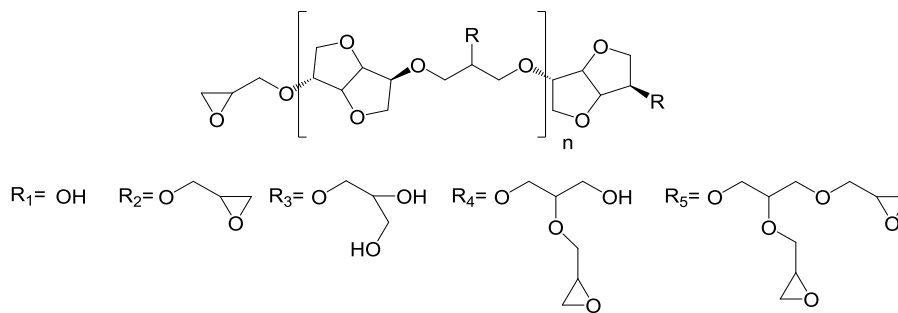


Figure 40: Structures des DGEI $[R_x]_n-R_x$.

Par l'analyse en spectrométrie de masse, il a été possible d'attribuer finement chaque pic majeur et d'évaluer que la plupart des composés synthétisés contiennent 2 ou 3 unités d'isosorbide liées par une liaison 2-hydroxypropyle (Annexe 1). Il est important de noter qu'aucune trace d'oligomères d'unités supérieures à $(n>3)$ n'a été enregistrée et qu'aucun pic de masse avant $m/z = 400$, ce qui indique qu'il n'y a aucune présence de structure monomère DGEI. De plus, trois profils différents ont été mis en évidence en fonction des conditions de synthèse. Le profil 1 correspond aux composés obtenus en utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en mode silencieux ou sous ultrasons (Tableau 7, entrées 1 et 2). Le profil 2 correspond aux expériences effectuées avec deux équivalents d'hydroxyde de sodium sous forme de micro-billes en mode silencieux ou sous ultrasons (Tableau 7, entrées 3 et 4). Le profil 3 est obtenu lors de l'utilisation de quatre équivalents d'hydroxyde de sodium sous forme de micro-billes en mode silencieux ou sous ultrasons (Tableau 7, entrées 5 et 6). Comme en témoignent la RMN et la spectrométrie de masse, les spectres des profils 1 à 3 contiennent de moins en moins d'oligomères et un taux de groupements oxiranes greffés plus élevé, ce qui correspond au rendement et à l'EEW obtenus précédemment.

L'analyse du spectre de masse du profil 1 a permis d'attribuer les structures suivantes, selon la figure 40, correspondant principalement à la fonctionnalisation partielle d'isosorbide : $[R_1]_1-R_1$ ($m/z=427,2$), $[R_2]_1-R_1$ ($m/z=483,2$), $[R_2]_1-R_2$ ($m/z=539,2$), $[R_1]_1-[R_2]_1-R_1$ ($m/z=685,3$) et $[R_2]_2-R_1$ ($m/z=741,3$). Fait intéressant, à ces pics sont associés des pics à $[M+18]$ et $[M+2 \times 18]$ correspondant à l'hydrolyse des fonctions époxy conduisant à des espèces moins réactives. De plus, dans ces conditions aqueuses, un dimère complètement fonctionnalisé par des groupements oxiranes terminaux n'est représenté que par le faible pic à $m/z=539,2$ tandis que les autres pics correspondent à un produit ayant au moins un groupe hydroxyle non substitué. A partir de ces résultats, nous pouvons en déduire une fonctionnalisation incomplète de la structure isosorbide et de la liaison entre deux isosorbides et ce quelles que soient les conditions de synthèse (sous ultrasons ou en mode silencieux). Ceci est attribué à l'incorporation d'eau dans le milieu réactionnel, ce qui a conduit à l'hydrolyse du groupe époxy.

La substitution d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium par la même quantité molaire de micro-billes d'hydroxyde de sodium a entraîné la disparition des pics des composés hydrolysés au profit d'une transformation en des groupements glycidyle éthers (profil 2). Ces données concordent

avec les spectres infrarouges et permettent de proposer les structures suivantes : $[R_2]_{1-R_1}$ ($m/z=483,2$), $[R_2]_{1-R_2}$ ($m/z=539,2$), $[R_2]_{1-R_4}$ ($m/z=613,2$), $[R_1]_{1-[R_2]_{1-R_1}}$ ($m/z=685,3$), $[R_2]_{2-R_2}$ ($m/z=741,3$) et $[R_2]_{2-R_2}$ ($m/z=797,3$). La conversion incomplète de certains groupes hydroxyles de l'isosorbide ou du groupe de liaison 2-hydroxypropyle en glycidyle éther a été attribuée à un manque d'hydroxyde de sodium dans le milieu réactionnel, car l'épichlorhydrine était ajoutée en excès important. Une augmentation drastique du taux de fonctionnalisation des oligomères d'isosorbide a été observée sur le spectre de masse en augmentant la quantité d'hydroxyde de sodium solide à quatre équivalents. Ainsi seules les structures d'isosorbide totalement fonctionnalisées par des groupements oxiranes terminaux ont été observées avec des structures correspondant à des dimères, à savoir $[R_2]_{1-R_2}$ ($m/z = 539,2$) et $[R_2]_{1-R_5}$ ($m/z=669,3$) et à des trimères comme $[R_2]_{2-R_2}$ ($m/z=797,3$) et $[R_2]_{1-[R_5]_{1-R_5}}$ ($m/z = 1055,4$). Ces résultats correspondent parfaitement à la moyenne de R calculée par les expériences de RMN, où R est estimé à 1,51 pour le profil 3, à 0,98 pour le profil 2 et à 0,83 pour le profil 1.

La présence de fractions de diglycidyle éther a été confirmée par les spectres de RMN 1H par la présence des protons Ha, Ha', Hb et Hc à 2,63 ; 2,80 ; 3,15 et 3,38 ppm (Figure 39). En raison de la conformation en anneau et de la présence d'oligomères, les protons H_1-H_6 de l'isosorbide ont été identifiés en tant que signaux larges entre 3,5 et 4,2 ppm, ainsi que par des signaux entre 4,51 et 4,84 ppm pouvant être attribués aux protons méthines. De plus, le pic situé à 4,3 ppm confirme la présence du groupe hydroxyle sur les profils 1 et 2, ce qui est cohérent avec le FT-IR et le HRMS. Ainsi, sur la base des profils précédemment établis dans le tableau 7, les valeurs correspondantes aux rapports R donnés par l'intégration des protons du cycle époxy divisé par l'intégration des protons du cycle isosorbide ont été calculées : $R_1 = 0,83$, $R_2 = 0,98$, $R_3 = 1,51$ pour les profils 1 à 3. Ces valeurs croissantes étaient en accord avec la disparition des groupes hydroxyles au profit d'une substitution par des fonctions époxy lors de synthèses sous ultrasons à l'aide de micro-billes d'hydroxyde de sodium. Sous activation ultrasonique, le profil 3 montre l'apparition de deux pics à 6,0-6,1 et 6,27 ppm vraisemblablement attribués à un processus de déshydratation conduisant à la formation d'une double liaison.

A.4.3. Effets de la sonication

Afin de mieux appréhender les effets de la sonication, une expérience a été menée en maintenant le milieu réactionnel à 50 °C, car la température élevée a un effet négatif sur les bulles de cavitation et, par voie de conséquence, sur la sonochimie. La faible masse de composé produite suggère que le facteur température est essentiel et que l'influence des ultrasons est principalement de nature physique^[13]. Cette réaction peut donc mener à des précurseurs époxy assez réactifs, mais cela nécessite un temps long de réaction. Dans la littérature, le temps de synthèse semble avoir une grande influence sur la qualité du produit obtenu. En effet, pour une réaction totale de 12 h Chrysanthos et coll. en 2011 obtiennent un $EEW = 184 \text{ g.eq}^{-1}$ ^[147] tandis qu'au bout de 4 h de réaction,

Hong et coll. en 2014 ont obtenu un EEW = 230 g.eq⁻¹[151]. L'entrée 1 du tableau 7 montre qu'en diminuant la durée de réaction avec de la soude aqueuse, l'EEW augmente encore à 284 g.eq⁻¹. Ainsi, d'autres expériences ont été menées sans contrôle de la température avec des temps de réaction différents. De manière surprenante, aucune dépendance temporelle n'a été constatée sur le rendement de la réaction à partir du moment où le point d'ébullition de l'épichlorhydrine a été atteint.

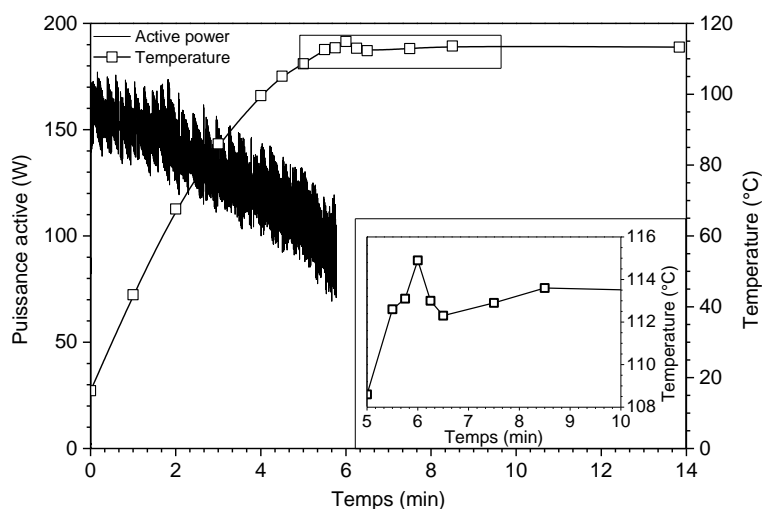


Figure 41 : Conditions de surveillance (puissance et température des ultrasons) de la synthèse ultrasonore de DGEI (Tableau 7, entrée 5).

Comme le montre la Figure 41, le reflux est atteint après seulement six minutes sous ultrasons. À partir de ce moment, les irradiations ultrasoniques ont été arrêtées et le mélange a pu évoluer librement avec une surveillance de la température. Lorsque les irradiations par ultrasons ont cessé, une légère baisse de température ($\approx 3^\circ\text{C}$) a été observée avant une légère augmentation ($\approx 2^\circ\text{C}$), ce qui permet d'accéder à des oligomères d'isosorbide dont les groupements hydroxyles ont été complètement transformés en glycidyles éthers. L'augmentation spontanée de la température jusqu'à l'ébullition (pouvant prendre plusieurs dizaines de secondes après l'arrêt des ultrasons) provient d'une réaction exothermique pouvant être due à la fermeture des oxiranes.

Ainsi, la diminution drastique du temps de réaction est attribuée à la nature physique des ultrasons, probablement causée d'une part par la micro-diffusion en phase liquide et d'autre part par l'effondrement asymétrique des bulles de cavitation et des micro-jets aux environs des micro-billes d'hydroxyde de sodium. En effet, le mouvement turbulent intense du fluide dû aux ondes ultrasonores de forte puissance crée un gradient de vitesse micrométrique jouant le rôle d'agent de transfert de phase induisant une forte agitation moléculaire à l'origine de l'accélération de la vitesse de réaction. De plus, l'érosion des particules d'hydroxyde de sodium due à l'onde de choc créée lors de l'implosion de la bulle au voisinage des réactifs ainsi que la réflexion de l'onde sonore diffusée dans le milieu entraînent une meilleure diffusion de l'hydroxyde de sodium dans la matrice, améliorant la réactivité. Toutes ces observations mettent en évidence l'effet non purement sonochimique appelé "fausse sonochimie"^[13].

A.5. Conclusions et perspectives de la synthèse de DGEI

L'utilisation d'ultrasons à haute puissance a permis d'améliorer considérablement la synthèse monotopique (one-pot) en milieu hétérogène. Cette stratégie permet un accès rapide, efficace et efficient à de nouveaux matériaux durables présentant un taux élevé de sites réactifs époxy comme en témoignent les spectres FT-IR, HRMS et RMN ^1H . Les prépolymères de DGEI ont été obtenus en seulement 15 minutes, principalement sous forme d'oligomères de deux à trois unités d'isosorbide avec un rendement amélioré de 17 % par rapport à la réaction silencieuse. De plus, le rapport "R" du cycle époxy sur le fragment isosorbide est supérieur à 1,5, confirmant un degré élevé de fonctionnalisation qui devrait assurer une réactivité accrue. Ces résultats prometteurs ont été obtenus grâce à la combinaison de micro-billes d'hydroxyde de sodium et à la nature physique de la cavitation ultrasonore ne conduisant qu'à des groupes hydroxyles résiduels anecdotiques sur les structures isosorbides. Enfin, en raison de sa simplicité et de son efficacité, cette méthode représente une nouvelle voie de synthèse hautement efficace pour le développement d'une vaste gamme de précurseurs de résine époxy. Dans un souci de développement durable, une analyse de cycle de vie comparative avec les résines standards devrait être effectuée.

B. Synthèse d'un précurseur polyuréthane sans isocyanate

B.1. Introduction

Les matériaux polyuréthanes sont très utilisés dans les domaines du bâtiment comme isolants ou revêtements^[169] pour leurs bonnes caractéristiques mécaniques et leur grande résistance au feu. Toutefois, la voie classique de fabrication de cette matière passe par la réaction entre une amine et un phosgène amenant à la création d'isocyanate. Le phosgène^[171] et l'isocyanate^[172] étant tous les deux toxiques, de nouvelles routes de fabrication de polyuréthane sans isocyanate (NiPU) ont vu le jour^[7]. L'une d'entre elles fait intervenir la polyaddition d'une diamine sur un bis-cyclocarbonate aboutissant à la formation de polyhydroxyuréthanes (PHU)^[7]. Différentes voies de formation de composés bicyclocarbonates peuvent être employées. L'une d'entre elles consiste en la carbonatation d'un bis-époxyde^[171,251]. Ainsi, les DGEI formés précédemment serviront de molécules de base à la synthèse en précurseurs cyclocarbonates. Cependant, cette voie existe mais nécessite des conditions fortes de pression^[165] ou de température^[181].

Dans cette partie, le travail s'axera sur le développement d'une méthode de synthèse de précurseurs isosorbide cyclocarbonates dans des conditions douces. Pour cela les effets des différents réactifs utilisés seront étudiés puis des protocoles de synthèses par voie conventionnelle puis assistée par ultrasons seront proposés, et les précurseurs formés seront caractérisés par FT-IR, RMN et HRMS.

B.2. Voies de synthèse des précurseurs cyclocarbonates dans la littérature

B.2.1. Réaction du système CO₂/dérivés halogénés

Plusieurs conditions réactionnelles sont décrites dans la littérature pour la réaction de carbonatation des époxydes. Ces réactions ont pour point commun l'utilisation d'un halogénure comme catalyseur ou agent de transfert tel le bromure de lithium^[7,252] ou le bromure/iodure de tétrabutylammonium (TBAB et TBAI)^[178,253]. Le mécanisme de cette réaction passe par la délocalisation de la charge négative de l'halogénure sur l'oxygène du cycle époxy. L'oxygène chargé négativement va pouvoir attaquer le carbone du CO₂ par O-alkylation. Ensuite la cyclisation provoque le départ de l'halogène permettant la régénération du catalyseur (Figure 42).

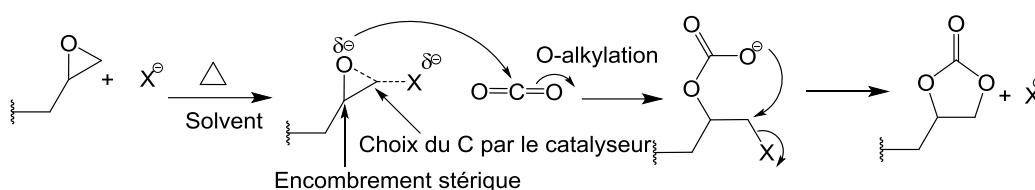


Figure 42 : Cyclocarbonatation de l'époxy par le système halogène/CO₂.

L'efficacité de l'action de l'halogénure est dépendante de sa disponibilité, il est nécessaire que l'anion soit éloigné de son contre-ion afin de le rendre plus réactif^[254]. En effet, l'augmentation de la réactivité des catalyseurs provient du caractère nucléophile plus fort de l'halogénure car l'interaction électrostatique de l'halogénure et du centre de l'ammonium diminuerait avec l'augmentation du volume du cation^[255]. Deux stratégies sont adoptées, la première consiste à insérer dans le milieu un composé, comme la triphénylphosphine (Figure 43), qui va chélater le cation (iodure de sodium, NaI ; Bromure de lithium, LiBr)^[181,256]. La seconde se base sur l'encombrement stérique du cation, éloignant l'halogénure de celui-ci et le rendant plus réactif.

En 2014, Büttner et coll. effectuent un travail sur les catalyseurs à base d'ammonium quaternaires. Différents cations sont créés en les couplant avec les trois contre-ions les plus couramment utilisés que sont l'iode, le brome et le chlore. Il en résulte que l'activité catalytique est favorisée dans le cas de l'utilisation de l'ion iodure, puis bromure et chlorure. Le rendement est amélioré avec l'augmentation de la longueur des chaînes liées à l'ammonium. Le TBHAI (Figure 43) s'avère être le catalyseur de transfert de phase le plus actif^[255].

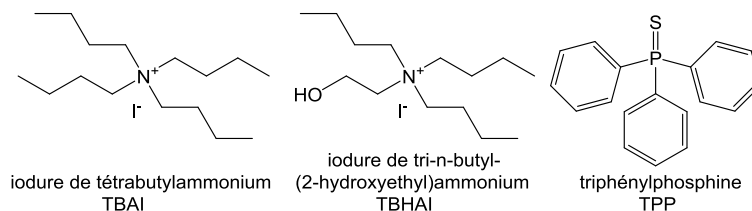


Figure 43 : Structure des différents catalyseurs utilisés dans la littérature.

Cependant, la plupart de ces réactions nécessitent l'utilisation d'un solvant organique potentiellement toxique. Par ailleurs, l'impact des produits chimiques sur l'environnement et sur la santé est un sujet de plus en plus controversé. La plupart des solvants traditionnels sont des composés organiques volatiles (COV) qui peuvent se disperser facilement dans l'environnement et sont très souvent inflammables. De ce fait, la conception et le développement de solvants verts comme les solvants eutectiques profonds (DES) connaît un développement considérable.

B.2.2. Réaction du couple CO₂/époxy catalysée par un DES

Les DESs sont de nouveaux solvants publiés depuis le début des années 2000 qui possèdent des propriétés physico-chimiques remarquables, semblables aux liquides ioniques, mais moins coûteux et toxiques^[257]. Ces composés ont déjà été étudiés dans le cadre de la fixation du CO₂ sur les carbonates en tant que catalyseur et la synthèse montre de bons résultats^[258]. Les DESs sont obtenus par un simple mélange thermique des composés dans de bonnes proportions qui va induire une diminution du point de fusion du mélange par rapport à celui des composés initiaux. Contrairement aux liquides ioniques qui nécessitent plusieurs étapes de synthèse et de purification. Les DESs de première génération sont obtenus par la complexation d'un sel d'halogénure d'ammonium quaternaire qui agit comme un accepteur de liaison hydrogène (HBA, hydrogen bond acceptor) avec un donneur de liaison hydrogène (HBD, hydrogen bond donor)^[259]. Il existe quatre types de solvants eutectiques profonds (Tableau 8) qui peuvent être utilisés dans de nombreuses applications en tant que solvants, réactifs ou catalyseurs^[260,261].

Tableau 8 : Types de DES. Inspiré de Abbott et coll. 2007^[261] et 2014^[260].

Type	Formule générale
Type I	Sel d'ammonium quaternaire + Chlorure de métal
Type II	Sel d'ammonium quaternaire + Chlorure de métal hydraté
Type III	Sel d'ammonium quaternaire + Donneur de liaison d'hydrogène
Type IV	Chlorure de métal hydraté + Donneur de liaison d'hydrogène

Les DESs de première génération contiennent la gamme des chlorométalliques (Type I) et ainsi que l'utilisation de métaux hydratés (Type II). Récemment, des DESs sans ammonium quaternaire ont pu être formés à partir de sels métalliques hydratés et d'un simple alcool ou amide^[260]. Contrairement aux types I, II et IV, les DESs de type III ne comprennent pas de métaux. Les sels d'ammonium

quaternaire sont liés à des donneurs de liaisons hydrogènes comme les amines ou les acides carboxyliques. Ces DESs sont les plus courants car leur constitution, le plus souvent biosourcée, leur permet d'être liquides à température ambiante et ainsi d'être utilisés comme solvant^[257]. Dans ce contexte, l'équipe de Zhu a effectué, en 2007, le couplage de CO₂ et d'époxy catalysé par un DES de chlorure de choline (ou cholinium) avec de l'urée en proportion molaire 1:2 (Figure 44 a).

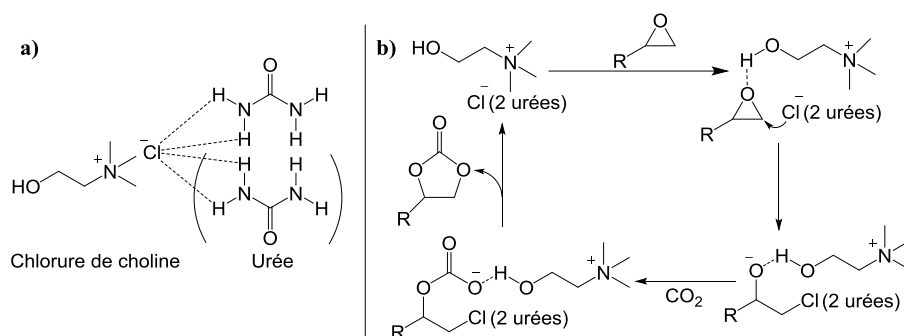


Figure 44 : a) DES de chlorure de choline/urée (1:2) avec interaction des liaisons hydrogènes, b) Mécanisme de réaction de cycloaddition d'époxydes avec du CO₂ catalysé par le ClCH/U proposé par Zhu et coll.^[258].

Le DES chlorure de choline/urée (ClCH/U) est un DES de type III, il est donc donneur de liaisons hydrogène^[257]. Ils ont obtenu des taux de conversion de 99 % en 10 h de réaction à 110 °C avec du CO₂ sous pression. La réaction effectuée dans le DES (Figure 44 b) a permis une catalyse des réactions entre époxydes et CO₂ pour former des cyclocarbonates avec une conversion et une sélectivité élevée ainsi qu'une séparation simple du catalyseur des cyclocarbonates avec la possibilité de réutiliser le DES.

B.2.3. Cyclocarbonatation de l'isosorbide époxy

Une des voies les plus étudiées pour produire des NiPUs est celle faisant réagir un carbonate cyclique à cinq branches avec une amine^[7,177]. La création de ces cyclocarbonates à cinq branches peut être effectuée par différentes voies et notamment celle initiée par la carbonatation catalytique des époxy par inclusion de CO₂. Si le couplage du CO₂ et des époxy n'est qu'une des voies employées pour former des cyclocarbonates, les conditions de réaction peuvent être variées. En 2013, Besse et son équipe ont effectué une cyclocarbonatation des oligomères de glycidyle éther d'isosorbide avec un catalyseur LiBr solubilisé dans du DMF dans lequel est dissous du CO₂ et maintenu sous pression de 6 bars, 80 °C pendant 12 h^[165]. Ils ont obtenu une conversion totale des groupements oxiranes en carbonates cycliques. Les matériaux ainsi formés comprenaient une température de transition vitreuse de 8 à 59 °C et une stabilité thermique au-delà de 234 °C, démontrant ainsi la possibilité de fabriquer de manière assez simple des polyhydroxyuréthanes (PHU).

Actuellement, cette étude est la seule consacrée à la transformation des DGEI en carbonates cyclique d'isosorbide (CCI). Cependant, elle nécessite une forte pression et par conséquent cela demande un équipement adapté tant en laboratoire que pour une application industrielle. Ainsi, le but de cette étude est de réaliser la cyclocarbonatation des cycles époxy avec une conversion complète

dans des conditions plus douces en se basant sur les différentes méthodes connues qui n'ont pas encore été appliquées au DGEI. Pour cela, différentes études sont menées. En premier lieu, des tests ont été menés à pression proche de la pression atmosphérique en utilisant les protocoles existants. Ensuite, certains paramètres ont été adaptés (choix du solvant, du catalyseur de transfert de phase ou la température de synthèse...). Enfin, l'utilisation des ultrasons dans la synthèse de précurseurs cyclocarbonates biosourcés, effectuée en collaboration avec l'Université Grenoble-Alpes, est également présentée.

B.3. Matériels et méthodes

B.3.1. Matériels

Les produits ont été reçus sans autre purification. Le CO₂ (pur à 99,995 %) a été fourni par Messer (Suresnes, France). Le chlorure de choline et l'urée proviennent d'Acros Organics. Ils ont été séchés à l'étuve avant utilisation. Les réactifs époxy de départ sont les précurseurs isosorbide époxy réalisés auparavant. La sonde à ultrasons utilisée est une sonde Sonifier 450® de 20 kHz d'une puissance maximale de 450 W en mode continu. Elle possède un diamètre de 25 mm et est plongée d'1 à 2 cm dans les solutés. Les contenants (fleur de rosette "FdR" et réacteur double paroi "R2P") sont réfrigérés afin de contrôler la température (proche de 30 °C pour les températures basses et 60 °C pour les températures hautes). La pompe Parr provient de chez Parr Instrument (Figure 45).

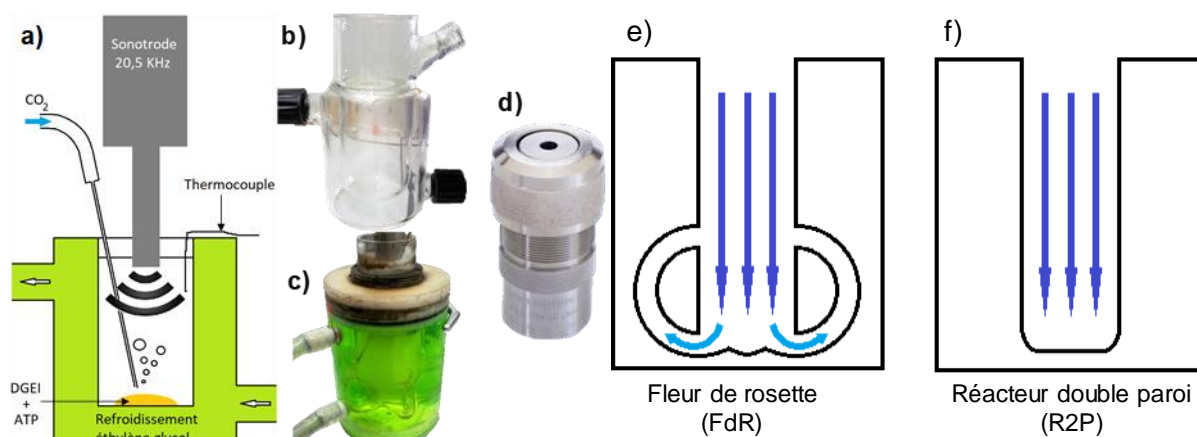


Figure 45: Matériels utilisés : a) montage de la cyclocarbonatation des précurseurs époxy sous ultrasons et pression atmosphérique, b) réacteur double paroi (R2P), c) fleur de rosette (FdR), d) bombe Parr e-f) dissipation de l'énergie en fonction du réacteur.

B.3.2. Méthodes

✚ Synthèse silencieuse des cyclocarbonates d'isosorbide (CCI)

La réaction de cyclocarbonatation a été testée sous différentes conditions. Une quantité de DGEI (1, 2, 7 ou 15 g) avec différentes valeurs d'EEW (280, 230, 172 g.eq⁻¹) est introduite dans un ballon

tricol avec différents catalyseurs (NaI/TPP, TBAI, TBAB, TBHAI) et solvants (NMP, DMF, ACN, MEK) selon les paramètres répertoriés dans le tableau 10. Le ballon est plongé dans un bain d'huile et chauffé (78, 80, 100 °C) sur plaque chauffante et les composés sont mélangés par agitation magnétique. Une fois la température atteinte, du CO₂ est mis à barboter en continu et une légère pression a été effectuée à l'aide d'une triple enveloppe de ballons de baudruche. Ensuite, les solvants sont extraits sous pression réduite entre 40 et 60 °C (suivant la nature du solvant). Les échantillons secs de CCI sont stockés à -80 °C pour une caractérisation ou utilisation ultérieure.

Tableau 9: Paramètres des réactions de cyclocarbonatation des DGEI.

Entrée	EEW g.eq ⁻¹	m _{DGEI} (g)	m _{th.époxy} (g)	Solvant	V _{solvant} (ml)	Catalyseur	m _{Cata} (g)	T _{réaction} (°C)	t _{réaction} (h)
1 ^[181]	280	2	0,307	NMP*	20	NaI/TPP	0,05+0,1	100	72
2 ^[253]	280	1	0,154	/	/	TBAI	0,15	80	24
3 ^[253]	280	2	0,307	/	/	TBAI/TBAB	10+10	100	24
4	230	15	2,80	NMP	150	TBAI	1,50	100	40
5	230	15	2,80	DMF	150	TBAI	1,50	100	40
6	230	15	2,80	ACN	150	TBAI	1,50	78	96
7	230	15	2,80	MEK	150	TBAI	1,50	78	18
8	172	7	1,75	DMF	70	TBAI	0,70	78	22
9	172	7	1,75	DMF	70	TBHAI	0,70	78	20

*En remplacement du d'éthylène glycol diméthyle éther. Abréviations : N-méthyl-2-pyrrolidone : NMP, N,N-diméthylformamide : DMF, Acétonitrile : ACN, Méthyl éthyl cétone : MEK, triphénylphosphine : TPP, Iodure de sodium : NaI.

Dans un premier temps, les conditions réactionnelles issus de diverses publications ont été appliquées. Ensuite quatre solvants polaires aprotiques seront testés afin de rendre l'anion halogénure plus réactif. En premier lieu, la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et le diméthylformamide (DMF) ont été testés car ils peuvent être chauffés à haute température permettant d'augmenter théoriquement la rapidité de conversion et diminuer la viscosité. Puis deux solvants ayant une température d'ébullition inférieure ont été utilisés afin de faciliter leur extraction. Enfin, l'activité catalytique du TBAI et du TBHAI va être analysée.

Préparation des DESs

Dans un ballon de 250 mL équipé d'un agitateur magnétique sont introduits 41,88 g (0,3 mol) de chlorure de choline et 36 g (0,6 mol) d'urée. Le ballon est placé dans un bain d'huile chauffé à 70°C. Le mélange est d'abord agité à l'aide d'une spatule puis à l'agitateur magnétique jusqu'à l'obtention d'un liquide incolore. Le ballon est ensuite placé sous argon. Une fois le liquide obtenu, il est entreposé dans un flacon fermé et au sec afin d'éviter la prise d'humidité.

Cyclocarbonatation assistée par ultrasons

Lors des réactions de cyclocarbonatation, 2 g de DGEI (180 g.eq⁻¹) sont introduits dans différents réacteurs (Ballon tricol, R2P, FdR,B. Parr) et deux systèmes de catalyseurs et solvants sont

testés (TBAI/MEK et DES) sous différents paramètres de pression (atmosphérique ou supérieur à 1 bar), de température (30, 50, 60, 78, 110 °C) avec ou sans pré-bullage de CO₂ (Tableau 11 et Figure 45). L'effet de la conversion est évalué au bout de 2 h de réaction amenant à une conversion partielle en CCI.

Concernant les réactions avec DES, leurs extractions sont effectuées en chauffant à 40 °C afin de les fluidifier. Du dichlorométhane est ajouté et mélangé fortement pendant 30 secondes puis le mélange est laissé à décanter 1 h. Les CCI, DGEI, agents de transfert de phase sont récupérés dans le dichlorométhane (CH₂Cl₂, phase inférieure). Par la suite, le CH₂Cl₂ ou le MEK sont extraits sous pression réduite à température ambiante ou à 40 °C. Les échantillons secs de CCI sont stockés à -80 °C pour une caractérisation ou utilisation ultérieure.

Caractérisation des prépolymères

Concernant la HRMS, les échantillons ont été solubilisés dans 1 ml de dichlorométhane puis solubilisés à 1 ppm dans du méthanol (HRMS).

La masse théorique d'époxy est calculée à partir de la masse de DGEI et de l'EEW par l'équation suivante :

$$m_{\text{th.époxy}} = 43 \times \frac{m_{\text{DGEI}}}{\text{EEW}} \quad \text{Équation 7}$$

Où 43 est la masse molaire de l'oxirane lié.

Les taux de composés présents au cours de la réaction sont calculés sur la base des spectres RMN ¹H selon les équations suivantes :

$$R_1 = 100 \times \frac{\int H_b}{\int H_3 \times \int H_{bt0}} \quad \text{Équation 8}$$

$$R_2 = 100 \times \frac{\int H_\beta}{\int H_3 \times \int H_{bt0}} \quad \text{Équation 9}$$

Où "R₁" et "R₂" sont les taux respectifs d'époxy et de cyclocarbonates dans le produit obtenu (Tableau 10 et Tableau 11). Ainsi, "∫H" est l'aire d'un massif sur le spectre proton. "∫H₃" servant d'aire de normalisation, "∫H_{bt0}" étant l'aire du proton "b" de l'époxy avant la réaction de cyclocarbonatation (à t = 0), "H_b" et "H_β" les aires respectives des protons "b" de l'époxy et "β" du carbonate cyclique au cours de la réaction (Figure 47 a).

B.4. Résultats et discussions

B.4.1. Étude de la cyclocarbonatation sous conditions de réaction douces

Lors des essais, la purification des carbonates cycliques a été difficile à effectuer. Dans la littérature, les carbonates cycliques purs sont isolés par distillation sous vide ou extraction à l'acétate d'éthyle^[253]. Il est manifeste que la distillation sous vide permet seulement d'évacuer le solvant. Cependant, la séparation à l'acétate d'éthyle a été testée et ne permet de séparer qu'une partie des ammoniums (Figure 48). De plus, cette méthode est difficilement envisageable car seulement 30 g.L⁻¹ de cyclocarbonates peuvent être dissouts dans l'acétate d'éthyle. Par la suite, diverses méthodes ont été employées afin de purifier les cyclocarbonates et à ce jour seule la séparation sur colonne utilisant de l'eau/méthanol 15:85 V/V comme éluant permet de réduire significativement le taux de catalyseur. En effet, la séparation par colonne montre trois fractions. La première (5 % de la masse récoltée) est constituée en majorité du catalyseur et d'une minorité de carbonates cycliques, les fractions 2 (85 % de la masse récoltée) et 3 (10 % de la masse récoltée) sont constituées d'une majorité de carbonates cycliques et d'une infime partie de catalyseur. Notre but initial étant d'adapter et d'optimiser les protocoles existants de carbonatation catalytique sur les DGEI, les produits synthétisés sont présentés sans autre purification que l'élimination du solvant.

Les résultats de la conversion des DGEI en cyclocarbonates d'isosorbide (CCI) sont répertoriés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Résultats de la conversion des DGEI en cyclocarbonates d'isosorbide.

Entrée	EEW g.eq ⁻¹	Solvant	Catalyseur	T _{réaction} (°C)	t _{réaction} (h)	r* (%m)	R ₁ ** (%)	R ₂ ** (%)
1 ^[181]	280	NMP	NaI/TPP	100	72	/	32	65
2 ^[253]	280	/	TBAI	80	24	/	79	21
3 ^[253]	280	/	TBAI/TBAB	100	24	/	1	99
4	230	NMP	TBAI	100	40	97,3	3	97
5	230	DMF	TBAI	100	40	97,1	5	95
6	230	ACN	TBAI	78	96	94,8	7	92
7	230	MEK	TBAI	78	18	97,2	5	95
8	172	DMF	TBAI	78	22	124,9	1	97
9	172	DMF	TBHAI	78	20	135,7	0	98

*r : Rendement de réaction ($100 \cdot (m_{CCI} - m_{cata}) / m_{EP}$), **R₁ et R₂ sont les taux respectifs d'époxy et de cyclocarbonates obtenus par RMN ¹H.

La caractérisation des produits formés est effectuée en combinant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour déterminer les structures de groupements fonctionnels caractéristiques, la RMN afin de donner une indication sur le taux de conversion en CCI et la HRMS pour confirmer la structure globale des molécules.

L'analyse infrarouge de la figure 46 permet de mettre en évidence l'élongation de la liaison C=O à 1785 cm^{-1} et celle de la liaison C-O à 1165 et 1050 cm^{-1} du γ -lactone situées sur le cyclocarbonate. De plus, la réaction montre la disparition de la bande principale époxy à 910 cm^{-1} et des bandes secondaires des époxy à 850 et 3056 cm^{-1} . Une fois le solvant évacué, une partie du CO_2 dissous reste dans le précurseur carbonate signalé par la bande à 2350 cm^{-1} . Aucune autre formation de groupements caractéristiques ne permet de mettre en évidence la haute sélectivité de la réaction.

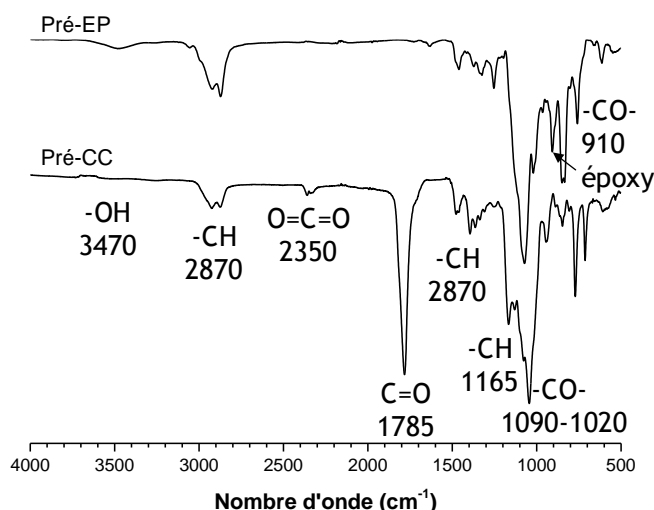


Figure 46 : Comparaison des spectres DGEI et CCI par FT-IR (entrée 8 du tableau 10).

Sur les spectres RMN ^1H , la disparition des signaux des protons des cycles époxy H_α , H_α' et H_β à 2,63, 2,80 et 3,15 ppm est observée, au profit de l'apparition de signaux des protons des carbonates à 4,51 et 4,84 ppm pour H_α et H_β respectivement (Figure 47). Par ailleurs, l'analyse des spectres RMN permet de déterminer les ratios R_1 et R_2 répertoriés dans le tableau 10 selon les équations 8 et 9. Les spectres obtenus correspondent à ceux obtenus dans la littérature et permettent de certifier de la formation de cyclocarbonates^[165].

L'étude HRMS permet de montrer la structure des oligomères. Le graphique de la figure 48 a) met en évidence des oligomères dont les cycles époxy ont été complètement convertis en carbonates cycliques (profils obtenus sur les entrées 4 à 7). Effectués à partir de DGEI de profil 3 (Tableau 10 entrée 8 et 9) les produits obtenus montrent des composés tri et tétra fonctionnels (Figure 48 b). Il est à noter que le spectre de masse (Figure 48) montre aussi la présence du TBAI dont les pics identifiés à 100, 142, 186 et 242 de m/z ^[262] montrent la difficulté de séparation de ces composés.

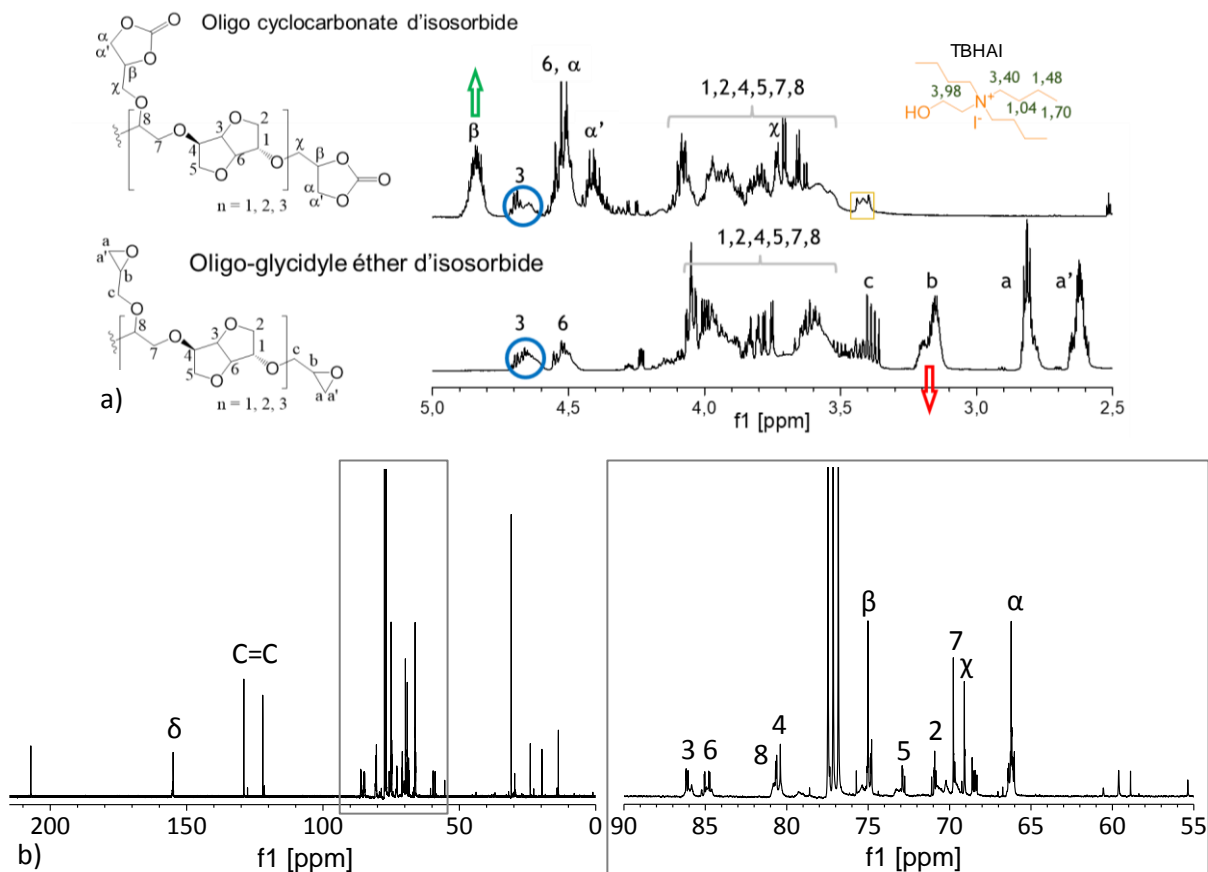


Figure 47 : Spectres RMN : a) Transformation des oligo-glycidyle éthers d'isosorbide en oligo-cyclocarbonates d'isosorbide examinée en RMN ^1H , b) Spectre du CCI obtenu par RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C).

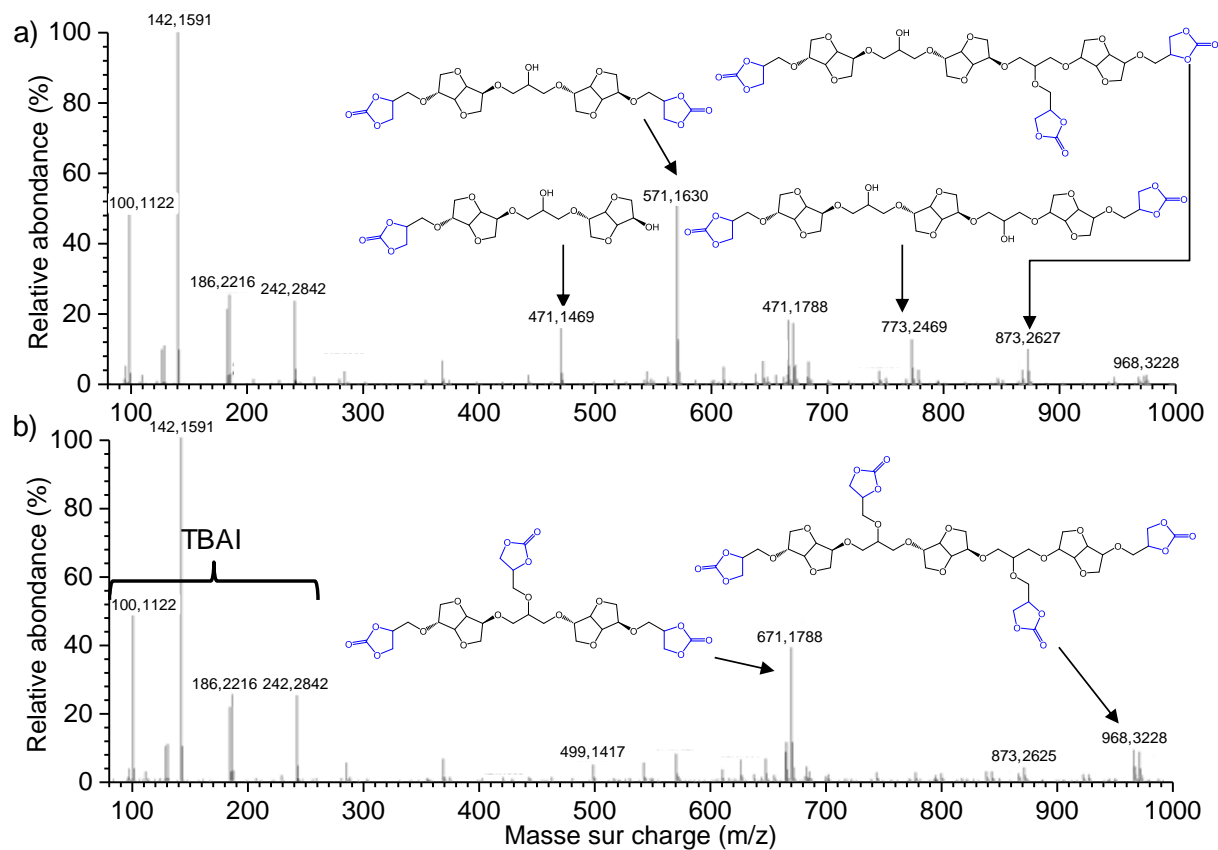


Figure 48 : Spectre de masse des produits de la carbonatation : a) obtenu à partir des DGEI du profil 2 (Tableau 10 entrée 5), b) obtenu à partir des DGEI du profil 3 (Tableau 10 entrée 8).

Rendements massiques et sélectivité des réactions de cyclocarbonatation

Comme attendu, les rendements massiques obtenus sur les réactions sont très dépendants de l'EEW initiale du précurseur époxy utilisé. En effet, pour les expériences 4-7, les rendements obtenus sont de 97 % pour un taux d'EEW initial de 230 g.eq⁻¹. Le rendement plus faible (94 %) obtenu sur l'expérience 6 provient du fait que la réaction a été arrêtée avant terme en raison de la longue durée de transformation. Concernant les expériences effectuées avec un EEW de 172 g.eq⁻¹, le rendement massique obtenu augmente pour atteindre 125 %m ce qui est proche de la valeur maximale de greffage pour un dimère trifonctionnel ($M_{EP} = 516$ g.mol, $M_{CCI} = 648$ g.mol soit une augmentation de 25,6 %). Cela confirme l'inclusion de CO₂ dans les DGEI augmentant la masse moléculaire proche de la valeur pour laquelle tous les groupements oxiranes sont transformés en carbonates cycliques.

La somme des ratios R_1 et R_2 du tableau 10 sont compris entre 97-100 % démontrant la haute sélectivité des systèmes étudiés.

Étude cinétique de la conversion en carbonates cycliques

Les entrées 1 à 3 du tableau 10 sont issues des conditions de la littérature^[181,253]. L'entrée 1 utilisant la triphénylphosphine (TPP) en tant que co-catalyseur permet d'obtenir une faible proportion de cycles carbonatés au bout 3 jours de réaction à 100°C. Ces résultats ont été définis comme pas assez satisfaisant pour envisager d'approfondir ces conditions. Caló et coll. présentent l'utilisation d'iodure/bromure de tétrabutylammonium (TBAI/TBAB) comme catalyseurs appliqués à diverses sources de composés époxy avec une injection de CO₂ sous pression de 1 MPa^[253]. En appliquant ces conditions sans solvant pendant 24 h (entrée 2) une carbonatation incomplète (21%) a été observée. L'utilisation du TBAI et TBAB permet d'accélérer la carbonatation et d'obtenir une carbonatation complète en 24 h (entrée 3). Cependant, elle nécessite une très grande quantité de catalyseur la rendant particulièrement coûteuse. Toutefois, du fait que le TBAI permet une bonne vitesse de transformation il sera conservé en tant que catalyseur (décrit comme plus efficace que son homologue TBAB^[253]) et cette réaction sera effectuée dans différents solvants.

En premier lieu, la carbonatation catalytique a été effectuée dans la NMP et DMF. Les réactions dans ces solvants ont permis d'obtenir une conversion totale des cycles époxy. Toutefois, la haute température d'ébullition (202 °C) du NMP a pour conséquence de compliquer son élimination. La distillation sous vide poussée par Kugelrohr (50 °C, 5.10⁻²bars) permet d'améliorer l'extraction de solvant mais une quantité non négligeable reste visible sur les spectres de RMN. En conséquence, nous avons choisi d'utiliser le DMF ($T_{eb} = 153$ °C) car, malgré une toxicité plus élevée, son élimination est facilitée grâce à une température d'ébullition plus basse tout en permettant une réactivité équivalente. Pour cette raison, la plupart des essais ont été effectués dans le DMF. Cependant, après extraction du DMF, le liquide visqueux obtenu présente une couleur brune pouvant témoigner d'une dégradation des composés.

Afin de limiter la dégradation, deux autres solvants, dont le point d'ébullition est plus bas, ont été utilisés pour faciliter leur évaporation sous vide. Le premier est l'acétonitrile ($T_{eb} = 82\text{ °C}$) (entrée 6), le second, le MEK ($T_{eb} = 79,6\text{ °C}$, moins polaire que les autres solvants) (entrée 7). Les produits obtenus, bien que similaires en RMN ^1H et HRMS, étaient de couleur jaune orangé clair ce qui permet d'affirmer que le phénomène de noircissement était dû à une température de chauffe trop forte et trop prolongée (température moyenne d'évaporation sous vide : 48 h à 70 °C du DMF et NMP). Sur le graphique de la figure 49 une corrélation entre la disparition des groupes époxy signalé par H_b et la conversion en carbonates cycliques signalée par le H_β apparaît.

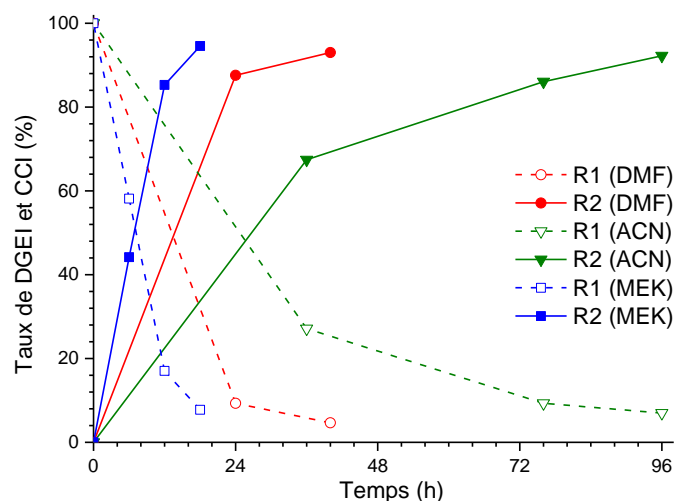


Figure 49 : Cinétiques des réactions de cyclocarbonatation à partir de DGEI (Epoxy : 2,15 g, 238 g.eq⁻¹) dans différents solvants évaluées par RMN ^1H .

Ainsi, le suivi cinétique de la conversion des groupements époxy en cyclocarbonates montre que le DMF et NMP (cinétique de réaction équivalente entre les réactions dans le DMF ou le NMP) permettent une cinétique plus rapide que dans l'acétonitrile. A priori, ceci peut être dû à la baisse de la température de réaction dans l'acétonitrile passant de 100 °C à 80 °C . Cependant, même si un effet de cette nature est probablement responsable d'une partie de la diminution de la vitesse de conversion dans l'acétonitrile, son impact est limité dans la diminution de la vitesse de réaction. En effet, pour obtenir un taux de conversion en cyclocarbonates $\geq 95\%$, 96 h ($34\text{ g}_{\text{époxy}}/\text{h}$) sont nécessaires dans l'acétonitrile à 78 °C , 40 h ($14\text{ g}_{\text{époxy}}/\text{h}$) par DMF/NMP contre dans le DMF et NMP à 100 °C et seulement 18 h ($6\text{ g}_{\text{époxy}}/\text{h}$) dans le MEK à 78 °C (Figure 49). Il est à noter que les précurseurs époxy et cyclocarbonates sont très solubles dans le DMF, NMP et acétonitrile permettant d'effectuer la réaction en milieu homogène ce qui n'est pas le cas dans le MEK. La réaction est donc dépendante du solvant utilisé.

Les entrées 8 et 9 permettent de comparer les activités catalytiques entre le TBAI et le TBHAI. Afin de rester dans des conditions douces, les réactions sont effectuées à 78 °C . L'activité catalytique du TBHAI semble être plus importante que celle du TBAI confirmant les résultats apportés par la littérature^[255].

Ainsi, différents protocoles pour la carbonatation catalytique des époxy *via* incorporation de CO₂ ont été testées. Des méthodes sous condition de pression et de températures douces de réactions peuvent être employées afin de convertir les oxiranes en carbonates cycliques. La voie utilisant un composé comme le système NAI/TPP développée par Kihara et coll. pour chélater le cation^[181] ne semble pas très efficace car au bout de 72 h de réaction, seulement 65 % de CCI sont obtenus. Les voies sans solvants peuvent permettre une transformation rapide des époxy en cyclocarbonates (entrée 3)^[253,255]. Cependant, dans le cas de l'utilisation du TBAI seul, l'efficacité de la réaction sans solvant est minorée (entrée 2). Par ailleurs, dans cette étude les DGEI utilisés étant très visqueux l'utilisation de solvant peut permettre de faciliter la dissolution du CO₂. En effet, l'utilisation de MEK comme solvant permet de dissoudre une partie des époxy et d'augmenter la réactivité de la réaction avec le TBAI. De plus son évacuation sous vide limite la dégradation des CCI.

Ainsi, le système TBAI/MEK semble être un compromis intéressant dans notre cas car il permet une vitesse de conversion rapide en chauffant à plus faible température et en limitant les phénomènes liés à l'évaporation. Nous pouvons comparer nos résultats au travail de Besse et coll. sur la carbonatation catalytique de l'isosorbide époxy (groupes époxy : 10,0 mmol, EEW = 216 g.eq⁻¹, P = 6 bars, T = 80 °C, 12h). En effet, l'entrée 7 (15 g à 230 g.eq⁻¹, 63,6 mmol de groupes époxy) montre des conditions équivalentes permettant d'obtenir une vitesse de conversion de 4,24 mmol.h⁻¹ quand celle de Besse permet une vitesse de conversion de 0,83 mmol.h⁻¹^[165]. Par l'utilisation du système DGEI/TBAI/MEK, nous avons pu augmenter la vitesse de conversion des groupements oxiranes en carbonates cycliques d'un facteur cinq tout en effectuant la réaction sous pression atmosphérique.

B.4.2. Étude des systèmes DESs et MEK/TBHAI sous ultrasons

Les réactions de cyclocarbonatation précédentes ont révélé qu'en 18 à 24h la carbonatation catalytique atteignait un taux de conversion ≥ 95 % en chauffant à 78°C en utilisant le système TBAI/MEK. Afin d'investiguer les effets induits par l'utilisation de la cavitation acoustique notamment du point de vue du brassage du milieu et de l'important transfert de phase en milieu hétérogène, nous avons mis en œuvre différents protocoles de synthèse. Pour ce faire, deux systèmes hétérogènes sont comparés : l'un constitué de TBHAI/MEK combinant l'action du catalyseur à transfert de phase et du solvant afin de mieux dissoudre le CO₂ et l'autre utilisant le DES chlorure de choline/urée de concentration molaire 1:2 comme solvant et agent de transfert de phase.

Le tableau 11 répertorie les résultats obtenus des expériences menées sous ultrasons selon les deux systèmes présentés (TBAI/MEK ou DES). L'entrée 0 sert de référence pour le reste des essais effectués. Le taux de conversion des époxy en cyclocarbonates (R₂ = 13,1 %) est obtenu au bout de 2 h lors d'une réaction effectuée à 78 °C par le système TBHAI/MEK. Les expériences 1 à 6 effectuées sous ultrasons avec le système TBHAI/MEK présentent un taux de conversion plus faible. Il est à noter que tous les échantillons présentés dans ce tableau montrent un aspect marron visqueux une fois sec

ce qui pourrait être le signe d'une éventuelle dégradation des composés créés par la création de points chauds issus de la cavitation acoustique^[263].

Tableau 11: Paramètres des réactions de cyclocarbonatation des DGEI (EEW = 180 g.eq⁻¹) sous ultrasons.

Entrée	Récepteur	P _{émise} (W)	T (°C)	bull _{CO2} (h)	P _{CO2} bar	Solvant	Catalyseur	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ +R ₂ (%)
0	Ballon	0	78	/	Atm	MEK	TBHAI	83,5	13,1	97
1	FdR	180	30	/	Atm	MEK	TBHAI	94,4	5,6	100
2	FdR	270	30	/	Atm	MEK	TBHAI	92,6	7,4	100
3	FdR	360	30	/	Atm	MEK	TBHAI	95,1	4,9	100
4	FdR	360	50	/	Atm	MEK	TBHAI	92,0	8,0	100
5	R2P	270	30	/	Atm	MEK	TBHAI	92,6	3,7	96
6	R2P	360	30	/	Atm	MEK	TBHAI	100,0	0,3	100
7	R2P	270	60	/	Atm		DES	37,7	1,2	39
8	R2P	270	60	2	Atm		DES	52,8	1,2	54
9	R2P	180	60	2	Atm		DES	83,6	1,9	85
10	B. Parr	0	110	2	> 1		DES	16,7	72,2	89

Les coefficients R₁ et R₂ sont calculés à partir des spectres RMN ¹H en Annexe 2 où R₁ est le taux de groupements époxy restant à convertir, et R₂ le taux de groupements cyclocarbonates présents.

Les entrées 1 à 3 effectuées en FdR, à différentes puissances, montrent un optimum de conversion pour une puissance de 270 W. Nous retrouvons la même tendance avec un optimum puis une baisse du taux de conversion lors des réactions effectuées en R2P pour les systèmes MEK/TBAI (entrées 5 et 6) et dans le DES (entrées 8 et 9). Eskin a établi, lors de ces essais sur la libération d'hydrogène, un lien entre l'amplitude de la cavitation acoustique et le dégazage du CO₂^[264]. L'inclusion de CO₂ étant primordial dans la synthèse des cyclocarbonates, nous pouvons supposer que l'énergie cavitationnelle produit un dégazage intense induisant une baisse du rendement de réaction.

En comparant les expériences 3 et 4 effectuées sous ultrasons avec une puissance initiale émise de 360 W, il est intéressant de constater qu'une augmentation de la température de réaction de 20 °C s'accompagne d'une élévation du taux de carbonates de 63 %. Ceci s'explique d'une part par l'augmentation de l'énergie d'agitation thermique des molécules et par la diminution de la viscosité du DES facilitant la diffusion du CO₂^[265].

L'examen des expériences 2 et 5 permet de mettre en lumière l'influence de la géométrie du réacteur utilisé sur le taux de conversion. En effet, la comparaison des résultats obtenus en fleur de rosette (entrée 2) par rapport au réacteur à double paroi (entrée 5), pour les mêmes conditions de réaction, permet de mettre en évidence le doublement du taux de conversion en CCI dans le FdR. De ce constat, nous pouvons émettre l'hypothèse que cet effet provient d'une gestation plus longue du CO₂ dans le FdR grâce au vortex créé par l'écoulement dans les ailettes.

Les résultats des réactions effectuées dans le DES (entrées 7 à 10) confirment l'effet catalytique du chlorure de choline/urée sur la cycloaddition d'époxydes avec du CO₂ notamment grâce au taux élevé de CCI obtenus lors de la synthèse effectuée avec une surpression de CO₂ dans la bombe Parr dont les résultats. Cet effet catalytique est expliqué dans la littérature par le fait que l'amorçage

de la réaction est rendu possible par l'utilisation d'urée dans le DES comme donneur de liaisons hydrogènes^[266-268]. Toutefois, les faibles résultats obtenus lors des essais effectués sous ultrasons dans le DES (entrées 7 à 9) peuvent être expliqués par la faible solubilité du CO₂ à pression atmosphérique et à température élevée. En effet, l'élévation de la température du milieu diminue la diffusion du CO₂ et la solubilité du CO₂ augmente linéairement avec la pression^[269] ce qui permet d'expliquer les variations observées sur le taux de conversion lors des réactions effectuées dans le DES. En revanche, la diminution de la puissance ultrasonique émise dans le milieu réactionnel (entrée 9) permet d'augmenter de 60 % le taux de conversion en cyclocarbonates. Enfin, l'élévation de la pression permet une meilleure solubilisation du CO₂ ce qui a pour conséquence d'augmenter significativement le taux de cyclocarbonates dans le milieu réactif. Cependant, la somme des époxy et des cyclocarbonates dans les produits obtenus (entrée 10 du tableau 11) a fortement diminué. En effet, ce taux passant de 96-100 % dans le cas des expériences menées dans le système TBHAI/MEK à 39-89 % pour les expériences effectuées dans le DES démontre une création d'oligomères possédants des groupes terminaux autres qu'oxirane ou carbonate cyclique.

Afin de confirmer que la faible sélectivité des réactions effectuées dans le DES est une conséquence de réactions entre le DES et le DGEI et non pas dû à des erreurs liées aux très faibles taux de conversion, induits par les ultrasons, une réaction a été effectuée avec une légère surpression dans la bombe Parr à 110 °C (entrée 10). La surpression permet de forcer la diffusion du CO₂ tandis que l'élévation de la température va permettre d'augmenter l'agitation moléculaire. Il en résulte un taux de conversion multiplié par 5,5 par rapport à la méthode ultrasonique sous pression atmosphérique effectuée dans le DES comparable aux résultats issus des travaux de Zhu et coll.^[258]. La somme des diglycidyle éthers d'isosorbide et des cyclocarbonates d'isosorbide ($R_1+R_2 = 89\%$) montrent une plus faible sélectivité avec le DES qu'avec l'utilisation du système MEK/TBAI. Par conséquent, l'origine des réactions subsidiaires provient d'interactions non identifiées entre le DES et les DGEI ou CCI.

Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge

L'étude des spectres infrarouges montrent que la bande C-O du γ -lactone à 1785 cm⁻¹, caractéristique du groupement cyclocarbonate, est relativement intense dans le cas l'essai 10 effectué dans le DES sous pression de CO₂ (Figure 50) confirmant le haut taux de conversion observé par analyse RMN ¹H (Annexe 2). Les expériences 1 à 6 effectuées dans le système MEK/TBHAI peuvent montrer un pic à 1710 cm⁻¹ significatif de la liaison C=O de la cétone. Cela est dû aux traces de MEK dans les échantillons. Les spectres infrarouges des expériences effectuées dans le DES révèlent la présence de deux bandes fortes dans la gamme des liaisons C=O. La première est située à 1676 cm⁻¹, la seconde à 1617 cm⁻¹ peuvent être assimilées à l'élongation de la liaison C=O d'une amide secondaire (1680 cm⁻¹) et à la flexion de la bande N-H (1650-1580 cm⁻¹) d'une amine respectivement. Cette interprétation permet d'expliquer le couleur marron des échantillons obtenus dans le DES et la somme des époxy et

carbonates cycliques plus faibles par la réaction de l'amine de l'urée pouvant réagir avec les carbonates cycliques (Figure 23).

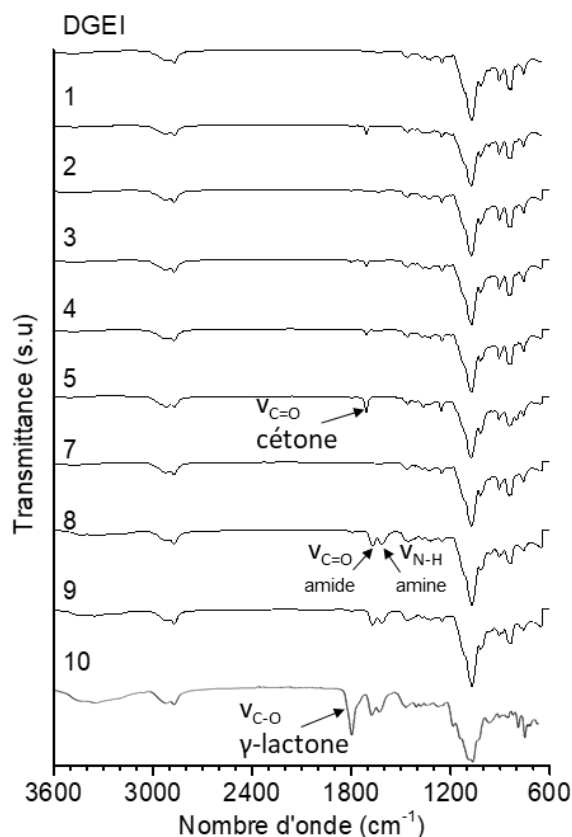


Figure 50 : Superposition des spectres infrarouges sur module ATR des expériences de cyclocarbonatation (chiffres 1-10 correspondant aux numéros des entrées du tableau 11) effectuées sous ultrasons (1-9) et en suppression de CO₂ (10) comparées au spectre du DGEI utilisé (EEW = 180 g.eq⁻¹).

B.5. Conclusion et perspectives sur la synthèse de cyclocarbonates d'isosorbide

Divers systèmes de réaction permettant le couplage du CO₂ à l'époxy afin de former des carbonates cycliques ont été mis en œuvre. Le système TBAI/MEK semble très efficace, cependant, la viscosité élevée des DGEI impose une réaction dans un solvant. De plus, la séparation des CCI du catalyseur est difficile et nécessite de grandes quantités de solvants pour purifier les produits. Et l'utilisation de solvant et la nature du TBAI sont à l'encontre des principes de la chimie verte. Une voie 100 % biosourcée existe et est applicable dans la conversion des diglycidyle éthers d'isosorbide en cyclocarbonates d'isosorbide par l'utilisation de DES de chlorure de choline/urée 1:2 comme milieu réactif. De plus, la purification est facilitée par la faible solubilité des CCI dans le DES. Les essais en laboratoire ont confirmé les résultats de Zhu et coll. qui ont démontré l'efficacité du DES de chlorure de choline/urée dans la conversion des époxy en cyclocarbonates sous pression de CO₂^[258]. Cependant, la création d'oligomères signale une réactivité plus faible de la cyclocarbonatation effectuée dans le DES qui semble agir comme un inhibiteur réactionnel.

Les essais sous ultrasons n'ont pas montré d'effets bénéfiques sur ce type de réaction. Car, bien que l'énergie d'agitation des molécules et le brassage du milieu soit amélioré par les effets physiques de la cavitation acoustique, le dégazage induit par cette technique diminue la captation du CO₂ et ainsi diminue la vitesse de réaction.

C. Conclusions et perspectives

L'utilisation d'ultrasons à haute puissance a permis d'améliorer considérablement la synthèse hétérogène d'éther glycidyle d'oligo-isosorbide en aboutissant à l'obtention de composés tri et tétra-fonctionnels comme en témoignent les spectres FT-IR, HRMS et RMN ¹H. De plus, le rapport du nombre de cycles époxy sur le fragment isosorbide était supérieur à 1,5, confirmant un haut degré de fonctionnalisation, ce qui devrait garantir une réactivité élevée pour une opération de réticulation ultérieure. Par ailleurs, grâce à la combinaison des effets physiques de la cavitation ultrasonore et à l'incorporation micro-billes d'hydroxyde de sodium, le rendement de réaction a été augmenté de 30 % par rapport à la réaction silencieuse et ce en seulement 15 min tout en ne générant que des groupes hydroxyles résiduels sur les structures de l'isosorbide.

Le système DGEI/CO₂/TBAI/MEK a permis la conversion totale des groupes oxiranes en carbonates cycliques confirmé par analyses FT-IR, HRMS et RMN ¹H tout en réduisant la pression de CO₂ nécessaire de 6 bars à une pression atmosphérique. Cette voie permet le stockage de CO₂, et le couplage de cette méthode à l'utilisation de précurseur biosourcés comme l'isosorbide époxy peut permettre à terme de synthétiser un précurseur moins toxiques, biosourcés, et ayant un bilan carbone moins impactant sur l'environnement. Les essais effectués par ultrasons n'ont pas montré les bénéfices attendus et la carbonatation catalytique effectuée dans le DES a favorisé la formation d'oligomères et réduit la vitesse de transformation des oxiranes en cyclocarbonates. Pour résoudre ces problèmes, d'autres tests peuvent être envisagés en utilisant les hautes fréquences ultrasoniques (>100 kHz) afin de favoriser les effets sonochimiques des ultrasons. De plus, d'autres DES comme les DES à partir de chlorure de choline et de polyols pourraient être utilisés comme catalyseurs de réaction biosourcés^[270].

La structure hautement fonctionnalisée des précurseurs d'isosorbide époxy (175 g.eq⁻¹) et d'isosorbide cyclocarbonate est prometteuse et peut conduire à la création d'un réseau dense lors de la réticulation avec des amines menant à la confection d'une résine avec de bonnes propriétés thermiques et mécaniques pouvant être utilisés dans la fabrication de matériaux composites ou comme mousses de synthèse biosourcés.

Chapitre III: Traitements ultrasoniques, modifications et caractérisations de la gomme et des fibres de lin

A. Objectifs des études sur les traitements du mucilage et des fibres de lin

Aujourd'hui, l'utilisation des polysaccharides est principalement axée pour des applications dans les domaines alimentaires^[188,210,217,271] et pharmaceutiques^[187,218,272] mais leur usage dans la fabrication de bioplastiques ou comme renfort dans les polymères se développe^[273]. Ces composés macromoléculaires offrent une grande diversité dans leurs structures et leurs compositions biochimiques qui permettent de proposer une large gamme de production de matrices biosourcées et biodégradables aux propriétés variées. Cependant, l'utilisation de ces ressources pour la fabrication de matériaux, tel l'amidon, peut entrer en compétition avec les besoins alimentaires^[273,274] ce qui rend l'usage des graines de lin particulièrement pertinent. En conséquence, les recherches en vue d'utiliser le mucilage de lin dans la fabrication de matériaux se sont développées notamment pour la fabrication de films plastiques^[220] ou comme matrice époxydée dans la fabrication de composites^[185,186,275]. Les résultats ont mis en évidence le caractère fragile du mucilage nécessitant l'ajout de glycérol comme plastifiant^[276], cependant la modification par greffage de groupement époxy a montré son efficacité à augmenter ses propriétés mécaniques^[185,186]. Dans un contexte où nos partenaires qui sont les acteurs de la filière lin souhaitent développer les débouchés des produits du lin, il semble opportun d'utiliser également la gomme de lin dans la fabrication de composites. Dans ce travail, qui représente la première étude du laboratoire sur le sujet, nous avons fait le choix d'effectuer une pré-fonctionnalisation de la gomme de lin au travers de l'oxydation des chaînes macromoléculaires. Notre choix s'est porté sur une oxydation par la méthode TEMPO réputée peu toxique et déjà utilisée sur des matrices végétales comme la cellulose^[29,30] et la pâte kraft^[277]. À ce jour aucune oxydation n'ayant été effectuée sur le mucilage de lin et à fortiori par le système TEMPO/NaOCl/NaBr, ce type de pré-greffage nous semble un choix judicieux.

L'extraction de la gomme étant un préalable à sa modification, nous nous sommes attachés, dans un premier temps, à optimiser les paramètres d'extraction et à caractériser ce matériau complexe. L'extraction assistée par ultrasons a déjà montré d'excellents résultats dans les processus d'extraction^[24,25] par rapport aux méthodes classiques^[19-23,26,27], notre choix s'est porté sur ces techniques largement utilisées à l'UCEIV. Un intérêt non négligeable réside également dans la possibilité d'utiliser une cuve semi-pilote dans l'optique d'un transfert technologique vers l'industrie. L'examen de la littérature montre que les ultrasons peuvent modifier les propriétés rhéologiques du mucilage (diminution de la viscosité intrinsèque^[8,192]) et permettent d'extraire plus de pectines à basse

amplitude (fraction acide à comportement rhéologique newtonien^[208,217]), de composés phénoliques^[278] comparé aux autres méthodes (thermique standard, sous microondes, enzymatique). Néanmoins, l'étude des effets de la modification des paramètres ultrasons (puissance, fréquence) sur les propriétés de la matière n'a jamais été mise en œuvre. C'est pourquoi, une partie du travail de ce chapitre sera consacrée à faire le lien entre les différents paramètres d'extraction et leurs influences sur la gomme de lin extraite. Dans un second temps, nous étudierons les effets de l'oxydation standard et assistée par ultrasons sur les propriétés de la gomme et des fibres de lin ainsi que l'influence de ces modifications sur la cohésion entre les fibres et la matrice puis l'incidence sur le comportement des matériaux composites (Chapitre 4).

Par ailleurs, comme nous l'avons vu précédemment, les fibres lignocellulosiques possèdent les qualités requises (densité, propriétés mécaniques) pour servir de renfort dans les matériaux composites. Cependant, ces fibres présentent un caractère hydrophile (hors cellulose cristalline pure) pouvant conduire au délaminage ainsi qu'une faible résistance thermique engendrant une perte de rigidité des matériaux composites à partir de 160 °C et une dégradation à ~200 °C^[16,31,34]. Les traitements physico-chimiques permettent d'améliorer les propriétés intrinsèques de ces matériaux organiques, raison pour laquelle nous nous intéressons à l'utilisation des procédés ultrasoniques non seulement pour modifier les fibres mais également dans l'optique de les individualiser^[48].

A.1. Extraction de la gomme de lin

Différents paramètres sont connus pour influencer la libération des composés hydrosolubles de produits végétaux (temps, température, taux de dilution, pH, agitation)^[189]. Dans le cas de l'extraction du mucilage, différentes méthodes ont été testées afin d'augmenter les rendements et la vitesse d'extraction tout en améliorant la sélectivité. La méthode d'extraction de mucilage par agitation est la plus simple et la plus courante. Les graines sont plongées dans un volume d'eau qui varie de graine/eau (m:V) de 1:10 à 1:30 puis agitées pendant plusieurs heures et ensuite séparées par filtration. La gomme de lin est récupérée puis centrifugée ou précipitée dans l'éthanol^[190,220,279]. Le rendement de solide extrait va de 1,7 à 5,2 % de 1 à 12 h d'extraction^[190,279]. Dans les mêmes conditions d'extraction, ce rendement peut varier selon la variété de graine utilisée^[190] ainsi qu'en fonction de la température du milieu^[189,192,203,208,279]. Il a été montré que l'augmentation de la température d'extraction affecte les propriétés du mucilage en augmentant la teneur en oses acides et en protéines ce qui a pour effet de diminuer le pouvoir d'émulsion ainsi que la capacité de rétention hydrique^[203,279]. Par ailleurs, l'augmentation de la température d'extraction augmente l'absorption d'huile. L'extraction à basse température convient donc mieux aux applications émulsifiantes, tandis que le mucilage extrait à haute température convient mieux aux systèmes alimentaires nécessitant une capacité élevée d'absorption d'huile^[203].

Le travail de Ziolkovska combine les méthodes d'extraction par agitation et par température en effectuant plusieurs extractions successives à différentes températures et concentrations de graines^[189]. Dans cette étude, les effets des paramètres d'extraction (gonflement, agitation, temps, température) sur les rendements ont été investigués. Ainsi, un optimum d'extraction a été trouvé pour de 3 extractions successives (c'est-à-dire en changeant l'eau mais pas les graines) de 30 répétitions de 60 s (soit 30 min) dans une eau stabilisée à 80 °C et pour un rapport massique graine/eau de 1:25 ils ont permis d'extraire 9,6 à 9,9 % de la masse de graine sèche. L'étude montre de hauts rendements d'extraction mais nécessite une température élevée d'extraction. Il est donc intéressant d'utiliser d'autres techniques favorisant l'extraction de la gomme de lin à des températures plus basses tout en obtenant des rendements élevés comme le permet l'extraction assistée par ultrasons.

Fabre et coll. (2015) ont démontré l'intérêt des ultrasons dans l'extraction du mucilage de lin^[8] qui est comparée à une extraction thermique (50 °C) sous agitation. Il a été démontré qu'après 30 min les rendements d'extraction étaient plus importants sous ultrasons (4,5 %m) que par la méthode classique (2,8 %m). Il en ressort également que l'augmentation de l'amplitude de 100 à 400 W permet d'augmenter le rendement de l'extraction de 4,5 à 6,5 % respectivement. Les forts taux d'extraction à faible amplitude ultrasonique montrent l'efficacité de cette méthode. L'étude de la composition de la gomme de lin a permis de déduire que les polysaccharides acides sont extraits en premier, suivi des polysaccharides neutres et enfin les polysaccharides non mucilagineux comme l'amidon et la cellulose. Les études rhéologiques ont permis d'observer que l'augmentation de l'amplitude ultrasonique a pour effet de diminuer la viscosité au cours du temps et l'analyse de la viscosité intrinsèque confirme l'effet des US sur les propriétés rhéologiques du mucilage. Cette viscosité intrinsèque est liée au volume hydrodynamique ainsi qu'à la conformation des chaînes macromoléculaires (branchées, linéaires) et la masse molaire selon la relation de Mark-Houwink-Sakurada^[280]. La baisse de la masse molaire des macromolécules est confirmée par l'analyse en chromatographie par perméation de gel des échantillons de mucilage extraits à différentes amplitudes. En effet, la masse molaire au bout de 30 min d'extraction passe de $1,5 \cdot 10^3$ kDa sans US à $0,5 \cdot 10^3$ kDa par US attestant des dépolymérisations opérées.

A.2. Modification des polysaccharides

Une des clefs de développement des polysaccharides dans les matériaux composites est la réduction de la sorption en eau, notamment dans le cas des fibres lignocellulosiques. En effet, la capacité de rétention d'eau d'une grande partie des polysaccharides entraîne des effets à l'interface fibre/matrice (microfracture, décollement, diffusion d'eau dans la matrice, lessivage) dûs aux gonflements et aux rétractations des fibres^[281]. Dans cette optique, le travail de la communauté scientifique sur l'efficacité des traitements physiques et chimiques sur la diminution du caractère hygroscopique de la matière végétale est intensif.

A.2.1. Traitements physiques des fibres

Si certains traitements sont effectués sur l'ensemble des polysaccharides, d'autres sont plus spécifiques aux fibres, comme les traitements physiques, et seront spécifiés.

Traitements communs

Le traitement thermique le plus utilisé pour rendre les fibres lignocellulosiques plus hydrophobes consiste à les exposer à la chaleur (130-160 °C) en milieu humide pendant 30 min dans un autoclave suivi d'un séchage à 150 °C pendant 2 h^[56,282]. Ce traitement a pour effet de plastifier les fibres, c'est-à-dire de dépolymériser les hémicelluloses et lignines qui, après traitement, se recomposent en une résine plus hydrophobe. Ainsi, à fort taux d'humidité relative, les fibres traitées présentent une surface lisse avec une individualisation des fibres sans gonflement. De plus, le traitement permet d'augmenter la résistance des fibres dans la majorité du temps. Les composites fabriqués à partir des fibres traitées sont rendus moins perméables, cependant la résistance et rigidité des matériaux est réduite^[56].

D'autres traitements permettent de ne pas modifier la biochimie des fibres comme le traitement sous plasma froid qui consiste à faire passer un gaz (hélium) sous pression réduite (1.10^{-4} Pa) dans les fibres lignocellulosiques afin d'y introduire des radicaux libres en surface. De cette manière, les propriétés intrinsèques de la fibre sont conservées tout en enlevant les impuretés de surface, imperméabilisant les fibres et permettant à terme d'améliorer l'adhésion f/m et d'augmenter la rigidité des matériaux sous conditions sèches et humides^[282].

Traitement aux ultrasons

Généralement, les ultrasons permettent une séparation des fibres unitaires en améliorant l'hydrolyse et l'extraction des matériaux amorphes et solubles dans l'eau^[232] contenus dans les fibres lignocellulosiques. Au-delà des effets physiques d'érosion de la fibre obtenus e basses fréquences, la production de radicaux oxydants produit le clivage homolytique de la lignine menant à sa dégradation ce qui favorise la dépolymérisation et la séparation des polysaccharides^[232]. L'étude de Krishnaiah et coll. en 2017 sur des fibres de sisal montre que le traitement par ultrasons (fibres 5 g, 1 L d'eau, 1000 W, 90 min, 20 kHz, 25-30 °C) produit une légère dégradation des lignines sans en extraire les hémicelluloses. Ce traitement permet également une élimination partielle des cires, huiles et gommes ainsi que des matériaux amorphes. Par ailleurs, la séparation voire dégradation de petites parties de la cellulose est observée ce qui permet de créer des surfaces rugueuses améliorant l'ancrage mécanique à l'interface fibre/matrice^[48]. Cependant l'impact des ultrasons est relativement faible lorsque les expériences sont réalisées en bac US et varie selon le type de fibres^[283]. Appliqués directement à la cellulose, les US à haute puissance (supérieurs à 1000 W) permettent d'augmenter le taux de cristallinité de cellulose en fonction de l'amplitude US et ainsi d'augmenter la température de dégradation (210 à 335 °C). Ils permettent aussi la création de *wiskers* de cellulose dont la distribution

de tailles des nanofibres résultantes peut être contrôlée par la puissance de sortie du traitement par ultrasons^[284].

A.2.2. Traitements chimiques des polysaccharides

Mercérisation des fibres végétales

Le traitement alcalin ou mercérisation est l'un des traitements chimiques les plus utilisés sur les fibres lignocellulosiques pour renforcer les thermoplastiques et les thermodurcissables. Utilisé comme prétraitement des fibres^[52,285], il permet d'augmenter la rugosité de la surface en éliminant une certaine quantité de lignine, de cire et d'huiles recouvrant la surface externe de la paroi cellulaire des fibres. De surcroît cette méthode dépolymérise la cellulose et expose les cristallites de courte longueur^[286] augmentant ainsi le nombre de sites de réaction possibles^[287]. Ces modifications ont pour effet d'augmenter la résistance (42 %) et la rigidité (+12 %) des fibres^[92,286]. Cependant, les effets bénéfiques de ce traitement sont observés pour une concentration de 5-7 %m de NaOH. La forte quantité de soude utilisée est un problème dans le développement de matériaux biosourcés à faible impact environnemental. De plus, au-delà de 7 % de NaOH il se produit une délignification excessive de la fibre naturelle, qui se traduit par une fibre moins résistante ou endommagée^[53,286] influant *in fine* sur les propriétés des composites formés^[48,288].

Estérification des polysaccharides

Différents traitements d'estérification sont utilisés afin d'améliorer l'hydrophobicité des polysaccharides par acétylation ou la benzylation. L'acétylation est une voie bien connue d'estérification de polysaccharides^[289] comme la cellulose^[290], l'hémicellulose du lin^[121] ou encore l'isosorbide^[158], etc. La matière végétale est trempée dans de l'anhydride d'acide qui substitue les groupes hydroxyle polymères de la paroi cellulaire par des groupes acétyles. La réaction d'acétylation des polysaccharides implique la génération d'acide acétique (CH₃COOH) en tant que sous-produit qui doit être éliminé du matériau avant utilisation^[291]. Ce traitement permet d'augmenter l'hydrophobicité et favorise les post réactions comme la polymérisation radicalaire^[158].

Couplage fibre/matrice par greffage de silanes

Les silanes (SiH₄) sont utilisés comme agents de couplage et sont utilisés pour modifier la surface des fibres de verre^[292] pour l'incorporation dans les composites. Des études ont montré l'efficacité de ce traitement sur les fibres naturelles en renforçant l'interface fibre/matrice des composites formés^[53,229,287,293,294].

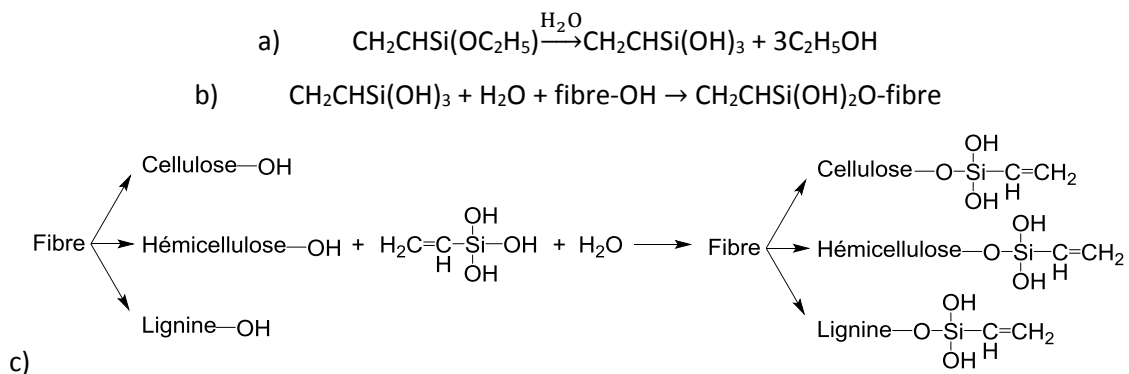


Figure 51 : a) réaction d'un alcoyle hydrolysable en présence d'H₂O, b) réaction d'un silanol avec un groupement hydroxyle, c) mécanisme réactionnel des silanols sur les composants des fibres. Inspiré de Singha et coll. (2011) et Agrawal et coll. (2002).

Ainsi, le greffage des silanes permet la création d'un réseau réticulé grâce à la liaison covalente entre la matrice et la fibre^[229,294]. Ceci permet d'augmenter l'adhésion fibre/matrice procurant un meilleur transfert de charges interfaciales expliquant l'augmentation de la résistance au cisaillement^[287]. Incorporés dans des matrices polymères, ce traitement améliore la stabilité thermique des composites^[294].

A.2.3. Oxydation des hydroxyles des polysaccharides

L'oxydation des polysaccharides est généralement effectuée pour augmenter les propriétés gélifiantes ou super absorbantes^[295] pouvant être utilisées dans les industries pharmaceutiques et cosmétiques^[296]. De plus, elle permet de faciliter la complexation et la séquestration de différents composés (métaux lourds, calcium, colorants, protéines...)^[295,297,298], de faciliter la dispersion de nanofibres^[299] ou le greffage de cellulose en vue d'optimiser des propriétés barrières à l'oxygène de films transparents et flexibles^[300]. L'oxydation des fibres lignocellulosiques a aussi permis, lors de la mise en œuvre par RTM (*Resin Transfert Molding*), du renforcement de l'interface f/m de composites à fibres de palmier dattier/époxy^[301,302] ou PLA/cellulose^[303] et d'augmenter les propriétés mécaniques de la pâte kraft^[304]. Le développement de méthodes appropriées en vue d'oxyder les polysaccharides est poussé par le besoin de trouver des molécules compatibles avec les contraintes environnementales pour différents types d'applications. Ces exigences ont permis de développer des méthodes d'oxydation douce afin de ne pas dégrader la matière outre mesure sur les deux types d'hydroxyles présents dans les polysaccharides que sont les hydroxyles primaires et secondaires. Dans le cas des travaux présentés dans cette thèse, nous nous intéresserons exclusivement à la modification des hydroxyles primaires.

Oxydation des hydroxyles primaires

Différentes méthodes d'oxydation des alcools primaires en acide carboxylique existent. Les plus connues sont l'oxydation au permanganate de potassium, au trioxyde de chrome, au dichromate de pyridinium dans du diméthylformamide (DMF), l'oxydation de Heyns, au ruthénium et *via*

TEMPO^[305]. À faible concentration, le traitement au permanganate permet l'oxydation des groupes hydroxyles^[306], permettant d'augmenter les propriétés thermomécaniques d'un composite, et améliore la résistivité électrique^[290]. Cependant, une concentration plus élevée (>1 %) dégrade la cellulose^[307] ce qui peut amener à réduire les propriétés des matériaux. Le trioxyde de chrome et le trioxyde de ruthénium (et autres composés au ruthénium) sont aussi des oxydants forts, mais leur aspect explosif au contact de la matière organique ainsi que leur toxicité en font des produits dangereux en vue d'oxyder les polysaccharides. L'oxydation de Heyns permet une réactivité douce et sélective, seulement cette méthode n'est applicable qu'à des cas précis de polysaccharides^[305]. Une voie douce, sélective, pouvant être effectuée dans l'eau est cependant possible afin d'oxyder la matière végétale via la méthode TEMPO.

✚ Oxydation par la méthode TEMPO

Le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO) et ses analogues appartiennent à une classe de composés appelés habituellement radicaux nitroxydes ou nitroxydes. Ces composés sont des oxydes d'amines secondaires (Figure 52 a). Leur caractéristique principale est leur stabilité très élevée vis-à-vis de la dimérisation ou de la décomposition, ainsi que leur inertie vis-à-vis des molécules organiques typiques^[295]. Cependant, la stabilité dépend en grande partie de la structure du composé radicalaire et en particulier de la nature des substituants attachés à côté du groupe nitroxyde. Bien qu'une large gamme de classes de nitroxyde existe^[308] et que de nombreuses études ont été effectuées, ce n'est que récemment que ces composés ont connu un engouement. Ceci grâce à la découverte des nitroxydes cycliques comme le TEMPO^[309] (Figure 52 b). Ces composés ont été utilisés pour leur stabilité et leur grande inertie en synthèse organique comme oxydants de glucides, antioxydant ou inhibiteur de polymérisation en chaîne et ont été commercialisés dans le secteur industriel.

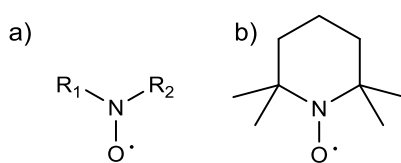


Figure 52 : Structure a) d'un radical nitroxyde, b) du 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO).

Le développement de cette méthode a connu un véritable essor à partir des années 2000 dans différents domaines d'application (Figure 53 a et b). Une part non négligeable (16 %) des études est effectuée dans le domaine de la science des matériaux montrant l'intérêt d'utiliser cette méthode douce de modification dans un but de créer de nouvelles matières biosourcées. Bien que l'oxydation des alcools par le TEMPO existe depuis 1983^[310], la réaction catalytique d'oxydation sélective des groupes alcools primaires de polysaccharides en position C6 par utilisation du radical TEMPO a été reportée pour la première fois par de Nooy et coll. en 1994 sur de l'amidon (hydrosoluble) et de l'inuline^[311].

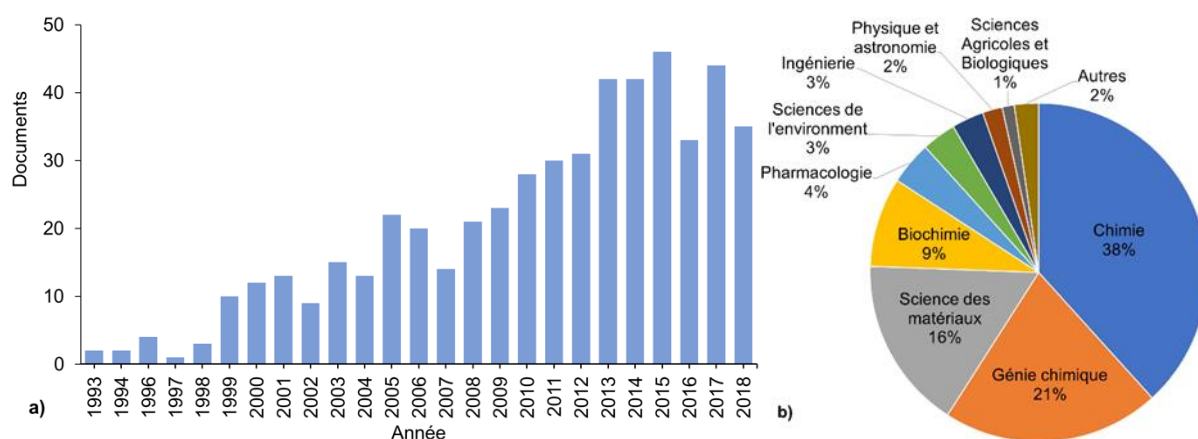


Figure 53 : Publications sur le sujet de l'oxydation par méthode TEMPO selon : a) l'année et b) le domaine. Source Scopus consulté le 12/06/2019.

L'association TEMPO/NaOCl/NaBr permet d'obtenir de bons rendements (95 %) et un taux de sélectivité très élevé (98 %) et ce en étant introduits en proportions catalytiques, contrairement à la mercuration, permettant un traitement efficace et plus respectueux de l'environnement. Ces avantages ont permis sa diffusion dans le domaine de la recherche, c'est pourquoi l'oxydation par le système TEMPO/NaOCl/NaBr a été effectuée pour diverses applications et sur plusieurs types de polysaccharides : les insolubles comme la cellulose^[300,304,312-317] afin d'aider à la dispersion, ou solubles comme l'amidon^[318] ou le mucilage^[212].

Des systèmes analogues substituent le NaBr par des enzymes de type oxydase (laccase) comme régénérateur d'oxydant^[319]. De cette manière, l'oxydation des alcools est effectuée par l'oxygène grâce à l'action enzymatique et *via* la médiation TEMPO. Ainsi, l'oxydant final de la réaction est l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène au lieu de l'hypochlorite de sodium. Cette méthode permet de limiter les réactions secondaires comme la suroxydation^[320].

Le mécanisme réactionnel de l'oxydation catalytique des groupes C6-OH des polysaccharides a fait l'objet de différentes études^[295,298,301,311,313,314,316,318,321]. Bien que le mécanisme ne soit pas encore totalement connu, une explication basée sur la littérature est proposée (Figure 54). Dans un premier temps, le NaOCl va servir à oxyder la forme radicalaire du TEMPO vers sa forme oxoammonium (Figure 54 1). Dans un second temps, le TEMPO oxoammonium va réagir avec l'alcool primaire pour l'oxyder en aldéhyde d'une part et se réduire en N-hydroxylamine *via* une réaction concertée (Figure 54 2). L'aldéhyde formé subit une seconde oxydation en présence des ions (oxoammonium, hypochlorites ou hypobromite) pour former des carboxyles (Figure 54 3) qui, en milieu basique, se présentent sous la forme d'ions carboxylates. En parallèle, l'hydroxylamine et le NaOBr vont réagir ensemble pour se régénérer en ion oxoammonium et NaBr respectivement (Figure 54 4). Ce dernier réagira ensuite avec NaOCl pour reformer NaOBr.

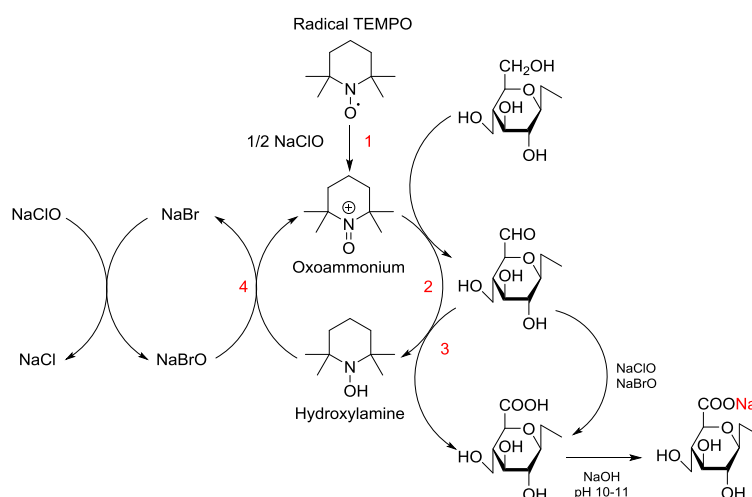


Figure 54 : Schéma d'oxydation des groupes hydroxyles primaires des polysaccharides en groupes carboxyle par le système TEMPO. Inspiré de Verhoef et coll. (1999)^[322] et Isogai et coll. (2011)^[299].

L'intérêt de cette réaction est de créer une oxydation régiosélective des carbones C6 des hexoses due à l'encombrement stérique des sels d'ammoniums. De plus, la régénération d'une partie des réactifs en cours de réaction permet potentiellement de récupérer ces derniers s'inscrivant parfaitement dans les principes de la chimie verte.

Les conditions générales décrites dans la littérature présentent un mélange réactionnel constitué de TEMPO à $0,02 \text{ mol.AGU}^{-1}$ ^[323], de NaBr à $0,35\text{-}0,5 \text{ mol.AGU}^{-1}$ ^[323,324], de NaOCl à $2,2\text{-}3,5 \text{ mol.AGU}^{-1}$ ^[301,325,326], effectué à froid ($0\text{-}5 \text{ }^\circ\text{C}$)^[301,327,328], sous pH basique ($10\text{-}11$)^[299,311,313,318,326]. La cinétique de conversion des hydroxyles en acides et la sélectivité sont plus efficaces pour la gamme de concentration de NaOCl de $0,06\text{-}0,5 \text{ mol.AGU}^{-1}$ ^[315]. D'autres paramètres comme la nature du substrat (composition initiale, variété de plante...)^[295,321], la conformation des molécules^[314,321], les pré-traitements^[328] influent énormément sur les taux d'oxydations obtenus ainsi que sur la cinétique d'oxydation^[323].

Les dépolymérisations observées lors de l'oxydation peuvent s'effectuer par deux mécanismes de β -élimination : 1) des acides polyuroniques par l'action du radical de l'hydroxyle formé par le NaBrO^[326], 2) des liaisons glycosidiques due à la formation de groupes aldéhydes intermédiaires formés en C6 lors de l'oxydation^[328]. L'étude effectuée par Thaburet et coll. prouve que l'oxydation des polysaccharides est mieux réalisée à pH 9,5 pour minimiser la dépolymérisation, alors que l'oxydation des oligosaccharides nécessite des conditions alcalines plus fortes (pH 11–11,5)^[321]. De même que le pH, la température d'oxydation a des effets sur la réaction d'oxydation. En effet, la réaction à température ambiante ($20\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$)^[298,314] augmente le risque de dégradation (β -élimination) ou de survenue de réactions secondaires^[329]. Cependant elle permet de diminuer le temps de réaction (conduisant à une énergie d'activation de $66,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ^[323]) tout en augmentant la formation d'acides uroniques^[327]. D'ailleurs, afin de limiter la dégradation par β -élimination, à basse température ($2\text{-}4 \text{ }^\circ\text{C}$)

le temps de réaction ne doit pas dépasser 3 h ^[329] tandis qu'à température plus élevée (27 °C) une forte dépolymérisation de la cellulose peut être observée au bout d'une heure de réaction^[324]. Enfin, l'utilisation du NaBr entre 0,35-0,5 mol.AGU⁻¹ permet de diminuer les risques dépolymérisation de la cellulose^[323,324]. Toutefois, l'utilité du NaBr est remise en question et l'éliminer peut avoir un intérêt environnemental. Malgré des taux de conversion inférieurs à la méthode classique, l'oxydation sans NaBr peut être effectuée en augmentant la température (20 °C) et en diminuant le pH de réaction (<8,5)^[327] ou en couplant la réaction à l'utilisation des ultrasons^[330].

Oxydation TEMPO assistée par ultrasons

L'utilisation des ultrasons dans la réaction d'oxydation de polysaccharides par le système TEMPO/NaOCl/NaBr permet d'augmenter la vitesse et le taux d'oxydation^[331] et sans ajout de NaBr^[331] amenant à de bons rendements de conversion des glucosides. L'élévation de la fréquence ultrasonique permet d'augmenter les rendements et la vitesse de conversion^[242,330], s'accompagnant d'une augmentation de la consommation de NaOH^[317]. La puissance ultrasonique a également une influence importante sur la création de fonctions acides. L'étude de Rattaz et son équipe en 2011 effectuée sur l'oxydation de nanofibres de cellulose dans un réacteur (4 L) en verre placé dans un bain à ultrasons a montré que la quantité de carboxylates augmentait avec la puissance ultrasonique pour atteindre un point d'inflexion vers 750 W à 170 KHz^[332]. Dans leur travail, Paquin et son équipe ont montré des résultats similaires pour un réacteur (2 L) placé dans un bac à ultrasons (170 kHz). Cependant, lors de l'oxydation effectuée directement dans un sonoréacteur de plus grande échelle (45 L), ils ont montré une meilleure oxydation de la pulpe kraft en diminuant la puissance ultrasonique à 16 W.L⁻¹. De plus, ils ont corrélé la production de triiodure, par la méthode de Weissler^[333], au taux carboxylates et en ont déduit un optimum de production de groupes carboxyles pour une vitesse de production de triiodure aux alentours de 0,015755-0,0855 μmol.min⁻¹^[242]. L'augmentation de la puissance, nécessaire pour une réaction effectuée dans un réacteur à bain, est due à l'atténuation des ultrasons par le réacteur en verre. Le fait d'effectuer l'oxydation directement dans le sonoréacteur permet d'augmenter le flux dans le réacteur et ainsi diminuer l'énergie appliquée. En effet, pour Paquin et son équipe, l'oxydation dans un sonoréacteur de 45 L a permis de réduire de 96,7 % l'énergie appliquée par rapport à une réaction effectuées en réacteur à bain tout en augmentant de 36 % et 95 % la vitesse d'oxydation par rapport à des réactions effectuée dans un réacteur à bain et sans ultrasons respectivement^[242]. Ces résultats démontrent ainsi l'utilité de l'oxydation par ultrasons et l'importance de la caractérisation du matériel ultrasonique par dosimétrie du KI.

B. Matériels et méthodes

B.1. Matériels

Les fibres de différentes tailles (3,1 mm, 1mm et 0,4 mm), la filasse et les graines de lin de variété Aramis 2017 ont été fournies par l'entreprise Van Robaey Frères.

Différents matériels ultrasoniques utilisés (sonotrode 30 kHz, canalisation 22 kHz et cuve multifréquence) lors des études d'extraction de mucilage, d'oxydation du mucilage et des fibres de lin ont été développés en collaboration et fournis par l'entreprise Sinaptec.

Le TEMPO (2,2,6,6-Tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy a été fourni par Merk, le NaBr fourni par VWR. Le résorcinol (99%), la solution d'hydroxydiphényle et le L-arabinose ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Le tétraborate de sodium (98%), le D-galactose (99%) et le L-fucose (97%) ont été achetés chez ACROS ORGANICS. L'acide D-galacturonique et le sulfamate de potassium (98%) ont été achetés chez Alfa Aesar. Le D-xylose a été acheté chez VWR Chemical. L'acide sulfurique (> 95%) a été acheté chez Fisher Chemicals. Une solution d'acide bicinchonique, une solution à 4% de sulfate de cuivre (II) pentahydraté et un étalon protéique (albumine de sérum bovin-BSA) ont été utilisés pour le test des protéines et ont été achetés chez Sigma-Aldrich.

B.2. Méthodes

B.2.1. Descriptions et calibration des dispositifs ultrasoniques

Présentation du matériel ultrasonique

La canalisation ultrasonique est constituée de 8 transducteurs (cônes) délivrant une puissance de 50 W chacun pour une fréquence de 22 kHz et fournie par un générateur Nextgen et pilotés par ordinateur (Figure 55 b). Les transducteurs sont positionnés autour d'un cylindre, en acier inoxydable d'une capacité de 700 ml, assurant une efficacité et une homogénéité ultrasonique. En revanche, l'utilisation de ce dispositif est limitée par l'impossibilité de refroidir les transducteurs et le milieu réactionnel.

La cuve multifréquence (cuve MF) est un dispositif semi-pilote permettant d'étudier les paramètres de réactions à une échelle supérieure par sa capacité maximum de 60 L. La cuve, de section rectangulaire (L = 58,7 cm, l = 33,5 cm, h = 32,1 cm) fabriquée en acier inoxydable, est composée de 4 sondes radiales positionnées parallèlement (2 de 20 kHz et 2 de 40 kHz) ainsi que de 28 cônes de 100 kHz répartis uniformément sous toute la surface de la cuve (Figure 55 c).

Les paramètres de sonication sont gérés par 6 générateurs (1 par sonde radiale, et 1 pour 14 cônes de 100 kHz) pilotés à partir d'un logiciel NextGen de chez Sinaptec. Chacune des sondes radiales peut délivrer une puissance maximale (P_{max}) de 500 W et chaque groupe de 14 cônes de 100 kHz permet d'émettre une P_{max} de 1000 W. Un dispositif de sécurité constitué d'un capteur de niveau et

d'un trop-plein sont mis en place afin d'empêcher que les sondes radiales n'émettent en étant émergées ainsi que pour éviter les débordements. Enfin, la circulation de liquide de refroidissement est permise grâce l'instauration d'une double paroi latérale.

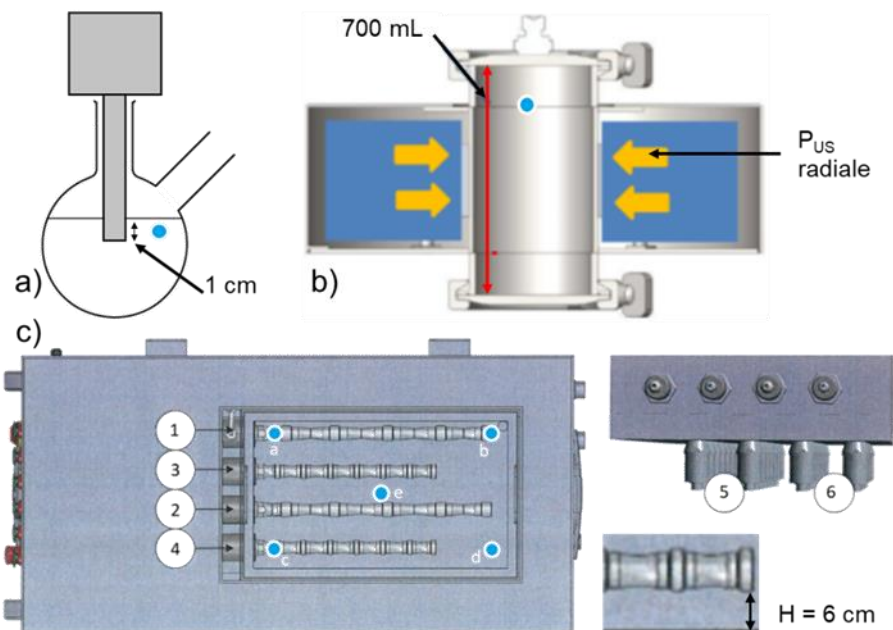


Figure 55 : Schéma des matériels ultrasoniques utilisés : a) sonotrode 30 kHz, b) canalisation 22 kHz, c) la cuve multifréquence. 1-2 sonde radiale 20 kHz, 3-4 sonde radiale 40 kHz, 5-6 zones composées de 14 cônes de 100 kHz chacune. a, b, c, d et e sont les points de relevé des températures (bleus) et d'échantillonnage à 2-3 cm sous la surface de l'eau.

✚ Calibration des dispositifs ultrasoniques

La calibration des différents dispositifs ultrasoniques (sonotrode, canalisation ultrasonique : "canal US" ou cuve multifréquence : "cuve MF" voir figure 55) est effectuée à partir de la méthode Weissler basée sur l'analyse de la production d'iode moléculaire (I_3^-)^[333] détaillé en Annexe 4.

Le ratio entre la production de triiodure et la puissance dissipée indique l'efficacité sonochimique réelle (SE). Elle peut être utilisée pour comparer différents réacteurs sonochimiques. Ce ratio indique la capacité du sonoréacteur à produire des radicaux lors de la cavitation transitoire et est définie selon l'équation suivante :

$$SE = \frac{n_{I_3^-}}{E_{US}} = \frac{v_{I_3^-}^{vol} \times V_s}{P_{diss}} \quad \text{Équation 10}$$

Où SE est l'efficacité sonochimique ($mol \cdot J^{-1}$), $n_{I_3^-}$ est le nombre de moles de triiodure déterminé à partir de la concentration molaire en triiodure, E_{US} l'énergie ultrasonique, V_s le volume sonifié et $v_{I_3^-}^{vol}$ le taux de formation volumique de triiodure ($\mu mol \cdot s^{-1} \cdot L^{-1}$).

L'efficacité sonochimique est dépendante de la puissance dissipée, cette dernière est donc quantifiée pour chaque détermination de SE. Pour cela, l'eau à $20,0 \pm 1,0$ °C est introduite dans la cuve multifréquence (16 cm de hauteur d'eau) ou la canalisation ou introduite dans un ballon dans le cas de la sonotrode. Pour le calcul de la puissance dissipée, la température est mesurée une première fois avant le lancement des ultrasons correspondant à t_0 . Les ultrasons sont ensuite appliqués et un relevé de température est effectué toutes les 30 s pendant 5 min pour la sonotrode et la canal US et 5 minutes pendant 30 min à 2 cm sous la surface de l'eau aux points a-e.

La détermination des effets sonochimiques est adaptée selon les protocoles décrits dans la littérature^[334,335]. Une solution de KI à 10 % est mélangée à de l'eau osmosée en vue d'obtenir une concentration initiale $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La sonication est effectuée pendant 30 min dans le cas de la cuve MF et 5 min pour la sonotrode et la canal US, la température est maintenue à $20,0 \pm 1,0$ °C. Un prélèvement de 1 mL est effectué à l'aide d'une micropipette Fisherbrand Elite à chaque point indiqué sur la figure 55 à 2-3 cm sous la surface de la solution. La formation de triiodure est quantifiée par la mesure de l'absorbance pour une longueur d'onde de 355 nm par spectrophotométrie UV (Multiscan GO Thermoscientific) et chaque mesure est réalisée en triplicata.

B.2.2. Extraction du mucilage

Extraction par agitation magnétique et thermique

Préalablement à l'extraction, les graines de lin (70 g) sont mises à tremper pendant 1 h dans 700 ml d'eau du robinet. Ensuite, l'extraction de la gomme du lin est effectuée pour une vitesse d'agitation réglée à 400 tr.min^{-1} et les paramètres de température (température ambiante : $TA = 20 \pm 2$ °C, 40 °C et 70 °C) et de durée (1, 20 et 48 h) d'extraction sont ajustés pour les différentes expériences.

Extraction sur la canalisation ultrasonique 22 kHz

Des extractions de mucilage de lin ont été effectuées sur une canalisation équipée de huit transducteurs radiaux (cornet de 13 mm de diamètre, 22 kHz) de SinapTec Ultrasonic Technology (Lezennes, France) et suivi par un analyseur Nextgen. Dans un premier temps, 70 g de graines sont immergées dans 700 mL d'eau pendant 1 h puis sonifiées pendant 30 min à différentes puissances (160, 200 W) et modes de sonication sweep (balayage en amplitude) ou pulse à 0,5 s actif, 0,5 s silencieux). Ensuite, le traitement ultrasonique a été conduit durant une période prédéfinie (30, 60 et 75 minutes) à 22 kHz. La solution de mucilage a été recueillie. Certaines expériences ont été menées en effectuant une deuxième extraction appelée Extraction Successive (ES). Pour cela, une même quantité d'eau (700 ml) est ajoutée dans la canalisation ultrasonique après le retrait de la solution précédente puis l'extraction par ultrasons est effectuée selon les mêmes paramètres que la première extraction. La solution recueillie est ensuite soit mélangée soit isolée selon les expériences.

Extraction ultrasonique en cuve multifréquences

Des extractions de la gomme de lin ont été effectuées sur la cuve semi-pilote multifréquence. Pour cela, 30 L d'eau à 40 ± 2 °C sont versés dans la cuve MF et 1,2 kg de graines de sont introduites dans l'eau pendant 1 heure et retenues par une grille située à 15 cm du fond de la cuve. Par la suite, les ultrasons sont activés à différentes fréquences (20, 40, 100, 20/40, 20/40/100 kHz), amplitudes (500 W, 1000 W) et durées de sonication (60, 90 min) selon l'expérience. En fin de sonication, les graines sont laissées à égoutter 15 min au-dessus de la cuve et la solution est agitée mécaniquement pendant 2 min afin d'homogénéiser le milieu et prélever 1 litre de solution. Les solutions de mucilage sont ensuite centrifugées à une vitesse de 3 500 tr.min⁻¹ pendant 45 min (VWR Mega Star 1.6) puis stockées dans un congélateur à -80 °C pour une solidification complète avant lyophilisation à 0,2 mbar pendant 48 h puis 24h à 0,001 mbar (CHRIST Gamma 2-16 LSC plus, Martin Christ GmbH, Allemagne).

B.2.3. *Oxydation par le système TEMPO/NaOCl/NaBr*

Oxydation du mucilage de lin par méthode classique

L'oxydation du mucilage est inspirée du protocole de Kato et son équipe qui ont effectué cette réaction sur de l'amidon, polysaccharide soluble dans l'eau^[318]. Une solution de mucilage à 5 % est placée dans un bécher et maintenue à une température inférieure à 5 °C en utilisant un bain de glace. Le TEMPO (0,01 mol par unité d'anhydroglucose de mucilage) et du bromure de sodium (0,2 mol par AGU de mucilage) sont dissous dans 100 ml d'eau. Après la dissolution complète du TEMPO, la solution de TEMPO/NaBr est ajoutée à la solution de mucilage à 5 °C. Le pH de cette solution est ajusté à 10,75 avec du NaOH 0,5 M puis une solution d'hypochlorite de sodium à 10 % (2 moles par AGU) est ajoutée à la solution de mucilage. De l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique (0,5 M) sont utilisés afin de maintenir le pH à 10,75 et le suivi du pH a été effectué en utilisant un pH-mètre TOLEDO. Le début de la réaction est pris en compte lorsque toute la solution d'hypochlorite de sodium est ajoutée. La fin de la réaction est assurée lorsque le pH devient stable et l'oxydation est stoppée et le mucilage précipité en ajoutant de l'éthanol dans un rapport EtOH/H₂O 3:1 (V:V). Le précipité est lavé 3 fois à l'eau puis est congelé à -80 °C et lyophilisé 48 h à 0,2 mbar et 24 h à 0,001 mbar.

Oxydation assistée par ultrasons, in situ, du mucilage sur la cuve multifréquence

À la suite de l'extraction de la gomme de lin effectuée dans la cuve MF, le milieu est refroidi et maintenu à 10 ± 2 °C (la capacité du refroidisseur n'a pas permis le maintien à une température plus froide) par un cryostat. Les oxydations sont effectuées en utilisant les mêmes paramètres de fréquences et d'amplitudes ultrasoniques utilisées lors des extractions. Pour cette étape d'oxydation, ne connaissant pas la masse exacte de mucilage, les réactifs (TEMPO, NaBr, NaClO) ont été ajoutés pour une masse prévue de 85 g (0,52 AGU) selon les proportions de l'oxydation standard du mucilage exposée dans le paragraphe précédent. Les ultrasons sont lancés une fois l'étape d'ajout de

l'hypochlorite de sodium terminée. De l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique (5 M) sont utilisés afin de maintenir le pH entre 10 et 10,5 et le suivi du pH a été effectué en utilisant un pH-mètre TOLEDO. Les ultrasons sont arrêtés au bout de 3 h de réaction, cependant la fin de réaction peut être déterminée lorsque le pH reste stable. En fin de réaction la solution est neutralisée par ajout d'acide chlorhydrique et 1 L de solution est prélevé puis précipité dans l'éthanol selon les proportions éthanol/eau de 3:1 (V:V). Le précipité est lavé 3 fois, à l'eau puis est congelé à -80 °C puis lyophilisé 48 h à 0,2 mbar et 24h à 0,001 mbar.

Oxydation des fibres courtes de lin

Un traitement aux ultrasons des fibres a été mené sur certains lots avant leur oxydation. A noter que l'objectif de cette étude étant d'étudier les propriétés des fibres oxydées, l'oxydation des fibres sous ultrasons n'a pas été effectuée.

Les tests d'oxydation des fibres de lin ont été adaptés du protocole de l'équipe de Sbiai sur l'oxydation de la cellulose^[301] sur des lots de 250 g (1,54 AGU). Les fibres de lin sont placées dans un bain maintenu à une température inférieure à 5 °C en utilisant un cryostat. Les fibres sont ensuite dispersées à l'aide d'un agitateur mécanique RW16 basic IKA dans 5 L d'eau. Le TEMPO (0,01 mol/AGU de fibres) et le bromure de sodium (0,2 mol/AGU de fibres) ont été dissous dans 100 ml d'eau pendant 16 h. Puis le mélange est ajouté à la solution de fibres et l'hypochlorite de sodium est ensuite ajouté pour obtenir les proportions de 2,5 mol de chlore par AGU. De l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique (1 M) sont utilisés afin de maintenir le pH entre 10 et 10,5 et le suivi du pH a été effectué en utilisant un pH-mètre TOLEDO. Le début de la réaction est pris en compte lorsque toute la solution d'hypochlorite de sodium est ajoutée. La fin de la réaction est assurée lorsque le pH devient stable (~8 h). L'oxydation est stoppée en ajoutant de l'éthanol à la solution dans un rapport de 2,5 (V:m de fibres). Les fibres ont été filtrées et rincées plusieurs fois à l'eau distillée, par la suites les échantillons ont été congelés puis lyophilisés.

B.2.4. Fractionnement du mucilage

Afin de faciliter l'étude des modifications apportées au mucilage, le fractionnement de la matière en fonction des masses molaires est effectué (< 8 kDa, 8-14 kDa, 14-50 kDa et > 50 kDa, avec 1 kDa = 1000 g.mol⁻¹). Ainsi, l'échantillon de mucilage est dilué à 5 % dans de l'eau distillée puis incorporé dans une membrane semi-perméable (standard RC trial kit, MWCO : 6-8 ou 12-14 kD et Pre treated tubing MWCO : 50 kD, Spectrum laboratories). La poche est fermée et plongée dans de l'eau distillée pendant 24 h sous agitation. Durant cette période, l'eau est renouvelée toutes les 8 h et récupérée. En fin de processus, 12 échantillons sont obtenus et nommés selon le tableau suivant :

Tableau 12 : Dénomination des échantillons de mucilage et mucilage oxydé et de leurs différentes fractions moléculaires.

Nom	Description de l'échantillon
Mucilage	Mucilage brut extrait
MD8	Fraction de mucilage inférieure à 8 kDa
MD8-14	Fraction de mucilage comprise entre 8 et 14 kDa
MD14-50	Fraction de mucilage comprise entre 14 et 50 kDa
MD50	Fraction de mucilage supérieure à 50 kDa
MOx	Mucilage brut oxydé
MOxD8	Fraction de mucilage oxydé puis dialyse inférieure à 8 kDa
MOxD8-50	Fraction de mucilage oxydé puis dialyse comprise entre 8 et 50 kDa
MOxD50	Fraction de mucilage oxydé puis dialyse supérieure à 50 kDa
MD8Ox	Fraction de mucilage dialysée inférieure à 8 kDa puis oxydée
MD8-50Ox	Fraction de mucilage dialysée comprise entre 8 et 50 kDa puis oxydée
MD50Ox	Fraction de mucilage dialysée supérieure à 50 kDa puis oxydée

B.2.5. Sonication des fibres courtes de lin

Des fibres courtes de 3,1 mm destinées à être incorporées dans un matériau composite PLA/lin ont été soumises aux ultrasons. Pour cela, des aliquotes de 3 g de fibres ont été placées dans un réacteur avec 500 ml d'eau déminéralisée puis le mélange a été sonifié pendant 10 min avec une puissance fournie de 245 W à l'aide d'une sonotrode (25 mm de diamètre, 30 kHz, 400 W fournie par Sinaptec, Lille) sous agitation à 500 rpm. Durant le temps de sonication, le réacteur est plongé dans la glace pour maintenir une température de 27 ± 2 °C. Par la suite, les fibres ont été rincées à l'eau puis congelées à -80 °C puis lyophilisées à 0,2 mbar pendant 48 h puis 24h à 0,001 mbar. Afin de séparer les fibres passées au lyophilisateur et dans un but d'homogénéiser des traitements, toutes les fibres ont été cardées (Cardeuse à rouleaux Standard 72 ppsi).

B.2.6. Caractérisation des échantillons

Dosage des protéines

Le dosage des protéines est effectué suivant la méthode BCA^[336] basée sur la complexation entre l'acide bicinchoninique et l'ion Cu^+ . Les limites de détection de protéine sont entre $1 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ et $1 \text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. En estimant le taux de protéines à 10 % (taux moyen), il est nécessaire de préparer des solutions de mucilage à $2,5 \text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. Une gamme étalon est réalisée en parallèle avec un standard d'albumine de sérum bovin. Ce dosage permet de déterminer la masse de protéines extraites avec les polysaccharides.

Dosage des oses neutres

La méthode de dosage utilisée pour les oses neutres est basée et adapté de la méthode de Dubois et coll. (1956) utilisant un composé phénolique et un acide concentré^[337]. A 0,4 mL d'une

solution de mucilage à 1 % (m/v) et 0,4 mL de résorcinol à 2,5 mg.mL⁻¹ sont ajoutés 2 mL d'acide sulfurique à 75 %. Le mélange est chauffé à 95 °C dans un bain-marie et agité pendant 30 min puis la solution est refroidie dans un bain de glace pendant 30 min dans le noir. La gamme étalon est réalisée sur le D-xylose. L'absorbance est mesurée à 430 nm et les concentrations obtenues sont converties en taux de xylose par mucilage.

Dosage des oses acides

Le dosage des oses acides suit la méthode décrite par Melton et coll. (2001) pour les acides uroniques^[338]. Une solution de mucilage 0,5 ml à 1 % (m/v) et 0,5 mL d'acide sulfurique concentré (75 %) sont mélangés pendant 5 min dans un bain de glace. À 0,4 mL prélevés de ce mélange sont ajoutés 40 µL de sulfamate de potassium 4M, 2,4 mL de tétraborate de sodium à 75 mM dans de l'acide sulfurique (H₂SO₄). La solution est agitée et chauffée à 90 °C pendant 20 min puis refroidie dans un bain de glace à l'abri de la lumière puis 80 µL de 3-phénylphénol sont ajoutés. La gamme étalon est réalisée avec l'acide D-galacturonique. L'absorbance est mesurée à 525 nm et les concentrations obtenues sont converties en taux d'acide galacturonique.

Dosage des acides totaux par titration conductimétrique

Le dosage des acides carboxyliques par mesure de conductimétrie est effectué selon le protocole de l'équipe de Perez qui permet de déterminer le taux de groupes acides sur des fibres cellulosiques^[314]. Dans cette étude, le protocole est appliqué pour déterminer le taux d'acide carboxylique contenu dans des échantillons de fibres de lin. L'échantillon (40-50 mg) est tout d'abord acidifié 15 minutes dans 25 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,01 M. La solution est ensuite titrée par une solution de NaOH. Le dosage est suivi par conductimétrie (mS.cm⁻¹) avec l'ajout de NaOH 0,05 M. Le volume équivalent est déterminé suivant la méthode des tangentes^[339].

Dosage des monosaccharides par chromatographie d'échange d'anions

Les tests ont été effectués à l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) au sein de l'Unité de Fractionnement des AgroRessources et Environnement (FARE) à Reims. Pour cela, 10 mg de mucilage sont pesés et mélangés à 2 mL d'une solution d'acide sulfurique diluée à 1 M. L'échantillon est ensuite mis en incubation pendant 2 h à 100 °C puis est refroidi et centrifugé. 0,2 mL de surnageant sont extraits et mélangés à 0,8 mL d'eau ultrapure et 500 µL d'étalon interne (1mg.mL⁻¹) des différents carbohydrates testés. Le mélange est ensuite filtré sur filtre de 0,4 µm en PTFE avant d'être passé en chromatographie d'échange d'Anions à Haute performance avec Détection par Ampérométrie Pulsée (HPAE-PAD).

Analyses par Chromatographie d'Exclusion Stérique

Les échantillons ont été préparés dans de l'eau ultra pure qualité HRMS à une concentration de 5 mg.mL⁻¹ puis filtrés par des filtres minisart RC 25,25 mm 0,2 µm en cellulose. Ensuite, 100 µL de

solution ont été injectés dans des colonnes (40, 30, 20 μm) PL aquagel à une vitesse d'élution de 0,5 à 0,8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, une température de 40 °C et pression de 8,33 MPa et analysés par chromatographie d'exclusion stérique PL-GPC 50 VARIAN couplée à un analyseur PL-DATA Stream et quantifiés par un détecteur à indice de réfraction (RID). Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Agilent LC1200. Des chromatogrammes, les masses molaires moyennes en moyennes en masse (\bar{M}_w) et en nombre (\bar{M}_n) et la masse molaire d'un monomère M_0 , que nous choisissons arbitrairement en égale à 1 AGU = 162 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, permettent de déterminer le degré moyen de polymérisation $D\bar{P}_n = \bar{M}_n/M_0$ et l'indice de polydispersité $\bar{D} = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ qui représente la distribution des tailles de molécules.

Analyses RMN ^1H , ^{13}C et DOSY

Les échantillons de 10-20 mg ont été solubilisés dans 0,7 mL d'eau deutéré (D_2O) et analysés par RMN par un spectromètre Bruker Avance III à 400 MHz (9,4 T), équipé d'une tête de sonde BBFO à gradient z multi-nucléaire à 25 °C pour les ^1H et ^{13}C et 25 °C et 60 °C pour les analyses DOSY.

Analyses thermiques

Les propriétés thermiques des fibres et de la gomme de lin ont été obtenues par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et ont été réalisées sur un appareil TA Instrument DSC Q1000. Les échantillons (5-10 mg) ont été chauffés de -20 à 300 °C à 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère inerte d'azote. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées sur un appareil Netzsch STA 409 équipé d'une microbalance et conduite sous atmosphère inerte d'hélium (75 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à une vitesse de chauffe de 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 20 à 800 °C avec des échantillons de 5-10 mg.

Analyses spectrofluorimétriques de la gomme de lin

Le Rouge du Nil (Nile RED : NR) est solubilisé dans du méthanol pour former une solution à $1\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3,18 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Puis, la solution NR/MetOH est diluée dans de l'eau distillée pour former une solution à $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les échantillons de gomme de lin sont préparés à 2 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Puis 25 μL de solution de NR sont ajoutés à 3 mL de solution de gomme de lin puis agités pendant 5 min dans une cuve en quartz de 1 cm^2 . Les échantillons de gomme de lin sont analysés par spectrofluorimétrie (Cary Eclipse Varian) sur une gamme de température (20-80 °C) tous les 5 °C selon une longueur d'onde de 550 à 800 nm. L'acquisition et le traitement des données sont effectués par le logiciel WinUV.

Analyse MEB

Les fibres de lin ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) sous vide poussé avec un instrument SEM à émission de champ (JSM-7100F, JOEL, Tokyo, Japon). Avant analyse, les échantillons ont été métallisés par déposition d'une fine couche de chrome ($\sim 10 \text{ nm}$).

C. Effets des paramètres d'extraction et d'oxydation sur les propriétés de la gomme de lin

À partir de gomme de lin extraite par méthode thermique, les propriétés du mucilage vont être caractérisés. Par la suite, différents paramètres d'extractions vont être modifiés afin d'observer leurs impacts sur les propriétés du mucilage. Une montée en échelle des extractions va ensuite être effectuée sur un dispositif semi-pilote pour déterminer les voies d'optimisation du procédé d'extraction à échelle industrielle. Enfin, le mucilage va être oxydé et les effets de l'oxydation sur les la structure et la composition du mucilage oxydé et les propriétés thermiques vont être analysés.

C.1. Caractérisation du matériel ultrasonique

Les différents matériels ultrasoniques ont été caractérisés selon la méthode de Weissler^[333]. La détermination de la puissance dissipée par méthode calorimétrique a permis de déterminer les effets physiques des ultrasons tandis que les effets chimiques ont été mis en évidence par l'évaluation des vitesses de production d'iode moléculaire ainsi que de l'efficacité sonochimique. Les résultats expérimentaux de la puissance dissipée, de la vitesse de production de triiodure et de l'efficacité sonochimique du matériel ultrasonique sont présentés dans le tableau 13. Deux modes de sollicitations ultrasoniques ont été employés pour la canal US : le mode "sweep" permet un balayage en fréquence et évite la formation d'ondes stationnaires et le mode "pulse" qui délivre une puissance selon des cycles brefs alternés entre une forte délivrance de puissance et des temps de repos (rapport 50/50). Le rapport de puissance dissipée sur la puissance nominale (R_{US}) est appelé efficacité calorimétrique.

Tableau 13 : Résultats de la calibration du matériel ultrasonique.

n°	Matériel	Mode	F_{US} kHz	P_{US} (W)	V_{eau} (L)	P_{diss} (W)	R_{US} (%)	$V_{triiodure}$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	ES ($10^{-10}\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$)
1	Canal US	Sweep	22	160	0,7	$78,8 \pm 17,6$	49,2	-*	-*
2	Canal US	Pulse	22	200	0,7	$83,6 \pm 14,1$	41,8	-*	-*
3	Sonotrode	Continue	30	100	0,25	$69,0 \pm 0,2$	69,0	0,293	$0,18 \pm 0,00$
4	Cuve MF	Continue	20	500	30	461 ± 38	92,2	0,109	$1,24 \pm 0,11$
5	Cuve MF	Continue	20	1000	30	890 ± 91	89,0	0,154	$1,17 \pm 0,03$
6	Cuve MF	Continue	40	1000	30	802 ± 69	80,2	0,076	$0,63 \pm 0,06$
7	Cuve MF	Continue	100	500	30	184 ± 7	36,9	0,179	$4,53 \pm 0,23$
8	Cuve MF	Continue	100	1000	30	209 ± 0	20,9	0,574	$14,07 \pm 0,52$
9	Cuve MF	Continue	20/40	1000	30	670 ± 14	67,0	0,081	$0,70 \pm 0,03$
10	Cuve MF	Continue	20/40/100	1000	30	669 ± 24	66,9	0,045	$0,36 \pm 0,02$

*Caractérisation impossible car le dispositif ne peut être maintenu en température

Les modes sweep et pulse montrent des rendements calorimétriques proches avec toutefois une meilleure efficacité des effets physiques des ultrasons pour le mode sweep. Cependant, le mode pulse permet d'économiser de l'énergie car la puissance n'est délivrée que pour 50 % du temps. Pour une délivrance de 100 W ($400 \text{ W}\cdot\text{L}^{-1}$) de la sonotrode, le milieu peut convertir 70 % de l'énergie émise

en chaleur. L'énergie de cavitation est moins efficace pour les hautes fréquences que pour les basses fréquences (comparaisons entrées 4, 5 et 7, 8). Ce phénomène est communément admis dans la littérature où les effets mécaniques des ultrasons diminuent avec l'élévation de la fréquence ultrasonique, se traduisant par une diminution de la puissance dissipée^[340]. L'efficacité calorimétrique des ultrasons utilisés avec des fréquences combinées est inférieure (entrées 9 et 10) à celles des fréquences utilisées seules à la même puissance (entrées 5, 6 et 8). Ce phénomène peut être expliqué par l'apparition d'interférences lors de l'utilisation de fréquences combinées^[245,341]. Dans la littérature l'efficacité du matériel ultrasonique est estimée entre 45 et 70 %^[233]. Concernant la canalisation US, l'efficacité est dans la moyenne de celle de la littérature tandis que pour les fréquences basses de la cuve MF montrent une efficacité calorimétrique très élevée, celle obtenue pour 100 kHz est faible. Le fait que les sonotrodes de la cuve MF soient directement en contact avec le milieu augmente leur efficacité. Au contraire, la séparation des transducteurs (cuve MF, 100 kHz et canal US) du milieu réactif par une paroi en inox réduit l'efficacité calorimétrique des US.

Le phénomène d'augmentation de la vitesse de production de triiodure en fonction de l'accroissement de fréquence (entrées 5,6 et 8) et de l'amplitude (entrées 4, 5 et 7, 8) ultrasonique (entrées 2, 3 et 5) a été démontré dans la littérature^[13,342]. L'augmentation de la $v_{\text{triiodure}}$ est plus importante dans le cas des hautes fréquences (500-1000 W : 100 kHz, $v_{\text{triiodure}} = +330 \%$, 20 kHz, $v_{\text{triiodure}} = +66 \%$). Cependant, les résultats obtenus pour 40 kHz montrent une diminution des effets chimiques des ultrasons par rapport à la sonde de 20 kHz. L'hypothèse pouvant expliquer cette baisse d'efficacité des sonotrodes de 40 kHz est la variation de la forme des transducteurs. En effet, le matériel ultrasonique a un fort impact sur les paramètres sonochimiques^[343]. Ainsi, la production de triiodure est la moins efficace pour la fréquence de 40 kHz (entrée 5) et dans l'utilisation des fréquences combinées (entrée 9 et 10).

L'efficacité sonochimique (ES) permet de comparer le ratio entre la vitesse de production d'iode moléculaire et la puissance dissipée. Ainsi, l'ES de la sonotrode 30 kHz est inférieure à celle des sonotrodes 20 et 40 kHz de la cuve MF. Dans leur travail, Koda et son équipe ont démontré que l'ES entre 20 et 40 kHz restait stable ($0,60 \pm 0,02 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$) puis augmentait (96 kHz, $ES = 4,3 \pm 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$) jusqu'à la fréquence de 200 kHz ($8,3 \pm 0,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$) mais diminuait au-delà de cette valeur^[343]. De même, Gogate et son équipe en 2011 ont répertorié la production d'iode en fonction du matériel ultrasonique et ont montré une gamme d'efficacité sonochimique de 0,2 à $8,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$. Les résultats obtenus sur notre cuve MF pour les fréquences 20 et 100 kHz sont donc très élevés, notamment pour la fréquence de 100 kHz à 1000 W, tandis que pour 40 kHz le résultat obtenu est en adéquation avec ceux obtenus par Koda et coll. pour la même fréquence^[343]. Concernant l'utilisation de fréquences US combinées, la littérature rapporte que le milieu de cavitation est intensément perturbé lors de la combinaison de fréquences car une rupture plus importante de la continuité de surface dans le milieu liquide se produit, entraînant une activité cavitationnelle globalement plus importante^[244]. Cependant, nos résultats obtenus avec les fréquences combinées (20/40 kHz et

20/40/100 kHz) montrent une diminution de l'activité cavitationnelle tant en termes d'effets physiques que chimiques. La position des transducteurs dans les réacteurs lors de l'utilisation des fréquences multiples est très importante afin d'obtenir une activité cavitationnelle maximale. De plus, il a été rapporté que l'activité cavitationnelle est dépendante de l'emplacement dans le bain. Elle peut ainsi être réduite aux emplacements où des nœuds sont formés^[237].

En conclusion, les effets physiques des ultrasons ont montré de bons rendements ultrasoniques dans le cas de l'utilisation des basses fréquences (20 et 40 kHz). Les hautes fréquences ont révélé une grande vitesse de production d'iode moléculaire amenant une haute efficacité sonochimique. La quantification du transfert de masse en fonction de la fréquence, de la puissance et de la hauteur d'eau du réacteur à l'aide de mesures de chimioluminescence^[344] serait intéressant afin de déterminer les nœuds et avoir une meilleure observation de la distribution des ultrasons dans la cuve.

C.2. Étude des rendements d'extraction et de la composition de la gomme de lin

C.2.1. Extraction par méthode thermique

Les rendements en masse sèche totale de mucilage ainsi que la composition et le pH des échantillons extraits à 20 °C (température ambiante : TA), 40 °C et 70 °C avec une durée d'extraction variable (1, 20 et 48 heures) sont énumérés dans le tableau 14.

Le $R_{m.sec}$ et R_{muci} sont les rendements en matière sèche par rapport à la masse initiale des graines de lin tandis que T_{oses} et $T_{protéine}$ sont des teneurs massiques calculées à partir des échantillons de masses sèches totales. Selon les résultats du tableau 14, les rendements en masses sèches augmentent tout au long de la durée d'extraction à 20 °C.

Tableau 14 : Rendements de masse sèche totale ($R_{m.sec}$), teneurs en protéines ($T_{protéine}$) et rendements en mucilage (R_{muci}) de la solution de mucilage extraite obtenus en fonction du temps et de la température d'extraction par méthode standard.

t (h)	T (°C)	$R_{m.sec}$ (%m)	$T_{protéine}$ (%m)	R_{muci} (%m)	T_{oses} (%m)		$\Sigma_{constituants}$ (%m)
					neutres	acides	
1	20	3,1	7,0 ± 0,3	2,9	61,2	16,3	84,5
20	20	5,8	12,3 ± 0,3	5,1	60,6	15,3	88,2
48	20	6,4	20,3 ± 2,8	5,1	46,7	14,3	81,3
1	40	3,9	9,4 ± 1,2	3,5	54,4	16,1	79,9
48	40	14,3	22,2 ± 0,4	11,1	41,6	8,7	72,5
1	70	8,4	10,2 ± 0,2	7,5	42,8	11,1	64,1
48	70	12,3	17,6 ± 0,3	10,1	40,3	9,0	66,9

La teneur en protéines augmente concomitamment avec la durée d'extraction et ce de manière quasi linéaire (de l'ordre de 0,3 %/h) ce qui est en accord avec la littérature^[203,279]. En effet, le mucilage est contenu dans l'épiderme muqueux et les protéines sont principalement contenues dans l'endosperme^[189] (Figure 24 b). Avec l'accroissement de la durée d'extraction, les molécules d'eau ont

de plus en plus de possibilités de traverser les couches successives pour atteindre l'endosperme expliquant l'augmentation du taux de protéines dans la gomme de lin. Après une heure d'extraction, l'accroissement de la température a pour effet d'augmenter le rendement en masse sèche totale, en mucilage ainsi que le taux de protéines. Avec l'augmentation de la fraction en protéines le taux de polysaccharides diminue mécaniquement. Ce phénomène a été décrit de nombreuses fois dans la littérature^[189,192,203,208,279].

La teneur en oses acides et neutres tend à diminuer en fonction du temps et de la température d'extraction. Le taux massique en fraction neutre reste stable entre 1 et 20 h d'extraction (~61 %m) tandis que la proportion en oses acides diminue faiblement jusqu'à 48 h d'extraction à 20 °C. Une des hypothèses avancées pour expliquer la différence d'évolution entre le R_{muci} et le taux des oses acides et neutres est que d'autres composés sont extraits au cours du temps et selon l'élévation de la température. Le meilleur rendement est obtenu pour une extraction de 48 h à 40 °C ce qui laisse penser qu'une partie de la gomme de lin est dégradée lors d'une exposition prolongée à haute température (70 °C). Des observations similaires ont été obtenues par Fabre et coll. où un palier est atteint au bout de 3 h d'extractions à 50 °C^[8].

C.2.2. Extractions assistées par ultrasons

Concernant les extractions assistées par ultrasons, des durées plus courtes (30, 60 et 75 min) ont été choisies pour les irradiations ultrasoniques effectuées par la canalisation. Les rendements en masses sèches totales ainsi que la teneur en protéines et le pH des solutions des échantillons de mucilage extraits par voie ultrasonique avec une durée d'extraction variable sont compilés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Résultats des extractions assistées de gomme de lin assistées par ultrasons effectuées en canalisation ultrasonique de 22 kHz, mode pulse 50/50 à 25 °C.

temps (min)	N°*	$R_{m.sec}$ (%m)	$T_{protéines}$ (%m)	R_{muci} (%m)
30	1	7,4	10,5 ± 1,2	6,7
60	1	9	18,0 ± 1,0	7,4
75	1	10,9	20,3 ± 2,2	8,7
30	2	6,7	20,3 ± 1,4	5,4
75	2	4,9	31,4 ± 1,1	3,4

*Nombre d'extractions successives

Lors de la première extraction sous mode pulsé, les rendements en masse sèche totale augmentent entre 30 et 60 min de 21,6 %m puis de 21,1 %m entre 60 et 75 min. La teneur en protéines totales est plus élevée que celle des échantillons obtenus par la méthode traditionnelle pour une durée d'extraction similaire. Dans le cas des méthodes classiques d'extraction, les résultats ont montré une diminution de la teneur en fractions acides et neutres et une augmentation linéaire en protéines au cours du temps. Ces phénomènes amènent à une diminution générale de la vitesse de libération de

composés et à un palier de rendement de mucilage au cours du temps. Ce point essentiel montre que la quasi-totalité des polysaccharides est extraite et qu'à partir de ce moment, la part de mucilage dans l'extrait sec va diminuer laissant place à l'extraction d'autres composés situés plus profondément dans la graine. Dans le cas de l'extraction sous ultrasons, la vitesse d'extraction des composés augmente entre 60 et 75 min. Corbin et son équipe ont montré la détérioration de la graine avec l'application des ultrasons dans l'extraction de composés phénoliques de la graine de lin^[278]. L'élévation de la vitesse de libération de composés entre 60 et 75 min d'extraction ultrasonique pourrait souligner le fait que la graine est dégradée facilitant la libération d'autres composés à partir de ~60 min.

Comme montré dans la littérature^[207], lorsque deux extractions successives sont effectuées sous les mêmes conditions, le rendement en mucilage est toujours plus élevé à la première extraction. Les deux étapes d'extractions successives de 30 min permettent d'obtenir un $R_{m.sec}$ de 14,1 %m (7,4 + 6,7 %m) tandis que l'extraction effectuée en une seule étape de 60 min ne permet d'obtenir qu'un $R_{m.sec}$ de 9,0 %m. Cependant, la teneur en protéines obtenues lors de la deuxième étape d'extraction (pour 30 et 75 min) est beaucoup plus élevée ($\times 1,7$ et $1,5$ respectivement) par rapport à celle obtenue lors de la première étape d'extraction. L'allongement de la durée des extractions successives dévoile le faible intérêt d'augmenter le temps d'extraction à cause des faibles écarts de rendement cumulés et la hausse du taux de protéines. Ainsi, l'extraction en étapes successives de courtes durées permet de faciliter l'extraction des oses tout en limitant la diffusion d'autres composés.

Les valeurs de rendement en mucilage obtenues après seulement 30 min de sonication sont supérieures à celles obtenues pour une durée de 48 h d'extraction à température ambiante par méthode d'extraction par agitation standard. De plus, cette valeur est équivalente aux rendements en mucilages obtenus en 1 h d'extraction à 70 °C (Tableau 14 entrée 5). Ces résultats démontrent l'efficacité de l'extraction assistée par ultrasons par rapport à la méthode d'extraction par agitation magnétique standard permettant, pour des températures et durées d'extractions plus faibles, d'obtenir des rendements équivalents.

C.3. Caractérisation de la gomme de lin extraite par méthode thermique

Dans cette partie, l'extrait de la graine (variété Aramis) va être caractérisé par différentes techniques afin de connaître la composition générale. Nous parlerons de gomme de lin pour désigner la masse totale sèche extraite des graines de lin, et du mucilage de lin pour la partie spécifiques aux polysaccharides qui la compose.

C.3.1. Caractérisation par Infra-Rouge à Transformée de Fourier

L'analyse qualitative de la gomme de lin par FT-IR a permis de révéler l'existence de groupements fonctionnels caractéristiques (Figure 56). La présence d'une large et intense bande entre $3550-3100\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration de déformation (ν) des liaisons O-H des groupements hydroxyles caractéristiques des polysaccharides du mucilage ainsi qu'à la présence d'eau^[345,346]. La

bande de faible intensité entre 2950-2850 cm^{-1} signale la vibration de déformation des liaisons C-H des carbones aliphatiques^[346].

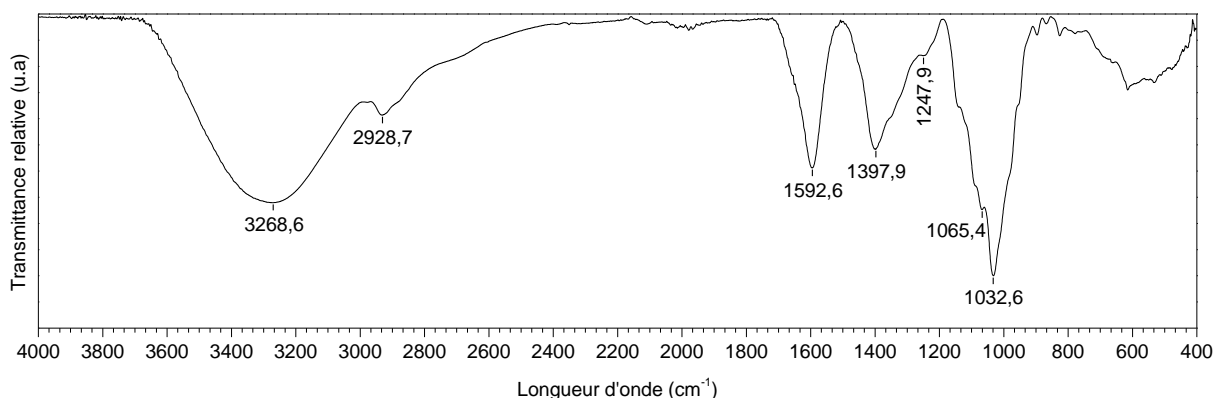


Figure 56 : Spectre infrarouge de la gomme extraite de la graine de lin (méthode thermique 1 h, 20 °C).

Par ailleurs, les pics à 1593 et 1398 cm^{-1} sont attribués respectivement aux déformations symétriques (ν_s) des liaisons C-O et asymétriques (ν_{as}) des liaisons C-H des groupements carboxylates des acides uroniques^[346-348]. La bande à 1248 cm^{-1} peut signaler à la fois l'élongation de liaisons C-O de groupements acétyle ou ester^[214,348] ou de liaisons C-N de groupement amide tertiaire^[214,349]. Enfin, la bande observée entre 1200-900 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-O des polysaccharides notamment le pic à 1033 cm^{-1} attribué aux éther des carbohydrates et le pic à 1065 cm^{-1} aux vibrations d'élongation des liaisons C-O des éthers aliphatiques ou des alcools primaires des saccharides (Arabinose, galactose, glucose, xylose) présents dans le mucilage de lin^[346,348].

C.3.2. Caractérisation par Chromatographie d'Exclusion Stérique

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) de la gomme de lin présentée sur la figure 57 montre quatre massifs de masses molaires différentes présentées dans le tableau 16.

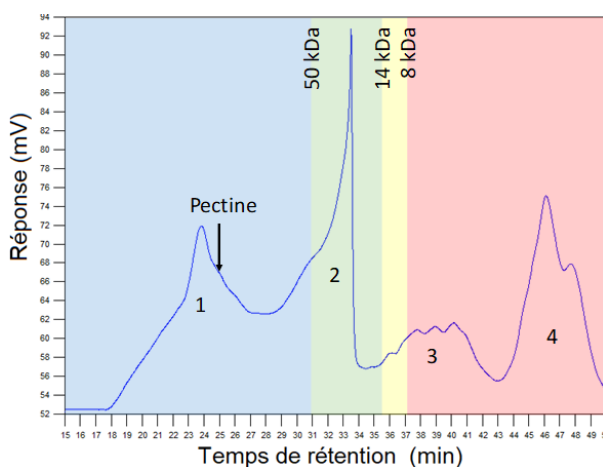


Figure 57 : Chromatogramme de la gomme extraite des graines de lin analysé par chromatographie d'exclusion stérique. (Colonnes : 40,30,20 μm , $\vartheta = 0,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tableau 16 : Résultats de l'analyse de la gomme de lin par chromatographie d'exclusion stérique.

n° Massif	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Aire (%)	\mathcal{D} (s.u.)	\overline{DP}_n (u.a)
1	1177981	4707380	23,61	4,00	7122
2	32789	37955	28,61	1,16	198
3	4060	5245	13,90	1,29	25
4	169	273	33,89	1,62	1,0

Le premier massif, de haute masse moléculaire possède un fort degré de polymérisation comparable à celui trouvé dans la littérature (500 à 3000)^[70] ainsi qu'une grande dispersité ($\mathcal{D} = 4$) correspondant à la fraction neutre du mucilage. L'épaulement à 850 kDa peut signifier la présence des pectines à haut poids moléculaire définie sur le chromatogramme de la pectine (Annexe 6) pour une \bar{M}_w à 886 kDa. Sur le chromatogramme, l'assimilation des pectines à hautes masses moléculaires au massif correspondant à la fraction neutre du mucilage permet d'apporter un argument en faveur d'une interconnexion entre la fraction neutre et acide du mucilage. Le second pic, de haute intensité, peut être attribué à la fraction acide de plus faibles masses moléculaires ($\bar{M}_w = 38$ kDa). Selon Warrand et coll., la fraction neutre d'hémicellulose est constituée de longues chaînes linéaires à haut poids moléculaire ($1,16 \times 10^6$ g.mol⁻¹) tandis que la fraction acide est divisée en deux portions de masses moléculaires moyennes ($\bar{M}_w = 6,5 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹) et faibles ($1,7 \cdot 10^4$ g.mol⁻¹). Des quantités négligeables de composés acides de L-rhamnose et d'acide D-galacturonique peuvent être détectés dans la fraction de sucres neutres^[207] confirmant l'hypothèse que des liaisons existent entre les pectines et les hémicelluloses (AX et AG). Les résultats obtenus concordent avec ceux décrits par Warrand pour les deux massifs de plus haute masse moléculaire. Cependant, le pic n°3 peut aussi contenir des pectines en accord avec les travaux de Habibi et coll.^[350]. Le massif 4 obtenu dans cette étude correspond donc très probablement à la présence d'acides aminés de petites masses molaires.

C.3.3. Dosage des composés de la gomme de lin

La composition du mucilage est déterminée par les méthodes de dosages des polysaccharides neutres et acides totaux. Le taux de protéines totales est déterminé par la méthode BCA, les taux de cendres et d'humidité sont déterminés par ATG. Quant au dosage des monosaccharides, il est obtenu par HPAE-PAD. Les résultats de la composition d'un échantillon de gomme de lin extraite sur canalisation ultrasonique sont présentés dans le tableau 17.

Tableau 17 : Composition de la gomme extraite des graines de lin en deux extractions de 30 min sur canal US (25 °C, 200 W mode pulse 50%). Composition présentée en pourcentage massique de masse sèche totale.

Composés	Teneur (%m)
Fraction neutre	39,6 ± 1,2
Fraction acide	12,8 ± 0,5
Total protéine	11,5 ± 0,2
Humidité	7,8 ± 0,4

Cendres	36,70
Fuc	1,74 ± 0,01
Ara	4,69 ± 0,04
Rha	6,31 ± 0,09
Gal	6,31 ± 0,05
Glc	3,83 ± 0,11
Xyl	13,22 ± 0,05
Man	0,06 ± 0,01
GalA	6,55 ± 0,46
GlcA	0,31 ± 0,26

Les protéines totales sont une part non négligeable (11,5 %m) extraits avec le mucilage de lin. Les polysaccharides représentent la majorité des composés présents ce qui est en adéquation avec les résultats obtenus par SEC. Le taux de cendre élevé (36,7 %m comparé à la littérature 7-13,5 %m^[8]) peut être expliqué par le fait que la méthode d'analyse par ATG sous atmosphère inerte ne prend pas en compte la dégradation des carbones.

L'analyse des monosaccharides par HPAE-PAD confirme la teneur en carbohydrates totaux (total obtenu par addition des fractions d'oses neutres et acides obtenues par la méthode de Dubois^[337] et Melton^[338]). Les monosaccharides présents en plus grande proportions sont le xylose, l'acide galacturonique puis le rhamnose et le galactose. Ces composés définissent la fraction neutre d'hémicelluloses (arabino-xylane/galactane) et la fraction acide des pectines (rhamnogalacturonane : RGI) (Figure 58)^[275].

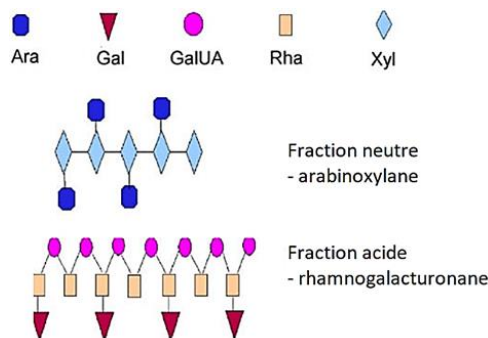


Figure 58 : Agencement de la composition du mucilage de lin. Inspiré de Alix et coll., (2008)^[275].

Dans le RGI, le branchement de groupements neutres de galactose au squelette de rhamnose et d'acide galacturonique est effectué sur le rhamnose. Le ratio Rha/GalA (0,96) proche de 1 montre une forte alternance rhamnose galactose pouvant permettre un fort taux de ramifications des pectines. Les concentrations en arabinose, galactose et xylose laissent penser que la fraction neutre est plus fortement composée d'arabinoxylane. Pour Fedeniuk et Biliadéris, le ratio du taux de rha/xylose reflète le comportement visqueux de la gomme de lin^[208]. Les résultats de SEC montrent de très hautes masses molaires de la fraction neutre en accord avec le ratio rha/xylose de 0,48, qui indique que la fraction

neutre est plus importante que la fraction acide d'où la haute viscosité du mucilage et son comportement principalement rhéofluidifiant^[208,217].

C.3.4. Caractérisation par RMN

RMN ¹H et ¹³C

Les spectres RMN ¹H et ¹³C de la gomme de lin solubilisée dans le D₂O sont présentés sur la figure 59 a et b respectivement.

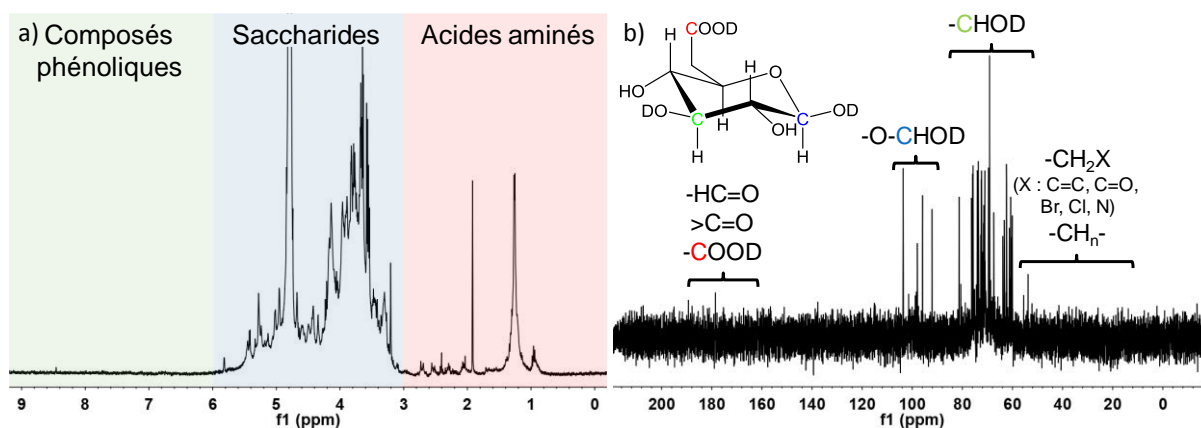


Figure 59 : Analyse RMN dans le D₂O de la gomme de lin extraite par méthode standard : a) spectre RMN ¹H (TA, 1h, 400 rpm) et b) spectre RMN ¹³C (70 °C, 1h, 400 rpm).

Le spectre proton de la gomme de lin laisse apparaître 3 régions de déplacements chimiques 0-3, 3-6 et 6-9 ppm correspondant aux zones des acides aminés, des polysaccharides et des composés phénoliques^[200]. Le spectre carbone définit 4 zones : La première zone (10-60) est liée aux alcanes et dérivés qui peuvent notamment être retrouvés sur les groupements amines des acides aminés ou des groupements méthyles présents sur les molécules de rhamnose ou fucose. La deuxième (90-110 ppm) et la troisième zone (50-90 ppm) sont directement liées respectivement aux carbones du groupement éther oxyde et des aliphatiques présents dans les cycles des polysaccharides. La dernière zone est liée aux carbones quaternaires des aldéhydes, cétones ou acides carboxyliques principalement présents dans acides uroniques et aminés.

L'analyse par HSQC (Annexe 6 B) permet de coupler les spectres ¹H et ¹³C (Figure 59). À partir des spectres ¹H, ¹³C des monosaccharides (Annexe 6 A a et b) analysés en RMN, et des données de la littérature, les déplacements chimiques sont analysés, permettant l'assignation des métabolites présents dans les extraits de graine de lin (Tableau 17).

La présence de polysaccharides est confirmée par l'existence d'une multitude de massifs dans les parties caractéristiques correspondant à la charpente moléculaire ainsi qu'aux protons anomériques (¹H : 4,4-5,5 ppm, ¹³C : 98 et 108 ppm^[217,330,351]).

Tableau 18 : Métabolites identifiées par RMN dans les extraits de graines de lin. (Classification selon les groupes observables sur le spectre RMN DOSY : ■ Oses 1, ■ Oses 2, ■ Acides aminés, ■ Composés phénoliques)

n°	δ ppm $^1\text{H}/^{13}\text{C}$	Métabolite	n°	δ ppm $^1\text{H}/^{13}\text{C}$	Métabolite
1	3,30/73,3	Xyl	24	4,23	-
2	4,50	-	25	4,32/77,0	A. tartarique
3	4,59/103,9	C1 1-Gal	26	4,42/77,2	C4 1,4-GalA
4	4,95	-	27	4,64/95,9	β -D-Glc
5	5,45	-	28	4,66/96,1	-
6	1,26/18,3	Fuc	29	4,99/94,0	D-Raffinose
7	1,30/18,5/16,6	C6 2,1-Rha/Fuc	30	5,06	-
8	1,34/19,9	C6 2,1-Rha	31	5,13/107,5	1,3-Ara
9	3,09	-	32	5,18/97,7	α -Glc
10	3,24/74,3	C2 4,1-D-Xyl	33	5,24/92,0	Rha/Ara
11	3,26/74,1	C2 3,4-Xyl	34	5,28/91,7	C1 5,1-Ara
12	3,42/69,7	Xyl/Rha	35	5,33/100,3	-
13	3,45/72,5	Xyl/Glu	36	5,42	-
14	3,47/75,9	Gal	37	5,82/107,6	-
15	3,56/71,8	C2 Gal	38	0,95/11,17/21,7	A. linoléique
16	3,65/62,69/72,6	1,3-Ara-/C3 1-Gal	39	1,71/24,34/39,9	-
17	3,72/73,0	1,4-D-Gal	40	1,92/23,8	A. acétique
18	3,78/67,9	C5 2,1-Rha	41	2,06/30,0	A. linoléique
19	3,82/68,1	5,1-Ara	42	2,29/29,4	-
20	3,90/69,4/68,8	C2 1,4-GalA/C4 1-Galp	43	2,42/33,7	A. succinique
21	3,96/73,78/77,5	Ara/Xyl/C4 Gal	44	2,54/51,0	HMGA
22	4,06/72,1	C3 2,1-Rha	45	2,71/36,9	-
23	4,14/73,8	Ara	46	3,21/53,5	Choline/Glc

Ainsi, les résultats permettent d'établir la présence de pics ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) à 4,59/103,88 ; 3,65/72,57 ; 3,72/73,03 ; 3,90/68,84 ; 3,96/77,55 ppm. En comparant ces données à la littérature, ces signaux sont attribués à des pics caractéristiques de résidus de D-galactopyranose (D-Galp) liés en position 1 et 4 et inclus dans des chaînes de galactane ((1,4) β -D-Galp)^[271,346,352,353]. Ces pics sont présents majoritairement dans la zone des Oses 2 mais aussi dans la zone 1 des oses. De plus, les signaux à 1,24/92,03 ; 3,65/62,69 ; 3,82/68,08 ; 5,28/91,7 et 5,13/107,46 ppm, situés dans la zone des Oses 2, peuvent être attribués à la présence d'arabinose lié en position 1-3^[350] ou 5-1^[353]. Ils constituent une chaîne branchée de xylose à de l'arabinose lié à un squelette de xylose par une liaison 1-3 (Xylp(1-5)Araf(1-3)Xylp_n)^[271] ou en bout de terminaison (T) de chaîne T- α -L-Araf-(1,3)^[350]. Les pics apparentés au β -D-xylopyranose lié en position 4 et 1 (3,24/74,28 ppm du C2)^[271] ou 3 et 4 (3,26/74,1 ppm du C2)^[271,354]. Les composés de xylose, arabinose et galactose constituent la majeure partie des polysaccharides neutres en formant deux composés d'arabinogalactane (AG) ou d'arabinoxylane (AX) constitués respectivement d'un squelette de (1,4) β -D-Galp et (1,4) β -D-Xylp sur lesquels viennent se brancher des chaînes d'arabinofuranose comme décrit dans la figure 60.

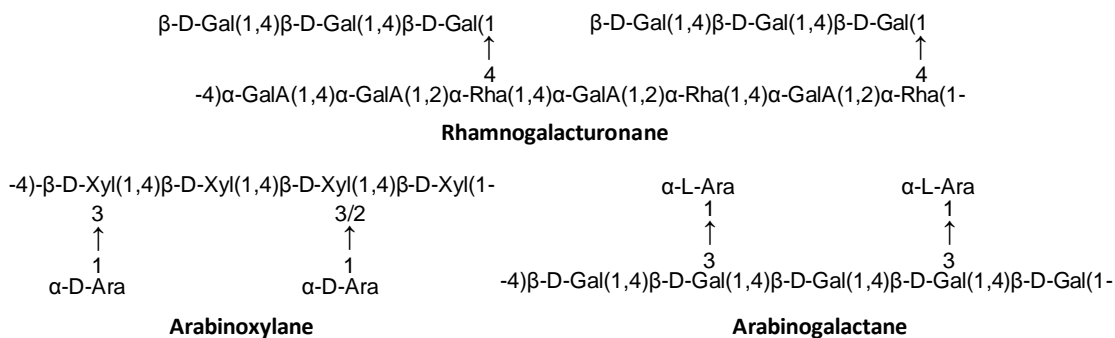


Figure 60 : Arrangement simplifié des pectines (RGI) et des hémicelluloses décelées dans la gomme de lin.

D'autres composés résiduels classés dans la fraction neutre d'hémicelluloses, comme le fucose (1,26/18,3 ; 1,30/16,60 ppm)^[355] ou le β -D-glucose (4,64/95,89 ; 5,18/97,66 ppm)^[200,356] sont observés. Les éléments constitutifs des pectines, fractions acides du mucilage de lin, sont définis par la présence des pics caractéristiques 1,30/18,5 ; 1,34/19,94 et 4,06/72,1 ppm des composés de α -rhamnopyranose liés en position 1 et 2 ((1,2)- α -Rhap) et de ceux de l'acide galacturonique à 3,90/69,4 et 4,42/77,19 ppm (en C2 et C4 respectivement) liés en positions 1 et 4 qui forment le squelette du rhamnogalacturonane^[352] (Figure 58). Les chaînes latérales du RGI sont constituées de fractions neutres présentées sous formes linéaires, ramifiées (ex : Arabinogalactane) ou de simples groupements individuels^[77].

Nous pouvons noter également la présence de l'acide 3-hydroxy-3-méthylglutarique (HMGA) à 2,54/51 ppm^[200] qui lie le sécoisolaricirésinol diglucoside (SDG) ou l'herbacétine diglucoside avec des composés phénoliques comme les acides glycosidiques coumarique (CouAG) et férulique (FeAG) qui forment des complexes macromoléculaires appelés lignanes^[200,201,357,358] (Figure 61 a et b).

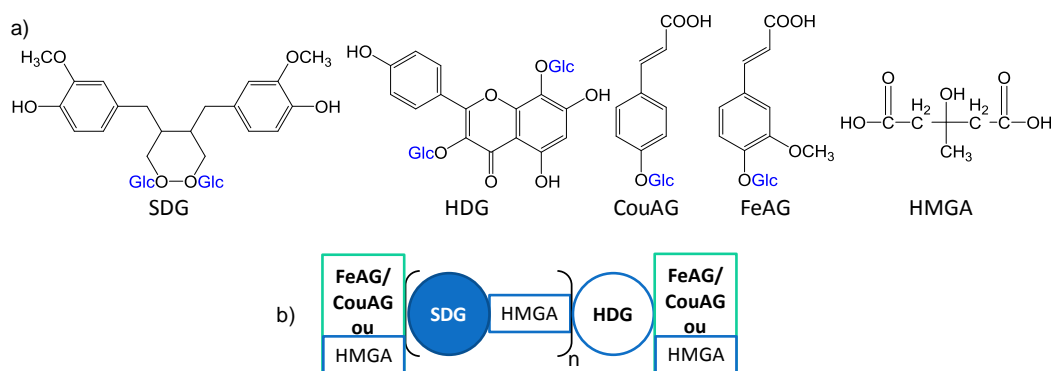


Figure 61 : a) Structure chimique des composés de lignanes : SDG : sécoisolaricirésinol diglucoside, HDG : Herbacétine diglucoside, CouAG : Acide coumarique glucoside, FeAG : acide férulique glucoside, HMGA : acide 3-hydroxy-3-méthylglutarique. b) représentation schématique de la structure macromoléculaire des lignanes de la graine de lin. Inspiré de Struijs et coll., 2008 et 2009^[201,357] ainsi que Elisson et coll., (2003)^[358].

Ces composés se retrouvent aussi bien dans des milieux hydrophobes qu'aqueux^[358] et facilitent la solubilisation de lipides lors des extractions de gomme de lin en milieu aqueux. Leur présence en proportion suffisante peut avoir un impact sur le pH des solutions d'extraits de gomme

de lin. D'autres composés comme des acides simples comme les acides succiniques (2,42/33,70 ppm), acétiques (1,92/23,80 ppm) et tartariques (4,32/77,04) situés dans la zone des acides aminés^[200] sont présents dans le mélange. Par ailleurs, la présence d'acides gras, notamment l'acide α -linoléique est confirmée par la présence des pics à 0,95 et 2,06 ppm sur les spectres RMN ^1H et 17 et 28 ppm sur les spectres RMN ^{13}C ^[200,359]. Les acides aminés et d'acides gras (l'acide linoléique) sont majoritairement situés dans l'endosperme^[189]. Leur extraction, facilitée par les lignanes, signifie que la migration de l'eau dans les couches les plus internes est réalisée et qu'une partie des composés présents dans ces couches est extraite même sous conditions douces d'extraction (agitation magnétique 1 h, TA).

Ainsi, la gomme de lin extraite est constituée d'une majorité d'hémicelluloses^[271,346,353] et de pectines^[352] liées formant respectivement les fractions neutres et acides. D'autres composés hydrosolubles comme les acides aminés^[200] et hydrophobes comme les acides gras^[200,359] sont extraits.

RMN DOSY

Le spectre DOSY (Figure 62) fait apparaître trois zones de diffusion. Les zones 1 et 2 comprises dans la gamme des saccharides sont dénommées "Oses 1" pour les vitesses de diffusions les plus lentes ($D_{\text{moy}} = 0,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et "Oses 2" pour les plus rapides ($D_{\text{moy}} = 0,92 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). La zone trois correspond à la fraction des "acides aminés" ($D_{\text{moy}} = 5,28 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Les tâches numérotées de diffusion ainsi que les zones spécifiées correspondent aux codes couleurs et numéros des pics présentés dans le tableau 18.

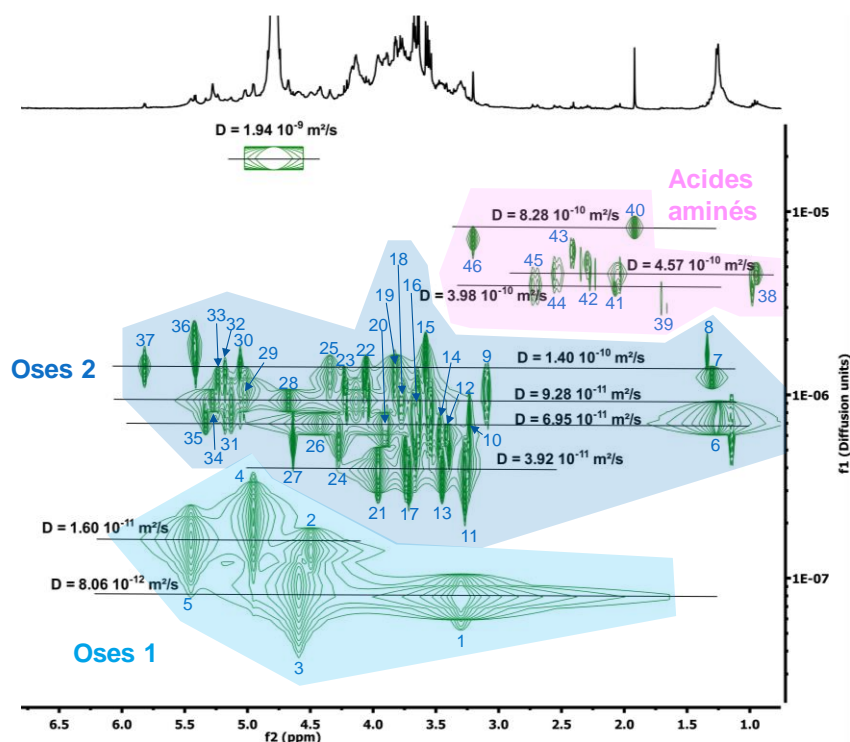


Figure 62 : Composition de l'échantillon de gomme de lin extraite en 1 heure à température ambiante analysée par RMN DOSY dans le D_2O à 298 K.

Les coefficients de diffusion obtenus sur le spectre DOSY de la figure 62 sont relatifs à différentes propriétés hydrodynamiques (taille, forme, charge électronique), mais aussi de

l'environnement des molécules (température, ou agrégation) et à la masse molaire des composés. La vitesse de diffusion, pour des paramètres de température fixes, permettent d'établir une relation avec les masses molaires des polysaccharides^[360,361] et l'intensité des taches de diffusion est liée à la concentration du composé^[361]. Le spectre confirme la présence de deux fractions distinctes de polysaccharides de masses molaires différentes représentant une part importante des composés présents dans la gomme de lin. De plus, les acides aminés montrent aussi une forte concentration et présentent deux zones visibles situées entre $4,57 \cdot 10^{-11}$ - $3,98 \cdot 10^{-11}$ et à $8,28 \cdot 10^{-10}$. Ces zones peuvent correspondre aux massifs des plus petites masses molaires présents sur le chromatogramme SEC.

Dans la littérature, la part totale de carbohydrate peut varier de 48 à 100 % et les protéines de 4 à 15 % de la masse totale extraite en fonction des paramètres d'extraction^[203,275,279] ce qui est en accord avec les résultats obtenus en SEC, de la composition de mucilage et du spectre DOSY.

Afin d'étudier le comportement de la gomme de lin en température, une analyse DOSY en température a été effectuée (figure 63). Ces informations peuvent être utiles pour la mise en œuvre des matériaux, notamment sur les propriétés rhéologiques et leur stabilité dimensionnelle en fonction de la température du milieu.

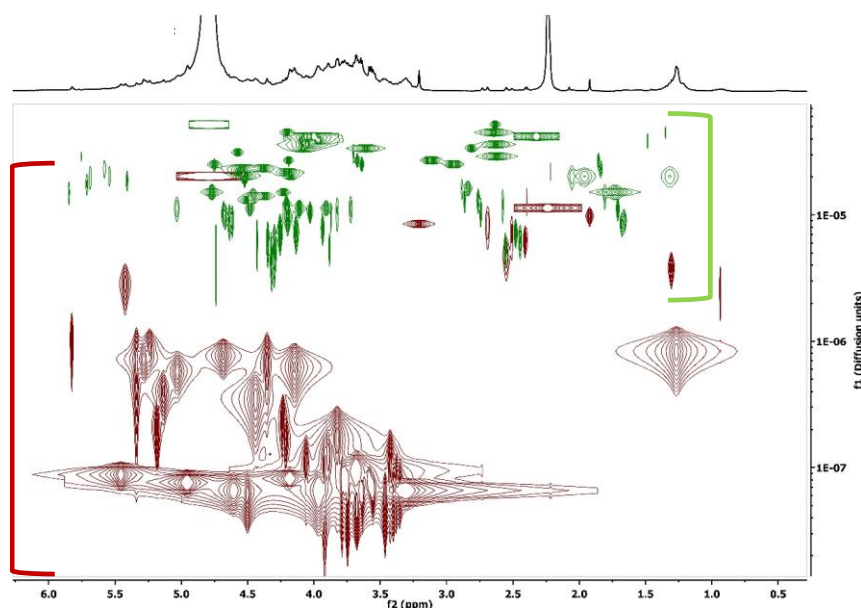


Figure 63 : Superposition des spectres DOSY de gomme de lin obtenus à 298 K (rouge) et 333 K (vert).

L'observation de la superposition des spectres DOSY de la gomme de lin montre une élévation de la vitesse de diffusion. Ce principe est connu, l'apport d'énergie augmente la mobilité des molécules en présence dans la solution menant à l'augmentation de la vitesse de diffusion^[362]. Lors de l'élévation de la température à 333 K, la dispersion (d'ordre 10) des taches de diffusion est réduite par rapport à l'analyse effectuée à 298 K (gamme de dispersion d'ordre 300) et la zone des Oses 2 rejoint les mêmes coefficients de diffusion que ceux des acides aminés. L'organisation des chaînes macromoléculaires est donc modifiée par l'évolution de la température. L'hypothèse émise est que le changement

organisationnel est dû à la contraction des chaînes macromoléculaires menant à une agrégation des polymères. Le changement dans l'organisation de la structure de la gomme de lin peut provoquer des modifications et peut être le signe d'une augmentation de l'hydrophobicité du mucilage avec l'élévation de la température ce qui pourrait avoir un grand intérêt dans la mise en œuvre et sur les propriétés des composites mucilagineux.

C.3.5. Caractérisation du mucilage fractionné

L'analyse en RMN 1H, 13C et DOSY ainsi que les résultats de SEC ont permis de caractériser la composition et la structure globale de la gomme de lin. Pour approfondir ces recherches, le mucilage va être fractionné par dialyse selon le protocole de Maquart et coll. utilisé pour produire un mélange d'oligosaccharides neutres^[363]. Ainsi, le fractionnement de la gomme de lin a été effectué comme montré sur le chromatogramme de la gomme de lin (Figure 57) à 8, 14 et 50 kDa.

✚ Caractérisation par Infra-Rouge à Transformée de Fourier

En tout premier, l'analyse FT-IR du fractionnement de la gomme de lin permet de mettre en évidence une grande variation de la composition de la gomme de lin.

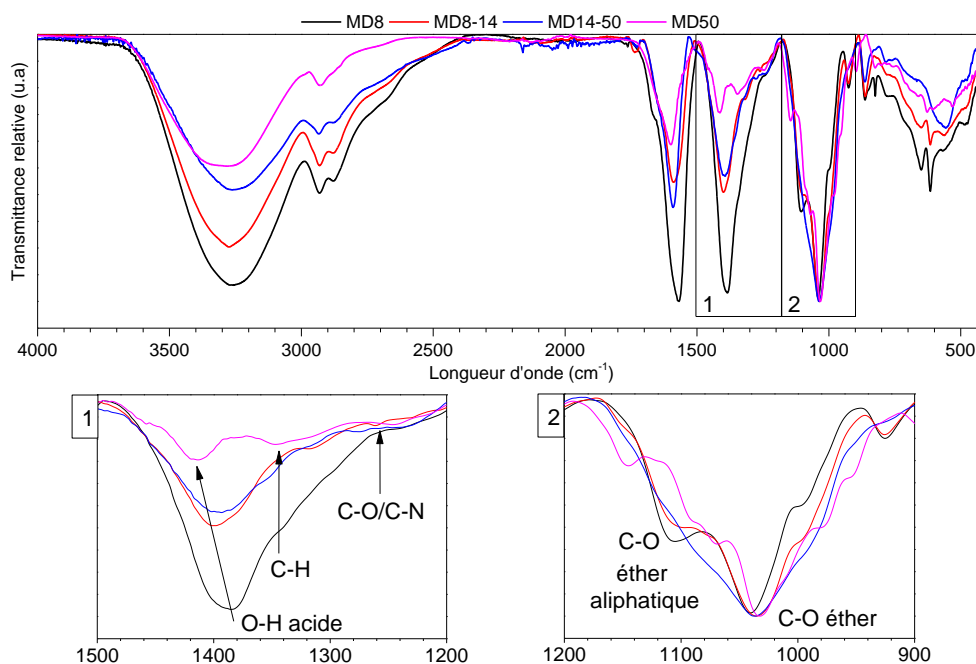


Figure 64 : Superposition des spectres infrarouges des fractions de la gomme de lin.

En effet, la bande $\nu(\text{C-O})$ des éthers ($1040\text{-}1032\text{ cm}^{-1}$) et éthers aliphatiques ($1106\text{-}1098\text{ cm}^{-1}$) pourrait indiquer la présence de carbohydrates de faibles masses molaires dans les fractions MD8. La figure 64 montre une diminution de la bande caractéristique des liaisons O-H des alcools ($3278\text{-}3256\text{ cm}^{-1}$), des $\nu(\text{C-H})$ des carbones aliphatiques ($2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$) ainsi que celle des acides carboxyliques ($1413\text{-}1385\text{ cm}^{-1}$)^[346-348] avec l'augmentation des masses moléculaires observées par rapport aux $\nu(\text{C-}$

O) des groupements éther des polysaccharides. Ceci pourrait signifier l'élimination progressive de composés avec l'élévation des masses molaires.

La forte diminution $\nu_{as}(\text{COOH})$ pour la fraction MD50 confirme que les hautes masses molaires sont majoritairement constituées de la fraction neutre de mucilage mais aussi que de plus faibles portions d'oses acides sont présentes. Cette quasi-disparition du pic des fonctions carboxyles dans cette longueur d'onde laisse apparaître un pic de ν_{ω} (ω : balancement) des liaisons C-H des CH_2 .

Les bandes à $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ainsi que celles à $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, représentant les ν_s et ν_{as} des carboxyles, montrent une inversion d'intensité pour entre les fractions MD814 et MD14-50. Sur le spectre IR de la fraction MD8, un épaulement à 1662 cm^{-1} apparaît indiquant la vibration d'élongation de la liaison C=O des groupements carboxyles des acides aminés^[364,365]. L'inversion constatée peut être due à une augmentation du taux de protéines pour la fraction MD14-50 par rapport aux autres fractions, laissant penser que les glycoprotéines peuvent être présentes dans cette fraction^[198].

✚ Détermination de la composition de la gomme de lin

Les résultats de la composition de la gomme de lin en fonction des masses molaires sont répertoriés dans le tableau 19.

Tableau 19 : Composition de la gomme de lin fractionnée par dialyse extraite des graines de lin en deux extractions de 30 min sur canal US (25 °C, 200 W mode pulse 50%). Composition présentée en pourcentage massique de masse sèche.

Composés	Teneur des différentes fractions de gomme de lin (%m)				
	Mucilage	MD8	MD8-14	MD14-50	MD50
Fraction de gomme	100,0	20,5	13,3	8,1	57,7
Fraction acide	12,8 ± 0,2	1,0 ± 0,1	1,7 ± 0,0	7,6 ± 0,0	18,5 ± 0,1
Fraction neutre	39,6 ± 0,9	7,5 ± 0,2	9,6 ± 0,3	13,3 ± 0,3	58,2 ± 1,9
Acide/neutre (u.a)	0,32	0,13	0,18	0,57	0,32
Protéines totales	11,5 ± 0,2	10,6 ± 0,1	12,4 ± 0,2	26,5 ± 0,9	8,1 ± 0,3
Humidité	7,8 ± 0,4	-	-	-	-
Cendres	36,7*	42,5	34,0	33,7	23,8
Fuc	1,74 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,10 ± 0,00	2,76 ± 0,01
Ara	4,69 ± 0,04	0,16 ± 0,01	0,24 ± 0,00	0,74 ± 0,00	7,31 ± 0,02
Rha	6,31 ± 0,09	0,58 ± 0,02	1,57 ± 0,04	5,49 ± 0,04	8,34 ± 0,10
Gal	6,31 ± 0,05	0,53 ± 0,02	0,62 ± 0,00	1,05 ± 0,00	9,55 ± 0,02
Glc	3,83 ± 0,11	1,69 ± 0,06	5,91 ± 0,15	4,13 ± 0,15	2,13 ± 0,01
Xyl	13,22 ± 0,05	0,21 ± 0,02	0,37 ± 0,00	1,05 ± 0,00	20,67 ± 0,09
Man	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,20 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,03 ± 0,00
GalA	6,55 ± 0,46	0,37 ± 0,07	0,57 ± 0,00	1,69 ± 0,00	8,55 ± 0,05
GlcA	0,31 ± 0,26	0,08 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,09 ± 0,00

*Taux de cendres déterminé par ATG, le reste par analyse des composés élémentaires

Le tableau 18 permet de mettre en évidence que la gomme de lin est constituée principalement de molécules de hautes masses molaires (MD50 = 57,7 %m) et de faibles masses molaires (MD8 = 20,5 %m). L'augmentation du taux de protéines pour la fraction MD14-50 confirme l'hypothèse émise par l'étude des fractions de gomme de lin par FT-IR et ajoute un argument sur la

présence des glycoprotéines dans cette fraction. Le rapport fraction acide/neutre montre que les masses molaires au-dessus de 14 kDa, notamment celle à 14-50 kDa, contiennent les fortes proportions d'oses acides du mucilage. Ceci est en adéquation à la théorie de Warrand et nos observations en SEC et DOSY, sur la constitution de fractions acides de masses molaires moyennes (17-35 kDa) et élevées (650-870 kDa)^[207].

Même à haute masse molaire le taux de cendres reste élevé tandis que la dialyse aurait dû éliminer les minéraux. Une partie des explications peut provenir du fait que les pectines réagissent avec des minéraux, notamment le calcium qui permet de créer les ponts calciques dans les parois cellulaires du lin, formant les pectates de calcium^[114,115] emprisonné dans une structure appelée « boîte à œuf »^[77,366]. La somme des constituants (carbohydrates + protéines + cendres) révèle, pour les fractions <50 kDa, la présence d'autres non analysés comme des huiles^[200,279], des cires^[187] ou encore des composés phénoliques^[200,367].

Le dosage des monosaccharides permet de mettre en évidence la faible teneur en polysaccharides pour les fractions inférieures à 14 kDa où l'ose majoritaire est le glucose tandis que pour les fractions molaires plus élevées, le rhamnose (5,5 %m) et le xylose (20,7 %m) deviennent majoritaires pour les fractions MD14-50 et MD50 respectivement. Ainsi, les fractions <14 kDa ont une faible viscosité et le comportement rhéologique est fortement lié à celui des acides aminés et des autres composés. Quant à la solution comportant la fraction MD14-50, étant donné sa forte concentration en oses acides, aura un comportement newtonien. La fraction MD50 sera associée à un comportement à la fois newtonien et rhéofluidifiant^[208] de haute viscosité lors de l'absence de sollicitation dû à l'enchevêtrement des chaînes linéaires de hautes masses molaires^[217].

✚ Analyse RMN des fractions dialysées

Les fractions de gomme de lin ont été analysées par RMN ¹H et ¹³C afin de pouvoir mieux définir la composition et la structure en fonction des gammes de masses molaires étudiées.

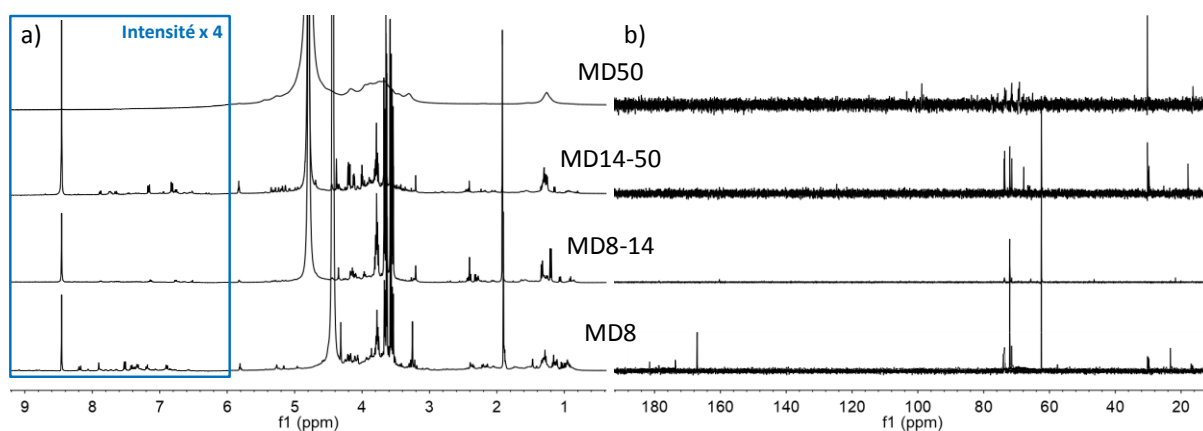


Figure 65 : Superposition des spectres RMN a) ¹H et b) ¹³C des fractions de gomme de lin (D₂O).

La fraction MD8, contient une forte présence d'acides aminés et confirme que l'ose la plus présente est le glucose (5,18 ; 3,48/71,5 ; 3,66/73,54 ; 3,77/72,04 ; 3,71/62,47 ppm)^[368]. La forte présence de glucose est expliquée par l'apparition, dans la gamme des composés phénoliques, des FeAG (7,18 ppm, 6,43 ppm) et CouAG (7,54 ppm) avec lesquelles ils se lient pour former les lignanes. La présence des lignanes sous forme complexe est démontrée aussi par la présence des pic de HMGA (1,34 ppm) et du SDG (6,60 ; 6,87 ; 3,98 ppm) et HDG (8,05 ppm)^[200,201]. D'autres composés acides non-liés au glucose sont présents comme l'acide hydroxybenzoïque, l'acide formique qui laisse apparaître un pic de forte intensité à 8,46/173 ppm et l'acide tartarique. Si le glucose est bien présent dans la fraction MD8 la présence de rhamnose et de galactose, respectivement 2^{ème} et 3^{ème} constituants, sont visibles sur le spectre proton et sur les pics entre 78-76 ppm du spectre carbone. Par ailleurs, les acides aminés comme l'alanine (1,38 ppm) et le L-tryptophane sont détectés sur le spectre proton. Des pics pouvant correspondre aux groupements des acides aminés ou autre acides décrits précédemment sont révélés sur le spectre carbone.

L'ensemble des fractions <50 kDa montrent des profils similaires avec la présence de composés phénoliques, une quantité importante d'acide acétique (1,92 ppm), tartarique et de choline (3,21 ; 57 ppm) ainsi que d'acide linoléique. Le spectre carbone de la fraction MD8-14 montre que la majorité de sa constitution en carbohydrates est formée de glucose. Cependant la proportion de composés phénoliques semble plus faible que pour les fractions MD8 et MD14-50. La fraction MD14-50 met en évidence sur les spectres ¹H et ¹³C la plus grande concentration et diversité en polysaccharides. En effet, le xylose (4,44 ppm), l'acide galacturonique (3,90 ; 3,97 ; 4,00 ppm) sont visibles dans la partie des squelettes de carbohydrates et les protons anomériques montrent une grande variété d'oses : xylose (5,18), glucose (5,00 ppm), rhamnose (1,26 ; 17,92 ppm), acide galacturonique (5,28 ppm) et l'arabinose (5,13 ppm). Le spectre proton de la fraction MD50 présente, quant à lui, des massifs signalant la présence d'oligomères de large distribution de masses molaires. Dans cette fraction, les pics des acides aminés et des composés phénoliques et autres composés (acide linoléique, choline) ne sont plus visibles. Par ailleurs, l'analyse RMN confirme le fait que la plupart des polysaccharides sont présents dans les fractions >14 kDa et notamment dans MD50 tandis que les macromolécules de lignanes sont extraites dans les fractions <50 kDa.

L'analyse des spectres DOSY des fractions de gomme de lin (Annexe 7) montre un déphasage des spectres avec l'augmentation de la température. Les gammes de diffusion à des températures de 298 et 333 K des fractions de gomme de lin sont présentées dans le tableau 20. L'examen des spectres montre que la vitesse de diffusion augmente pour chacune des fractions avec l'accroissement de la température. Le rapport de la vitesse de diffusion maximale sur la vitesse de diffusion minimale (R_T) permet de donner un indicateur de la dispersion en taille des molécules. Ce ratio de dispersion pour chaque température étudiée augmente avec la taille des fractions observées (à 298 K, MD8 : $R_T = 5,3$, MD50 : $R_T = 278$). Le rapport entre R_{25} et R_{60} permet de donner une indication sur la contraction (I_c)

des molécules. Si $I_c < 1$, les molécules vont se relâcher avec l'augmentation de la température. Si $I_c = 1$ la température n'a pas d'effet sur le comportement des molécules et si $I_c > 1$ les molécules se contractent avec la hausse de température.

Tableau 20 : Résultats des gammes de diffusion des fractions de gommes de lin étudiées par RMN DOSY à 298 K et 333 K dans le D₂O.

Nom		D (10 ⁻⁶ m.s ⁻¹)		R _T =R _{Max/Min} (u.a)		I _c =R ₂₅ /R ₆₀ (u.a)
		25 °C	60 °C	25 °C	60 °C	
MD8	Max	13,21	30,20	5,3	4,8	1,1
	Min	2,47	6,33			
MD8-14	Max	14,02	33,40	6,6	6,3	1,1
	Min	2,12	5,34			
MD14-50	Max	12,30	30,90	10,8	3,7	2,9
	Min	1,14	8,33			
MD50	Max	11,10	27,20	278	143	1,9
	Min	0,04	0,19			

Les résultats du tableau 20 mettent en évidence que la température n'affecte que peu le comportement des fractions MD8 et MD 8-14 tandis que les fractions plus élevées révèlent que les macromolécules tendent à se contracter avec l'élévation de la température. Ce phénomène est plus important dans le cas de la fraction MD14-50 que MD50. Dans la fraction MD14-50, la gomme de lin est constituée de polysaccharides et d'une forte fraction de protéines contrairement à la fraction MD50. Le phénomène observé peut donc être lié aux protéines. Afin de confirmer l'agrégation des chaînes macromoléculaires, une analyse en spectrofluorimétrie en température de la gomme de lin/NR va être présentée.

C.3.6. Analyse spectrofluorimétrique de la gomme de lin

L'agrégation des polymères en fonction de la température peut être évaluée par fluorescence moléculaire en utilisant le rouge du Nile (NR) comme sonde moléculaire hydrophobe (figure 66). Ce composé est connu pour émettre faiblement en milieu aqueux et voit son intensité augmenter en un milieu confiné.

La courbe d'évolution de l'intensité d'émission de fluorescence en fonction de la température d'exposition de la gomme de lin/NR montre une augmentation quasi-linéaire de l'émission en fonction de la température jusqu'à atteindre une température critique à partir de laquelle un palier est identifié ($T_{CA} = 58$ °C, $I_{Fluo8} : 84,5$). L'augmentation de la fluorescence s'explique par la formation d'un environnement hydrophobe jusqu'à la stabilisation de la conformation. Ainsi, le phénomène d'agrégation des chaînes de polysaccharides de lin est confirmé permettant d'attribuer au mucilage de lin un caractère thermosensible.

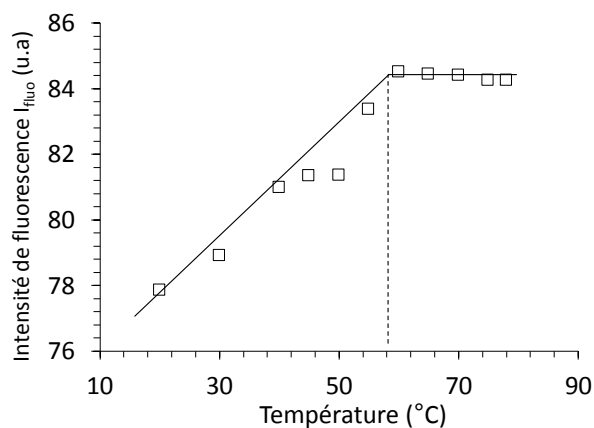


Figure 66 : Analyse de l'évolution de l'intensité maximale de fluorescence (u.a : unité arbitraire) en fonction de la température d'exposition des échantillons de gomme de lin/NR (615-620 nm).

En se reportant aux résultats des analyses DOSY des fractions de la gomme de lin, le caractère thermosensible du mucilage est issu des fractions supérieures à 14 kDa. Or, il a été démontré que le mucilage de lin possédait des glycoprotéines, notamment des arabinogalactanprotéines^[198]. Le lin comprend différents acides aminés, constituants des protéines, hydrophiles (L-asparagine) ou hydrophobes (L-alanine, L-thréonine et L-tryptophane)^[200]. L'hypothèse émise est que le caractère thermosensible du mucilage est dû à l'association de polysaccharides neutres, de haute masses moléculaire comme l'arabinogalactane, aux protéines hydrophobes.

C.3.7. Conclusions

Les différentes analyses ont permis de mettre en évidence la composition chimique prédominante de la gomme de lin par FT-IR. Les chromatogrammes de SEC ont révélé la présence de quatre massifs correspondant aux polysaccharides pour les masses moléculaires les plus élevées et aux protéines pour les plus petites molécules. Il a été montré que la fraction de 14-50 kDa constituait la fraction acide du mucilage et qu'elle contenait un taux élevé d'acides aminés. De plus, la fraction neutre des polysaccharides correspond à la fraction supérieure à 50 kDa. D'autres composés comme les complexes moléculaires de lignanes, la présence d'acides gras et de composés acides non liés ont pu être révélés. L'analyse des spectres DOSY a permis de déceler une réorganisation des chaînes de polysaccharides avec l'augmentation de la température. Ce réarrangement a été confirmé par spectrofluorimétrie permettant de démontrer le caractère thermosensible du mucilage de lin grâce aux interactions entre les acides aminés et les polysaccharides pour les masses molaires supérieures à 14 kDa. Cette propriété thermosensible est définie par l'augmentation de l'hydrophobicité avec l'élévation de la température du milieu.

C.4. Étude des paramètres d'extraction sur les propriétés physico-chimiques de la gomme de lin

C.4.1. Effets des paramètres d'extraction sur le pH des solutions de gomme de lin

La comparaison du pH de la solution d'extraction en fonction de la durée et de la température d'extraction est présentée dans le tableau 21. Dans le cas des extractions standards effectuées, la valeur du pH diminue lors de l'augmentation de la durée d'extraction. Cependant, lors de l'étude des rendements et de la composition de la gomme de lin, nous avons montré que l'augmentation de la durée et de la température d'extraction faisait diminuer de la teneur en oses acides. Cela indique que la diminution de la valeur du pH avec l'augmentation de la durée d'extraction n'est pas corrélée à l'augmentation du taux d'oses acides. Ce phénomène souligne que d'autres composants acides comme les lignanes et les acides non liés (tartarique, formique...) sont extraits en augmentant la durée d'extraction de la méthode d'agitation magnétique traditionnelle.

Tableau 21 : Évolution du pH de la solution de gomme de lin en fonction des paramètres d'extraction.

Mode	t	T	N° _{ext}	pH	Mode	t	T	N° _{ext}	pH
	(h)	(°C)				(h)	(°C)		
Agitation + Thermique	1	20	1	10,1	Canal US	0,5	25	1	8,9
	20	20	1	7,2		0,5	25	2	7,9
	48	20	1	7,1		1	25	1	6,8
	1	40	1	9,9		1,25	25	1	6,8
	48	40	1	4,8		1,25	25	2	7,8
	1	70	1	7,8					
	48	70	1	6,3					

Par conséquent, la variation du pH peut être considérée comme signe d'extractions d'autres composés acides. Au contraire, un pH équivalent comme celui relevé pour les extractions à 20 et 40 °C ($\text{pH}_{20^\circ\text{C}, 1\text{h}}=10,1$ et $\text{pH}_{40^\circ\text{C}, 1\text{h}}=9,9$) signale peu de changements dans la composition de la gomme de lin. Ainsi, des modulations des propriétés physicochimiques pourraient être obtenues en faisant varier l'acidité du milieu.

À propos des extractions effectuées avec la canalisation US sous mode pulsé, la gamme de pH est équivalente à celle obtenue pour les extractions effectuées à 70 °C sous conditions d'extraction standard. Ceci atteste que l'extraction sous irradiation ultrasonique permet d'extraire une plus grande variété de composés que lors de l'extraction par méthode thermique, et ce, à basse température. Sous US, la valeur du pH varie peu (8,9-6,8, tableau 21), contrairement à la méthode standard d'extraction, tandis que la teneur en protéines montre une grande variabilité (10,5-31,4 %m). Ces résultats confirment que d'autres composants acides sont extraits lors de l'accroissement la durée d'extraction par méthode standard. Afin d'examiner plus précisément la composition de la gomme, des analyses RMN ont été effectuées.

C.4.2. Analyse de la constitution par RMN ^1H et ^{13}C

Extraction par méthode thermique

Les analyses RMN ^1H et ^{13}C permettent d'observer la variation de la composition de la gomme de lin en fonction des paramètres d'extraction (Figure 67 a et b).

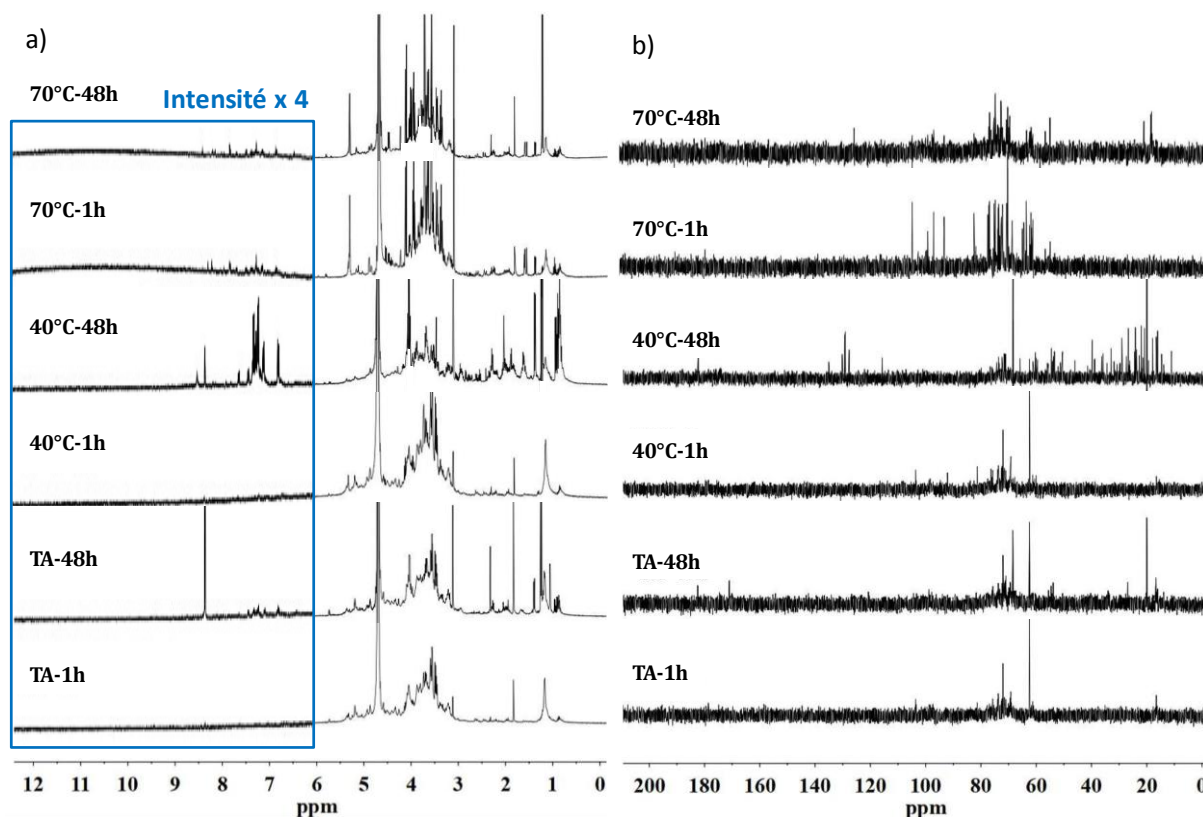


Figure 67 : Superposition des spectres a) ^1H et b) ^{13}C de la gomme de lin extraits selon différents temps (1 h ou 48 h) et températures (TA, 40 °C, 70 °C) d'extraction par méthode classique.

Lors des extractions effectuées en 1 h, les spectres RMN ^1H de la gomme extraite à température ambiante et à 40 °C ne montrent qu'une faible différence au niveau dans la bande de 3,45-3,68 ppm correspondant à la structure du sécoisolaricirésinol (SECO : 4,03-4,09 ; 3,98/71 ; 3,45/71 ; 3,47/71 ; 3,50/72 ppm)^[201].

L'extraction des composés phénoliques ainsi que les acides gras à partir de matières végétales est fortement influencée par le temps et la température d'extraction^[369]. Pour la majorité des composés, l'augmentation du temps et de la température d'extraction permet d'augmenter l'intensité des pics caractéristiques et ainsi laisse supposer une augmentation de leur concentration dans le milieu. Ce constat est valable pour le glucose lié aux composés phénoliques, pour certains acides aminés (L-asparagine et le L-tryptophane), l'acide tartarique ainsi que pour un composé cyanogène (Linustatine : toxine végétale).

L'élévation de la concentration en HMGA (1,34 ppm) ne semble être induite que par l'augmentation de la durée d'extraction et non la température. Au contraire, la libération du D-raffinose (constitué d'oses neutres^[370] de saccharose, galactose et glucose^[200] non réducteurs) ne semble être affectée que par l'augmentation de la température d'extraction. L'allongement de la

durée d'extraction permet d'extraire une plus grande quantité d'acides libres (succinique, formique et acétique) mais l'élévation de la température d'extraction diminue leur concentration. Dans le cas du SECO, l'élévation de la température, pour 1 h d'extraction, permet d'augmenter sa concentration dans le milieu. Cependant, l'augmentation de la durée d'extraction de 1 h à 48 h d'extraction pour les températures 40 et 70 °C, a pour conséquence de diminuer la concentration en SECO. L'allongement de la durée et de la température d'extraction semble avoir un effet similaire à partir de 70 °C d'extraction pour les acides féruliques et coumariques ainsi que l'acide linoléique et la L-alanine. La même tendance peut être visualisée sur les spectres carbones où le nombre de pics des liaisons C-N des acides aminés (20-50 ppm) et des liaisons C=C des alcènes (110-140 ppm) des composés phénoliques sont les plus importants dans le cas de l'extraction à 40 °C pendant 48 h.

Ainsi, l'extraction des composés augmente avec le temps et la température d'extraction car ces facteurs permettent à la fois d'augmenter la solubilité et le taux de transfert de masse^[371,372]. Les résultats RMN ¹H et ¹³C obtenus pour la méthode classique d'extraction par agitation permettent d'expliquer les résultats de rendement et de variation de pH. En effet, la durée d'extraction permet d'augmenter l'extraction des composés phénoliques acides (FeAG et CouAG) expliquant la diminution du pH au cours du temps. Cependant, les paramètres d'extractions optimums de ces composés acides sont obtenus pour une extraction de 48 h à 40 °C. De même, les composés comme les acides aminés, le glucose ou encore le HMGA étant préservés et extraits en quantité pour ces paramètres d'extraction, le rendement en masse sèche totale le plus élevé est obtenu pour l'extraction à 40 °C pour une durée de 48 h.

Extraction assistée par ultrasons

Les spectres RMN ¹H et ¹³C des échantillons obtenus par extraction assistée par ultrasons sont présentés dans la figure 68. Après 30 min d'extraction assistée par ultrasons, les spectres montrent un profil équivalent à celui obtenu par extraction classique au bout de 1 heure à 40 °C. Lors de la 2^{ème} extraction, une importante quantité de lignanes (HMGA, SDG et FE/CouAG) semblent être extraite. Les valeurs du pH présentées dans le tableau 21 sont en accord avec les résultats RMN où un pH plus élevé (8,9) est relevé dans le cas du spectre 30 min-1, où aucune absorbance de lignanes n'est observable, tandis que dans l'échantillon 30 min-2 des traces de composés phénoliques sont observées et la valeur du pH (7,9) a diminué. Ce résultat prouve en outre que la diminution de la valeur du pH des échantillons extraits est fortement corrélée à la présence de macromolécules de lignanes. Lors de la seconde extraction de 30 min les pics d'absorbance du D-raffinose et des glucoses liés apparaissent en forte proportion ce qui démontre que ces composés apparaissent avec l'augmentation de la durée d'extraction et l'analyse de la deuxième extraction permet d'isoler ces composés. En allongeant le temps d'extraction assistée par ultrasons à 75 min, nous obtenons des spectres similaires à celui obtenu lors de la deuxième étape d'extraction de 30 min avec cependant une présence de composés

phénoliques moins importante que dans l'échantillon obtenu lors de la deuxième extraction de 30 min. Ce phénomène est explicable par le fait que les composés extraits avec un temps plus long ne sont pas isolés comme dans le cas de l'échantillon 30 min-2.

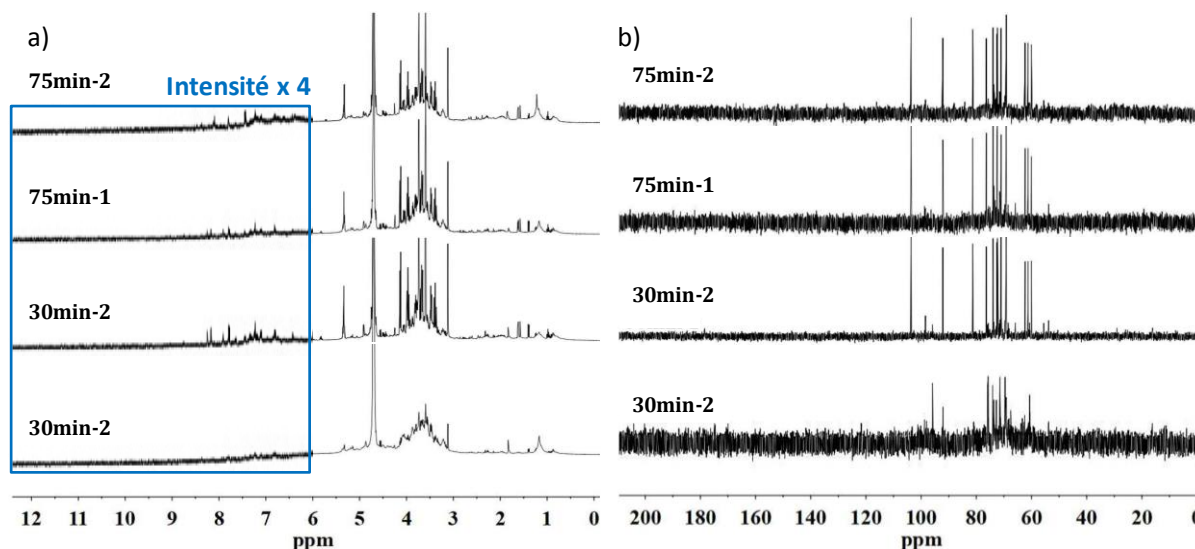


Figure 68 : Superposition des spectres a) ^1H et b) ^{13}C de la gomme de lin extraite sous ultrasons selon différents temps (30, 60, 75 min) ou nombre d'extractions successives (1 ou 2).

Ainsi, l'allongement du temps au-delà de 30 min et du nombre d'extraction met en évidence des profils RMN ^1H et ^{13}C correspondant à celui obtenu par méthode classique d'extraction au bout d'une heure d'extraction à 70 °C. En effet, les effets mécano-acoustiques des ultrasons (issus des microjets lors du collapsus des bulles ainsi que les variations de pression) peuvent permettre d'améliorer l'extraction des composés, cependant ils peuvent mener à des fractures dans les chaînes moléculaires^[232].

✚ Conclusions

Dans la méthode classique d'extraction par agitation, l'élévation de la durée et de la température d'extraction permet en effet d'augmenter le rendement d'extraction. Cependant, elle permet principalement d'extraire d'autres composés comme les phénols et les protéines. Des conditions trop intenses de temps et de température conduisent à une dégradation des composés complexes de lignanes. Les extractions assistées par ultrasons permettent d'obtenir des rendements d'extraction élevés tout en réduisant le temps d'extraction et les phénomènes liés à la dégradation des composés phénoliques et des acides libres. Cependant les ultrasons tendent à dépolymériser les macromolécules de hauts poids moléculaires pouvant induire une baisse de la viscosité du milieu^[8] et des propriétés mécaniques et thermiques de la gomme.

C.4.3. Effet des paramètres d'extraction sur les propriétés thermiques

Des analyses de DSC et ATG ont été effectuées en vue d'analyser les effets des conditions d'extraction sur les propriétés thermiques de la gomme de lin.

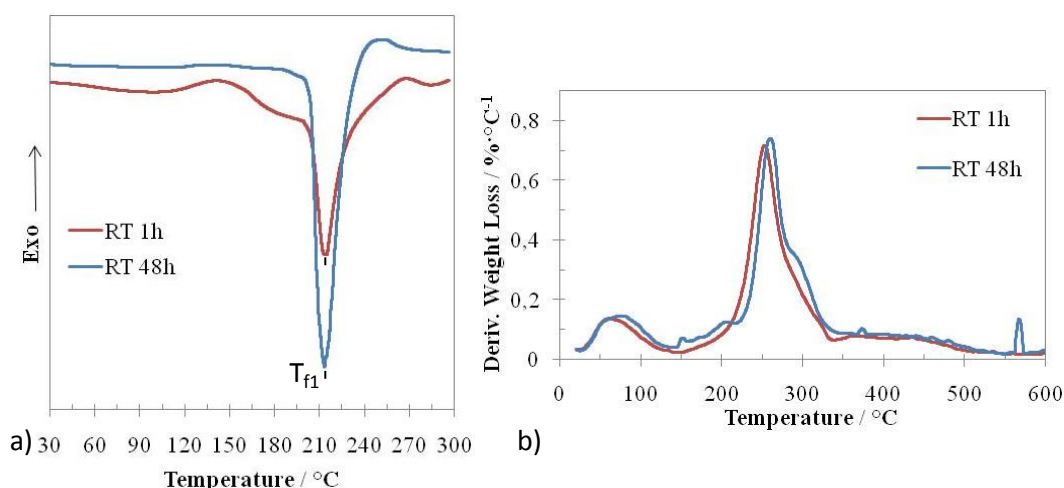


Figure 69 : Analyse thermique par a) DSC et b) DTG de la gomme de lin extraite par méthode thermique.

Les courbes de DSC (Figure 69) montrent deux profils différents en fonction des paramètres d'extraction. Les échantillons de gomme de lin extraits à température ambiante (1 h ou 48 h) montrent des pics étroits tandis que l'élévation du temps et de la température d'extraction mène à un élargissement de ces pics et présentant, dans certains cas, un épaulement. Dans le cas où les spectres montrent des bandes larges, un premier pic de fusion observé est répertorié dans le tableau 22 sous l'appellation T_{f1} et l'épaulement présent dans la large bande endothermique est noté T_{f2} .

Les dérivés des courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) sont présentées sur la (Figure 69). Elles permettent de mieux définir les températures de dégradation des composés. Sur ces courbes, trois étapes de perte de masse sont présentées : la première (30-150 °C) définit l'évaporation de l'humidité retenue dans la gomme de lin. La seconde (200-350 °C), signale la dégradation thermique des polysaccharides et des protéines^[373] où deux pics de dégradation sont présents T_{d1} et T_{d2} (Tableau 22). Quant à la troisième (350-550 °C), elle présente la lente décomposition des résidus et les pics de décomposition de certaines protéines^[373].

Tableau 22 : Effets des paramètres d'extraction sur les propriétés thermiques de la gomme de lin.

Mode	t (h)	T (°C)	N° _{ext}	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)	Mode	t (h)	T (°C)	N° _{ext}	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)
Agitation + Thermique	1	20	1	215	-	252	-	Canal US	0,5	25	1	n/d	n/d	265	302
	48	20	1	213	-	260	290		0,5	25	2	n/d	n/d	238	302
	1	40	1	166	-	n/d	n/d		1	25	1	n/d	n/d	n/d	n/d
	48	40	1	159	218	n/d	n/d		1,25	25	1	177	-	263	298
	1	70	1	146	214	258	290		1,25	25	2	138	217	257	308
	48	70	1	142	-	260	290								

n/d : données non disponibles, - : absence de pic

Les pics de fusion des deux échantillons extraits après 1 heure et 48 h à température ambiante sont aux alentours de 210-215 °C et les courbes DSC montrent une grande stabilité thermique^[374] notamment après une période de 48 h d'extraction. L'augmentation de l'intensité du pic au bout de

48 h d'extraction indique que les mélanges de molécules de lignanes, de protéines et de polysaccharides peuvent être compatibles et présenter une meilleure stabilité. Ces résultats montrent que les propriétés de la gomme de lin sont préservées sur une longue plage de température démontrant, pour ces échantillons extraits à 20 °C, une résistance à la chaleur.

Avec l'augmentation de la température d'extraction, la largeur des bandes s'accroît indiquant que la dispersité des tailles des molécules augmente et que la cristallinité des polymères diminue^[375]. De plus, la température du pic de fusion principale diminue de 215 à 146 °C révélant une diminution de la taille des molécules extraites. L'hypothèse émise est que les composés de plus faibles masses molaires peuvent être extraits, ou bien qu'une dépolymérisation s'opère avec l'augmentation de la température d'extraction. L'épaulement (214-218 °C) visible sur les courbes pour 40 et 70 °C d'extraction confirme que les polysaccharides des hautes masses moléculaires sont présents mais en plus faible proportion. Ceci indique donc que la principale raison de la baisse de température de fusion est due à l'extraction d'autres composés de plus faibles masses moléculaires. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en RMN qui ont permis de révéler l'augmentation de la concentration en acides aminés ainsi que le fractionnement des composés en plus petites masses moléculaires.

Comme vu pour les échantillons extraits à température ambiante, le temps d'extraction peut avoir une influence sur les profils DSC. En effet, un épaulement très marqué pour l'extraction à 40 °C pendant 48 h est observé tandis qu'aucun épaulement n'est présent pour 1 h d'extraction. Comme vu précédemment, le spectre RMN ¹³C de la gomme de lin extraite à 40 °C pendant 48 h montre une abondante présence de composés phénoliques et de protéines. Ainsi, l'épaulement aux alentours de 218 °C observé sur la courbe DSC pourrait probablement être dû à la présence des complexes de macromolécules formés par les molécules de lignanes liées à des glucides. Dans le cas des extractions à 70 °C, pour l'échantillon obtenu après une heure d'extraction, il est possible de détecter un faible épaulement à 214 °C, non observable pour 48 h d'extraction. Ce résultat est conforme à notre analyse basée sur l'analyse RMN selon laquelle des complexes de macromolécules formés par les molécules de lignanes liées à des hydrates de carbone peuvent être détectées pour l'échantillon obtenu après 1 h d'extraction à 70 °C, tandis qu'un allongement supplémentaire du temps d'extraction peut provoquer des dégradations de ces complexes de lignanes conduisant à l'absence d'épaulement.

Les courbes de DSC des échantillons extraits par ultrasons avec une durée d'extraction de 75min-1 et 75min-2 (Figure 70 b) montrent une forme des courbes de chauffage très larges, similaires à celles obtenues lors de l'analyse DSC des échantillons extraits par méthode d'extraction thermique traditionnelle à 70 °C.

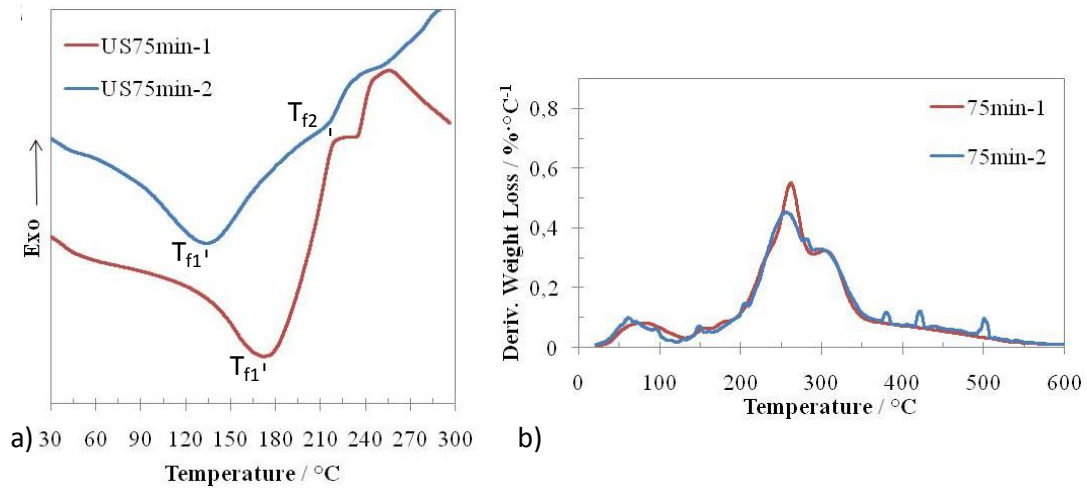


Figure 70 : Analyse thermique par a) DSC et b) DTG de la gomme de lin extraite par méthode ultrasonique.

Une grande différence de températures des pics de fusion entre l'échantillon issu de la première (177 °C) et celui issu de la deuxième (138 °C) étape d'extraction successive est observée. Ces résultats concordent avec l'analyse RMN qui montrent un profil comparable au spectre obtenu par extraction à 70 °C. Ces dégradations observées sont provoquées à la fois par la température d'extraction ainsi que par l'effet des ultrasons qui fragmentent le mucilage et augmentent la dispersité des masses moléculaires conduisant à l'élargissement des courbes de chauffage.

L'analyse de la dégradation des composés par DTG dévoile, excepté pour 1 h d'extraction à température ambiante, la présence de deux pics de dégradation dans la gamme de température de 200-350 °C. L'unique pic de dégradation (252 °C) observé pour 1 heure d'extraction à température ambiante témoigne de l'homogénéité de la composition du mucilage et de la faible teneur en protéines qui est attestée par l'absence de pics de dégradation au-delà de 350 °C. En effet, Rodante et Marrosu ont démontré que la dégradation de certains acides aminés, comme la lysine ou l'alanine pouvant être présents dans le mucilage de lin^[188], s'effectuait en plusieurs étapes et à des températures parfois très élevées (428-590 °C)^[373].

L'analyse thermique de la gomme de lin en fonction des paramètres d'extraction joue un rôle essentiel dans le comportement thermique des échantillons extraits. Les échantillons obtenus par extraction classique montrent une plus grande homogénéité dans leur composition ainsi qu'une grande stabilité thermique comparée aux échantillons extraits par ultrasons et en température. Par conséquent, de meilleures performances thermiques, physiques et mécaniques sont attendues pour les matériaux issus de gomme de lin extraits dans des conditions plus douces. Des travaux sur les polysaccharides ont montré qu'ils peuvent être fondus avec l'élévation de la température et subir une recristallisation au refroidissement^[374]. Cette caractéristique peut aussi être allouée au mucilage de lin et peut être intéressante à prendre en compte lors de l'élaboration de matériaux mucilagineux. Ainsi,

sur la base de l'analyse par DSC et DTG les propriétés des échantillons de mucilage obtenus par la méthode d'extraction à température ambiante sont intéressantes en vue d'élaborer des films thermodurcissables biodégradables. Ces propriétés sont probablement dues à la composition de la gomme de lin dont les proportions en molécules de lignanes et en polysaccharides du mucilage sont optimales afin de les unir par des liaisons esters pour former des complexes macromoléculaires.

C.5. Étude de la montée en échelle d'extraction ultrasonique

Lors de la montée en échelle des essais sous ultrasons, différents indicateurs d'efficacité des extractions peuvent être examinés tels que le rendement d'extraction ($R_{m.sec}$), l'énergie de la cavitation acoustique (E_{US}) utilisée et l'efficacité énergétique (EE) des procédés. Les études de ces paramètres sont une première étape pour attester de l'efficacité de l'extraction sous ultrasons à l'échelle industrielle.

L'énergie ultrasonique (kJ) dépensée pour chaque essai est calculée selon l'équation suivante :

$$E_{US} = \frac{3600 \times P_{US} \times t \times n}{1000} \quad \text{Équation 11}$$

Où " P_{US} " est la puissance ultrasonique émise dans le milieu (W), "t" le temps de sonication (h), "n" le nombre d'extraction nécessaire.

L'Efficacité Énergétique (EE, mg.kJ⁻¹) est la quantité de masse de gomme de lin extraite par kilojoules dépensés et est calculé selon l'équation suivante :

$$EE = 1000 \times \frac{E_{US}}{m_{ext}} \quad \text{Équation 12}$$

Où m_{ext} est la masse sèche extraite.

Les résultats d'extractions de la gomme de lin en fonction des paramètres et du procédé ultrasonique sont répertoriés dans le tableau 23. Les entrées 1 et 2 du tableau 23 sont constituées de fractions d'extractions successives effectuées selon les modes sweep et pulse à 50% respectivement. Les résultats obtenus sur ces échantillons montrent que les rendements en masses sèches extraites sont supérieurs dans le cas de l'extraction en mode pulsé confirmant que l'efficacité plus importante du mode pulsé comparé au mode sweep.

L'extraction sur la cuve MF permet d'effectuer une montée en échelle des extractions assistées par ultrasons et ainsi d'analyser les voies d'optimisation des paramètres d'extraction. Si les premiers résultats obtenus en canal US ne peuvent être directement transcrits lors de la montée en échelle, les paramètres fixés (concentration en graines : 1 kg.25L⁻¹, température d'extraction 40°C) sont issus

des recommandations des études de Ziolkosvska et coll.^[189] et des résultats obtenus lors des extractions par méthode thermique standard.

Tableau 23 : Comparaison de l'efficacité des extractions en canalisation ultrasonique et en cuve semi-pilote en fonction des paramètres ultrasoniques.

Entrée	Matériel	F _{US} (kHz)	P _{diss} (W)	Mode	C _{graine} (g.L ⁻¹)	T (°C)	Temps (min)	R _{m.sec} (%m)	E _{US} (kJ)	EE (mg.kJ ⁻¹)
1	Canal US	22	78,8	Sweep	100	50	30 x 2	10,1	576	12,3
2		22	83,6	Pulse 50 %	100	25	30 x 2	14,1	360	27,4
3		22	83,6	Pulse 50 %	100	25	30 x 1	7,4	180	28,8
4		22	83,6	Pulse 50 %	100	25	30 x 2*	6,7	180	26,1
5		22	83,6	Pulse 50 %	100	25	60 x 1	9,0	360	17,5
6		22	83,6	Pulse 50 %	100	25	75 x 1	10,9	450	17,0
7	Cuve MF	20	461	Continue	40	40	90 x 1	3,6	2700	16,1
8		20	890	Continue	40	40	90 x 1	5,4	5400	11,9
9		40	802	Continue	40	40	90 x 1	4,3	5400	9,4
10		100	184	Continue	40	40	90 x 1	3,1	2700	13,8
11		100	209	Continue	40	40	90 x 1	3,9	5400	8,7
12		20/40	670	Continue	40	40	90 x 1	4,5	5400	10,1
13		20/40/100	669	Continue	40	40	90 x 1	4,7	5400	10,3

* Nombre d'extraction successives étudiées séparément

Les opérations effectuées en cuve MF permettent, à partir des données du tableau 23, de comparer les valeurs de R_{m.sec} à la P_{diss} pour la même durée d'extraction (Figure 71).

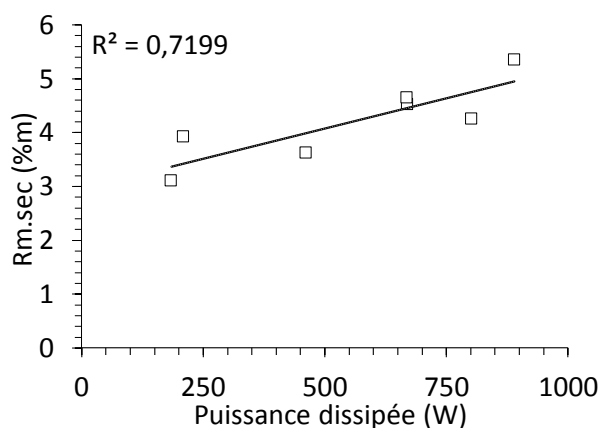


Figure 71 : Évolution du rendement de masse sèche totale en fonction de la puissance ultrasonique dissipée pour les extractions effectuées en canalisation multifréquence.

Dans le cas des extractions assistées par ultrasons, une linéarité peut être établie entre la puissance dissipée et le rendement ultrasonique.

La comparaison des matériels d'extractions ultrasoniques (canal US et cuve MF) permet de mettre en évidence que les rendements en masses totales sèches extraites sur la canal US sont supérieurs à ceux obtenus sur la cuve MF malgré des puissances dissipées inférieures à celles obtenues en cuve MF. Cependant, les puissances dissipées en fonction du volume sonifié en canal US (entrées

2-6 : $111,5 \text{ W.L}^{-1}$) sont supérieures à celles diffusées dans les solutions en cuve MF (entrées 7-13 : $6,1-29,7 \text{ W.L}^{-1}$).

Afin de pouvoir comparer les rendements en gomme de lin extraits à l'énergie nécessaire pour l'extraire, en fonction du matériel ultrasonique et des paramètres expérimentaux utilisés, l'efficacité énergétique (EE) calculée est présentée dans le tableau 23. La comparaison entre les modes d'extraction sweep et pulsé (entrées 1 et 2), pour une P_{diss} équivalente, montre une meilleure EE dans le cas du mode pulsé de l'ordre de 223 % de masse de gomme de lin extraite par kJ dépensés. Les expériences menées en canal US confirment l'intérêt de l'extraction successive qui reste, au terme de la seconde étape (entrée 2), plus efficace (57 %) que l'augmentation de la durée d'extraction à 60 min en une seule étape d'extraction (entrée 5). Cependant, lors de la seconde étape d'extraction, la composition de la gomme de lin est modifiée pouvant mener à une diminution des propriétés thermiques par exemple.

L'examen de la fréquence d'irradiation montre que la diminution de la fréquence (100, 40, 20 kHz), pour la même P_{US} (entrées 8,9 et 11), permet d'améliorer l'efficacité énergétique. La corrélation entre la $R_{\text{m.sec}}$ et la P_{diss} permet de conclure que l'EE de l'extraction est principalement liée aux effets physiques des ultrasons et est donc dépendante du rendement ultrasonique du matériel utilisé présenté dans le tableau 23. De plus, la diminution de la puissance dissipée permet, pour les extractions effectuées à 20 kHz et 100 kHz (entrées 7,8 et 10,11), d'augmenter l'EE. De ce fait, la plus grande efficacité énergétique est obtenue dans le cas de l'extraction à une puissance dissipée de 461 W pour 20 kHz. Cette valeur est comparable à celle obtenue pour une extraction de 75 min effectuée en canal US (entrée 6).

L'intérêt d'extraire en plusieurs étapes est donc démontré car cette méthode permet d'extraire une plus grande quantité de matière pour un même temps d'extraction, tout en limitant la concentration en protéines et probablement d'autres composés pour une plus grande efficacité énergétique. Cependant, l'utilisation d'extractions successives augmente le nombre d'étapes de traitements et la quantité d'eau utilisée.

Les extractions par méthodes ultrasoniques ont prouvé leur efficacité en terme de rendement d'extraction en comparaison aux extractions effectuées par la méthode thermique standard ce qui est conforme aux données de la littérature^[8,278,376]. La montée en échelle à un dispositif semi-pilote a permis d'établir une relation entre puissance dissipée et le rendement d'extraction et le meilleur rendement d'extraction a été obtenu pour une fréquence ultrasonique basse (20 kHz) de forte amplitude émise (1000 W, soit $P_{\text{diss}} = 890 \text{ W}$).

C.6. Effets de l'oxydation du mucilage par le système TEMPO/NaOCl/NaBr

Après l'avoir extrait, le mucilage va être oxydé par méthode classique^[318] en premier lieu puis par irradiation ultrasonique (sonotrode, cuve multifréquence). De la même manière que pour la

gomme de lin, la gomme oxydée a été fractionnée afin d'approfondir sa caractérisation physico-chimique.

C.6.1. Caractérisation du mucilage oxydé

A noter que lors d'analyses préliminaires, la fraction 8-14 kDa en mucilage oxydé était tellement faible que nous avons décidé de l'ajouter à la fraction 14-50 kDa. Ainsi, nous avons fractionné le mucilage oxydé en 3 fractions (<8 kDa, 8-50 et >50 kDa).

Analyse FT-IR

Les analyses infrarouge (Figure 72) attestent de la modification structurale de la gomme de lin après oxydation. En effet, l'oxydation met en évidence la forte augmentation des vibrations asymétriques des liaisons O-H des carboxyles ($\sim 1395\text{ cm}^{-1}$) ayant pour effet de diminuer l'intensité des bandes de $\nu(\text{C-O} : 900\text{-}1200\text{ cm}^{-1})$ des polysaccharides, et de $\nu(\text{O-H} : 3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1})$ des hydroxyles. De plus, une légère augmentation de l'intensité de la bande carboxyles est observable, avec l'augmentation $\nu_{\text{as}}(\text{OH})$ des carboxyles. L'analyse infrarouge permet de confirmer l'efficacité de la méthode d'oxydation par le système TEMPO/NaOCl/NaBr de la gomme de lin. Les modifications de la gomme laissent apparaître des pics dans la zone entre $750\text{-}900\text{ cm}^{-1}$. En effet, selon Liu et coll., le pic à 875 cm^{-1} peut être attribué aux $\nu(\text{C-O})$ des liaisons β -glycosidiques.

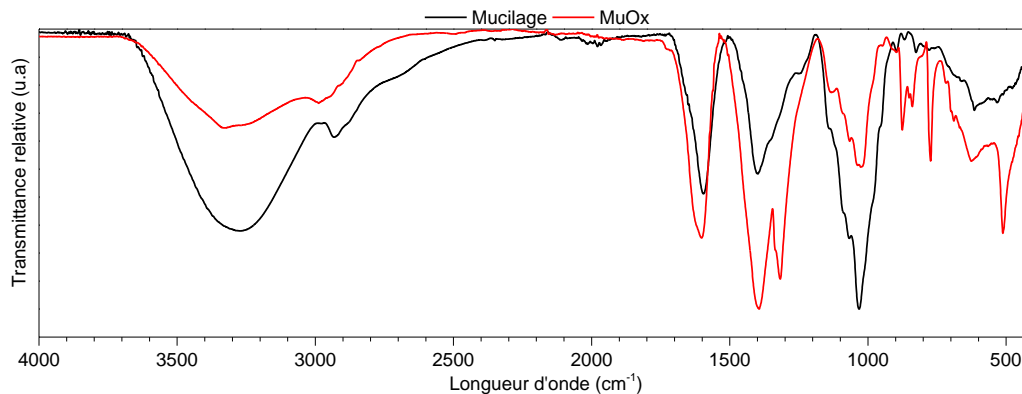


Figure 72 : Spectres FT-IR de la gomme de lin avant et après oxydation.

L'oxydation du mucilage a été confirmée par l'élévation de l'intensité des pics liés aux groupements carboxyles des polysaccharides. Pour approfondir l'analyse infrarouge, l'étude des fractions dialysées du mucilage oxydé et de l'oxydation des fractions du mucilage est présentée ci-dessous. Les spectres des fractions de gomme de lin oxydées puis dialysées et dialysées puis oxydées sont présentés dans la figure 73.

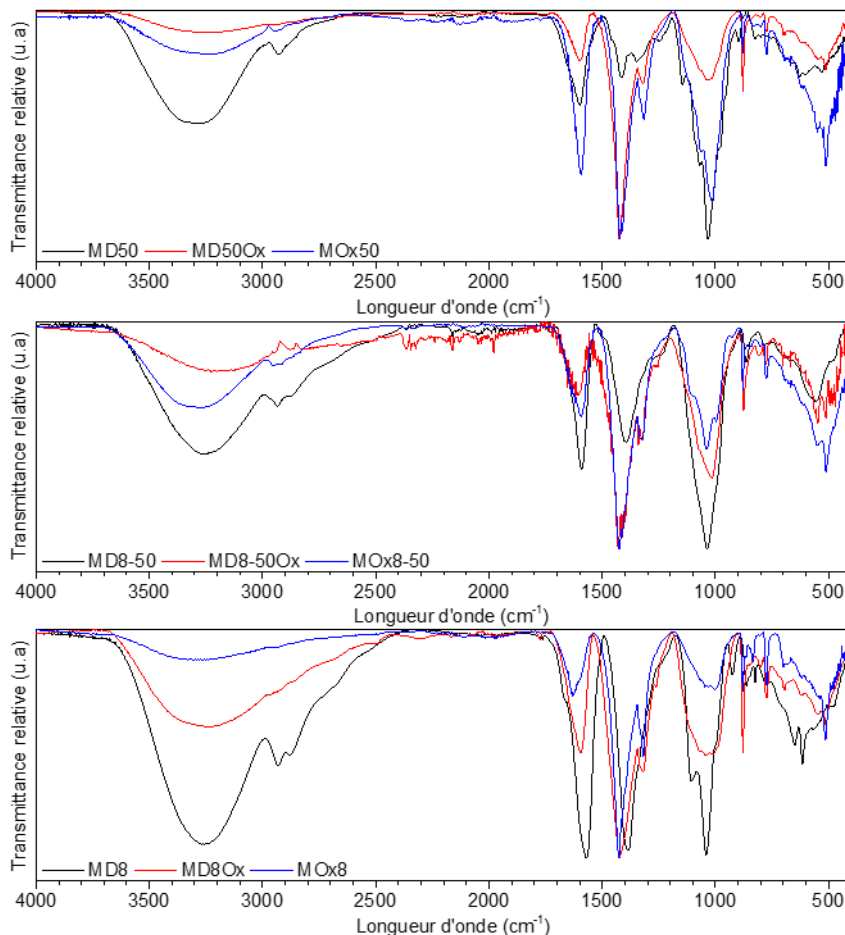


Figure 73 : Superposition des spectres FT-IR du mucilage, mucilage oxydé puis dialysé et du mucilage dialysé puis oxydé pour différents fraction : a) fraction <8 kDa, b) fraction 8-50 kDa, c) fraction >50 kDa.

Le fractionnement du mucilage oxydé est effectué en vue d'analyser en profondeur ses propriétés. L'analyse de l'oxydation des fractions dialysées quant à elle est réalisée dans le but de mieux comprendre le comportement du mucilage face à l'oxydation en fonction des masses molaires étudiées et de la composition biochimique initiale.

L'observation des fractions >50 kDa met en évidence que l'oxydation de la fraction MD50 à permet d'obtenir une fraction fortement oxydée visible sur le spectre du MD50Ox s'accompagnant d'une forte diminution des $\nu_{as}(C-O)$ des carboxyles des acides aminés. Elle peut être attribuée à la transformation du galactose en acide galacturonique des longues chaînes d'arabinogalactane présentes en forte concentration dans les hautes masses moléculaires. La plus forte intensité du pic de carboxyle des acides carboxyliques du MD50Ox que du MOxD50 s'explique par le fait que le fractionnement du mucilage oxydé à 50 kDa (MOxD50) élimine dans les fractions inférieures une partie des acides uroniques tandis que dans le cas du MD50Ox elles sont préservées.

L'analyse des spectres des fractions de masses molaires révèlent la diminution du pic de la bande des $\nu_s(C-O : 1599-1587)$ des carboxyles présents sur les acides aminés avec l'augmentation des masses molaires observées sur les échantillons oxydés montrant une évolution inverse comparée aux fractions de mucilage. Au contraire, l'écart de la bande des $\nu_{as}(OH : 1415-1385)$ des carboxyles présents sur les polysaccharides entre les fractions de mucilage et de mucilage oxydés avec l'augmentation des

masses molaires étudiées. Cette augmentation des acides carboxyliques s'accompagne de l'augmentation des v_w des liaisons C-H des CH₂. La modification des spectres par rapport à celui du mucilage initial est plus importante avec l'augmentation des masses molaires. Ces résultats sont en accord avec la proportion de polysaccharides qui augmente en fonction de l'élévation des masses molaires des fractions étudiées. En vue d'optimiser les propriétés mécaniques des matériaux, il est plus intéressant de dialyser après oxydation car cela permet de ne garder que les masses moléculaires les plus hautes.

✚ Analyse SEC

L'analyse par SEC de la gomme de lin avant et après oxydation permet de d'observer les effets de l'oxydation sur les masses molaires de la gomme de lin (Tableau 24 et annexe 8 A).

Tableau 24 : Résultats des analyses de SEC des mucilage et mucilage oxydé.

Échantillon	n° pic	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_w (g.mol ⁻¹)	Aire (%)	Đ (u.a)	D \bar{P}_n (u.a)
Mucilage	1	1177981	4707380	23,61	4,00	7271
	2	32789	37955	28,61	1,16	202
	3	4060	5245	13,90	1,29	25,1
	4	169	273	33,89	1,62	1,04
Mucilage oxydé	1	593029	2228918	65,51	3,76	3661
	2	30024	33798	16,92	1,13	185
	3	3087	4271	17,07	1,38	19,1
	4	129	143	0,49	1,11	0,80

La première observation est l'élimination d'une partie des masses molaires intermédiaires (mucilage : massif 2 = 28,6 %, mucilage oxydé : massif 2 = 16,9 %) et de la majorité des très petites masses molaires (mucilage : massif 4 = 33,9 %, mucilage oxydé : massif 4 = 0,5 %) faisant de la bande de haute masse molaire du mucilage oxydé la fraction principale (65 %). La seconde observation est qu'une diminution générale des masses molaires est opérée après oxydation. Cependant, l'oxydation ne semble pas affecter l'indice de polydispersité (Đ) car peu de changements sont observés excepté pour les plus faibles masses molaires pouvant signaler l'élimination des protéines. Le phénomène de diminution des masses molaires indique une dépolymérisation des chaînes moléculaires avec l'oxydation qui peut s'opérer par des mécanismes de β -élimination des acides polyuroniques^[326] ou des liaisons glycosidiques^[328]. Nous pouvons supposer que la dépolymérisation des chaînes moléculaires pourrait entraîner une diminution de la température maximale de fusion et de dégradation du matériau. Par ailleurs, la diminution de la viscosité induite par l'oxydation à l'hypochlorite de sodium a été démontré sur du mucilage de Moghat par l'étude de Hebeish et coll. en 1997^[212]. Cette diminution de viscosité peut être imputée à l'incidence de la dépolymérisation des chaînes de hautes masses molaire après oxydation.

✚ *Analyse de la composition de la gomme de lin avant et après oxydation*

La composition de la gomme de lin pré et post oxydation a été obtenue par les méthodes de dosage classiques des protéines par méthode BCA^[336], d'oses neutres et acides par méthodes Dubois^[337] et Melton^[314] respectivement et les résultats sont présentés dans le tableau 25.

Tableau 25 : Comparaison de la composition du mucilage et mucilage oxydé.

Nom	Masse _{ini} (g)	Masse _{fin} (g)	Perte (%m)	T _{oses} (%m)		T _{protéine} (%m)	o.a o.n
				neutres	acides		
Mu	-	-	-	39,6	12,8	11,5	0,32
MuOx	5,00	4,21	15,8	42,7	16,4	0,6	0,38

Lors de l'oxydation, une perte de masse s'opère principalement dû à l'élimination des protéines, appuyant les résultats et hypothèses émises lors des analyses SEC (Annexe 8) et IR de la gomme de lin oxydée. Le ratio oses acides/neutres (o.a/o.n) augmente avec l'oxydation montrant ainsi que l'augmentation de la fraction acide ne provient pas seulement de la concentration en polysaccharides, mais aussi de l'effet de l'oxydation sur la transformation d'oses neutre en oses acides.

Les résultats de la caractérisation de la gomme de lin oxydée puis fractionnée selon sa masse molaire sont présentés dans le tableau 26.

Tableau 26 : Composition des fractions du mucilage oxydé.

Nom	Fraction	Masse _{ini} (g)	Masse _{fin} (g)	Proportion (%m)	T _{oses} (%m)		T _{protéine} (%m)	o.a o.n
					neutres	acides		
MOxD8	< 8 kDa	4,21	1,37	32,5	18,8	2,3	0,2	0,12
MOxD8-50	8-50 kDa	4,21	0,27	6,5	5,1	3,7	1,5	0,72
MOxD50	> 50 kDa	4,21	2,43	57,7	65,5	26,4	0,5	0,40

La dialyse de la gomme de lin oxydée révèle que la fraction la plus importante est obtenue pour les masses moléculaires >50 kDa (57,7 %m) suivi de la fraction <8 kDa (32,5 %m). La faible concentration en polysaccharides et protéines des fractions <50 kDa laisse présager de l'augmentation du taux de cendres et/ou des composés phénoliques dans ces fractions. Ensuite, l'élimination des protéines dans toutes les fractions est actée ce qui peut conduire à la diminution voire l'arrêt du caractère thermosensible de la gomme de lin. Dans la gomme de lin les pectines (constituant la fraction acide du mucilage) étaient principalement présentes dans la fraction MD14-50. La variation du ratio acide/neutre montre une très faible proportion de polysaccharides pour les fractions à faible poids moléculaire mais qui tend à augmenter avec l'élévation des masses moléculaires analysées. Après oxydation, la fraction acide de mucilage est majoritairement contenue dans la fraction >50 kDa confirmant la transformation du galactose en acide galacturonique des hémicelluloses constituées de polysaccharides neutres.

Afin de mieux comprendre les modifications apportées par l'oxydation sur la composition de la gomme de lin, nous avons analysé les fractions de gomme de lin oxydée et les résultats sont présentés dans le tableau 27.

Tableau 27 : Composition des fractions dialysées puis oxydées du mucilage.

Nom	Fraction	Masse _{ini} (g)	Masse _{fin} (g)	Perte (%m)	T _{oses} (%m)		T _{protéine} (%m)	o.a o.n
					neutres	acides		
MD8Ox	< 8 kDa	1,41	0,73	48,4	20,3	3,2	2,1	0,16
MD8-50Ox	8-50 kDa	0,76	0,36	52,4	31,2	4,8	1,9	0,15
MD50Ox	> 50 kDa	2,59	2,10	18,8	51,3	26,4	0,1	0,51

Nous pouvons noter que la perte de masse issue de l'élimination de composés lors de la précipitation des polysaccharides dans l'éthanol est plus importante pour les fractions inférieures à 50 kDa. Cette perte correspond aux fractions contenant le moins de polysaccharides mais aussi le plus de protéines comme l'attestent les résultats de la composition des fractions de la gomme de lin (Tableau 19). Les résultats obtenus des dosages des fractions acides et neutres confirment que l'oxydation de la fraction MD50 explique l'augmentation de la fraction acide de mucilage permettant d'obtenir un ratio o.a/o.n de 0,51. La comparaison entre le tableau 26 et le tableau 27 montre un ratio plus élevé dans le cas de la MD50Ox que pour le MOxD50 et que la fraction inférieure MOxD8-50 possède le plus fort ratio acide/neutre à 0,71. Ceci met en lumière que la fraction acide du mucilage est plus facilement dégradée en masses moléculaires plus basses que la fraction neutre.

L'analyse élémentaire permet d'analyser les éléments chimiques constitutifs de la gomme de lin et d'observer les modifications apportées lors de l'oxydation (Tableau 27).

Tableau 28 : Résultats d'analyse élémentaire des fractions de mucilage et mucilage oxydé.

Fraction	Élément (%)					Somme des constituants (%m)	Taux de cendres (%m)	O/C
	C	H	N	S	O			
Mucilage	31,6 ± 0,4	4,9 ± 0,0	1,4 ± 0,1	0,4 ± 0,0	32,1 ± 1,9	70,5 ± 2,3	29,5	1,01
MD8	24,5 ± 0,7	4,3 ± 0,1	2,5 ± 0,0	0,9 ± 0,0	25,5 ± 1,7	57,5 ± 2,6	42,5	1,04
MD8-14	29,7 ± 0,1	4,9 ± 0,2	1,4 ± 0,0	0,6 ± 0,0	29,5 ± 1,1	66,0 ± 1,4	34,0	0,99
MD14-50	31,0 ± 0,1	4,7 ± 0,0	1,9 ± 0,0	0,7 ± 0,0	28,1 ± 0,4	66,3 ± 0,7	33,7	0,91
MD50	36,4 ± 0,2	6,1 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,0 ± 0,0	32,9 ± 0,4	76,2 ± 0,8	23,8	0,90
MOx	19,4 ± 0,2	3,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	37,6 ± 1,2	60,1 ± 1,4	39,9	1,94
MD8Ox	15,3 ± 0,1	2,2 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,1	32,6 ± 0,7	50,7 ± 1,0	49,3	2,13
MD8-50Ox	16,0 ± 0,2	2,2 ± 0,0	0,5 ± 0,1	0,1 ± 0,0	32,0 ± 0,5	50,8 ± 0,8	49,2	2,05
MD50Ox	21,9 ± 0,1	2,9 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	35,7 ± 0,8	60,5 ± 0,9	39,5	1,63
MOxD8	14,3 ± 0,1	1,8 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	40,9 ± 0,4	57,0 ± 0,5	43,0	2,86
MOxD8-50	27,6 ± 1,2	5,1 ± 0,0	1,4 ± 0,0	0,5 ± 0,0	32,4 ± 2,2	67,1 ± 3,5	32,9	1,17
MOxD50	28,5 ± 0,1	4,7 ± 0,2	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	31,7 ± 0,4	64,9 ± 0,7	35,1	1,11

La diminution de la proportion d'azote atteste de l'élimination partielle des protéines. Cependant, 1,4 % d'azote persiste dans la fraction MOxD8-50 correspondant aux 1,9 %m d'acides aminés contenus dans la fraction. La présence de protéines dans cette fraction est un argument en faveur de la présence de glycoprotéines. Malgré l'élimination avec l'oxydation de certains minéraux comme la silice, le mucilage oxydé contient un taux de cendres non négligeable. Ainsi, l'oxydation peut permettre d'emprisonner plus de calcium^[114,115] dans une structure de boîte à œuf^[77,366] (Figure 74). En effet, ce phénomène se forme entre deux chaînes de polyuronates et est responsable de la gélification des pectines et peut ainsi modifier les propriétés rhéologiques du mucilage.

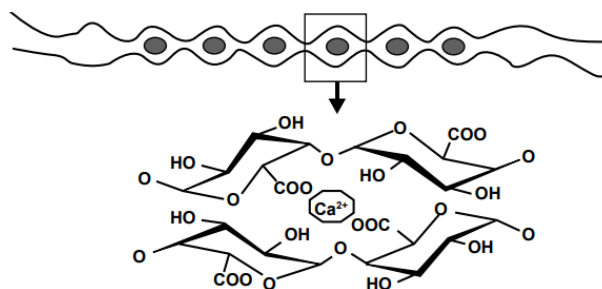


Figure 74 : Schéma de la structure de "boîte à œuf" du calcium par les pectines. Inspiré de Raj et col.^[377].

L'augmentation du ratio O/C lors de l'oxydation du mucilage atteste de l'efficacité de l'oxydation. Cependant, les plus hauts ratios sont obtenus pour les fractions <50 kDa ce qui semble paradoxale par rapport aux résultats obtenus sur les ratios o.a/o.n. L'hypothèse émise est que les lignanes et acides non liés aux composés phénoliques ou polysaccharides (acides formique, tartarique...) sont présents en proportion non négligeable dans ces fractions et qu'ils peuvent avoir un rôle important dans la modification des propriétés et notamment thermiques comme nous avons pu le constater.

✚ Analyse RMN de l'oxydation du mucilage de lin

La comparaison des spectres RMN ¹H et ¹³C de la gomme de lin et gomme de lin oxydée est présentée dans la figure 75. L'élimination des acides aminés est confirmée par la quasi-disparition des pics caractéristiques de l'alanine (1,48 ppm) et de la linustatine (1,71 ppm). De même, la suppression partielle de l'acide linoléique est confirmée par la diminution de l'intensité des pics à 2,38 ; 2,24 ; 0,92 ; 0,89 ppm. En revanche, l'intensité des pics correspondants aux acides non-liés (acétique et formique) et aux polysaccharides neutres (Ara : 5,13, Xyl : 3,49 ; 3,42, Gal : 3,77 ; 3,56 ; 3,47 ppm) et acides (Rha : 3,84, 3,78 ; 1,26/16,7, GalA : 4,42 ; 3,89) augmente après oxydation.

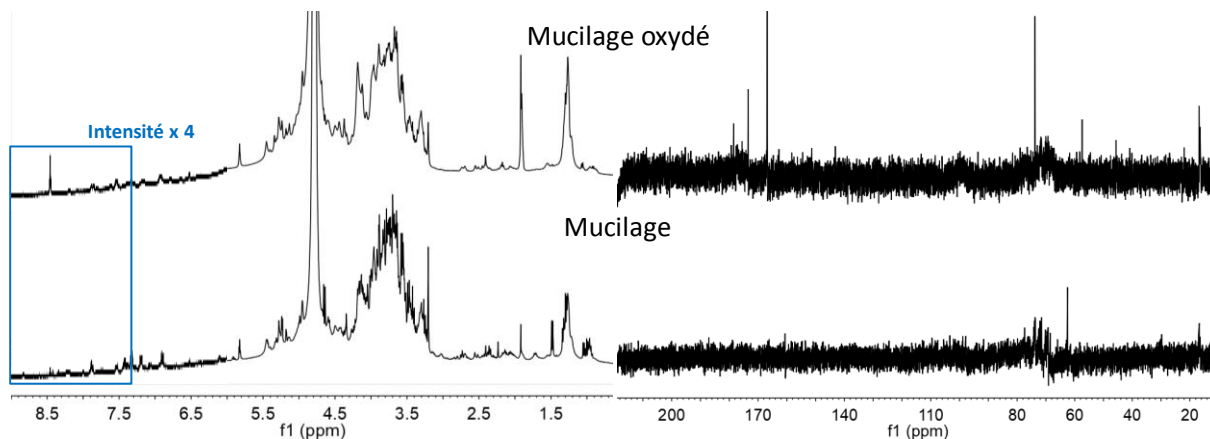


Figure 75 : Superposition des spectres RMN a) ^1H et b) ^{13}C du mucilage et mucilage oxydé. (24000 scans)

Si la concentration en glucose semble augmenter, la présence d'une partie des lignanes semble stable comme le HMGA (1,34, 2,54 ppm), d'autres diminuent sensiblement comme les acides féruliques et coumariques et quant aux SECO (6,60 ; 6,87 ; 4,03-4,09 ; 3,98/71 ; 3,45/71 ; 3,47/71 ; 3,50/72 ppm) sa présence n'est plus perceptible après oxydation. Il y a donc une dégradation des lignanes opérée lors de l'oxydation. Ce résultat est en adéquation avec les analyses SEC (Annexe 8) qui ont permis de mettre en évidence la division des chaînes de polysaccharides.

La superposition des spectres des fractions de mucilage oxydé est présentée dans la figure 76. La formation d'oligomères de masses molaires différentes dans le cas de l'oxydation de chaque fraction de gomme de lin est confirmée par la présence de massifs larges dans le cas des fractions <50 kDa. Si l'observation des spectres ^1H des fractions MD8Ox et MD14-50Ox est rendue difficile par la présence d'oligomères, les spectres ^{13}C permettent d'observer l'existence de groupements carboxyliques présents sur différentes molécules provenant des acides non-liés aux lignanes. Les spectres protons des échantillons oxydés, pour les fractions <50 kDa, montrent la présence des acides formique (8,46 ppm), acétique (1,92 ppm) et tartarique (4,32 ppm). Les pics relatifs aux acides tartariques sont très peu présents sur les fractions de mucilage dialysé puis oxydé <50 kDa mais plus visibles sur la fraction supérieure. L'hypothèse émise est que les acides tartariques peuvent être liés au polysaccharides de hautes masses moléculaires, et qu'ils se retrouvent dans les fractions MOxD8 et MOxD8-50 que par dépolymérisation de la fraction >50 kDa. Au contraire, la présence des acides formiques et acétique est relevée sur les fractions MD8Ox, MD8-50Ox, MOxD8 et MOD8-50.

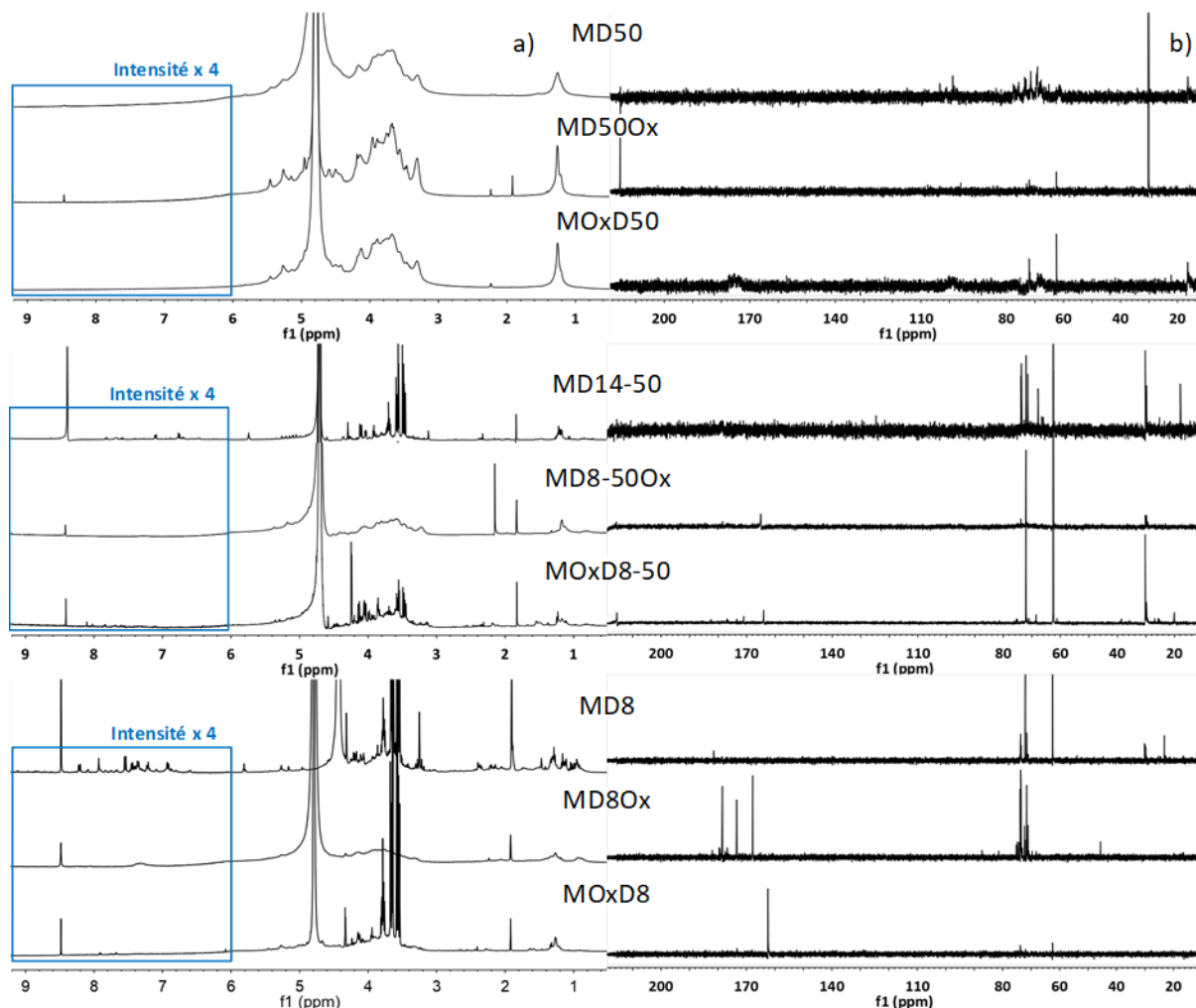


Figure 76 : Superposition des spectres RMN a) ^1H et b) ^{13}C des fractions (<8 kDa, 8-50 kDa et > 50 kDa) du mucilage, mucilage oxydé puis dialysé et du mucilage dialysé puis oxydé. (24000 scans)

Ces résultats confirment l'hypothèse que la forte augmentation du rapport O/C de l'analyse élémentaire des fractions <50 kDa des échantillons oxydés peut être expliquée par la forte présence de ces acides simples. La meilleure définition des spectres ^1H , pour les fractions >50 kDa démontre la division des chaînes macromoléculaires conduisant à la diminution de la viscosité des échantillons lors de la mise en œuvre des composites.

🔧 Analyse thermique par DSC et ATG de l'oxydation du mucilage

Les analyses par DSC et ATG (Annexe 9 A et B respectivement) ont permis de comparer le comportement thermique de la gomme de lin après oxydation. Les résultats des analyses sont répertoriés dans le tableau 29.

Tableau 29 : Résultats des analyses DSC et ATG du mucilage (extraction : 1h, TA) et mucilage oxydé.

Nom	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)	T_{d3} (°C)	T_{d4} (°C)
Mu	108,6	245,1	283,07	303,77	-	-
MuOx	141,1	203,6	255,77	320,50	398,12	443,37

Lors de l'étude DSC, le profil du mucilage et du mucilage oxydé montre des bandes endothermiques larges indiquant une faible stabilité de la matière. L'oxydation de la gomme de lin permet d'élever la température de fusion du premier pic observé sur le mucilage à 108 °C. Ce premier pic peut correspondre à l'évaporation de l'eau, mieux retenue dans le mucilage oxydé que dans la gomme de lin^[378]. Cet effet témoigne de l'augmentation du caractère hydrophile du mucilage avec l'oxydation. Le deuxième pic est attribué à la fusion des composés présents dans le mélange. La température du pic plus basse dans le cas du mucilage oxydé peut être due à la diminution des masses molaires observées en SEC qui diminuent les propriétés thermiques de la gomme de lin après oxydation.

L'étude par ATG de la dégradation de la gomme de lin et du mucilage oxydé montre une stabilité thermique plus faible du mucilage après oxydation par une diminution de 58 °C de la température de dégradation comparée à celle de la gomme de lin. Ces résultats peuvent s'expliquer par les dégradations engendrées par l'oxydation comme la diminution des masses molaires observée en SEC ou l'élimination d'une partie des lignanes et autres composés. De plus, si deux pics de dégradation apparaissent sur le spectre DTG (Annexe 9 C) dans le cas de la gomme de lin, quatre pics sont visibles dans le cas du mucilage oxydé. L'hypothèse émise pouvant expliquer la plus lente dégradation du mucilage oxydé est qu'une recombinaison des chaînes de polysaccharides est effectuée lors de l'élévation de la température. En effet, des traitements ionisants peuvent permettre la polymérisation en chaîne des polysaccharides par initiation radicalaire^[379]. L'oxydation TEMPO peut être une source d'apport de radicaux pouvant expliquer cette recombinaison avec l'élévation de la température. De plus amples informations sont nécessaires afin de comprendre le mécanisme de dégradation du mucilage oxydé.

C.6.2. Oxydation *in situ* du mucilage assistée par ultrasons en cuve semi-pilote

Les oxydations effectuées dans la cuve multifréquence (tableau 30) sont directement effectuées sur la gomme de lin extraite selon les mêmes paramètres décrits dans le tableau 23. La proportion d'oses acides est exprimée en millimoles d'oses acides par gramme de gomme de lin. La gomme initialement utilisée lors de l'oxydation classique provient d'échantillons extraits en deux étapes sur canal US à température ambiante. Celui utilisé en canal US est extrait selon les mêmes paramètres ultrasoniques en 2 extractions successives de 30 min chacune.

Tableau 30 : Résultats de l'oxydation du mucilage en fonction des paramètres d'oxydation.

Matériel	f _{US} (kHz)	P _{ini} (W)	P _{diss} (W)	Temps (min)	Proportion d'oses acides (%m du mucilage)		v _{triiodure} (μmol.min ⁻¹)	V _{COOH} (mmol/kg.min)	R _O = $\frac{n_{MuOx}}{n_{Mu}}$
					Mu.	Mu.Ox.			
Plaque chauff.	0	-	-	480	12,8 ± 0,4	16,4 ± 0,6	-	0,030	1,28
Sonotrode	30	100	69	10,5	15,6 ± 0,4	17,5 ± 0,7	0,293	0,090	1,12
Cuve MF	20	1000	890	115	10,8 ± 0,0	15,2 ± 0,7	0,154	2,437	1,40
	40	1000	802	120	11,3 ± 0,6	14,5 ± 0,3	0,076	1,385	1,29
	100	1000	209	115	13,1 ± 0,6	20,1 ± 1,0	0,574	2,860	1,53
	20+40	1000	670	115	13,1 ± 1,5	18,3 ± 0,6	0,081	2,436	1,39
	20+40+100	1000	669	120	12,5 ± 0,2	17,6 ± 0,3	0,045	2,407	1,42
	20	500	461	150	8,8 ± 0,1	22,4 ± 0,3	0,109	3,946	2,54
	100	500	184	150	7,4 ± 0,1	19,8 ± 0,2	0,179	3,077	2,68

Les gommages de lin extraites montrent des proportions en fraction acides comprises entre 7,4 et 15,6 %m du mucilage. La proportion en fraction acide extraite augmente avec l'augmentation de la fréquence ultrasonique utilisée et lors de l'utilisation de fréquences combinées. L'oxydation effectuée avec la sonotrode permet d'augmenter de 12 % la proportion en fraction acide quand l'oxydation par méthode classique permet une augmentation de 28 %. Cependant, la vitesse de conversion des hydroxyles en carboxyles est 3 fois plus importante par la voie ultrasonique.

Les oxydations effectuées en cuve multifréquence montrent une augmentation des rendements d'oxydation (R_O) de 1-109 % par rapport aux R_O obtenus par oxydation sans ultrasons avec une moyenne de +36 %. Ces résultats montrent l'efficacité des oxydations sous ultrasons en cuve multifréquence. De plus, les bons résultats obtenus lors de l'oxydation à 100 kHz, avec la plus petite P_{diss} (184W) des expériences effectuées en cuve multifréquence, permettent de souligner que les effets sonochimiques sont les principaux responsables de l'augmentation des rendements et de la vitesse de conversion en carboxyles. Ensuite, les meilleures vitesses de production d'acides (3,1-3,9 mmol/kg.min) sont obtenues pour les essais conduits à 20 kHz avec une P_{diss} de 461 (W) et 100 kHz à une P_{diss} de 184 (W). Pour ces essais, les valeurs de production d'iode moléculaire sont comprises entre 0,109-0,179 μmol.min⁻¹. Avec des vitesses de production de I₃⁻ supérieures ou inférieures à cette gamme, la vitesse de production d'acide diminue montrant une valeur optimale de production d'acides pour une vitesse de production de radicaux à 0,1 μmol.min⁻¹. Il est intéressant de constater qu'une trop forte production d'iode moléculaire a un effet négatif sur la vitesse de conversion des hydroxyles en acides carboxyliques. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par Paquin et son équipe lors de l'oxydation de la pâte kraft en procédé ultrasonique semi-pilote^[242] où les conditions optimales d'oxydation sont obtenues pour une vitesse de production d'iode moléculaire à 0,1 μmol.min⁻¹.

Les expériences menées en cuve MF montrent que la vitesse de formation d'acide est augmentée d'un facteur 10 à 40, par rapport aux valeurs obtenues avec la sonotrode, pour une vitesse de production d'iode moléculaire située dans la même gamme de valeurs. La puissance dissipée par la

sonotrode est de 69 W dans 250 mL soit 276 W.L⁻¹ quand celle dissipée dans la cuve multifréquence n'est que de 6,1-29,7 W.L⁻¹. La valeur optimale d'oxydation est obtenue avec une P_{diss} à 461 W dans 30 L soit 15,4 W.L⁻¹. Ces observations permettent de mettre en évidence qu'une trop forte puissance ultrasonique nuit à l'efficacité de l'oxydation. Cette observation est aussi partagée par Paquin et coll. pour lequel la puissance optimale est obtenue pour une irradiation à 16,4 W.L⁻¹[242]. De plus, les gains par oxydation en cuve multifréquence ont été obtenus avec une réduction de l'intensité énergétique de 88,4% par rapport à l'oxydation effectuée avec la sonotrode.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'apport des ultrasons dans l'oxydation du mucilage de lin. De plus, les améliorations obtenues lors de oxydations en cuve MF montrent le bénéfice apporté à l'augmentation d'échelle pour la réaction d'oxydation par un accroissement de la réactivité de l'oxydation allié à un gain énergétique important.

Malgré les bons résultats obtenus avec la fréquence de sonication à 100 kHz, nous nous attendions à une oxydation plus poussée à 100 kHz qu'à 20kHz. Cet écart observé peut être expliqué par le positionnement des sonotrodes dans le milieu, dans le cas des 20 kHz, qui favorise la cavitation acoustique comparé aux transducteurs à 100 kHz situés en dessous de la cuve et séparés du milieu par la paroi en inox. Toutefois, la possibilité de réduire encore la puissance émise dans le milieu avec la fréquence 100 kHz peut permettre d'augmenter la vitesse et le rendement d'oxydation tout en réduisant encore l'énergie dépensée. Les expériences de Paquin et coll. ont été effectuées sur un dispositif utilisant un flux d'eau continu, pouvant contenir une capacité de 45 L et irradiée par ultrasons à l'aide de sonotubes. Les rendements d'oxydation obtenus pour des essais de 90 min sont de 1,17 sur de la pâte kraft^[242]. De ce fait, la sonication en batch que nous avons menée permet de mettre en lumière l'efficacité de notre méthode d'oxydation assistée par ultrasons dans la cuve multifréquence.

Afin de pouvoir mieux comparer l'effet des paramètres ultrasoniques sur la vitesse de conversion des hydroxyles primaires en carboxyles, il serait intéressant d'utiliser la même gomme de lin pour chaque test. De plus, afin de pouvoir comparer les effets de la fréquence ultrasonique sur l'oxydation, il faudrait trouver pour chaque fréquence une vitesse de production d'iode moléculaire équivalente.

D. Effet de la sonication et de l'oxydation sur les fibres de lin

Dans cette partie, des fibres courtes de 3,1 mm ont été traitées soit par oxydation, soit par sonication soit en combinant les deux traitements. De cette manière, nous pourrions comparer les effets des traitements simples et combinés sur les propriétés des fibres.

D.1. Modifications morphologiques des fibres

D.1.1. Macromorphologie.

À l'échelle macroscopique, un éclaircissement et un raccourcissement des longueurs et épaisseurs des fibres sonifiées est notable (Figure 77). Dans le cas des fibres oxydées, la couleur passe de vert à brun clair. Enfin, le passage aux ultrasons suivi d'une oxydation montre des fibres blanchies de taille réduite de l'ordre de 1 mm.



Figure 77: Photographie des fibres à aynat subies différents traitements.

D.1.2. Analyse MEB.

L'analyse au MEB des fibres ayant subi différents traitements (Figure 78) permet d'observer à l'échelle microscopique les modifications de la morphologie des fibres.

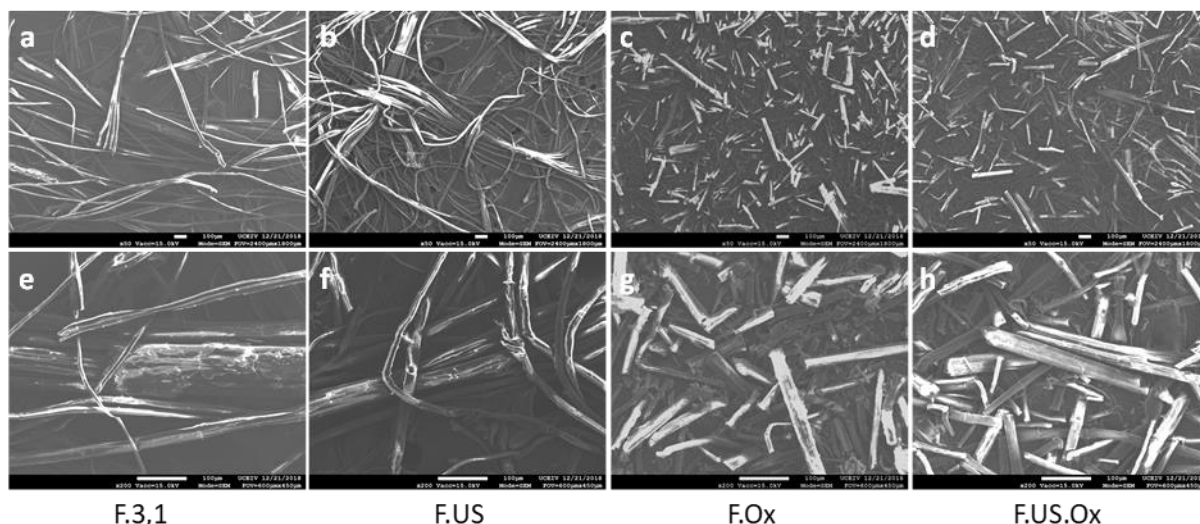


Figure 78 : Imagerie MEB des fibres et fibres traitées : a-d grossissement x 50, e-h grossissement x 200 (F3,1 : filasse : 3,1 mm, F.US : filasse sonifiée, F.Ox : filasse oxydée, F.US.Ox : filasse sonifiée puis oxydée).

À partir des clichés MEB, les longueurs et diamètres de quelques fibres ont été mesurées sur 5 fibres minimum. Les fibres non traitées montrent des fibres élémentaires ($D = 10-20 \mu\text{m}$) des fibres liées ($D = 25-60 \mu\text{m}$) ainsi que des faisceaux de fibres ($D = 150-400 \mu\text{m}$). La surface des fibres montre des dépôts pouvant correspondre au parenchyme cortical (écorce) ou des reliquats de lamelle

mitoyenne. Le traitement aux ultrasons permet d'individualiser les faisceaux et les fibres liées aboutissant à une majorité de fibres élémentaires ($D = 10-20 \mu\text{m}$) et d'une petite fraction de fibres liées sans altération apparente de la longueur. Selon Krishnaiah le traitement US permet d'éliminer partiellement les cires, huiles et gommes ainsi que des matériaux amorphes^[283]. De plus, d'après le travail de Bussemaker et Zhang, les effets chimiques des US mènent à la création d'oxydants qui favorisent la dépolymérisation des lignines par clivage homolytique menant à la séparation des fibres^[232]. L'observation de la surface des fibres indique une élimination de la matière corticale permettant l'individualisation des fibres unitaires. La paroi primaire des fibres est rendue visible par la dégradation partielle de la lamelle mitoyenne.

L'oxydation montre des fibres dont la longueur a diminué (80-600 μm avec une majorité entre 120 et 160 μm) mais le diamètre semble moins affecté (10-30 μm). Les fibres semblent fracturées en petits tronçons signifiant une élimination des parties amorphes de la cellulose^[70]. Dans le cas des fibres sonifiées puis oxydées l'observation reste la même sur la longueur des fibres avec un diamètre cependant réduit (10-20 μm) issu de l'individualisation obtenue lors du traitement ultrasonique. Dans le cas des oxydées, l'état de surface semble plus rugueux que celui des fibres non traitées pouvant permettre une meilleure adhésion mécanique fibre/matrice par emboîtement^[48]. À l'inverse, la surface des fibres sonifiées semble plus lisse que celui des fibres non traitées dû à l'élimination de la matière corticale. Cependant, la diminution de la longueur des fibres et notamment du ratio L/D, lors de l'oxydation peut avoir un effet négatif lors de l'incorporation des fibres traitées dans un matériaux composite, notamment sur le transfert de charges et pouvant provoquer une diminution des propriétés mécaniques du matériau formé.

Des analyses statistiques sur un nombre plus important de fibres devront toutefois être effectuées pour affiner les résultats.

D.2. Effet des modifications sur les propriétés chimiques des fibres

D.2.1. Analyse FT-IR

La superposition des spectres FT-IR de la filasse et filasse modifiée par les traitements d'oxydation et ultrasoniques est présentée dans la figure 79.

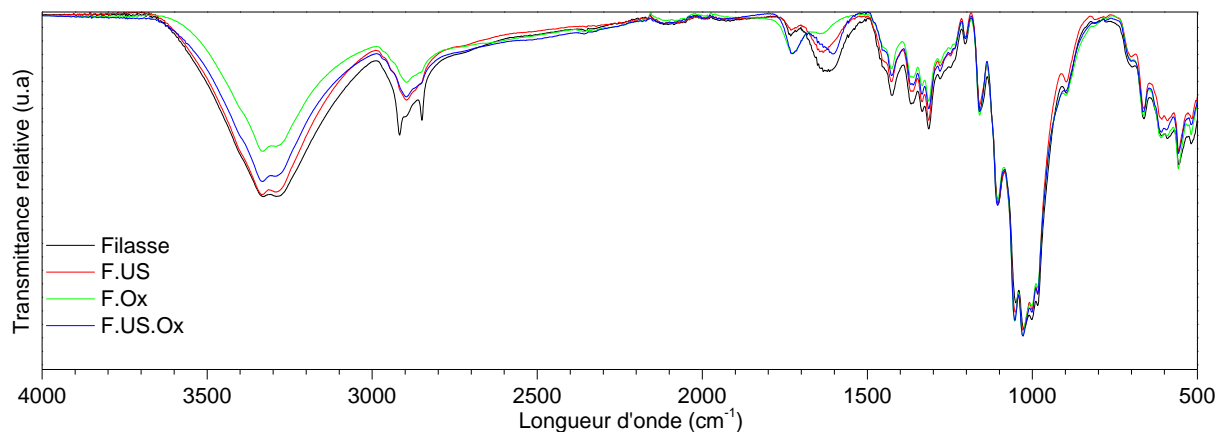


Figure 79 : Superposition des spectres FT-IR de la filasse et filasse modifiée par les traitements d'oxydation et ultrasoniques.

Le pic à 1028 cm^{-1} , correspondant $\nu(\text{O-H})$ des polysaccharides, est utilisé comme référence, ainsi nous parlerons de variation des intensités relatives par rapport à ce pic. Les spectres dévoilent la présence d'une large et intense bande entre $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ attribuée $\nu(\text{O-H})$ des groupements hydroxyles caractéristiques des polysaccharides de la cellulose et des hémicelluloses ainsi que de la lignine^[48]. Si une légère diminution de l'intensité du pic est observable avec le traitement ultrasonique des fibres, l'oxydation fait diminuer l'intensité de cette bande de manière importante.. Cette variation peut être expliquée par l'élimination des composés comme les hémicelluloses ou la lignine. La diminution de l'intensité du pic à 1368 cm^{-1} , alloué au vibrations de déformation des liaisons C-H ou d'élongation des C-O des hémicelluloses^[48,380], confirme leur élimination avec les différents traitements. L'extraction de la lignine avec les traitements peut être observée avec la diminution de l'intensité du pic $\nu(\text{O-H})$ à 1280 cm^{-1} caractéristique du groupement acétyle de la lignine^[48].

L'augmentation du taux de carboxyles est confirmée avec l'accroissement de l'intensité du pic à 1730 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C=O des groupements carboxyles, pour les échantillons ayant été oxydés par méthode TEMPO et notamment dans le cas du F.US.Ox pouvant expliquer l'augmentation du pic à $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$. Il est à noter que l'intensité du pic à 1730 cm^{-1} diminue légèrement avec le traitement ultrasonique par rapport au spectre de la filasse non modifiée pouvant être signe d'élimination de pectines en surface. Comme la mercérisation, l'oxydation permet l'apport d'ion Na^+ issu de l'ajout de NaOH et de NaOCl. Ces ions peuvent remplacer les groupes hydroxyles à la surface des fibres, ce qui permet d'augmenter l'hydrophobie à la surface de la fibre^[48]. Ce phénomène peut être une hypothèse viable permettant d'expliquer la diminution du pic de vibration de déformation des liaisons -OH, à $1639\text{-}1505\text{ cm}^{-1}$ signalant la présence d'eau^[48,380], lors des traitements ultrasoniques et d'oxydation.

Les résultats obtenus sur les spectres IR suggèrent que l'oxydation a été effectuée avec succès et que les traitements ultrasoniques et d'oxydation ont permis d'éliminer en partie les composés comme les hémicelluloses et la lignine.

D.2.2. Composition des fibres traitées

Le tableau 31 répertorie la perte de masse ainsi que le degré d'oxydation des fibres avant et après les différents traitements subis.

Tableau 31 : Effet des traitements d'oxydation et de sonification sur les fibres.

Échantillon	m_{ini} (g)	m_{fin} (g)	Perte de masse (%)	Taux de carboxyles (mmol.g ⁻¹)	Coeff. de variation (u.a)
Filasse	250	250,0	0,0	0,489 ± 0,015	0,031
Filasse sonifiée	250	229,7	8,1	0,407 ± 0,004	0,010
Filasse oxydée	250	168,0	32,7	0,686 ± 0,025	0,036
Filasse sonifiée oxydée	250	151,4	39,4	1,001 ± 0,004	0,004

La perte de masse engendrée par les différents traitements témoigne de l'élimination des composés. La sonication mène à une perte de masse de 8,1 % tandis que l'oxydation diminue de 33 % la masse initiale de la filasse. En 2014, Renouard et son équipe ont effectué des traitements ultrasoniques sur différentes fibres naturelles, dont le lin, et ont obtenu une perte de 4,52 % après traitement US sur les fibres de lin^[283]. La perte de masse est selon lui proportionnelle au taux d'hémicelluloses présentes sur la fibre et le traitement US aurait un effet sur l'élimination de la cellulose amorphe. De la même manière, le traitement par oxydation des fibres végétales conduit à une élimination des hémicelluloses et de la lignine^[301]. De ce fait la perte de masse obtenue par les traitements ultrasoniques serait issue de l'élimination des hémicelluloses, de la cellulose amorphe, des pectines et lignines.

L'élimination des pectines par le traitement ultrasonique est confirmée par la réduction de 16,8 % d'acides carboxyliques comparé aux fibres non traitées. L'augmentation de 40 et 105 % du taux de carboxyles dans les F.Ox et F.US.Ox respectivement confirme que l'oxydation des fibres a bien été effectuée. Cependant, du fait de l'élimination du parenchyme cortical et d'une partie des lamelles mitoyennes avec la sonication, l'accès au D-glucose formant la cellulose est rendu plus accessible ce qui peut expliquer la très forte augmentation du degré d'oxydation des fibres sonifiées et oxydées. Les résultats d'oxydation obtenus dans la littérature montrent un taux de carboxyle de 0,448 à 790 mmol.g⁻¹ dans le cas de l'oxydation de la cellulose^[316,332] et de 0,446 à 938 mmol.g⁻¹ dans le cas de l'oxydation assistée par ultrasons de la cellulose^[332] ou de la pâte kraft^[242]. Le taux de carboxyle après oxydation est donc dans la moyenne des valeurs de la littérature.

En éliminant les hémicelluloses et pectines, les traitements ultrasoniques permettent en premier lieu d'individualiser les fibres élémentaires augmentant la surface de traitement, d'accéder plus facilement à la cellulose ce qui facilite le greffage. Ces effets des ultrasons conduisent à l'augmentation du taux de groupements carboxyles (1,001 mmol.g⁻¹) permettant d'obtenir un degré d'oxydation plus important que lors de l'oxydation assistée par ultrasons de la cellulose pure^[332].

D.3. Études thermiques par DSC et ATG

L'analyse thermique des fibres a été effectuée par DSC et ATG dont les spectres (Annexe 10 A a et b) ont permis de déterminer la température de fusion et les températures de dégradation des composés. Les résultats ont été répertoriés dans le tableau 32 présenté ci-dessous.

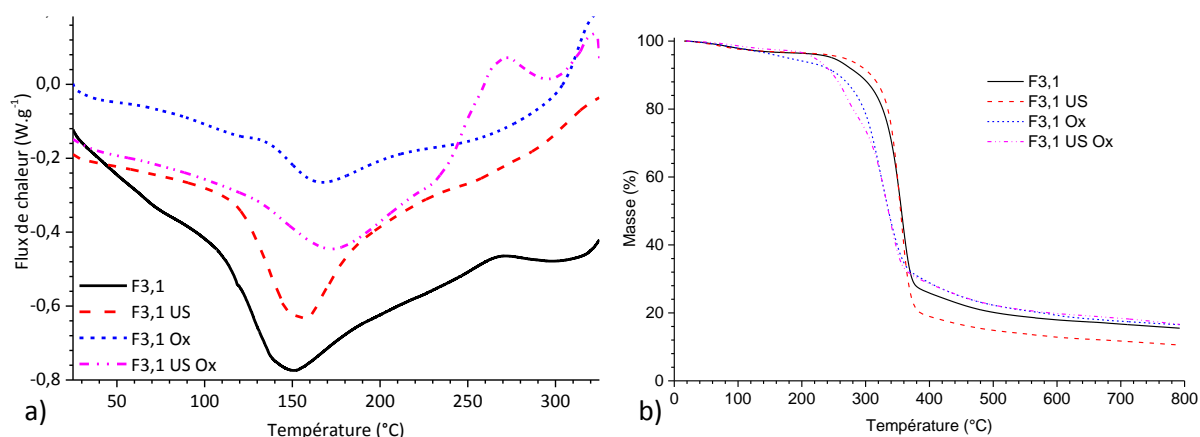


Figure 80 : Superposition des courbes DSC et ATG des fibres courtes de lin 3,1 mm en fonction du traitement subi (F3,1 : sans traitement, F3,1US : fibres sonifiées, F3,1Ox : fibres oxydées, F3,1USOx : fibres sonifiées puis oxydées).

Les spectres DSC de la figure 80 révèlent une large bande constituant un pic endothermique entre 100 et 200 °C. Ce pic est attribué à la perte de molécules d'eau^[378]. La fibre non traitée montre une bande plus large et plus intense par rapport aux fibres traitées pouvant être le signe d'une plus grande retenue d'eau. Cette observation peut être confirmée par la perte de masse, relative au taux d'humidité, obtenue en ATG pour ces températures. Dans la littérature, l'évaporation à basse température est liée à l'élimination de l'eau « libre » tandis qu'une évaporation à haute température peut être attribuée aux molécules d'eau liées par liaisons hydrogènes aux celluloses^[381,382].

Tableau 32 : Effets des traitements ultrasoniques et d'oxydation propriétés thermiques des fibre de lin.

Échantillon	T _f (°C)	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)	Perte 1 (%m)	Perte 2 (%m)	Humidité (%m)	T _{centres} (%m)
Fibres	150,9	270,40	357	5,0	76,4	3,3	15,4
F. US.	157,1	/	355	/	86,6	2,9	10,5
F. Ox.	167,8	/	323	/	81,1	2,4	16,5
F. US.Ox.	172,4	268,47	334	19,7	61,2	2,6	16,6

Sur les spectres DSC et DTG (Annexe 10), une première température de dégradation à ~270 °C est observée sur les fibres non traitées et les F.US.Ox mais pas sur les autres profils indiquant une meilleure stabilité thermique. Dans le cas des fibres non traitées, le pic observé à 270,4 °C est relatif à la dégradation des hémicelluloses^[383]. La perte de masse de 5 % correspondant parfaitement à l'observation de Renouard et coll^[283]. Concernant les F.US.Ox, la probabilité que la présence du pic soit induite par la dégradation des hémicelluloses est peu plausible car ni sur l'échantillon de F.US ni sur

celui de F.Ox le pic n'est observable, indiquant une élimination des hémicelluloses avec les traitements. De ce fait, il serait plus plausible d'imputer la présence de ce pic à la dégradation de cellulose de plus petites masses molaires issue de fortes dépolymérisations due aux traitements subis.

Le deuxième pic de dégradation à 323-357 °C est attribué à la dégradation des celluloses non modifiées par les traitements. Si le traitement ultrasonique des fibres a peu d'impact sur la température de dégradation (fibres : 357 °C, F.US. = 355 °C), le traitement d'oxydation mène à une diminution de 32 °C de cette température. La température de dégradation pour un composé donné étant reliée à la masse moléculaire, sa baisse permet d'appuyer l'hypothèse de la dépolymérisation de la cellulose.

L'élimination des composés par traitement ultrasonique se traduit par la baisse du taux de cendres de 32 % issu de l'élimination des pectines. La cohésion des fibres entre elles et des faisceaux est obtenue par des ponts calciques contenus dans les tissus pectiques de la lamelle mitoyenne^[114,115]. La diminution du taux de cendres peut donc s'expliquer en partie par l'élimination de la lamelle mitoyenne renfermant le calcium. Au contraire, l'augmentation du taux de cendres avec l'oxydation peut être issue du greffage de l'ion Na⁺ sur les groupements carboxylates (COONa).

Afin de pouvoir séparer les microfibrilles, il serait intéressant d'inverser les traitements US et d'oxydation car une fois l'oxydation effectuée, la structure est fragilisée et les effets acoustiques des ultrasons pourraient être plus efficaces pour individualiser les fibres.

Conclusions et perspectives

La calibration du matériel ultrasonique a montré l'efficacité de la canalisation et des résultats mitigés de la canalisation multifréquence. En effet, si la fréquence 20 kHz a démontré de bons rendements ultrasoniques et la fréquence 100 kHz une grande vitesse de production d'iode moléculaire, la fréquence 40 kHz et l'utilisation de fréquences combinées ont montré une efficacité sonochimique basse. Une grande part de la diminution de l'efficacité du dispositif peut être imputée à la disposition des sonotrodes et à la géométrie de la cuve. Cependant, l'étude du procédé par d'autres moyens de calibration, la variation des paramètres (hauteur d'eau, fréquence, amplitude) peut permettre de trouver les réglages optimaux pour chacune des fréquences et ainsi exploiter toutes les capacités et la polyvalence de la cuve semi-pilote.

Les extractions effectuées selon la méthode standard et ultrasonique ont permis de mettre en lumière l'influence des paramètres d'extraction sur les propriétés de la gomme de lin. Les résultats obtenus par méthode standard d'extraction ont montré pour une durée courte et à faible température d'extraction qu'un mucilage formé de polysaccharides neutres et acides de haute masse molaire était obtenu. L'augmentation du temps et de la température d'extraction permet d'augmenter les rendements en masse sèche mais peut mener à des dégradations des composants extraits ce qui peut réduire les propriétés thermomécaniques des matériaux formés. Les résultats pour ces échantillons extraits à 20 °C ont montré une résistance à la chaleur jusqu'à 215 °C permettant de confirmer l'utilité

du mucilage comme matrice dans un composite renforcé par des fibres de lin et de pouvoir concurrencer en termes de stabilité thermique les résines standards.

L'utilisation des ultrasons permet d'extraire à basse température tout en doublant les rendements et augmentant la vitesse d'extraction. Cependant, ce procédé mène à la dépolymérisation des polysaccharides des hautes et moyennes masses molaires. Ceci peut permettre une mise en œuvre plus facile du mucilage en diminuant la viscosité des solutions, mais participe à la diminution des propriétés physiques, thermiques et mécaniques de la matière. Toutefois, par méthode de dialyse, il est possible de séparer les molécules de hautes masses molaires intéressantes pour optimiser les propriétés des mucilages pouvant être utilisés dans la fabrication de matériaux, et de garder les molécules de plus faibles masses moléculaires pour de applications cosmétiques, pharmaceutiques ou agronomiques. Il convient donc de choisir les paramètres d'extraction en fonction des applications recherchées car la recherche de l'augmentation du rendement d'extraction peut s'effectuer au détriment de la qualité ou de la pureté du mucilage extrait.

Les résultats d'oxydation ont montré l'efficacité de la méthode sur la production de carboxyles dans le mucilage ou sur la fibre de lin. De plus, les ruptures de liaisons hydrogènes et la précipitation dans l'éthanol des échantillons permettent l'élimination de composés comme les acides aminés, une partie des composés phénoliques concernant le mucilage et les hémicelluloses et pectines dans le cas des fibres de lin. Cependant, cette réaction lente mène à des dépolymérisations ayant des effets néfastes avérés sur les propriétés thermiques et dimensionnelles des fibres de lin. La diminution du temps de réaction est donc un enjeu majeur pour l'oxydation de la matière végétale pour la fabrication de matériaux composites. L'oxydation assistée par ultrasons a montré son efficacité par rapport à la méthode classique d'oxydation en augmentant par deux le taux de conversion des hydroxyles en carboxyles et en diminuant le temps de réaction lors de l'oxydation en cuve multifréquence. De plus, l'augmentation du taux de conversion avec la diminution de la puissance ultrasonique émise fait de cette méthode une méthode non seulement plus efficace, mais aussi efficiente. Ainsi, la caractérisation du matériel ultrasonique est importante dans le contrôle des paramètres d'extraction et d'oxydation. La réussite de l'oxydation laisse présager de nouvelles étapes d'investigation. Afin de pouvoir mieux comparer les effets des fréquences US lors de l'oxydation il serait intéressant, pour chaque fréquence et pour différentes puissances ultrasoniques, d'utiliser la même vitesse de production de triiodure.

Ces nouvelles matières ainsi formées peuvent accompagner le développement de matériaux plus écologiques en les incluant dans la fabrication de composites biosourcés.

Chapitre IV: Élaboration de nouveaux matériaux composites biosourcés

A. Introduction

En comparaison avec les matériaux traditionnels, les matériaux composites disposent de nombreux avantages fonctionnels (légèreté, résistance à la fatigue, chimique et mécanique...). Depuis l'apparition des premières pièces produites à partir de résines et de fibres de verres dans les années 1940, les matériaux composites ont connu un fort développement et ont conquis d'importants secteurs industriels tels que l'automobile, l'aérospatiale, le logement^[14-16]... Il existe différents types de composites en fonction des applications voulues qui peuvent être classés en trois grandes catégories (figure 81 a).

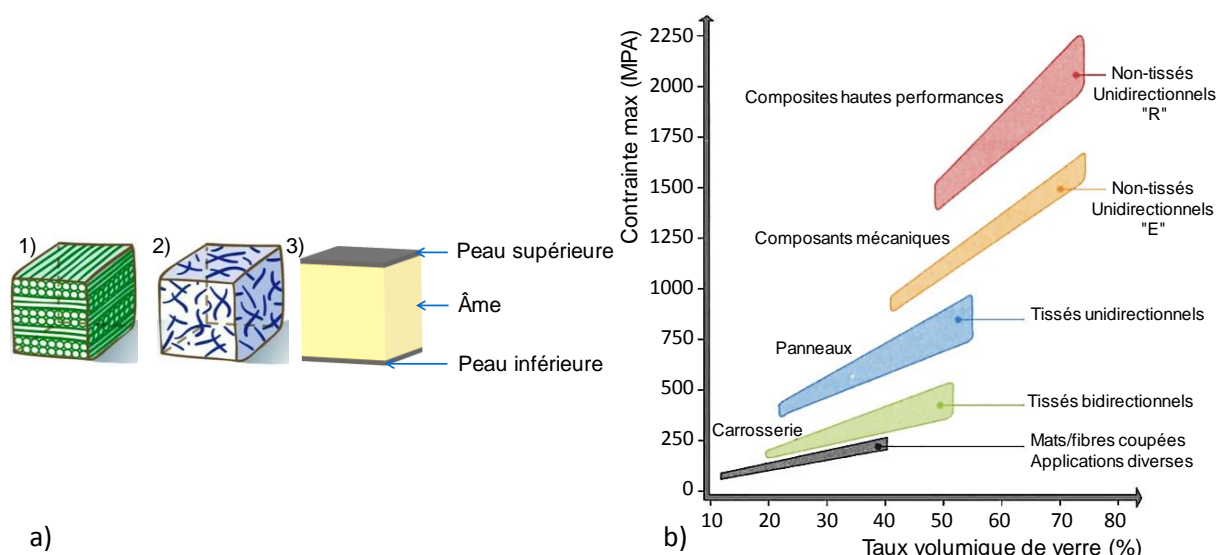


Figure 81 : Classification des matériaux composites : a) type de composites : 1) composites à fibres longues, 2) mat, 3) structure sandwich, b) résistance à la traction des composites verre/résine en fonction de la structure du matériau et applications. Inspiré du livre de Daniel Gay (2014)^[16].

Les composites à fibres longues peuvent se présenter sous la forme de structures unidimensionnelles (UD) à tridimensionnelles, de tissés ou de non tissés tandis que les composites à fibres courtes sont utilisés avec des fibres orientées de manière multidirectionnelle. Ces caractéristiques influent sur les propriétés, notamment mécaniques, des matériaux leur allouant des domaines d'applications privilégiés en fonction de la structure des matériaux comme le montre la figure 81 (b). Les UD présentent les meilleures propriétés de résistance en traction et sont donc fabriqués pour des applications à hautes performances mécaniques utilisant principalement des résines thermodurcissables comme matrice. À contrario, les composites à fibres courtes sont utilisés pour de plus larges applications^[16] où une matrice thermoplastique est plus communément admise^[384]. Enfin, les structures dites « sandwich » permettent de développer une gamme de composites à hautes

propriétés de rigidité en flexion et de légèreté peuvent être alliées à d'excellentes propriétés thermiques et d'isolation^[16].

Dans ce chapitre consacré à l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites biosourcés à base de mucilage et de fibres de lin, quatre types de matériaux seront mis en œuvre.

Le premier travail est axé sur le développement de nouveaux composites conçus à partir de lin et d'époxy à base entièrement biologique. Après une caractérisation par spectroscopie infrarouge de la réticulation de la résine isosorbide époxy formée à partir des précurseurs DGEI et d'isophorone diamine, ses propriétés thermiques et mécaniques seront examinées par DSC, ATG et par nanoindentation puis comparées à celles des résines époxy standard. Dans un second temps, des composites unidirectionnels constitués de fibres de lin et fibres de lin sonifiées seront mis en œuvre par compression thermique. Les liens entre la structure des composites en fonction du traitement subi par les fibres et les propriétés mécaniques en traction seront évalués et comparés aux solutions classiques.

La seconde étude sera dédiée à l'évaluation des effets des traitements par ultrasons et d'oxydation des fibres de lin sur les propriétés mécaniques et thermiques de composites PLA/fibres. L'acide polylactique (*polylactic acid*: PLA) est un polyester aliphatique biodégradable^[22] et commercialement disponible sous forme linéaire et semi-cristalline pouvant être produit à partir d'acide lactique obtenu par fermentation de biomasse végétale et mis en œuvre par les procédés classique comme l'injection moulage^[273]. Ce polymère thermoplastique est fréquemment utilisé comme matrice dans les biocomposites^[10-13]. L'interface des composites est un facteur pouvant avoir une forte influence sur les propriétés mécaniques et les propriétés à l'interface peuvent être augmentées par différents traitements physiques ou chimiques. Par conséquent, l'oxydation par méthode TEMPO ainsi que la sonication ont été des procédés choisis afin de modifier les propriétés des fibres et d'étudier la cohésion fibre/matrice.

Une troisième voie a été proposée afin d'élaborer des panneaux de fibres de lin pour des applications d'isolation. En effet, les fibres naturelles comme le lin ou le chanvre sont utilisées comme matière première dans la formation d'isolants thermiques^[5]. Dans ce contexte, des panneaux de fibres isolants seront fabriqués à partir de fibres courtes de lin oxydées ou non-oxydées et la structure ainsi que la conductivité thermique vont être analysées selon des paramètres de longueur, de masse volumique et de traitement des fibres.

La dernière réalisation a pour objectif d'introduire du mucilage dans les composites afin de valoriser ce sous-produit issu de la culture du lin à fibres. Dans cette optique et en vue de compléter l'étude des modifications apportées au mucilage et aux fibres de lin par oxydation TEMPO, des matériaux de faibles densités ont été fabriqués. La compression mécanique, les caractéristiques physiques ainsi que la structure des composites ont été investiguées afin de remplacer l'utilisation de résine époxy dans la fabrication de mousse isolante renforcée ou non par des fibres de lin. En effet, la

compatibilité du mucilage avec les fibres de lin rend ce composé intéressant dans le but de fabriquer des composites biodégradables^[185,186,275] ou d'améliorer les propriétés mécaniques^[185,186].

A.1. Composites renforcés par des fibres de lin

Dans cette partie, deux types de matériaux composites seront étudiés pour la fabrication de matériaux à hautes performances mécaniques par la confection d'un composite époxy/fibres longues de lin et dans un matériau de plus larges applications à matrice thermoplastique de PLA renforcée par des fibres courtes de lin.

A.1.1. Composites époxy/fibres longues de lin

Une popularité grandissante des composites à fibres de lin voit le jour depuis quelques années. En effet, de nombreuses applications dans l'ameublement, le nautisme ou encore l'automobile ont émergé^[387] (Figure 82).



Figure 82 : Exemples d'application du lin dans différents secteurs^[388-390].

Les principales investigations menées sur les composites à base de fibres de lin ont été effectuées dans le but d'observer l'influence des différents paramètres de mise en œuvre sur le traitement des fibres en vue d'améliorer les propriétés mécaniques. De manière générale, les propriétés des composites varient linéairement selon la fraction volumique de fibres incluses dans la matrice. La structure et la composition de la fibre peuvent varier selon la variété, l'âge, ou encore la partie de la plante de laquelle elle est issue. La surface rugueuse et la structure torsadée des fibres favorisent l'ancrage mécanique de la matrice à la fibre mais augmente la formation de vides^[391]. Par ailleurs, le caractère hydrophile des fibres naturelles a un impact sur les propriétés de durabilité des composites. En effet, un faible temps d'exposition à l'eau provoque une plastification réversible des fibres tandis qu'un temps d'exposition long conduit à une dégradation permanente pouvant s'opérer par la dissolution de certains composés conduisant à une diminution des propriétés mécaniques par pelage au niveau de l'interface f/m et une lubrification des fibres^[392]. Les interactions entre les fibres et la matrice s'effectuent au niveau d'une interface complexe définie comme la surface de contact complète de la résine imprégnée dans les différentes couches de la fibre^[60]. L'augmentation de

l'imprégnation de la résine dans les différentes couches de la fibre augmente donc l'interface f/m et est dépendante des paramètres de viscosité de la matrice, de la structure de la fibre et des interactions biochimiques entre les fibres et la matrice. Si des variations naturelles des paramètres intrinsèques peuvent avoir un impact sur les propriétés finales des composites, des modifications des composants peuvent permettre d'améliorer cette interface fibre/matrice.

Ainsi, les modifications structurales peuvent être à l'origine des variations des propriétés des composites créés^[393]. Un des paramètres affectant les propriétés des matériaux composites est l'individualisation des fibres qui permet d'augmenter la surface de contact entre les fibres et la matrice permettant un meilleur transfert de charges dans le composite^[393]. Ensuite, le traitement par mercérisation peut augmenter la rigidité (+45 %) en diminuant faiblement l'élongation à fracture en améliorant l'adhésion f/m par modification de surface fibres^[285]. Les traitements d'oxydation et de mercérisation des fibres s'effectuant en milieu basique, une comparaison de certaines propriétés peut alors être effectuée.

A.1.2. Composites PLA/fibres courtes de lin

Les composites à matrice thermoplastique possèdent des propriétés mécaniques et/ou thermiques inférieures aux composites thermodurcissables. Leur faible coût et leur possibilité d'être remodelés ou recyclés en font des matériaux très utilisés dans l'industrie^[394]. Le mélange de fibres naturelles à une matrice PLA permet la création de matériaux composites biosourcés, biodégradables avec un module de traction élevé^[226,286]. Les travaux de Aydin et coll. ont démontré le renforcement de la matrice polymère par des fibres traitées, toutefois ces propriétés mécaniques sont réduites par rapport à celles obtenues lors de l'incorporation de fibres non traitées. Les effets néfastes du traitement sont expliqués par la désorganisation des microfibrilles et la variation dans la liaison hydrogène intramoléculaire de la cellulose conduisant à la transformation de la cellulose I en cellulose II menant à une modification du comportement en fusion des composites^[286]. Cependant, si un traitement trop fort peut diminuer la résistance des composites par réduction des parties amorphes et cristallines des fibres, un traitement adapté peut révéler une adhésion PLA/fibre de lin augmentée principalement au niveau des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogènes^[385].

A.2. Application des matériaux pour l'isolation thermique

La réduction de la facture énergétique pour les bâtiments nécessite l'amélioration des isolants thermiques qui permet une réduction des pertes énergétiques^[395,396]. Dans ce domaine, de nombreux types d'isolants thermiques sont utilisés (Annexe 11). Un classement peut être établi en fonction du paramètre de conductivité thermique où les propriétés d'isolation thermique sont les meilleures pour des isolants synthétiques présentés sous forme d'aérogels (très dispendieux) ou de mousses, ainsi que des laines minérales et sont alliés à une faible densité. Viennent ensuite les matériaux d'origine animale et ceux issus de la biomasse en général possédant une large gamme de densité en fonction de

la nature de la matière première et du type de matériau produit. Puis, les matériaux d'origine minérale comme la perlite ou la vermiculite possèdent des propriétés d'isolation moins élevées avec une densité moyenne. Enfin, les monomurs présentent des propriétés d'isolation et de densité les moins bonnes, cependant ils possèdent de bonnes performances mécaniques en compression.

Avec le développement de la société et de la conscience écologique des personnes, un environnement intérieur durable et sain attire de plus en plus l'attention du public. De ce fait, les recherches concernant les bio-isolants issus de la biomasse sont relativement récentes^[395] malgré le fait qu'il s'agisse du plus vieux type d'isolant. Les performances écologiques prennent en compte le cycle de vie entier et ont démontré que le principal impact écologique d'une habitation était lié à sa facture énergétique et que le type et le mode de production d'isolants ne représentait qu'une faible part de l'impact sur toute la durée de vie. Toutefois, aux yeux des consommateurs, ces facteurs sont importants. Les laines minérales, proposant de bonnes propriétés d'isolation, ne répondent cependant pas aux exigences environnementales par le dégagement de polluants et l'énergie de production qu'ils nécessitent. De plus de nombreux matériaux isolants, notamment les mousses de synthèse, ne sont pas recyclables. Du fait de leur renouvelabilité, leurs performances écologiques, leur faible coût et leur bonne résistance thermique, les matériaux isolants issus de biomasse végétale sont très prisés par les consommateurs^[395,397]. Les bio-isolants sont divisés en matériaux purs (constitué d'un seul matériau ou proche de 100 %) ou hybrides (sous forme de composites) et peuvent se présenter selon des structures (pleine, sous forme de biomasse brute, de multicouches ou sandwich), chargés en vrac ou sous forme de mousse, ou encore de particules^[395].

Aujourd'hui, une majorité des recherches est effectuée sur des matériaux hybrides ou liés tandis qu'une petite part est réalisée sur des matériaux bruts non liés (panneaux de fibres en vrac). L'utilisation de fibres naturelles pour l'isolation est étroitement liée à la construction écologique ainsi qu'au secteur automobile^[5,398,399] où la sélection des matériaux est basée sur des facteurs de recyclabilité, renouvelabilité et nécessitant peu de ressources. Depuis le début du millénaire, les fibres de lin ou de chanvre sont commercialisées sous forme de mats d'isolation et les performances thermiques des fibres libériennes sont réputées compétitives face aux isolants classiques^[400].

Les panneaux liés sont utilisés pour répondre à des contraintes mécaniques tandis que les panneaux de fibres brutes nécessitent de plus faibles précautions en matière de tenue mécanique. La détermination des propriétés d'isolation des fibres de lin dans la fabrication de panneaux de fibres brutes oxydées et non-oxydées entre en résonance avec le développement de matériaux isolants écologiques simple à mettre en œuvre et bon marché. L'incorporation du mucilage pourrait donc permettre la création d'un matériau composite léger, isolant et biodégradable n'utilisant aucun liant pétro-sourcé permettant de répondre à la demande de nouveaux matériaux hybrides plus écologiques.

B. Matériels et méthodes

B.1. Matériels

Les précurseurs époxy utilisés sont ceux synthétisés au chapitre II. Les fibres végétales utilisées dans cette étude sont du lin textile teillé (*Aramis*), cultivé en France en 2015 et fournies par la société Van Robaeys Frères (Killem, France). L'Épolam 2020, triéthylènetétramine, tris(2-aminoéthyl)amine et l'isophorone diamine proviennent de Sigma Aldrich. Le PLA utilisé est du Ingeo™ biopolymer 3001D.

B.2. Méthodes

B.2.1. Protocoles de fabrication des matériaux

✚ Fabrication des résines époxy

Les DGEI à différentes masses d'époxy équivalent (175, 220 et 280) ont été mélangés manuellement pendant 2 min à différents durcisseurs (isophorone diamine : IPD, triéthylènetétramine : TETA, tris(2-aminoéthyl)amine : TRIS). Puis, les mélanges ont été mis à cuire au four à 80 °C pendant 2h puis 3h à 120 °C et refroidis à l'air ambiant.

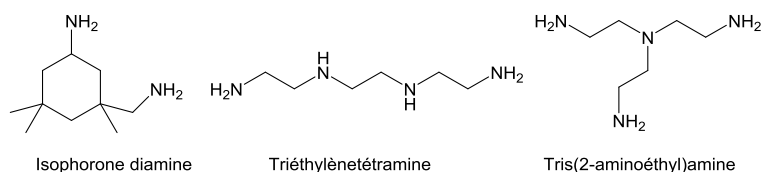


Figure 83 : Durcisseurs amine utilisés.

✚ Calcul de l'agent de réticulation amine

Le calcul de la masse du durcisseur amine (m_a) à ajouter est effectué en fonction de l'amine ainsi que du précurseur époxy utilisés et obtenu de la manière suivante :

$$m_a = \frac{m_{DGEI} \times M_a}{EEW \times N_H} \quad \text{Équation 13}$$

Où M_a est la masse molaire de l'amine utilisée (IPD = 170,25 g.mol⁻¹, TETA = 146,23 g.mol⁻¹, et TRIS = 146,24 g.mol⁻¹), N_H est le nombre d'hydrogène liés aux amines actifs (IPD = 4, TRIS et TETA = 6) et EEW et m_{DGEI} la masse d'époxy équivalente et la masse de précurseur époxy utilisées respectivement.

✚ Traitement des fibres longues de lin

Des fibres longues de lin (15 cm) ont été sonifiées en vue de fabriquer des éprouvettes micro-UD époxy/fibres longues de lin. Ainsi, les fibres ont été introduites dans un réacteur ultrasonique

cylindrique de 22 kHz à une puissance de 160 W en mode pulsé (cycle de pulsation = 0,5 s.s⁻¹) pendant 5 min dans de l'eau à température ambiante. Les fibres ont ensuite été rincées à l'eau puis séchées à 60 °C pendant 16 h à l'étuve. Afin de séparer les fibres passées au lyophilisateur et dans un but d'homogénéiser des traitements, toutes les fibres ont été cardées.

✚ Fabrication des éprouvettes micro-UD époxy/fibres longues de lin

Les composites micro-UD ont été fabriqués et testés à l'Université de Bretagne Sud par Alain Bourmaud et Antoine Kervoelen. Les éprouvettes possèdent une section de 6x2 mm, une longueur de 100 mm et ont été fabriquées par compression à chaud (2 h 80 °C puis 3 h à 120 °C) avec une fraction volumique de fibres ciblées de 60±2 % de fibres de lin et de fibres de lin sonifiées.

✚ Fabrication des éprouvettes injectées de PLA/fibres courtes de lin

Les granulés ont été produits en mélangeant avec une extrudeuse à une vis Fairex (Fairex, Angleterre) à 20 rpm à une température de 180 °C dans des proportions de 20 % de fibres (20 g de fibres + 80 g de PLA). La longueur (600 mm) et le diamètre (20 mm) de la vis induisent un rapport L/D autour de 30. Les granulés ont été introduits dans une extrudeuse bi-vis co-rotative TSA modèle FSCM 21-40, diamètre de vis 21 mm et L/D = 4, 10 zones à 180 °C, à vitesse de vis de 80 rpm sous une pression de 3 bars dans le fourreau. Enfin, le moulage par injection des éprouvettes a été effectué sur une machine de moulage par injection Battenfeld de 80 tonnes (Wittman Battenfeld, Kottlingbrunn, Autriche) avec une température de moule de 30 °C et une température de cylindre de 180 °C. Les échantillons ont été injectés dans un moule conçu pour produire des échantillons normalisés ISO-527-2 de type 1B^[401].

✚ Fabrication de pains de fibres

Des pains de fibres ont été fabriqués à partir de taille de fibres différentes (3,1 mm, 1 mm, et 0,4 mm) avec ou sans modification par oxydation de la fibre. Pour cela, les fibres sont séchées à 60 °C pendant 24 h, pesées (25, 50, 100 g) puis mélangées pendant 30 min par agitation mécanique à l'aide d'un agitateur RW16 basic IKA dans 1 L d'eau déminéralisée. Les solutions sont ensuite versées dans des barquettes en inox puis lyophilisées 72 h à 2 mbar puis 24 h à 0,002 mbar. Les paramètres et la dénomination des échantillons est répertoriée dans le tableau 33.

Tableau 33 : Paramètres de fabrication et dénomination des pains de fibres.

Oxydation des fibres	M _{ini} (kg.m ⁻³)	Taille des fibres initiale (mm)		
		3,1	1	0,4
Sans	100	F.100-3,1	F.100-1	F.100-0,4
	50	F.50-3,1	F.50-1	F.50-0,4
	25	F.25-3,1	F.25-1	F.25-0,4
Avec	100	F.Ox.100-3,1	F.Ox.100-1	F.Ox.100-0,4
	50	F.Ox.50-3,1	F.Ox.50-1	F.Ox.50-0,4
	25	F.Ox.25-3,1	F.Ox.25-1	F.Ox.25-0,4

✚ Fabrication de composites légers à partir de mucilage et fibres de lin

Le mucilage, mucilage oxydé, les fibres et fibres oxydées sont pesés puis mélangés selon les proportions mentionnées dans le tableau 34.

Tableau 34 : Proportion initiale des différents constituants et résultats des mesures de densité.

Échantillon	Mucilage		Mu. Ox.		Fibre		F. Ox.		Epoxy*		Eau (g)
	(g)	(%m)	(g)	(%m)	(g)	(%m)	(g)	(%m)	(g)	(%m)	
MuEP1	8	20	/	/	/	/	32	80	160		
MuEP2	16	40	/	/	/	/	24	60	160		
MuEP3	24	60	/	/	/	/	16	40	160		
MuEP4	32	80	/	/	/	/	8	20	160		
Mu	40	100	/	/	/	/	/	/	160		
MuFEP	4,8	12	/		19,2	48	/	16	40	160	
MuOxEP1	/		8	20	/	/	32	80	160		
MuOxEP2	/		16	40	/	/	24	60	160		
MuOxEP3	/		24	60	/	/	16	40	160		
MuOxEP4	/		32	80	/	/	8	20	160		
MuOx	/		40	100	/	/	/	/	160		
MuFOxEP	/		4,8	12	/		19,2	48	16	40	160

%m en pourcentage massique de matière sèche, * Système Epolam 2020 réticulé avec de l'IPD.

De l'eau (160 g) est ajoutée aux polysaccharides puis mélangée à la main de manière énergique pendant 5 min. Le mélange est laissé au repos pendant la nuit afin que toute la matière organique soit bien imprégnée d'eau. L'époxy est ajoutée selon les proportions spécifiées. En fin de mélange, 40 g de matière organique (fibres + mucilage + époxy) et 160 g d'eau sont obtenus, soit un mélange à 20 % de matière organique. Le tout est mis dans des plots en silicone, congelé puis lyophilisé 72 h à 2 mbar puis 24 h à 0,002 mbar. Les échantillons sont cuits à 80 °C pendant 5 h au four puis polis pour obtenir des échantillons de 20 mm de hauteur avec les faces inférieures et supérieures parallèles. Finalement, les composites chargés en fibres contiennent 48 %m de fibres, 12 %m de mucilage et 40 %m de résine époxy.

B.2.2. Méthodes de caractérisation des matériaux

✚ Analyses thermiques

Les propriétés thermiques des matériaux ont été obtenues par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) sur un appareil TA Instrument DSC Q1000. Les échantillons de mélange de précurseurs époxy et d'isophorone diamine (IPD) (5-10 mg) ont été chauffés de 100 à 250 °C à 10 °C.min⁻¹ sous atmosphère inerte d'azote. Concernant les analyses des composites PLA/lin, l'investigation a été effectuée sur une gamme de température de 20 à 300 °C à 10 °C.min⁻¹. Les analyses DSC des composites thermoplastiques permettent de déterminer le taux de cristallinité (X_c) du polymère selon la formule consacrée.

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f^0 \times m_{PLA}} \quad \text{Équation 14}$$

Où ΔH_f et ΔH_f^0 sont les l'enthalpies de fusion de l'échantillon de PLA et du PLA complètement cristallin ($93,6 \text{ J.g}^{-1}$)^[386] respectivement, ΔH_{cc} est l'enthalpie de cristallisation froide du PLA et m_{PLA} la fraction massique de PLA dans l'échantillon.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées sur un appareil Netzsch STA 409 équipé d'une microbalance et conduite à l'air (75 mL.min^{-1}) à une vitesse de chauffe de 10 °C.min^{-1} de 20 à 800 °C avec des échantillons de $\sim 10 \text{ mg}$.

Mesures de densité

Des mesures de densité apparente sont effectuées à l'aide d'un pied à coulisse Electronic Digital LCD Gauge Stainless Vernier Caliper Micrometer 150mm 6 inch MIS et d'une balance VWR LP-3102 selon la norme ASTM D 1622-08^[402] après polissage.

Les éprouvettes de composites mucilagineux ont été polies avec une polisseuse Struers Tegrapol 21 et papier de verre 80 g.cm^{-2} pour obtenir des surfaces parallèles et une hauteur de $20 \pm 0,5 \text{ mm}$. Pour cela, les volumes des échantillons sont mesurés (4 échantillons par essai) à l'aide du pied à coulisse et pesés à 0,01 gramme près. Les échantillons étant dépourvus de peau lors de leur fabrication, la densité globale apparente peut être considérée égale à la densité apparente de cœur.

Concernant les pains de fibres, la divergence (%) est l'écart entre la masse volumique initiale " M_{ini} " et la masse volumique réelle mesurée " $M_{réelle}$ " est calculée selon l'équation suivante :

$$\text{Divergence} = 100 \times \left(\frac{M_{réelle}}{M_{ini}} - 1 \right) \quad \text{Équation 15}$$

Analyse MEB

Les échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) sous vide poussé avec un instrument SEM à émission de champ (JSM-7100F, JOEL, Tokyo, Japon). Avant analyse, les échantillons ont été métallisés par déposition d'une fine couche de chrome ($\sim 10 \text{ nm}$).

Tests mécaniques

Des mesures de nanoindentation (NI) ont été effectuées sur une résine époxy après un polissage à $1 \text{ }\mu\text{m}$ et un indenteur pyramidal à trois côtés (Berkovich) avec une technique de mesure de la rigidité continue. Une amplitude de 3 nm , des oscillations de 45 Hz et un taux de charge de $0,05 \text{ s}^{-1}$ ont été sélectionnés. Les mesures ont été effectuées à des profondeurs allant jusqu'à $1\,500 \text{ nm}$ et le

module d'indentation et la dureté ont été calculés grâce à la méthode d'Oliver et de Pharr^[403] en effectuant une moyenne de 30 mesures sur chaque échantillon.

La détermination des propriétés en traction a été effectuée conformément aux normes NF T 25-501-2 (fibre de lin élémentaire) et ISO-527-5 (composites UD)^[404], en tenant compte de la conformité du cadre de chargement. Pour les fibres de lin, une longueur libre de 10 mm a été choisie ; le cadre a été serré sur une machine universelle d'essai de traction du type MTS, équipée d'une cellule de pesée de capacité 2 N et chargée à une vitesse de déplacement de la tête constante de 1 mm.min⁻¹, jusqu'à rupture dans un laboratoire à température contrôlée (23 °C) et humidité relative (48%). Les mêmes paramètres de vitesse et d'environnement ont été utilisés pour la caractérisation composite en utilisant un extensomètre pour contrôler soigneusement le déplacement.

Des essais de traction et de flexion ont été effectués sur les composites PLA/lin et époxy/lin avec un système MTS Synergie RT/1000 (MTS, Eden Prairie, USA) à une température contrôlée de 23 °C, une humidité relative de 48 % et une vitesse de de traverse de 1 mm/min pour les essais de traction (norme ISO 527-2^[401]) et 2 mm/min (ISO 178^[405]) en flexion . La charge a été mesurée avec un capteur de 10 kN et un extensomètre axial MTS d'une longueur nominale de 25 mm (L_0) a été utilisé pour la déformation de l'échantillon en traction. La portée entre les points pour la flexion est de 50 mm avec le point de flexion équidistant des deux supports.

Des essais de compression ont été effectués sur les composites avec un système MTS Synergie RT/1000 (MTS, Eden Prairie, USA) (Figure 84) à une température contrôlée de 23 °C, une humidité relative de 48 % et une vitesse de traverse de 2 mm.min⁻¹ selon la norme ASTM 1621^[406]. La charge a été mesurée avec un capteur de 10 kN.

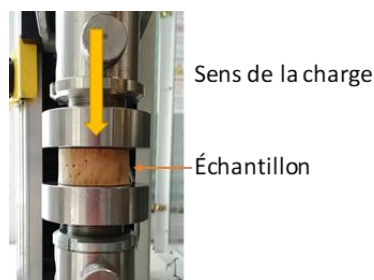


Figure 84: Montage de compression mécanique.

Mesures de conductivité thermique

Des mesures de conductivité thermiques des pains de fibres ont été réalisées sur module à effet Peltier, selon un flux de chaleur délivré par une plaque chaude en régime stationnaire, dont le principe est résumé dans la figure 85 et les valeurs déterminées selon le calcul de l'équation suivante :

$$\lambda_m = \frac{(\theta_1 - \theta_2)\lambda_e \times h_m}{h_e \times (\theta_2 - \theta_3)}$$

Équation 16

Où " λ_m " est la conductivité thermique des pains de fibres et " λ_e " celle du matériau étalon, θ_1 , θ_2 , θ_3 les températures relevées à différents niveaux tels qu'indiqués sur la figure 85 et " h_m " la hauteur des pains de fibres et " h_e " celle de l'étalon.

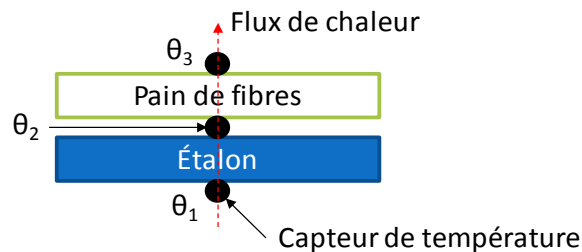


Figure 85 : Schéma du module à effet Peltier.

Des études de détermination de la diffusivité thermique des composites légers faits à partir de mucilage de fibres de lin et de résine époxy étaient prévues mais restent encore à faire.

C. Résultats et discussions

La fabrication de différents matériaux est présentée dans un but de valorisation des précurseurs époxy, du mucilage et des fibres brutes et modifiées dans la fabrication de matériaux biosourcés pouvant être utilisés dans diverses applications.

C.1. Fabrication de composites biosourcés époxy/fibres longues de lin

L'objectif de cette section est de démontrer que l'optimisation de la synthèse de précurseurs époxy (DGEI280, DGEI220, DGEI175) par voie ultrasonique et utilisation de microbilles d'hydroxyde de sodium permet la confection de résines époxy biosourcées ayant des propriétés comparables aux résines époxy standard pétro-sourcées pouvant être utilisées dans la fabrication de pièces semi-structurelles. De plus, les recherches permettront de mettre en évidence les effets de la sonication des fibres de lin sur les propriétés de l'interface des matériaux composites époxy/lin.

C.1.1. Études de la réticulation des résines époxy biosourcées

✚ Analyse infrarouge de la composition des résines réticulées

L'analyse infrarouge présentée a été effectuée afin de caractériser la réticulation des précurseurs époxy avec un précurseur IPD en fonction du taux d'EEW. La superposition des spectres infrarouges (Figure 86) montre les bandes C-O caractéristiques des groupes époxy à 908 et 845 cm^{-1} et du groupe OH à 3477 cm^{-1} sur les spectres DGEI175. Après durcissement, le spectre DGEI175-IPD montre une augmentation du groupe hydroxyle (3417 cm^{-1}), une forte réduction des bandes époxy et

l'apparition de la bande caractéristique de l'amine primaire à 1642 cm^{-1} probablement due à la présence de durcisseur amine résiduel^[250]. L'augmentation des groupes OH ($3017\text{-}3383\text{ cm}^{-1}$) confirme la réaction entre le groupe amine primaire et l'oxirane conduisant à des groupes hydroxyles libres (Figure 86). La comparaison entre les résines époxy durcies (DGEI280-IPD, DGEI220-IPD, DGEI175-IPD) montre l'augmentation de groupements OH due à l'augmentation des oligomères dans les pré-polymères selon l'EEW. La légère augmentation des groupes époxy (834 cm^{-1}) est probablement due à la diminution des probabilités de rencontre entre les groupes N-H et oxirane, conformément aux résultats de DSC.

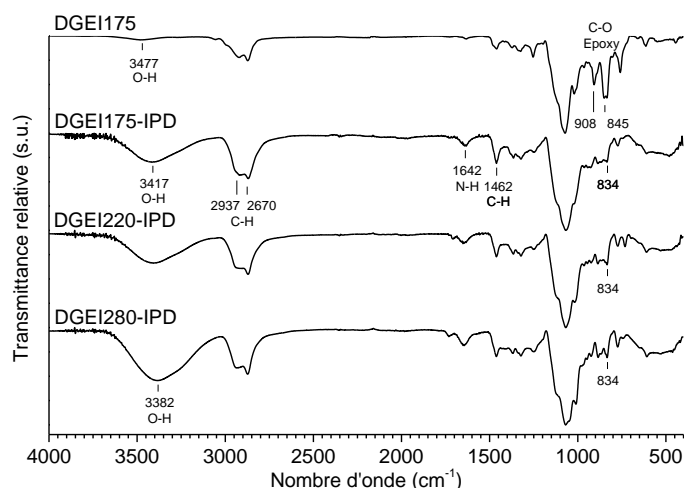


Figure 86 : Superposition de spectres infrarouges du précurseur DGEI175 et de résines époxy/amine réticulées.

La réticulation des précurseurs avec le durcisseur amine est démontrée par la formation de groupements OH. La diminution de l'EEW réagissant avec l'IPD montre une facilitation de la réticulation et par la disparition des pics significatifs des époxy menant à un réseau tridimensionnel plus dense pouvant augmenter les propriétés thermomécaniques des résines époxy formées.

Caractérisation par DSC et ATG des propriétés thermiques des résines époxy

Les propriétés thermiques de la réticulation des précurseurs époxy mélangés à de l'isophorone diamine ainsi que des résines durcies époxy/IPD sont comparées à celles de la littérature et d'une résine époxy standard "Epolam 2020" (Tableau 35). Les propriétés de la réticulation du mélange DGEI-IPD sont obtenues lors de la première chauffe en DSC et celles de la résine époxy réticulée correspondent aux valeurs recueillies lors de la seconde chauffe.

Le but étant de mettre en œuvre des matériaux composites renforcés par des fibres de lin, nous avons choisi l'Epolam 2020 comme résine de référence pour pouvoir comparer les propriétés thermo-mécaniques des composites formés avec notre résines à celles des composites Epolam2020/fibres de lin de la littérature.

Tableau 35: Propriétés thermiques de la réticulation du mélange DGEI-IPD et des résines réticulées.

Système	EEW (g.eq ⁻¹)	r _{IPD} (%m)	T _{g0} (°C)	T _{début} (°C)	T _{pic} (°C)	T _{d5%} (°C)	ΔH _g (J.g ⁻¹)	T _{g2} (°C)
DGEI-IPD ^[147]	184	24	-36	-	104	≈ 210	404	-
Epalam2020	150	34	-51	80	117	-	458	82
DGEI175-IPD	175	19	-46	78	114	271	332	86
DGEI220-IPD	218	16	-30	54	95	163	277	60
DGEI280-IPD	280	13	-26	46	92	223	170	46

Rappel : EEW : taux d'époxy équivalent, r_{IPD} : ratio de durcisseur IPD dans la résine, T_{g0} ; T_{g2} : transition vitreuse : 0 de la réticulation du mélange DGEI-IPD ; 2 : de la seconde chauffe relative à la résine époxy réticulée, T_{début} : température d'initiation à la réticulation, T_{pic} : température du pic de réticulation, ΔH : variation d'enthalpie du pic de réticulation, T_{d5%} : température de dégradation à 5 % de perte de masse (ATG).

L'augmentation du taux de greffage d'époxy produit une densité de réticulation plus élevée. Les T_{début} et T_{pic} relatives au pic exothermique (Figure 87 a) augmentent en parallèle de 46 à 78 °C et de 92 à 114 °C respectivement. L'attaque nucléophile des hydroxyles sur les époxydes, effectuée à plus basse température que la réaction autocatalytique entre les groupements époxy et les amines, peut expliquer l'élévation de la température avec l'augmentation du taux de greffage époxy. Par rapport aux résultats obtenus par Chrysanthos et coll. (2011), la méthode par ultrasons permet d'augmenter le T_{pic} de 104 à 114 °C. Ceci permet d'obtenir des propriétés thermiques des systèmes réactifs comparables à celui de l'époxy standard et une stabilité thermique légèrement plus importante de la résine biosourcée réticulée DGEI175-IPD (T_{g2} = 86 °C) par rapport à l'Epalam 2020 (T_{g2} = 82 °C).

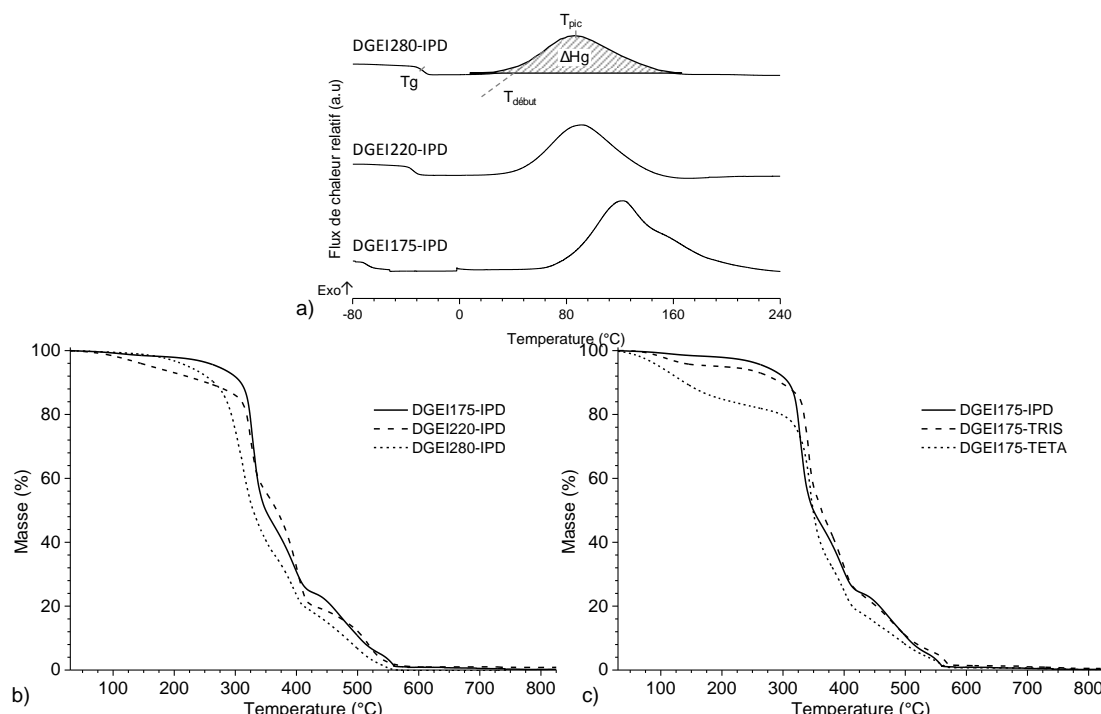


Figure 87 : Courbes a) de DSC de la réticulation du mélange DGEI-IPD, b et c) d'ATG sous air des résines époxy réticulées avec différentes amines (2 h à 80 °C + 3 h T_{pic} réticulation + 10-20 °C déterminé par DSC).

La perte de masse en fonction de la température pour les résines réticulées est illustrée dans les figures 87 b) et c). Dans la littérature, le DGEBA-IPD, constitué de monomères de DGEBA réticulés

à de l'isophorone diamine, se dégrade thermiquement en une étape principale aux alentours de 250 °C. À la fin de cette étape de dégradation (400-420 °C), 90 % de la masse est éliminée puis les 15% restants sont lentement dégradés par la suite^[147].

Les courbes d'ATG des différentes DGEI réticulées avec l'IPD (Figure 87 b) montrent deux étapes principales distinctes. La première se termine vers 350 °C pour une perte de 35 % à 60 %. À la fin de la seconde étape (350 à 420 °C) seule 20 à 30 % de masse est restante. Une dernière étape de dégradation (420-570 °C) permet d'éliminer le reste de matière. Ces étapes de dégradation sont aussi présentes dans le cas du DGEI175 réticulé avec les différentes amines. Le système le plus stable est celui constitué du DGEI175 réticulé avec l'IPD. Les températures de dégradations pouvant être liées à la masse molaire des composés, les décompositions en plusieurs étapes des résines de l'étude peuvent être attribuées à la dégradation des di et trimères obtenus par HRMS (Figure 48). La présence initiale des trimères peut donc permettre d'augmenter la stabilité thermique, mais est à l'origine de la viscosité élevée des précurseurs époxy.

Concernant les résines réticulées avec différentes amines, la stabilité est plus importante dans le cas du DGEI175-IPD dont la température de dégradation est de 271 °C alors qu'elle est de 200 °C dans le cas du DGEI175-TRIS et seulement de 98 °C pour le DGEI175-TETA. Nous pouvons constater que la température de dégradation est fonction de la longueur et la structure de la chaîne^[407]. En effet, les composés de masse molaire supérieure et les oligomères ramifiés sont plus stables en température. Dans le cas de l'IPD, le cycle aliphatique apporte une résistance à la chaleur tandis que la longue chaîne linéaire du TETA la diminue (Figure 88). La structure ramifiée du TRIS crée un intermédiaire. Par conséquent, les propriétés mécaniques les plus importantes sont attendues avec la réticulation des précurseurs époxy avec l'IPD.

Caractérisation nano mécanique des résines époxy

La figure 88 renseigne sur le module et la dureté moyenne de nanoindentation obtenus à la fois dans les résines commerciales Epolam 2020 et les résines époxy à base de dérivés d'isosorbide.

Comme attendu, le DGEI175-IPD présente des performances mécaniques légèrement améliorées par rapport à la résine époxy Epolam 2020 standard. Les propriétés mécaniques de nanoindentation des résines de fabrication artisanale diminuent régulièrement avec l'augmentation de l'EEW. Cela se traduit par une baisse drastique du module d'élasticité (-94%) et de la dureté (-98%) constaté pour DGEI280-IPD par rapport à DGEI175-IPD. Comme prévu, une corrélation prononcée entre les performances mécaniques et la température de transition vitreuse est observée : le module de nanoindentation et la dureté étant négativement corrélés aux valeurs EEW. Une température de transition vitreuse plus basse induit une mobilité plus élevée de la chaîne du polymère rendant le matériau plus souple, impactant logiquement les performances mécaniques.

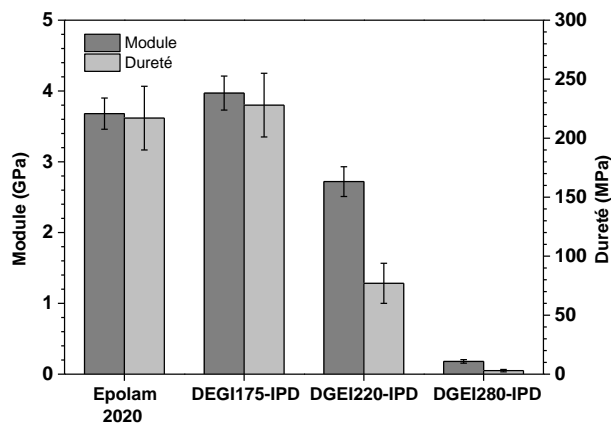


Figure 88 : Comparaison du module de nanoindentation et de la dureté de la résine Epolam[®] aux résines biosourcées issues de la réticulation précurseurs époxy avec l'IPD.

Une diminution plus prononcée est constatée pour la dureté, comparée au module puisque le calcul de la dureté est directement lié à la surface de contact théorique entre le pénétrateur et le matériau. En cas de défauts tels que des vides, des porosités dans l'échantillon, la dureté peut être sous-estimée, induisant de faibles valeurs de nanoindentation. Les bonnes performances de dureté et du module de nanoindentation de la résine DGEI175-IPD permettent d'imaginer des propriétés mécaniques comparables voire améliorées par rapport à celles d'une résine standard pétro-sourcée. De ce fait, le DGEI175 sera utilisé pour le reste des essais.

Les propriétés mécaniques de nanoindentation du précurseur réticulé avec différents agents durcisseurs sont présentées dans la figure 89.

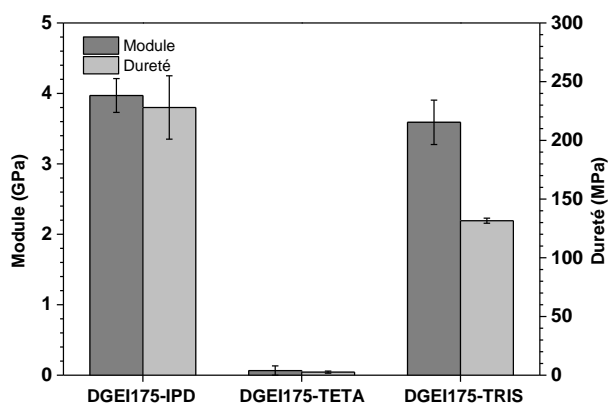


Figure 89 : Comparaison du module de nanoindentation et de la dureté des résines issues de la réticulation du précurseur DGEI175 avec différents durcisseurs amines.

Les valeurs des modules d'élasticité et de dureté des résines sont les plus performantes dans le mélange avec l'IPD. Dans le cas du DGEI175-TRIS, le module est équivalent à celui obtenu sur la résine standard mais la dureté montre une valeur plus basse. La réaction DGEI et TETA amène à des propriétés très basses à corrélérer avec la faible température de dégradation. La linéarité de la chaîne du TETA apporte une souplesse au matériau tandis que la structure du cycle aliphatique de l'IPD

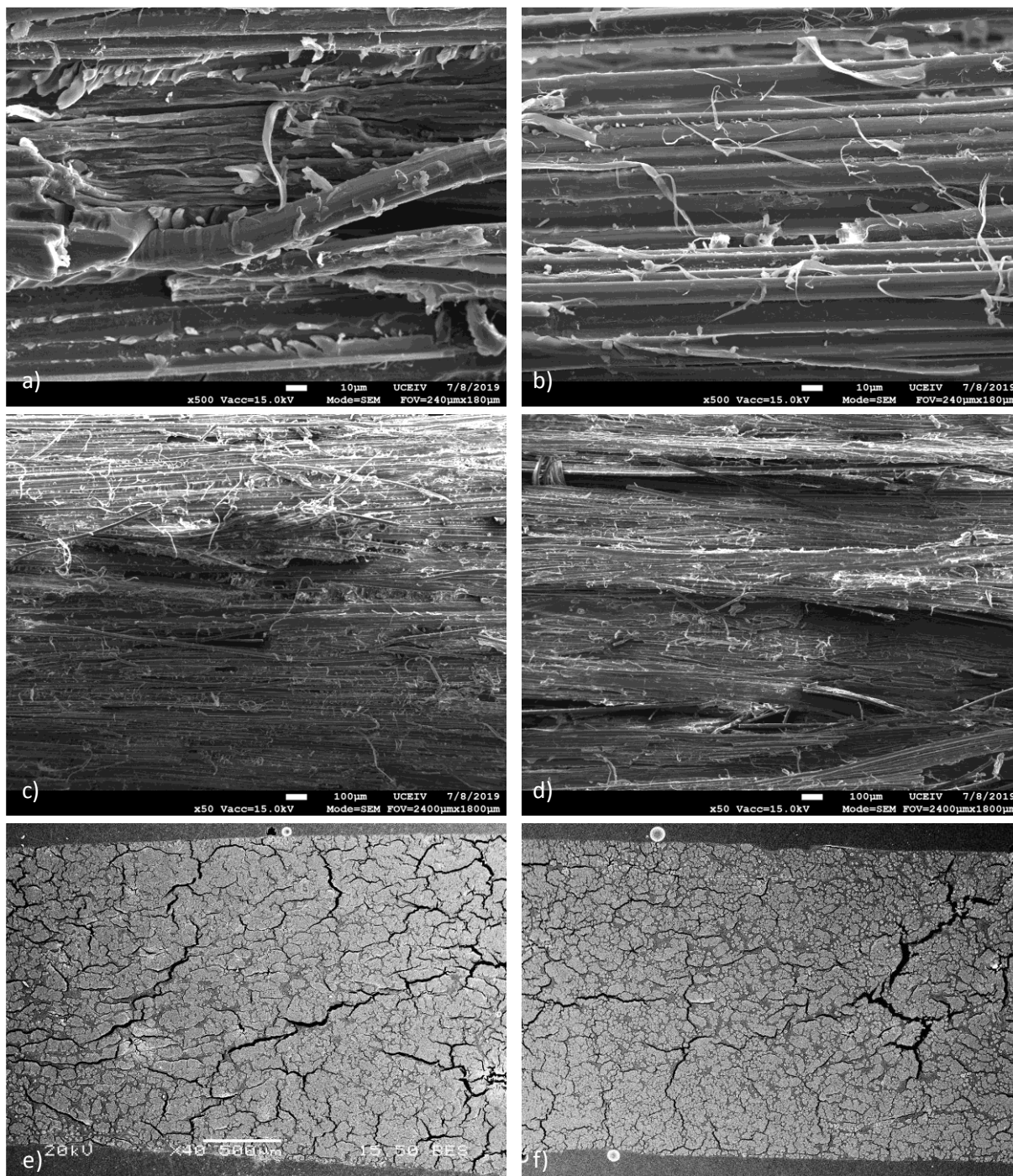
augmente la rigidité. La structure ramifiée du TRIS permet la création d'un réseau polymère dense, mais pas autant que le cycle de l'IPD ce qui explique les propriétés mécaniques de nanoindentation obtenues. Ainsi, aux vues des propriétés thermomécaniques obtenues, le DGEI175-IPD est la formulation retenue pour la fabrication des composites à fibres longues. En effet, ses propriétés thermiques et mécaniques équivalentes à la résine standard et sa grande plage de mise en œuvre (T_{g0} à $T_{g\text{début}}$) en font une résine intéressante pour la fabrication de matériaux composites et se présente comme une solution efficace de remplacement des résines époxy pétro-sourcées faites à partir de BPA.

C.1.2. Élaboration d'un matériau composite biosourcé époxy/lin

Analyse MEB des composites

Les composites micro-UD formés à partir des fibres longues de lin, ayant subi différents traitements, et de l'échantillon DGEI175-IPD fabriqué en laboratoire sont présentés sur la figure 90.

L'observation des éprouvettes fracturées après les tests de traction (a) et (b) de la figure 90 révèlent des zones importantes de décohésion f/m. Toutefois, une différence notable est à observer. En effet, les composites à fibres non traitées montrent des dépôts sur les fibres ainsi que des dommages dans la matrice à l'emplacement du décollement des fibres montrant une cohésion f/m. Dans le cas des composites à fibres sonifiées, la surface des fibres est lisse et la matrice comporte les empreintes nettes des fibres ce qui correspond à un profil de faible cohésion f/m. Ceci est attribué à la baisse de la rugosité des fibres entraînant une réduction de l'ancrage mécanique^[408] et facilitant les glissements des fibres. Les images (c) et (d) de la figure 90 montre des profils de fracture similaires avec une surface assez nette signifiant une décohésion de l'interface f/m, pouvant correspondre à des défauts présents dans le matériau. Cependant, des fractures visibles situées au niveau des fibres signifient une bonne cohésion f/m localement. La vue de coupe des composites à fibres traitées par voie ultrasonique (f) et non traitées (e) permet de mettre en évidence la bonne répartition des fibres dans la matrice. Cependant, des craquelures importantes se propageant à l'interface fibre/matrice sont observables. Si le comportement attendu dans le cas des composites à fibres sonifiées est une diminution des propriétés mécaniques comparé aux composites à fibres non traitées, l'origine principale des décohésion est due aux craquelures observées sur la vue en coupe pouvant aboutir à une diminution des propriétés mécanique (rigidité, résistance) et de fatigue du matériau^[391,409]. La formation de ces défauts est due d'une part à la viscosité importante de la résine expliquée par la forte présence de trimères et d'autre part au phénomène de rétractation de la matrice lors du refroidissement^[227]. Plusieurs solutions pratiques peuvent être utilisées afin de réduire ce phénomène comme l'utilisation de solvants pour fluidifier le mélange de précurseur et durcisseur, ou l'augmentation de la température de mise en œuvre.



μ-UD à 60±3%Vf - Fibres cardées

μ-UD à 60±2%Vf - Fibres cardées + U.S

Figure 90 : Analyse MEB des profil de fracture des micro-UD époxy/fibres de lin (a-b× 500, et c-d × 50), e-f) Vue en coupe des composites micro-UD (× 40).

Toutefois, l'ajout de solvants peut provoquer la formation de lacunes dus au dégazage lors de la chauffe réduisant ainsi les propriétés mécaniques, ce n'est donc pas l'option la plus indiquée. Nous pouvons également provoquer la diminution de vides en augmentant la pression lorsqu'elle est opérée à un moment précis. L'augmentation de la température de mise en œuvre peut être également intéressante car elle peut permettre la diminution de la viscosité de la résine et ainsi faciliter l'imprégnation des fibres et l'accroche mécanique^[391]. De plus, la grande plage de stabilité thermique du mélange est étendue jusqu'à 80 °C pour l'échantillon de DGE175-IPD ce qui peut permettre une

importante température de mise en œuvre. Enfin, la limitation du retrait de la résine peut être obtenue par un refroidissement lent du composite après la réticulation.

✚ Performances mécaniques des composites unidirectionnels

Le tableau 36 présente les dimensions et les propriétés mécaniques en traction des fibres longues de lin cardées et fibres longues de lin sonifiées puis cardées ainsi que de la résines DGEI175-IPD et la résine Epolam 2020. La haute rigidité de la résine DGEI175-IPD est confirmée par un module d'Young à 5 GPa supérieur de 35 % à celui de la résine standard. En revanche, la résistance à la traction de la résine biosourcée est inférieure de 15 % à la résine standard.

Tableau 36 : Propriétés mécaniques en traction mécaniques et dimensionnelles des constituants des composites.

Échantillons	L ₀ (mm)	Diamètre (μm)	E (Gpa)	σ _R (MPa)	ε (%)
DGEI175-IPD*	-	-	5,0 ± 0,2	66 ± 3	2,4 ± 0,2
Epolam 2020*	-	-	3,4 ± 0,1	78 ± 2	4,9 ± 0,1
Fibres**	10,099 ± 0,062	17,12 ± 3,62	47,5 ± 11,7	965 ± 373	2,14 ± 0,73
F. US**	10,102 ± 0,051	16,97 ± 2,60	50,1 ± 12,3	916 ± 327	1,98 ± 0,51

*Tests effectués sur 5 éprouvettes, ** tests effectués sur 50 fibres minimum

Les propriétés des fibres de lin utilisées ont été caractérisées en traction et les valeurs du module de Young (47,5±11,7 GPa), de la contrainte (965±373 MPa) et d'allongement à la rupture (2,14±0,73 %) ont été relevées. Ces résultats sont bien corrélées aux valeurs mesurées dans la littérature^[410] sur des fibres de lin avec un protocole similaire. Un léger impact est observé sur le module et la contrainte à rupture des fibres. En effet, une augmentation de 5,5 % du module et une diminution de 5 % de la contrainte à rupture des fibres sonifiées est présentée par rapport aux fibres standards. L'augmentation de la rigidité en traction avec le traitement ultrasonique des fibres peut provenir de l'accroissement du taux de cellulose avec l'élimination des autres composés ou bien d'une augmentation de la cristallinité de la cellulose comme a pu l'observer Krishnaiah lors de ses travaux sur le sisal^[48]. L'amélioration de la rigidité de fibres peut permettre d'augmenter la rigidité globale d'un matériau composite.

À partir des résines DGEI175-IPD et des fibres de lin cardées et fibres sonifiées puis cardées des matériaux composites ont été mis en œuvre par thermocompression. Les résultats des essais mécaniques sur les composites micro-unidirectionnels formés sont répertoriés dans le tableau 37.

Tableau 37 : Propriétés mécaniques en traction des composites renforcés par des fibres de lin (V_f =60±3 %, tests effectués sur 5-10 éprouvettes).

Échantillon	E (GPA)	σ _R (MPA)	ε (%)
μ-UDFibres	32,4 ± 2,6	323 ± 49	0,79 ± 0,09
μ-UDFibresUS	31,9 ± 2,2	298 ± 40	0,90 ± 0,10

Malgré une augmentation du module des fibres, les matériaux composites formés à partir de fibres sonifiées (μ -UDFibresUS) ont un module inférieur de 1,5 % comparé au μ -UDFibres. La baisse du module peut être mise en parallèle avec l'aspect des fibres de lin plus lisses. En effet, la baisse de la rugosité des fibres entraîne une réduction de l'ancrage mécanique^[408] facilitant les glissements des fibres dans la matrice lors de la traction amenant à une diminution du transfert de charge se manifestant par un affaiblissement de la rigidité des composites. La diminution de la contrainte à rupture des composites à fibres sonifiées (-8 %) par rapport aux composites à fibres non traitées correspond à la perte de résistance obtenue sur les fibres élémentaires. La diminution du module de l'échantillon μ -UDFibresUS et les contraintes à rupture comparables aux composites μ -UDFibres permettent d'augmenter (+14%) l'allongement à rupture du composite.

La figure 91 présente le module de Young et la résistance à la traction des biocomposites (DGEI-IPD + fibres non-traitées) réalisés dans cette étude et compare leurs performances à celles de la littérature.

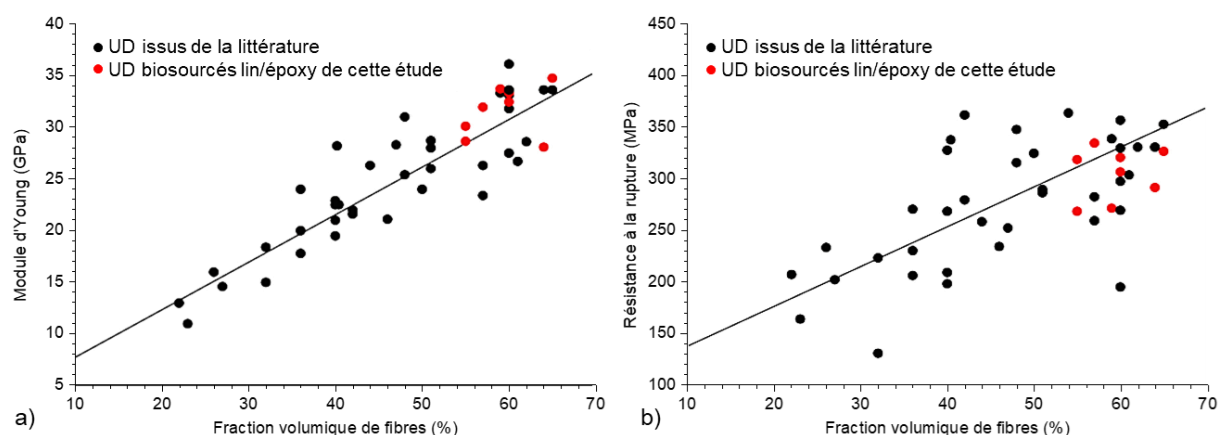


Figure 91 : Comparaison du composite lin/époxy biosourcé avec les données de la littérature^[411]. Tous les composites sont constitués de fibres de lin et de matrice époxy DGEI175-IPD.

En ce qui concerne la rigidité, les valeurs obtenues sont même parmi les meilleures des composites époxy/lin malgré le nombre important de craquelures observées sur la vue en coupe des éprouvettes et la décohésion entre les fibres sonifiées et la matrice époxy. La résistance en traction des composites à fibres sonifiées réalisés dans cette étude offrent des performances comparables à celles des composites unidirectionnels à base de résines époxy classiques^[411].

Les composites à fibres non-traitées montrent des propriétés supérieures à celles obtenues sur les composites à fibres sonifiées. Les valeurs de rigidité et de résistance en traction des composites à fibres sonifiées étant comparables à celles obtenues dans la littérature, les bonnes caractéristiques mécaniques des composites chargés de fibres de lin proviennent donc en grande partie des bonnes propriétés de la résine confirmant l'idée de pouvoir remplacer les résines toxiques faite à partir de BPA par une résine biosourcée moins toxique.

C.1.3. Conclusions et perspectives

Ce travail a permis de synthétiser des prépolymères époxydés biosourcés avec une réactivité élevée vis-à-vis du durcisseur amine. Le système DGEI175-IPD est celui présentant les meilleures propriétés. Grâce aux mesures spectroscopiques, calorimétriques et mécaniques, nous avons montré que ses propriétés thermiques et mécaniques sont comparables à celles obtenues avec un précurseur époxy à base de pétrole. Les études de traction mécanique sur les composites unidirectionnels confirment leur utilisation pour les applications structurelles grâce aux performances du module de Young et de la résistance à la rupture comparables à celles des matériaux à base de résine époxy pétro-sourcée et de fibres de lin. Pour aller plus loin, il serait intéressant d'étudier la résistance au cisaillement interfaciale fibre/matrice et de balayer une large gamme de fractions volumiques de fibres composites. Les résultats de cette étude préliminaire valident l'utilisation de la résine DGEI175-IPD pour le développement de biocomposites structurels.

C.2. Élaboration d'un matériau composite PLA/lin injecté

Pour étudier les effets de ces modifications sur les propriétés thermomécaniques des composites, les fibres vont être incorporées comme renfort dans du PLA lors de la mise en œuvre de matériaux composites par injection moulage.

C.2.1. Observations lors de la mise en œuvre

Lors de la mise en œuvre des composites PLA/fibres courtes de lin, plusieurs observations peuvent être rapportées. Concernant les éprouvettes de PLA, une partie a subi tout le procédé (extrusion monovis, granulage, extrusion bi-vis ; nommé PLA extrudé) tandis que l'autre a directement été injectée (nommé PLA vierge). Initialement transparent le PLA a très légèrement bruni au cours des cycles de transformation. Cette dégradation est présente mais n'explique en aucun cas la couleur noire des composites à fibres oxydées.



Figure 92: Aspect des éprouvettes injectées (taux de fibres : ~20 %m).

C.2.2. Analyse MEB des profils de fracture

L'analyse MEB des profils de fracture du PLA et des biocomposites formés est présentée dans la figure 93. Le profil de rupture du PLA montre une fracture nette avec une surface lisse et des bords saillants typiques d'un polymère fragile, caractéristique du PLA^[412,413]. Certaines éprouvettes de PLA vierge ont montré une zone de striction longue, ne conduisant pas à une fracture nette. Ce profil de fracture signale un caractère ductile. La ductilité du PLA est donc relative et peut être corrélée à la faible cristallinité des matériaux obtenus. Le décollement des fibres ainsi que leur empreinte dans la matrice sont visibles pour les composites chargés par les fibres brutes et ayant subi un traitement ultrasonique. La surface des fibres est lisse signifiant une faible adhésion à l'interface f/m ce qui est commun pour les biocomposites à fibres végétales et matrice PLA^[226].

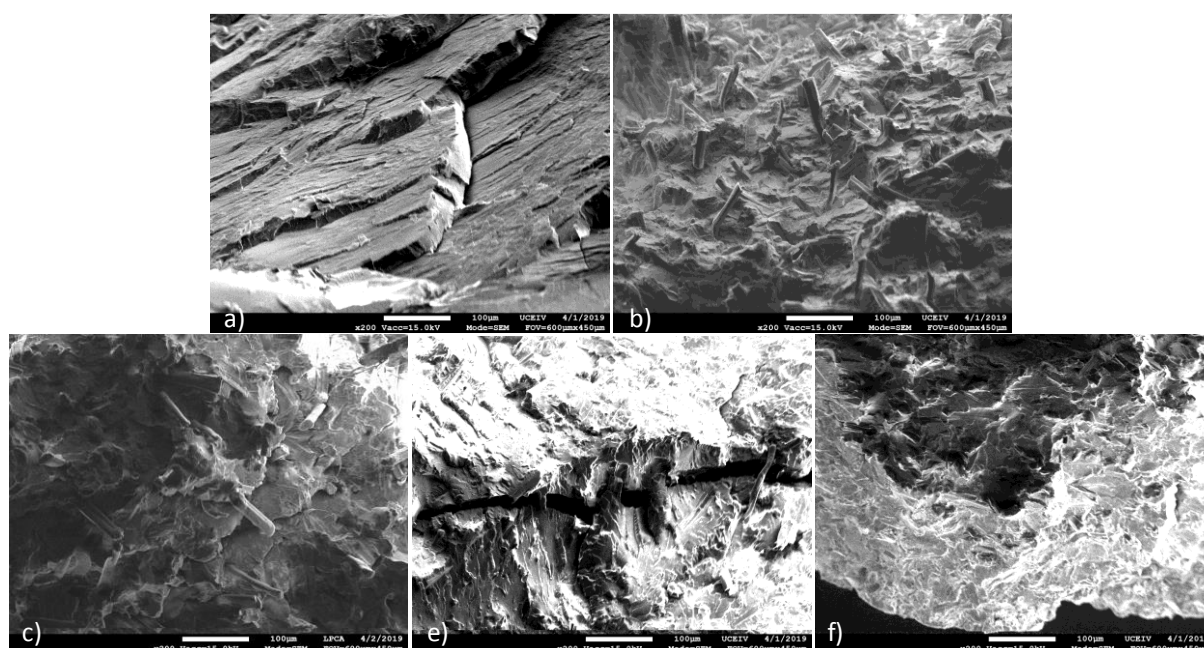


Figure 93 : Analyse MEB des profils de fracture composites : a) PLA, b) PLA/F, c) PLA/F.US, d) PLA/F.Ox, e) PLA F.US.Ox.

Les images MEB des composites chargés avec des fibres oxydées (PLA/F.Ox et PLA/F.US.Ox) montrent une surface quasiment dépourvue de fibres confirmant leur dégradation lors de la mise en œuvre. Dans le cas du composite PLA/F.Ox, des fractures nettes ainsi que des défauts internes montrent une certaine fragilité de la matière. Les dégradations de fibres et de la matrice observées peuvent engendrer une perte des propriétés thermiques et mécaniques.

C.2.3. Caractérisation thermique par DSC

Les résultats des études thermiques par DSC (Annexe 12) effectuées sur les échantillons de PLA et de biocomposites PLA/fibres courtes de lin sont répertoriés dans le tableau 38.

Tableau 38 : Résultats des analyses DSC des PLA et composites PLA/fibres de lin.

Échantillon	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J.g ⁻¹)	T _f (°C)	ΔH _f (J.g ⁻¹)	X _c (%)
PLA vierge	64,0	-	-	170,3	11,5	12,3
PLA extrudé	63,0	95,4	7,6	170,5	12,4	5,1
PLA/F	62,4	96,1	8,9	168,8	12,6	4,9
PLA/F.US	62,9	97,2	6,7	168,9	9,8	4,1
PLA/F.Ox	56,8	89,9	7,2	165,2	10,8	4,9
PLA/F.US.Ox	61,8	95,3	8,0	169,1	11,5	4,7

Rappel : T_g : transition vitreuse, T_{cc} : température du pic de cristallisation froide, ΔH_{cc} : variation d'enthalpie du pic de cristallisation froide, T_f : température de fusion, ΔH_f : variation d'enthalpie du pic de fusion, X_c : taux de cristallinité du polymère.

La première observation est, au contraire du PLA vierge, que tous les thermogrammes montrent un pic de cristallisation froide (T_{cc}) indiquant un refroidissement rapide des matériaux lors de leur mise en œuvre. La T_{cc} est reliée au taux de cristallinité par l'équation 14. Cette variation du taux de cristallinité peut mener à diminuer la rigidité du matériau. Le taux de cristallinité initialement faible est réduit de 58 % lors de la mise en œuvre. La T_{cc} (96 ± 1 °C) ainsi que la T_g (62 ± 2 °C) et la T_f (169 ± 2 °C) des composites PLA/F, PLA/F.US et PLA/F.US.Ox correspondent aux valeurs trouvées dans la littérature concernant les composites PLA/fibres de lin^[414].

Une légère diminution de la T_g (~-2 °C) est observée entre les polymères et les polymères renforcés à l'exception du PLA/F.Ox qui voit ces valeurs diminuer plus significativement (~-8 °C). Gupta et Deshmukh ont montré la dégradation par oxydation du PLA avec l'augmentation de la durée d'exposition à la chaleur et à l'augmentation de la température^[415]. Ce phénomène peut être expliqué par une oxydation des chaînes macromoléculaires lors de la mise en œuvre conduisant à une réduction des masses moléculaires avec l'augmentation du temps de séjour du composite dans l'extrudeuse^[415]. En DSC, ces effets se traduisent par un déplacement plus rapide des chaînes macromoléculaires réduites diminuant les valeurs des températures caractéristiques (T_g, T_{cc}, T_f, T_d). La réduction des chaînes des polymères peuvent avoir pour conséquence une diminution des propriétés mécaniques des matériaux dans le cas des composites PLA/F.Ox notamment.

C.2.4. Caractérisation mécaniques en traction et flexion

Les résultats des tests de traction (Annexe 13) des éprouvettes formées sont répertoriés dans le tableau 39.

Lors des tests de traction et flexion, le PLA extrudé révèle une légère diminution des modules de traction (-3 %) et de flexion (-5,6 %) tandis que les contraintes à ruptures en traction (+9,8 %) et flexion (+6,5 %) sont augmentées. Ces caractéristiques témoignent de la baisse du degré de cristallinité observé en DSC amenant à un matériau plus ductile. Les comparaisons avec les polymères renforcés par des fibres de lin seront donc effectuées à partir du PLA extrudé.

Tableau 39 : Tableau récapitulatif des résultats des test mécaniques en traction et flexion 3 points des PLA et des composites chargés en fibres de lin traité et non traité

Échantillon	ρ (Kg.m ⁻³)	E_t (MPa)	σ_{tr} (MPa)	ϵ_{tr} (%)	E_f (MPa)	σ_{fr} (MPa)	ϵ_{fr} (%)
PLA vierge	1240	3988 ± 165	52,8 ± 1,5	1,3 ± 0,2	3399 ± 105	100,8 ± 3,7	3,0 ± 0,4
PLA extrudé	1256	3630 ± 165	54,4 ± 2,5	1,5 ± 0,3	3184 ± 68	106,5 ± 2,8	3,3 ± 0,2
PLA/F	1307	6322 ± 265	58,3 ± 1,2	0,9 ± 0,1	5473 ± 184	110,5 ± 0,3	2,0 ± 0,0
PLA/F.US	1314	6504 ± 297	61,4 ± 0,5	0,9 ± 0,1	5543 ± 84	108,1 ± 1,5	2,0 ± 0,1
PLA/F.Ox	1316	5128 ± 115	28,0 ± 2,1	0,5 ± 0,2	4568 ± 124	32,7 ± 2,5	0,7 ± 0,1
PLA/F.US.Ox	1327	5854 ± 128	43,5 ± 1,9	0,7 ± 0,1	5120 ± 212	71,2 ± 1,9	1,4 ± 0,1

E_t/E_f : module d'Young en traction/flexion, σ_{tr}/σ_{fr} : contrainte à rupture en traction/flexion, $\epsilon_{tr}/\epsilon_{fr}$: déformation à rupture en traction/flexion.

L'ajout de fibres de lin non traitées permet d'augmenter de manière importante les modules de traction ($E_t = +74\%$, $E_f = +71,8\%$), légèrement les contraintes à rupture ($\sigma_{tr} = +7,2\%$, $\sigma_{fr} = +3,8\%$) de réduire la déformation plastique du PLA (-6%). La sonication des fibres n'a qu'un faible impact sur l'augmentation des modules ($E_t = +2,9\%$, $E_f = +1,3\%$) et les contraintes à la rupture ($\sigma_{tr} = +5,3\%$) des éprouvettes par rapport aux composites à fibres non traitées. En flexion le traitement des fibres par ultrasons diminue légèrement la contrainte à rupture ($\sigma_{fr} = -2,2\%$). Les variations observées (<5%) étant très faibles, elles ne peuvent être considérées comme significatives. Les propriétés mécaniques obtenues pour un chargement à 20 %m de fibres de lin dans le PLA sont excellentes par rapport à celles obtenues dans la littérature^[226,286].

Nous pouvons observer une diminution drastique de la contrainte à rupture de l'ensemble des composites à fibres oxydées et fibres oxydées sonifiées en traction (PLA/F.Ox : $\sigma_{tr} = -48,5\%$, $\sigma_{fr} = -69\%$ et PLA/F.US.Ox : $\sigma_{tr} = -20\%$, $\sigma_{fr} = -33\%$). Or s'il a été montré que le traitement alcalin des fibres pouvait être la source de la diminution de la rigidité de la fibre^[286], la diminution de la contrainte en flexion ne peut être assimilée qu'à la dégradation de la matière.

C.2.5. Conclusions

Le traitement des fibres par ultrasons a pour effet d'améliorer la résistance et la rigidité des biocomposites. La surface de contact étant augmentée par l'individualisation des fibres, l'interface a pu être améliorée. Par ailleurs, les travaux de Raj et coll. ont montré que la profondeur du traitement peut avoir un impact sur le changement de la nature des polysaccharides en contact avec le PLA pouvant accroître la cohésion fibre/matrice lorsque la paroi secondaire des fibres de lin est en contact avec la matrice^[385]. Cette observation peut expliquer la légère amélioration des propriétés mécaniques du composite PLA/F.US par rapport au composite PLA/Lin standard.

La mise en œuvre des composites utilisant des fibres oxydées détériore ces derniers montrant des propriétés mécaniques réduites. L'incorporation de fibres oxydées à une matrice PLA n'est donc pas indiquée. Par ailleurs, même si les précédentes analyses des fibres en DSC et ATG (Tableau 32) ont montré une meilleure stabilité thermique des fibres oxydées, lors de la mise en œuvre par extrusion

et injection, le couple température/pression est augmenté. Nous pouvons en conclure que les dégradations observées sont liées aux conditions de mise en œuvre. Des analyses par SEC, spectrométrie UV ainsi que des tests rhéologiques sur les matrices pourraient attester de ces dégradations^[415]. Le greffage de silanes^[416,417] pourrait cependant apporter une solution viable pour augmenter la stabilité thermique des fibres et ainsi permettre une mise en œuvre de PLA/fibres de lin oxydées possédant de bonnes propriétés thermomécaniques.

C.3. Panneaux isolants de fibres courtes de lin

Des panneaux de fibres pures d'isolation thermique de densités distinctes (100, 50, 25 kg.m⁻³) ont été réalisés à partir de filasses de lin coupées à différentes longueurs (3,1 mm, 1 mm, 0,4 mm) modifiées ou non par oxydation TEMPO. L'objectif est de déterminer l'effet des différents paramètres sur les propriétés isolantes des pains de fibres.

C.3.1. Analyses qualitatives des pains de fibres

La figure 94 montre l'aspect de pains de fibres isolants fabriqués avec des fibres de 3,1 mm oxydées et non oxydées pour une masse volumique initialement prévue à 100 kg.m⁻³.

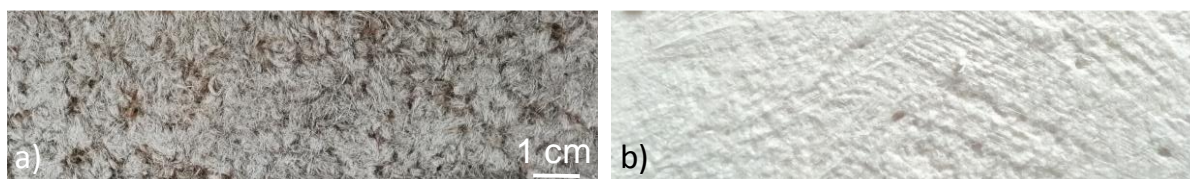


Figure 94 : Photographie des pains de fibres : a) F.100-3,1, b) F.Ox.100-3,1 (dénomination cf. tableau 33).

L'utilisation de fibres non oxydées de 3,1 mm conduit à une structure hétérogène contenant des lacunes. L'élaboration de pains à partir de fibres oxydées permet de blanchir les échantillons et d'obtenir une structure plus homogène à l'échelle macroscopique et de supprimer les lacunes. La disparition des lacunes sur les pains de fibres oxydées peut être attribuée à la fragmentation des fibres et à une diminution de la taille des fibres. Les différents paramètres de mise en œuvre des pains de fibres influent donc sur l'aspect esthétique, mais peuvent aussi produire des variations de l'intégrité physique des pains.

Une analyse qualitative des différents pains de fibres est proposée selon les critères de souplesse ou de rigidité et de résistance ou de friabilité des pains résumée dans le tableau 40. Pour les pains de fibres de M_{ini} de 100 kg.m⁻³ (F.100-3,1, F.100-1 et F.100-0,4), la rigidité et la résistance à l'effritement augmentent avec l'augmentation de la taille des fibres utilisées. Cet effet peut s'expliquer par le phénomène d'enchevêtrement des fibres favorisé avec l'augmentation de la taille des fibres. La diminution de la masse volumique des pains de fibres conduit aussi à la dégradation des propriétés de maintien des pains de fibres.

Tableau 40 : Analyse qualitative de la tenue des pains de fibres

Pains de fibres	Caractéristiques du pain				Pains de fibres oxydées	Caractéristiques du pain			
	Rigide	Souple	Résistant	Friable		Rigide	Souple	Résistant	Friable
F.100-3,1	+++		++		F.Ox.100-3,1	+++		+++	
F.50-3,1	+		+		F.Ox.50-3,1	+		+	
F.25-3,1		+		+	F.Ox.25-3,1		+		+
F.100-1	++		++		F.Ox.100-1	+		+	
F.50-1		+		+	F.Ox.50-1		+		+
F.25-1		++		++	F.Ox.25-1		++		++
F.100-0,4	+		+		F.Ox.100-0,4		+	+	
F.50-0,4		++		++	F.Ox.50-0,4		++		+
F.25-0,4		+++		+++	F.Ox.25-0,4		+++		+++

Nombre de "+" relatif à l'intensité de la caractéristique

La résistance à l'effritement du F.Ox.100-3,1 est renforcée tandis que lorsque les pains sont fabriqués avec des fibres oxydées de longueurs inférieures, les propriétés semblent diminuées. Lors de l'oxydation, la réduction de la taille des fibres conduit à la diminution des propriétés tandis que la séparation des fibres unitaires conduit à une meilleure dispersion et multiplie la surface de contact entre les fibres favorisant l'enchevêtrement. Dans le cas F.Ox.100-3,1, la longueur suffisante des fibres alliée à une individualisation des faisceaux amènent à une amélioration de la résistance à l'effritement. Concernant les autres pains, la diminution de la longueur des fibres et l'augmentation de l'espacement entre les fibres prédominent amenant à la diminution des propriétés de maintien de l'intégrité des pains lors de l'oxydation des fibres.

✚ Analyse MEB

La figure 95 montre des images MEB de la structure des pains de fibres selon différentes tailles de fibres oxydées et non oxydées.

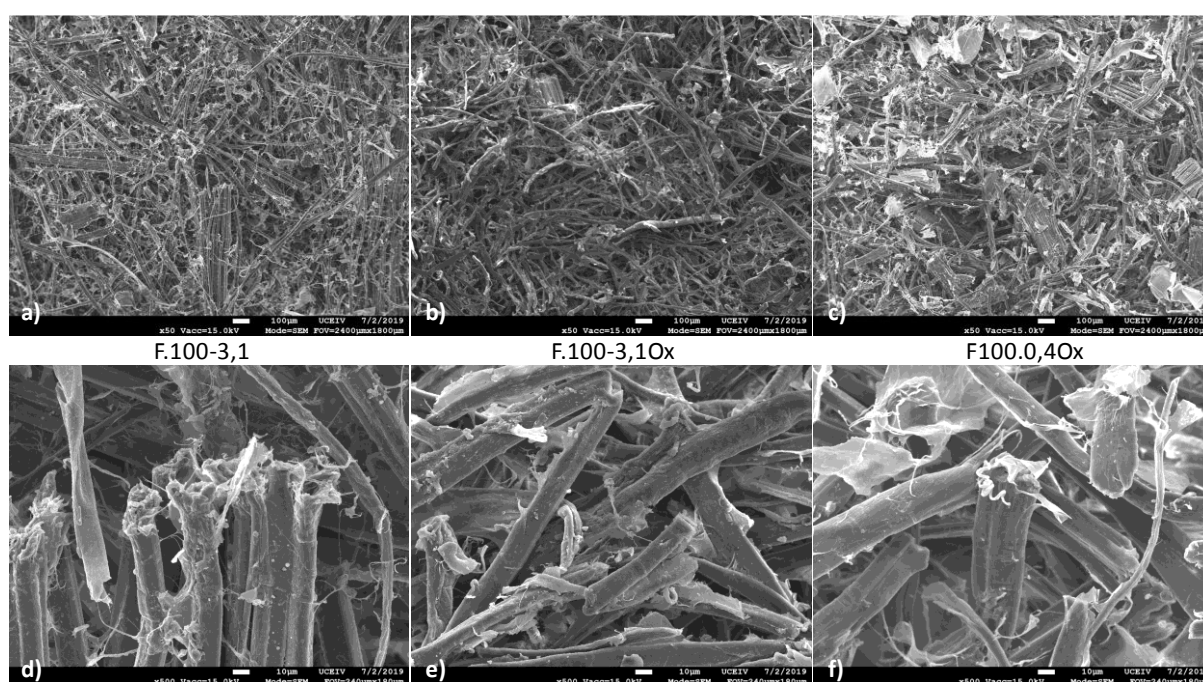


Figure 95 : Analyse MEB de la structure des pains de fibres et fibres oxydées : a-c) x 50, d-e) x 500.

Les images MEB montrent pour l'échantillon F.100-3,1 un enchevêtrement partiel des fibres avec une pellicule recouvrant les fibres et permettant de les lier entre elles. Ce phénomène s'explique par le mode de préparation des pains de fibres qui va permettre de dissoudre les polysaccharides hydrolysables lors du mélange des fibres dans l'eau liant les fibres lors de l'étape de séchage par lyophilisation. La méthode de mise en œuvre apporte des propriétés de maintien aux pains de fibres par la création d'un réseau de fibres liées par les composés hydrolysables. Lors de l'oxydation, une partie des polysaccharides solubles dans l'eau est éliminée, de ce fait, une plus faible quantité de liant est observable entre les fibres. Nous pouvons également noter qu'un raccourcissement partiel des fibres est visible sur la figure 95 (e). Cependant, la surface des fibres contient encore une partie de ce liant présent sous forme de dents de scie permettant une accroche entre les fibres. Ce raccourcissement confirme l'hypothèse d'un lien entre l'homogénéité de la répartition des fibres dans le pain, observable macroscopiquement, avec la diminution de la taille des fibres lors de l'oxydation. L'oxydation sur des fibres de 0,4 mm conduit à une répartition de la taille des fibres de 150 à 400 μm (Figure 95 (c)). Ce raccourcissement explique la diminution des propriétés mécaniques et de l'intégrité de la structure des pains. Les modifications de la structure des pains en fonction de l'oxydation, de la taille des fibres ou de la densité initialement prévue lors de la mise en œuvre peuvent ainsi conduire à une variation des propriétés mécaniques des pains de fibres.

C.3.2. Étude de la densité des pains de fibres

L'examen de la densité des pains en fonction des différents paramètres va permettre de déterminer si un compactage du pain de fibres a lieu lors de la mise en forme et si une limite de densité minimum est atteinte en fonction des paramètres de mise en œuvre. L'évolution de la masse volumique des pains en fonction de la taille ainsi que du traitement de la fibre sont représentées dans la Figure 96 a. L'évolution de la divergence des masses en fonction des paramètres de mise en œuvre est représentée sur la Figure 96 b.

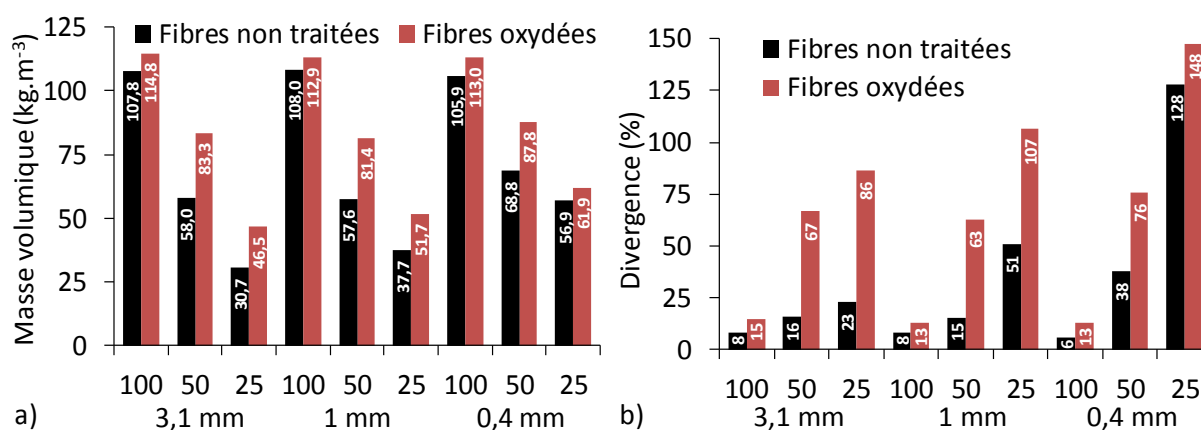


Figure 96 : Analyse de la masse volumique des pains de fibres : a) évolution de la masse volumique et b) évolution de la divergence de masse volumique des pains en fonction de la taille et du traitement des fibres.

Les pains ont été préparés en vue d'obtenir trois masses volumiques différentes (100, 50 et 25 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Pour les pains préparés à 100 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, un tassement de 6-8 % est obtenu pour les fibres non traitées. Concernant les pains de fibres oxydées, la divergence entre les masses volumiques initialement prévues et les masses volumiques réellement obtenues est plus élevée (13-15 %) du fait de la réduction de la longueur des fibres avec l'oxydation. La divergence augmente avec la diminution de la masse volumique initiale et la taille initiale des fibres. Concernant les pains de fibres de faibles masses volumiques, l'écart de divergence entre les pains utilisant des fibres traitées et non traitées diminue avec la réduction de la taille des fibres. Cela peut s'expliquer par le fait que lors de l'oxydation, la réduction de la taille des fibres trouve un optimum aux alentours de 400 μm . De ce fait, l'écart des divergences des pains de fibres oxydées et non oxydées est fortement réduit entre les échantillons F.25-0,4 et F.Ox.25-0,4.

C.3.3. Étude des propriétés thermiques

L'étude de la conductivité thermique des pains de fibres est présentée dans la figure 97 (a). De plus, l'étude de la normalisation de la conductivité thermique par la masse volumique (appelée " ρ " pour faciliter l'écriture) est présentée dans la figure 97 (b).

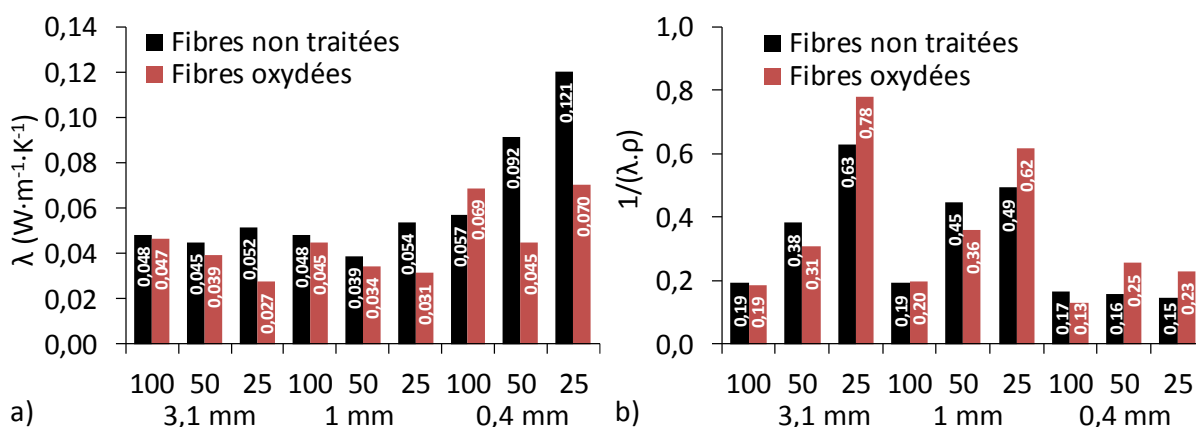


Figure 97 : Évolution a) de la conductivité thermique et b) de l'indice conductivité thermique normalisée ($1/(\lambda\cdot\rho)$) des pains de fibres en fonction de la taille, du traitement des fibres et de la masse volumique initiale des pains.

La réduction des masses volumiques de 100 à 50 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ produit une diminution de la conductivité et donc améliore le caractère isolant des pains de fibres. La réduction de 50 à 25 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ produit l'effet inverse. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que le maillage de fibres n'est plus assez important et mène à de la convection thermique de l'air emprisonné. Cette caractéristique est observable principalement pour les pains de fibres non oxydées. Du fait d'une forte élévation de la masse volumique réelle des pains de fibres oxydées de $M_{\text{ini}} = 0,25 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, les densités n'atteignent pas la valeur de densité optimale à partir de laquelle la conductivité augmente^[418]. De manière générale, le tassement des fibres oxydées améliore l'isolation des pains de fibres. Ainsi, pour chaque matériau, une densité optimale existe, et la diminution de la taille des fibres tend à diminuer cette valeur. De ce

fait, les pains de fibres élaborés à partir des fibres de 0,4 mm montre une élévation directe de la conductivité thermique concomitante à la diminution de la densité des pains.

Afin de pouvoir déterminer les meilleures propriétés en fonction de ces critères de densité^[419], un indice de conductivité thermique par rapport à la densité des pains est présentée dans la figure 97 (b). L'étude montre que le ratio $1/\lambda.\rho$ est plus important pour les pains de fibres non oxydées pour masses volumiques $>50 \text{ kg.m}^{-3}$ et est inversé pour les masses volumiques plus faibles. Cet indice tend à augmenter avec la diminution de la densité des pains de fibres ainsi qu'avec l'augmentation de la taille des fibres. En ne tenant compte que de ces critères, le matériau le plus léger et isolant serait le pain F.Ox.25-3,1. Cependant, la faible tenue mécanique du pain va entraîner un tassement et une dégradation rapide au cours du temps. Le choix du matériau doit aussi prendre en compte ce critère. Ainsi, en éliminant tous les pains friables (Tableau 40), nous pouvons retenir le pain F.50-3,1 qui possède une conductivité thermique de $0,045 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et une masse volumique de 58 kg.m^{-3} . Les propriétés obtenues sont comparables à celles des mats de fibres de lin classiques^[400] ainsi qu'à du textile recyclé^[397] (Annexe 11).

C.3.4. Conclusions

Les pains de fibres montrent de bonnes propriétés thermiques alliées à une faible densité comparables aux matériaux standards utilisés en isolation^[397,398,400,420]. L'oxydation des fibres peut mener à l'amélioration des propriétés esthétiques ainsi qu'à un renforcement de la tenue mécanique des pains de fibres de densités plus élevées et de longueur de fibres les plus importantes. Cependant des tests mécaniques réglementaires doivent être effectués afin de pouvoir confirmer ces observations. De ce fait, plusieurs voies d'amélioration peuvent être abordées. En effet, l'utilisation de fibres plus longues pouvant permettre d'améliorer l'enchevêtrement et la tenue mécanique pourrait améliorer les propriétés mécaniques des pains de fibres. Par ailleurs, d'autres méthodes de mise en œuvre plus favorables à l'industrialisation peuvent être utilisées comme le vapocraquage, l'aiguilletage, ou le thermocollage^[421].

Les bonnes propriétés mécaniques du pain fabriqué exclusivement à partir de mucilage oxydé met en lumière la possibilité d'utiliser cette ressource renouvelable comme matériau léger pouvant être utilisé comme âme dans des panneaux sandwich. La fabrication de matériaux composites légers à partir de mucilage et de fibres de lin pourrait permettre de remplacer les composites existants faits à partir de résines de synthèse dans certaines applications dans les domaines de la construction ou de l'automobile.

C.4. Fabrication de composites mucilage/fibre/époxy

Dans cette étude, nous avons cherché à valoriser le mucilage de lin et analyser l'effet de l'oxydation sur les propriétés mécaniques de la gomme lors de la conception de matériaux composites mucilagineux.

C.4.1. Analyse morphologique de la structure des composites

✚ Analyse macromorphologique des composites

L'aspect macromorphologique des échantillons permet d'observer des défauts en surface et à l'intérieur du cylindre (Figure 98). Ce phénomène est plus observable sur les composites à mucilage non traité. Ces défauts sont dus au remplissage des moules en silicone du fait de la grande viscosité des mélanges obtenus avec le mucilage non traité. La mise en œuvre confirme la diminution de la viscosité du mucilage avec l'oxydation permettant de faciliter le remplissage des moules en silicone et de limiter la production de lacunes et de défauts de surface.

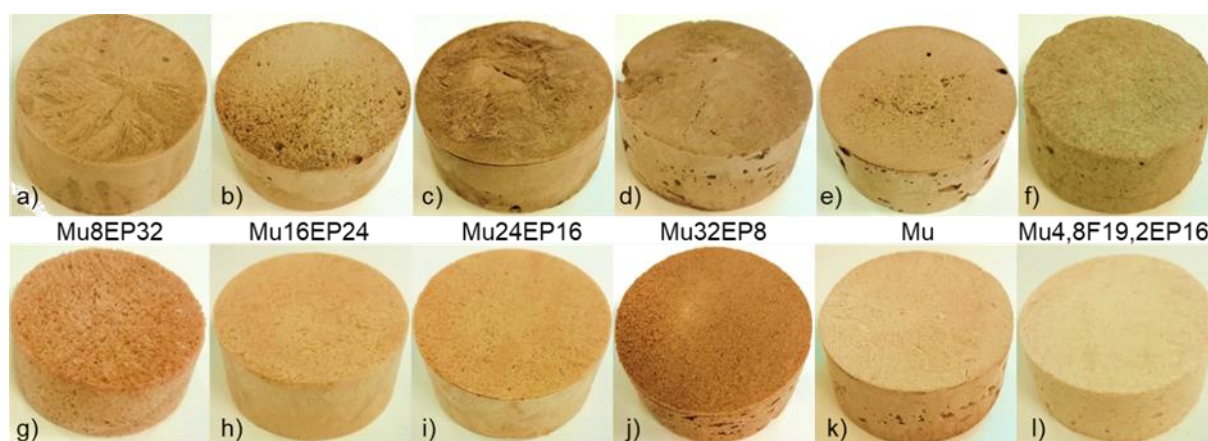


Figure 98 : Échantillons de composites époxy, mucilage et fibres de lin après polissage : a-f mucilage et fibres sans traitement par oxydation, g-l mucilage et fibres oxydés.

Les aspects positifs de l'oxydation de la matière végétale sont le blanchissement des matériaux mais aussi la disparition d'odeurs. Le blanchiment des composites biosourcés peut être un atout pour les industriels et ainsi démocratiser l'utilisation de composites biosourcés. De plus, les biocomposites sont connus pour leurs émissions d'odeurs^[11,422], et leur disparition peut permettre de faciliter leur incorporation dans des domaines porteurs de développement de composites biosourcés comme l'automobile ou la construction.

✚ Analyse macromorphologique des profils de fracture des composites

Des essais de compression ont été effectués pour des déformations jusqu'à 10 % de la hauteur initiale des échantillons. Après la déformation à 10 %, les composites époxy/mucilage montrent un effritement de la surface dû à la propagation de fractures dans le matériau (Figure 99).

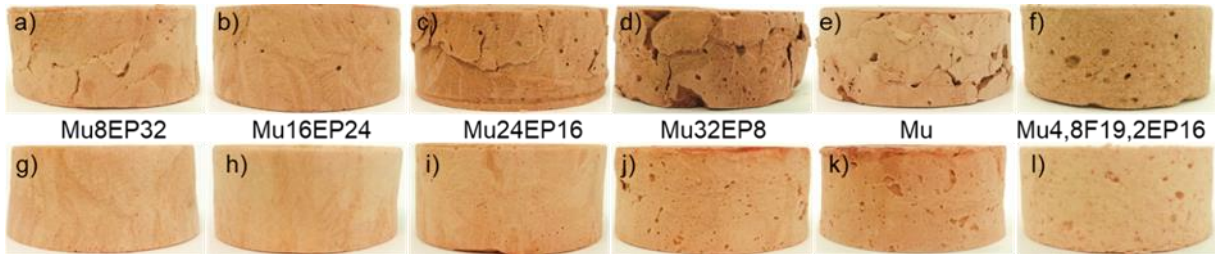


Figure 99 : Profils de fracture des composites époxy, mucilage et fibres de lin après les tests de compression : a-f mucilage et fibres sans traitement chimique, g-l mucilage et fibres oxydés.

L'effritement n'est pas observable pour les composites faits à partir de mucilage oxydé, seule une déformation de la surface du cylindre reste visible. L'oxydation de la matière végétale permet donc de limiter la propagation de fracture lors de la compression des matériaux. Dans les deux cas, les composites à fibres de lin ne montrent aucune fracture ni déformation de surface et la structure conserve son intégrité. Après les tests de compression, les composites chargés de fibres de lin retrouvent leur hauteur initiale. Les fibres permettent donc d'apporter de l'élasticité au matériau.

✚ Analyse MEB de la micromorphologie des composites mucilagineux

La structure de la surface des composites mucilagineux a été étudiée par imagerie MEB et est présentée sur la figure 100.

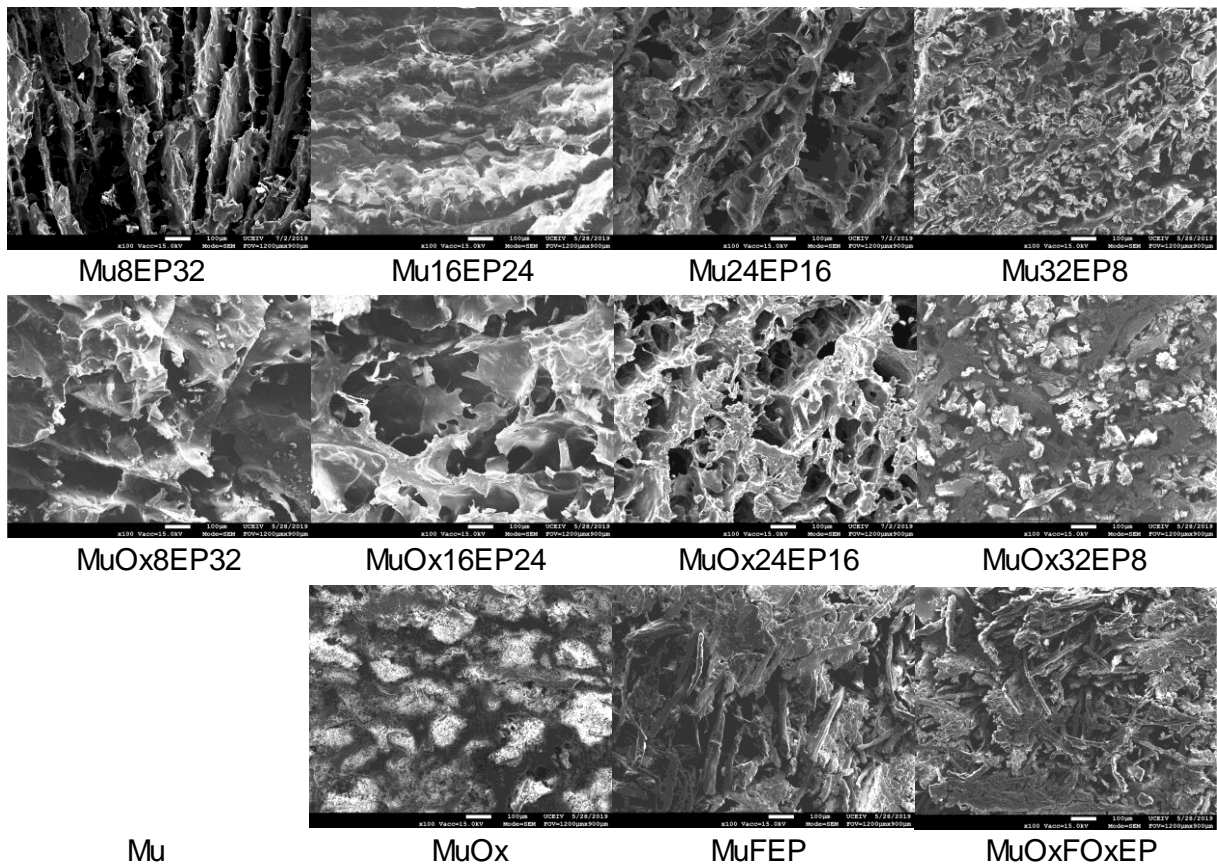


Figure 100 : Analyse MEB de la structure des matériaux mucilagineux (x 100) : a-f mucilage et fibres sans traitement chimique, g-l mucilage et fibres oxydés.

La structure des composites mucilage/époxy s'organise en lamelles (8-13 μm) suivant la hauteur des échantillons. La structure lamellaire est probablement due à l'extraction de l'eau lors de la lyophilisation dans le sens vertical de l'éprouvette. L'augmentation du taux de mucilage dans le composite mène à une structure alvéolée ouverte. Le changement de structure en fonction de l'évolution du ratio mucilage/époxy montre la faible miscibilité des deux composés pouvant diminuer les propriétés mécaniques des matériaux. De nombreux débris présents sur l'échantillon Mu32EP8 montrent des fractures nettes révélant le comportement fragile du mucilage. Ce comportement du mucilage a déjà été observé pour des essais de traction^[186] et une des voies pour plastifier le mucilage est l'utilisation de glycérol^[220].

À faible proportion de mucilage, l'utilisation de mucilage oxydé montre un agencement en alvéoles. Les alvéoles montrent une structure dentelée avec une diminution de la taille des pores en fonction de l'augmentation du taux de mucilage oxydé. Cette diminution peut amener à de meilleures propriétés d'isolation car la diminution de la taille de alvéole diminue la conductivité thermique des matériaux poreux^[423].

Les composites renforcés par des fibres de lin montrent une structure incluant des zones de vide et des zones où les fibres sont prises dans la matrice. Les fibres et fibres oxydées semblent cependant bien imprégnées de matrice au vue des dépôts opérés assurant d'une bonne compatibilisation des fibres et de la matrice.

C.4.2. Étude des propriétés physiques des composites

La densité des échantillons a été mesurée et les résultats sont répertoriés dans le tableau 41. Nous pouvons noter que la densité des composites mucilagineux augmente significativement avec l'augmentation du taux de mucilage oxydé et semble stable dans le cas des échantillons effectués avec du mucilage non traité. Ceci indique que la densité du mucilage est proche de celle de la résine époxy ($d=1,10$)^[424] tandis que celle du mucilage oxydé est plus élevée. Les échantillons fabriqués à partir du mucilage ou mucilage oxydé purs (40 g + 160 g d'eau) permettent de remonter à une valeur indicative de la densité de chacun des échantillons ($d_{\text{Muci}} = 1,14$ et $d_{\text{MuOx}} = 1,56$). Les fibres de lin ($d = 1,4-1,5$)^[79,80,82] étant plus légères que le mucilage, les composites chargés en fibres de lin ont la densité la plus faible. Les composites à fibres et mucilage oxydé ont une densité supérieure ce qui est en accord avec la diminution des masses molaires du mucilage oxydé lors de l'oxydation facilitant le compactage des molécules. De plus, du fait de l'élimination des composés (hémicellulose, lignine, pectine) lors de l'oxydation, les fibres ont un taux de cellulose (composant le plus lourd des fibres) plus élevé ce qui explique que les composites à fibres oxydées soient plus denses.

Tableau 41 : Propriétés physiques et dimensionnelles des composites faits à partir de fibres et mucilage de lin oxydés et non oxydés et résine époxy (dénomination cf. tableau 34).

Échantillon	Densité ρ (Kg.m ⁻³)	Diamètre (mm)	Rs** (%)	Échantillon	Densité ρ (Kg.m ⁻³)	Diamètre (mm)	Rs (%)
Mu8EP32	219,5 ± 3,0	43,57 ± 0,19	5,6	MuOx8EP32	236,7 ± 4,7	43,12 ± 0,32	7,6
Mu16EP24	225,1 ± 3,8	43,57 ± 0,28	5,7	MuOx16EP24	259,9 ± 7,3	42,97 ± 0,01	8,2
Mu24EP16	211,5 ± 7,8	43,52 ± 0,14	5,9	MuOx24EP16	275,3 ± 6,0	42,07 ± 0,68	12,0
Mu32EP24	219,9 ± 8,2	43,04 ± 0,24	7,9	MuOx32EP24	286,0 ± 5,6	42,11 ± 0,09	11,9
Mu	228,9 ± 9,3	42,60 ± 1,21	9,8	MuOx	311,4 ± 3,4	41,84 ± 0,45	13,0
MuFEP	194,4 ± 5,3	44,84 ± 0,16	0,1	MuOxFOxEP	209,4 ± 2,5	44,71 ± 0,08	0,6

* Retrait de section

Lors de l'étape de lyophilisation, les composites ont subi un retrait de surface ($D_0 = 44,85$ mm). Ce retrait augmente avec la teneur en mucilage ou mucilage oxydé ce qui permet de déduire que le retrait dimensionnel provient du mucilage. La comparaison entre les composites effectués avec du mucilage et du mucilage oxydé montre un retrait plus important lors de la fabrication des composites avec le mucilage oxydé. Ce retrait peut être lié au taux de gonflement car lors de la fabrication le mucilage est incorporé à son état gonflé^[189] et lors du séchage le mucilage reprend ses dimensions initiales. Il a été démontré que le traitement alcalin des fibres d'abaca augmentait le gonflement^[92]. L'étape d'oxydation effectuée en milieu alcalin peut donc être la source de ce retrait surfacique plus important. Ce retrait doit être pris en compte lors de la mise en œuvre de pièces. L'incorporation des fibres permet de diminuer drastiquement le retrait surfacique des échantillons et ainsi d'augmenter la stabilité dimensionnelle des composites.

C.4.3. Étude des propriétés mécaniques et critères de choix de matériaux

Des tests de compression sur les composites mucilagineux ont été effectués et les résultats sont répertoriés dans le tableau 42.

Tableau 42 : Tableau récapitulatif des résultats de compression

Échantillon	E_c^* (Mpa)	σ_{10}^{**} (kPa)	Échantillon	E_c (Mpa)	σ_{10} (kPa)
Mu8EP32	11,8 ± 0,5	721 ± 9	MuOx8EP32	10,3 ± 1,5	654 ± 39
Mu16EP24	6,2 ± 1,7	456 ± 67	MuOx16EP24	8,0 ± 1,7	425 ± 65
Mu24EP16	11,4 ± 2,4	562 ± 50	MuOx24EP16	9,6 ± 2,0	441 ± 29
Mu32EP24	14,9 ± 2,3	784 ± 110	MuOx32EP24	11,9 ± 2,0	722 ± 52
Mu	10,6 ± 1,2	742 ± 100	MuOx	19,2 ± 0,4	1275 ± 24
MuFEP	5,6 ± 0,1	352 ± 1	MuOxFOxEP	10,1 ± 0,6	454 ± 28

*Rigidité face à l'effondrement de cavités microscopiques (mesurée dans la partie quasi-linéaire des courbes de compression), **contrainte à 10 % de déformation. Déterminés selon les courbes de l'annexe 14.

L'évolution de E_c et σ_{10} montre qu'il y a un minimum de rigidité et de résistance pour 40 %m de mucilage ou mucilage oxydé et 60 %m de résine. La diminution des propriétés mécaniques pour ces concentrations montre que le mucilage de lin et l'époxy ne sont pas miscibles. En dessous de ce taux, le mucilage joue le rôle de renfort dans une matrice époxy, et au-dessus de ce taux c'est l'inverse. Dans

le cas des composites utilisant le mucilage non oxydé, le mélange Mu32EP24 permet d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques. Cela peut être dû à la structure alvéolaire plus marquée. L'oxydation du mucilage a permis d'augmenter E_c de 81,1 % et de 71,8 % la contrainte du matériau mucilagineux pur pour atteindre des propriétés proches du liège^[425]. Nous pouvons supposer qu'une fois cuit, des liaisons fortes entre les COOH ou -COOH/-OH sont formées.

E_c (+80 %) et σ_{10} (+28,9) en déformation sont plus élevés pour les composites à fibre et mucilage oxydés MuOxFOxEP que sans traitement. Cela peut être dû à une meilleure interface entre les fibres oxydées et la résine. Le rapport L/D étant peu différent entre les fibres traitées et non traitées ce facteur peut être minimisé.

Les indices de choix des matériaux F_E et F_σ calculés à partir de la densité et des résultats des propriétés mécaniques des matériaux testés précédemment sont présentés dans le tableau 43. Dans le cas d'un matériau léger, la rigidité est le critère principal, le Mu32EP8 semble être le matériau le plus prometteur. Si la résistance à la compression est la plus importante alors ce sera le mucilage oxydé qui sera privilégié. Dans les deux cas, ce sont les deux matériaux les plus intéressants en termes de rigidité ou de résistance à la compression. Les matériaux ainsi produits peuvent être comparés aux autres matériaux selon l'indice du module spécifique sur la contrainte spécifique tirés de la méthode d'Ashby. Les composites formés ont des propriétés comparables aux mousses polymères rigides^[425].

Tableau 43 : Critères de choix des matériaux

Échantillon	$F_E=E/\rho$ (GPa/(kg.m ⁻²))	$F_\sigma=\sigma_{10}/\rho$ (MPa/(kg.m ⁻²))	Échantillon	$F_E=E/\rho$ (GPa/(kg.m ⁻²))	$F_\sigma=\sigma_{10}/\rho$ (MPa/(kg.m ⁻²))
Mu8EP32	5,38E-05	3,3E-03	MuOx8EP32	4,34E-05	2,8E-03
Mu16EP24	2,77E-05	2,0E-03	MuOx16EP24	3,08E-05	1,6E-03
Mu24EP16	5,39E-05	2,7E-03	MuOx24EP16	3,50E-05	1,6E-03
Mu32EP24	6,75E-05	3,6E-03	MuOx32EP24	4,16E-05	2,5E-03
Mu	4,65E-05	3,2E-03	MuOx	6,15E-05	4,1E-03
MuFEP	2,90E-05	1,8E-03	MuOxFOxEP	4,84E-05	2,2E-03

D'autres caractéristiques peuvent les départager comme la capacité thermique, le coût économique et environnementale de fabrication. Mais en regard des déformations obtenues après compression, le mucilage oxydé semble le plus adéquat.

C.4.4. Conclusions

Bien que le procédé de mise en œuvre par lyophilisation ne puisse être utilisé industriellement pour des grandes pièces composites, ces premiers essais de valorisation du mucilage montrent la possibilité de l'utilisation de ce dernier comme liant dans un matériau léger ou comme matériau isolant brut. Les propriétés mécaniques comparables au liège associées à une faible densité font de ces

matériaux une solution pouvant remplacer les mousses rigides de polymères pétro-sourcées. De plus, l'effet de l'oxydation sur le mucilage et les fibres conduit à améliorer les propriétés esthétiques des matériaux produits ainsi que l'élimination d'odeurs permettant d'élargir les domaines d'applications industriels. De nombreuses caractéristiques doivent être prises en compte lors de l'élaboration du matériau isolant^[395,396]. Ainsi pour compléter ce travail, des tests de reprise d'humidité ainsi que la détermination de la conductivité thermique pourraient permettre de pouvoir comparer les composites formés aux matériaux isolants classiques et ainsi apporter des nouvelles voies de valorisation.

Conclusion et perspectives

L'optimisation par voie ultrasonique du greffage époxy sur l'isosorbide a permis de synthétiser un précurseur époxy hautement fonctionnalisé permettant la réalisation d'une résine époxy biosourcée possédant des propriétés thermiques et mécaniques équivalentes, et dans certains cas supérieures, à une résine standard. Cela a permis d'élaborer des matériaux composites époxy/lin aux performances comparables aux meilleurs matériaux pétro-sourcés de mêmes compositions.

Le traitement ultrasonique des fibres de lin a permis d'individualiser les faisceaux en fibres unitaires. Dans le cas des composites fibres de lin/époxy, ce traitement diminue les propriétés à l'interface engendrant une réduction des propriétés mécaniques alors qu'il permet d'améliorer la résistance et de la rigidité du composite PLA/fibres courtes de lin. L'amélioration des propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres de lin sonifiées est donc très dépendante de la nature de la matrice polymère employée. Il serait donc intéressant de tester le traitement des fibres de lin par voie ultrasonique avec d'autres matrices polymères.

L'étude des fibres de lin oxydées comme renfort d'un composite thermoplastique PLA/lin a démontré une faible résistance thermique lors de la mise en œuvre par injection provoquant des dégradations à l'origine de pertes des propriétés mécaniques. À l'inverse, dans le cas de la fabrication de composites mucilagineux, le traitement par oxydation des fibres et du mucilage ont permis une amélioration significative des propriétés mécaniques en compression. De plus, la fabrication des pains de fibres a permis de mettre en évidence une amélioration de l'intégrité des pains pour les fibres de 3,1mm oxydées. Toutefois, les modifications apportées par l'oxydation ont augmenté la densité des pains tout en diminuant les propriétés d'isolation. Cependant, la meilleure homogénéisation, le blanchiment et la réduction d'odeurs peuvent être des atouts importants dans le développement de matériaux isolants biosourcés à base de fibres végétales.

Enfin, la valorisation du mucilage dans la fabrication de composites biosourcés a permis de mettre en évidence les bonnes propriétés en compression du mucilage oxydé et la possibilité de fabriquer un matériau léger pouvant concurrencer les mousses synthétiques couramment utilisées dans le secteur automobile. Son origine renouvelable et biosourcée, ses propriétés de biodégradabilité associées à un faible coût peuvent permettre la fabrication de composites concurrentiels pour le secteur automobile ou la construction.

Les matériaux confectionnés à partir de polysaccharides est en voie de développement dans différents domaines exploitant les caractéristiques variées des différentes sources étudiées. Par exemple, des recherches sur les matériaux à base d'acides polyuroniques modifiés par de courtes chaînes de hyaluronate et de dihydrazide d'acide adipique ont permis d'obtenir un hydrogel hydrophobe avec des propriétés en compression équivalentes ($E_c = 10,7-26,9$ kPa) à celles obtenues sur nos composites mucilagineux. Des traitements similaires pourraient permettre de renforcer les propriétés mécaniques et de modifier le caractère hydrophile du mucilage. De plus, des investigations sur l'oxydation suivie d'une acétylation de la féculé de maïs ont permis de démontrer le caractère antimicrobien des films produits^[426]. Ces exemples montrent diverses voies de développement des polysaccharides comme matrice biosourcée utilisable dans des domaines d'applications variés. Ainsi, les bonnes caractéristiques obtenues sur les matériaux mucilagineux ouvrent de nombreuses perspectives de développement et d'applications du mucilage de lin.

Conclusions générales et perspectives

Le travail mené au sein de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) sur le développement de nouveaux composites agrosourcés à base de lin est la résultante d'une nouvelle collaboration avec les acteurs de la filière du lin des Hauts de France. Elle correspond ainsi aux premiers travaux au sein de l'unité sur la thématique de la valorisation de la biomasse qui ont conduit à la création d'un laboratoire dédié sur la plateforme IRENE.

La première partie des travaux a été consacré à la synthèse de précurseurs d'isosorbide époxy et polyuréthanes biosourcés comme alternatives respectives aux diglycidyles éthers de bisphénol A (DGEBA) et à l'isocyanate considérés comme toxiques. La synthèse de diglycidyle éther d'isosorbide (DGEI) biosourcée classique a été grandement améliorée par l'utilisation d'ultrasons de haute puissance qui ont permis d'aboutir à la création de composés totalement époxydés. Ces molécules ont permis d'obtenir une réticulation importante formant un dense réseau 3D avec les durcisseurs, favorable pour les bonnes propriétés thermomécaniques aux résines thermodurcissables. Les études réalisées sur la conversion des DGEI en carbonates cycliques d'isosorbide par carbonatation ont permis de confirmer les hautes sélectivité et réactivité de l'iodure de tétrabutylammonium (TBAI) utilisé comme agent de transfert de phase. Les essais réalisés selon des conditions douces de pression et de température ont permis de limiter la dégradation thermique engendrée lors de cette synthèse rendant favorable la transposition du protocole employé à d'autres molécules. Les essais sous ultrasons n'ont pas apporté les bénéfices attendus, toutefois, d'autres tests utilisant les hautes fréquences ultrasoniques susceptibles d'engendrer des effets sonochimiques sont prévus, et d'autres types de molécules plateformes issues de saccharides plus solubles dans le MEK sont envisagées.

La seconde partie a concerné la modification physico-chimique de la gomme de lin et des fibres par voie classique ou par irradiation ultrasonique. La caractérisation du mucilage par RMN ^1H , ^{13}C et DOSY sur les fractions dialysées a révélé la structure complexe de la gomme et la présence d'autres composés tels que les macromolécules de lignanes, les acides gras et des acides non liés. Ces analyses ont permis d'entrevoir le caractère thermosensible du mucilage confirmé par spectrofluorimétrie. Cette propriété provient du réarrangement des chaînes de polysaccharides avec l'élévation de la température grâce à la présence des glycoprotéines. Les perspectives concernant la caractérisation du mucilage sont d'approfondir encore les études RMN et le caractère thermosensible du mucilage et d'investiguer d'autres propriétés comme les propriétés rhéologiques, d'absorption d'humidité, et d'émulsion. Dans ce chapitre, nous avons également montré que les propriétés physico-chimiques de la gomme de lin étaient dépendantes de la méthode et des paramètres d'extraction. Pour la première

fois il a été testé une montée en échelle de la cavitation acoustique pour l'extraction de la gomme de lin. L'examen du ratio rendement/énergie consommée a montré que les essais en mode batch étaient performants et validaient une extrapolation en mode pilote. Par ailleurs, nous avons entrepris l'oxydation du mucilage selon la méthode TEMPO/NaBr/NaOCl conventionnelle couramment utilisée sur la cellulose ou l'amidon. L'oxydation par méthode classique a été comparée à une méthode d'oxydation assistée par ultrasons en cuve multifréquence. La voie acoustique a montré d'excellents rendements par rapport à la méthode thermique. La suite des travaux de cette thèse prévoit d'optimiser la réaction d'oxydation en optimisant la puissance utilisée à la fréquence de 100 kHz.

Dans la troisième et dernière partie des travaux de recherche, nous avons formulé et élaboré de nouveaux composites à partir des constituants décrits dans les chapitres précédents. Dans un premier temps, nous avons valorisé les précurseurs époxy synthétisés par voie ultrasonique dans la confection d'un composite unidirectionnel à base de DGEI/IPD renforcée par des fibres de lin. Les composites époxy/lin formés ont montré des performances thermiques et mécaniques équivalentes aux meilleurs composites époxy lin de la littérature. Ensuite, la fabrication de composites injectés à partir de PLA renforcé par des fibres courtes de lin modifiées par oxydation et sonication a permis de mettre en évidence les effets positifs du traitement ultrasonique sur l'individualisation des fibres et l'amélioration des résistance et rigidité des matériaux. Ces résultats ont mis en exergue que l'amélioration apportée par la sonication des fibres est dépendante de la nature de la matrice. Les études sur les propriétés des fibres modifiées nous ont également poussé à tester les propriétés d'isolation des fibres en fonction du traitement lors de l'élaboration de panneaux de fibres pour l'isolation thermique. Enfin, nous avons incorporé de la gomme de lin dans la fabrication de matériaux composites. Il a été montré que l'oxydation du mucilage pouvait améliorer les propriétés mécaniques en compression. De plus, l'ajout de fibres permet d'augmenter la flexibilité des composites mucilagineux. Ajoutés à la bonne stabilité thermique du mucilage, ces résultats montrent l'intérêt à augmenter la part de mucilage dans les matériaux composites.

L'ensemble des résultats obtenus nous permettent d'envisager l'intégration d'autres propriétés aux matériaux composites. En effet, afin d'envisager une production des matériaux à grande échelle, ils doivent intégrer des propriétés de tenue au feu améliorées. C'est la raison pour laquelle nous proposons de les rendre intumescent. Cet objectif pourra être réalisé par deux voies complémentaires, comprenant d'une part la modification des constituants des composites (résine, fibre, polysaccharide) par greffage chimique de groupements améliorant les propriétés thermiques (dérivés de phosphore, de silice) et d'autre part via la formulation d'assemblages fibres/retardateurs de flamme (oxydes métalliques, argile, graphite expansé). La stratégie étudiée repose sur l'ignifugation des composants déjà obtenus par différentes voies. En premier lieu, la structure lamellaire du graphite permettra l'intercalation d'atomes ou de petites molécules qui se décomposeront en produisant un

gaz sous l'action de la chaleur induisant une expansion du carbone jusqu'à 300 fois leur volume initial (Figure 101 a). Ensuite, un traitement par le triéthyl phosphite d'une résine époxy permettra d'augmenter les performances thermiques du prépolymère. Enfin, il sera également envisageable de greffer à la surface des fibres de lin un dérivé de silice pyrogénique pouvant être utilisé comme agent anti-feu, notamment en diminuant drastiquement la production de fumée lors de la combustion. Ainsi, nous exploiterons la réactivité du groupement chlorobenzyle qui sera greffé sur la silice puis modifié par de l'azoture de sodium. Cet intermédiaire sera ensuite réduit pour donner une silice pyrogénique aminée susceptible d'être liée chimiquement à la surface de fibres de lin.

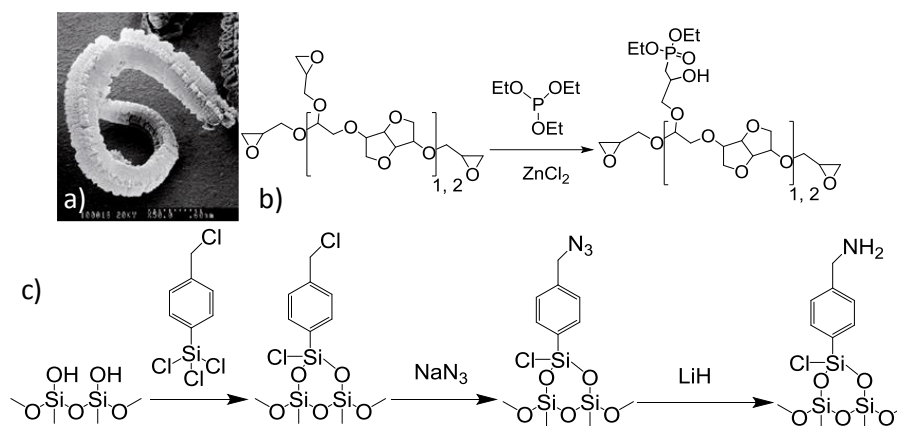


Figure 101 : Méthodes d'ignifugation : a) expansion du graphite intercalé, b) synthèse d'une résine thermodurcissable époxy à base d'isosorbide, c) synthèse de la silice pyrogénique aminobenzylée.

Par ailleurs, de nombreuses modifications pourront être envisagées avec le mucilage pour le rendre hydrophobe, par exemple en greffant le mucilage avec du dihydrazide d'acide adipique pour donner un dérivé de mucilage contenant une amine. Ce mucilage aminé pourra permettre la formation d'un hydrogel insoluble dans l'eau en réagissant avec du 1,1-carbonyldiimidazole en solution aqueuse. L'hydrogel réticulé pourra être dégradé et non cytotoxique, donc adapté aux applications biomédicales. Une autre application comme capteur de polluant est envisagée à partir de la réaction d'anhydride octényl succinique et de 1,4-butane sultone. Les études effectuées sur la modification d'amidon ont été appliquées pour solubiliser le benzo[a]pyrène en vue de sa dégradation par le procédé de Fenton.

Références bibliographiques

- [1] J. C. Philp, A. Bartsev, R. J. Ritchie, M. A. Baucher, and K. Guy, "Bioplastics science from a policy vantage point," *N. Biotechnol.*, vol. 30, no. 6, pp. 635–646, 2013.
- [2] Center of International Environmental Law, "The Long-Term Prospects for the Plastics Boom," *Fueling Plastics*, pp. 1–14, 2018.
- [3] I. M. Efendiyeva, "Ecological problems of oil exploitation in the Caspian Sea area," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 28, pp. 227–231, 2000.
- [4] R. Michalski and A. Ficek, "Environmental pollution by chemical substances used in the shale gas extraction — a review," *Desalin. Water Treat.*, no. April, pp. 37–41, 2015.
- [5] N. De Beus, M. Carus, and M. Barth, "Carbon Footprint and Sustainability of Different Natural Fibre for Biocomposites and Insulation Material.," *Carbon Footprint Natural Fibres*, no. April, p. 57, 2019.
- [6] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, and J. P. Pascault, "Biobased thermosetting epoxy: Present and future," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 2, pp. 1082–1115, 2014.
- [7] L. Maisonneuve, O. Lamarzelle, E. Rix, E. Grau, and H. Cramail, "Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 22, pp. 12407–12439, 2015.
- [8] J.-F. Fabre, E. Lacroux, R. Valentin, and Z. Mouloungui, "Ultrasonication as a highly efficient method of flaxseed mucilage extraction," *Ind. Crops Prod.*, vol. 65, pp. 354–360, 2015.
- [9] Centre d'animation régional en matériaux avancés - CARMA, "Glossaire des matériaux composites," 2006.
- [10] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley, "Environmental impact analysis of the production of flax fibres to be used as composite material reinforcement," *J. Biobased Mater. Bioenergy*, vol. 5, no. 1, pp. 153–165, 2011.
- [11] O. Faruk, A. K. Bledzki, H. P. Fink, and M. Sain, "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, 2012.
- [12] S. Guyomard, "Point sur la récolte de lin fibre 2018, plutôt rassurant," *Terre-net*, 2018. [Online]. Available: <https://www.terre-net.fr/observatoire-technique-culturelle/strategie-technique-culturelle/article/une-recolte-2018-rassurante-pour-la-filiere-217-142111.html>. [Accessed: 09-Apr-2019].
- [13] J.-M. Lévêque, G. Cravotto, F. Delattre, and P. Cintas, *Organic Sonochemistry: Challenges and Perspectives for the 21st Century*. Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [14] M. Uemura, "History of Composites," *Sen'i Gakkaishi*, vol. 48, no. 12, pp. 636–642, 2012.
- [15] C. M. Market, "Global composite material market," 2018.
- [16] D. Gay, *Composite Materials: Design and Applications, Third Edition*. CRC Press, 2014.
- [17] M. Sauer, M. Kühnel, and E. Witten, "Composites Market Report 2017: The global CF and CC Market," 2017.
- [18] T. J. Reinhart, "Overview of composite materials," in *Handbook of composites*, S. T. Peters, Ed. London: Chapman & Hall, 1998, pp. 21–33.
- [19] D. O. Rourke and S. Connolly, "Just oil ? The distribution of environmental and social impacts of oil production and consumption," *Environ. Soc. impacts oil*, pp. 587–617, 2003.
- [20] GreenWin, "BIC – Bio-based Industries Consortium," 2018. [Online]. Available:

<https://www.greenwin.be/page/bic>. [Accessed: 09-Apr-2019].

- [21] Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, "Soutenir le développement des produits biosourcés," *ADEME & Vous : La lettre Stratégie*, vol. 47, p. 11, 2016.
- [22] N. Saheb and J. Jog, "Natural Fiber Polymer Composites : A Review," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 2329, no. July, pp. 351–363, 2015.
- [23] L. Shen, J. Haufe, M. K. Patel, and G. Science, "Product overview and market projection of emerging bio-based plastics," 2009.
- [24] L. Mohammed, M. N. M. Ansari, G. Pua, M. Jawaid, and M. S. Islam, "A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2015, pp. 1–15, 2015.
- [25] M. J. Mochane, T. C. Mokhena, T. H. Mokhothu, A. Mtibe, E. R. Sadiku, and S. S. Ray, "Recent progress on natural fiber hybrid composites for advanced applications : A review," *eXPRESS Polym. Lett.*, vol. 13, no. 2, pp. 159–198, 2019.
- [26] A. Bourmaud, J. Beaugrand, D. U. Shah, V. Placet, and C. Baley, "Towards the design of high-performance plant fibre composites," *Progress in Materials Science*, vol. 97, pp. 347–408, 2018.
- [27] M. Chatain, "Matériaux composites : présentation générale," *Techniques de l'Ingénieur*, pp. 1–11, 2009.
- [28] M. Jawaid and H. P. S. Abdul Khalil, "Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review," *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 1, pp. 1–18, 2011.
- [29] D. J. Vaughan, "Fiberglass reinforcement," in *Handbook of composites*, 1998, pp. 131–155.
- [30] L. Berreur, B. De Maillard, and S. Nöspenger, "L'industrie française des matériaux composites," 2002.
- [31] C. Baley, "Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites," *Techniques de l'Ingénieur*, p. 17, 2013.
- [32] G. Dupuet, "Fibres de Carbone," *Techniques de l'ingénieur*, p. 15, 2008.
- [33] AFSSET, "Rapport d'expertise collective relatif aux laines minérales et aux filaments continus de verre," 2008.
- [34] M. Bourgeois, "Fibres agrosourcées," *Techniques de l'Ingénieur*, p. 11, 2011.
- [35] M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau, and F. Cardona, "Composites : Part B Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites : An overview," *Compos. Part B*, vol. 43, no. 7, pp. 2883–2892, 2012.
- [36] N. Abilash and M. Sivapragash, "Optimizing the delamination failure in bamboo fiber reinforced polyester composite," *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, vol. 28, no. 1, pp. 92–102, 2016.
- [37] ASTM International, "Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. ASTM-D6866-12," pp. 1–14, 2015.
- [38] B. Ferrero, V. Fombuena, O. Fenollar, T. Boronat, R. Balart, and U. Polite, "Development of Natural Fiber-Reinforced Plastics (NFRP) Based on Biobased Polyethylene and Waste Fibers from *Posidonia oceanica* Seaweed," *Polym. Compos.*, vol. 36, no. 8, pp. 1378–1385, 2014.
- [39] ASTM International, "Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. Astm D6400-12." pp. 1–3, 2012.
- [40] AFNOR, "NF EN 13432 Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodegradation." p. 21, 2000.
- [41] T.-D. Ngo, "Natural Fibers for Sustainable Bio-Composites," in *Natural and Artificial Fiber-Reinforced Composites as Renewable Sources*, 2018, pp. 107–126.
- [42] D. U. Shah, "Natural fibre composites: Comprehensive Ashby-type materials selection charts,"

- Mater. Des.*, vol. 62, pp. 21–31, 2014.
- [43] J. Biagiotti, D. Puglia, and J. M. Kenny, “A Review on Natural Fibre-Based Composites-Part I,” *J. Nat. Fibers*, vol. 1, no. 2, pp. 37–68, 2004.
- [44] W. Boerjan, J. Ralph, and M. Baucher, “Lignin Biosynthesis,” *Annu. Rev. Plant Biol.*, vol. 54, no. 1, pp. 519–546, 2003.
- [45] A. Dureuil, “Agrocomposites - Une structuration nécessaire de la filière en France,” *Agrobiobase*, 2012. [Online]. Available: <http://www.agrobiobase.com/fr/dossier/agrocomposites-une-structuration-necessaire-de-la-filiere-en-france>. [Accessed: 23-May-2019].
- [46] C. Meirhaeghe, “Évaluation de la disponibilité et de l’accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France,” 2011.
- [47] A. Vivet, “HDR - Renforcement des matrices polymères et des matériaux composites par des nanoparticules,” Caen, 2013.
- [48] P. Krishnaiah, C. T. Ratnam, and S. Manickam, “Enhancements in crystallinity, thermal stability, tensile modulus and strength of sisal fibres and their PP composites induced by the synergistic effects of alkali and high intensity ultrasound (HIU) treatments,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 34, pp. 729–742, 2017.
- [49] C. A. S. Hill, H. P. S. A. Khalil, and M. D. Hale, “A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres,” *Ind. Crop. Prod.*, vol. 8, pp. 53–63, 1998.
- [50] A. P. Sherey, J. Kuruvilla, G. D. G. Mathew, L. A. Pothan, and T. Sabu, “Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fiber and short banana fiber,” *Compos. Part A*, vol. 41, no. 10, pp. 1380–1387, 2010.
- [51] S. Fu and B. Lauke, “Effects of fibre length and fibre orientation distributions on the tensile strength of short-fibre-reinforced polymers,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 56, no. 10, pp. 1179–1190, 1996.
- [52] K. C. Manikandan Nair, S. Thomas, and G. Groeninckx, “Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 16, pp. 2519–2529, 2001.
- [53] A. S. Singha and A. K. Rana, “Effect of Silane Treatment on Physicochemical Properties of Lignocellulosic *C. indica* Fiber,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, pp. 2473–2484, 2011.
- [54] A. Amiri, C. A. Ulven, and S. Huo, “Effect of chemical treatment of flax fiber and resin manipulation on service life of their Composites using time-temperature superposition,” *Polymers (Basel)*, vol. 7, no. 10, pp. 1965–1978, 2015.
- [55] L. E. Asp, “The effects of moisture and temperature on the interlaminar delamination toughness of a carbon/epoxy composite,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 58, no. 6, pp. 967–977, 1998.
- [56] A. Stamboulis, C. A. Baillie, and T. Peijs, “Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers,” *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 8, pp. 1105–1115, 2001.
- [57] A. Thuault, “Approche multi-échelle de la structure et du comportement mécanique de la fibre de lin,” 2011.
- [58] F. Vilaseca, A. Valadez-gonzalez, P. J. Herrera-franco, M. À. Pèlach, J. Pere, and P. Mutjé, “Bioresource Technology Biocomposites from abaca strands and polypropylene . Part I : Evaluation of the tensile properties,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 1, pp. 387–395, 2010.
- [59] D. C. Nguen, “Caractérisation de l’interface fibre/matrice . Application aux composites polypropylène/chanvre,” 2016.
- [60] A. Le Duigou, A. Kervoelen, A. Le Grand, M. Nardin, and C. Baley, “Interfacial properties of flax fibre-epoxy resin systems: Existence of a complex interphase,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 100, pp. 1–10, 2019.

pp. 152–157, 2014.

- [61] A. Day, K. Ruel, G. Neutelings, D. Crônier, H. David, S. Hawkins, and B. Chabbert, “Lignification in the flax stem: Evidence for an unusual lignin in bast fibers,” *Planta*, vol. 222, no. 2, pp. 234–245, 2005.
- [62] C. Andème-Onzighi, R. Girault, I. His, C. Morvan, and A. Driouich, “Immunocytochemical characterization of early-developing flax fiber cell walls,” *Protoplasma*, vol. 213, no. 3–4, pp. 235–245, 2000.
- [63] K. Charlet, C. Baley, C. Morvan, J. P. Jernot, M. Gomina, and J. Bréard, “Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 8, pp. 1912–1921, 2007.
- [64] W. H. Morrison, R. Holser, and D. E. Akin, “Cuticular wax from flax processing waste with hexane and super critical carbon dioxide extractions,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 24, no. 2, pp. 119–122, 2006.
- [65] T. A. Gorshkova, S. E. Wyatt, V. V. Salnikov, D. M. Gibeaut, M. R. Ibragimov, V. V. Lozovaya, and N. C. Carpita, “Cell-Wall Polysaccharides of Developing Flax Plants,” *Plant Physiol.*, vol. 110, no. 3, pp. 721–729, 1996.
- [66] A. Bourmaud, C. Morvan, A. Bouali, V. Placet, P. Perré, and C. Baley, “Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 44, pp. 343–351, 2013.
- [67] A. Lefeuvre, A. Bourmaud, C. Morvan, and C. Baley, “Elementary flax fibre tensile properties: Correlation between stress-strain behaviour and fibre composition,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 52, pp. 762–769, 2014.
- [68] S. J. Eichhorn, C. A. Baillie, N. Zafeiropoulos, M. L. Y., A. M. P., D. A., K. M. Entwistle, G. C. Herrera-Franco, P. J. Escamilla, L. Groom, M. Hughes, C. Hill, T. G. Rials, and P. M. Wild, “Current international research into cellulosic fibres and composites,” *J. f Mater. Science*, vol. 36, pp. 2107–2131, 2001.
- [69] I. Sakurada, Y. Nukushina, and T. Ito, “Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers,” *J. Polym. Sci.*, vol. 57, no. 165, pp. 651–660, 1962.
- [70] L. J. Gibson, “The heirarchical structure and mechanics of plant materials,” *J. R. Soc. Interface*, vol. 9, no. August, pp. 2749–2766, 2012.
- [71] R. Li, J. Fei, Y. Cai, Y. Li, J. Feng, and J. Yao, “Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 76, no. 1, pp. 94–99, 2009.
- [72] C. Baley, “Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, pp. 939–948, 2002.
- [73] N. Singh, A. Devi, and M. B. Bishnoi, “Overview of the Process of Enzymatic Transformation of Biomass,” *Bioeconomy*, p. 30, 2019.
- [74] M. Ochoa-Villarreal, E. Aispuro-Hernández, I. Vargas-Arispuro, and M. Á. Martínez-Téllez, “Plant Cell Wall Polymers: Function, Structure and Biological Activity of Their Derivatives,” in *Polymerization*, Intechopen, 2012, pp. 63–86.
- [75] D. Mohnen, “Pectin structure and biosynthesis,” *Curr. Opin. Plant Biol.*, vol. 11, no. 3, pp. 266–277, 2008.
- [76] R. Ciriminna, A. Fidalgo, R. Delisi, L. M. Ilharco, and M. Pagliaro, “Pectin production and global market,” *Agro Food Ind. Hi Tech*, vol. 27, no. 5, pp. 17–20, 2016.
- [77] L. Leclere, P. Van Cutsem, and C. Michiels, “Anti-cancer activities of pH- or heat-modified pectin,” *Front. Pharmacol.*, vol. 4 OCT, no. October, 2013.
- [78] S. Hemmati, H. Seradj, and N. Mehrabi, “Characterization of the lignin polymer in Brassicaceae family,” *Res. J. Pharmacogn.*, vol. 4, no. 2, pp. 1–13, 2017.

- [79] G. Cristaldi, A. Latteri, G. Recca, and G. Cicala, "Composites Based on Natural Fibre Fabrics," in *Woven Fabric Engineering*, Polona Dob., InTech, 2010, pp. 317–342.
- [80] D. B. Dittenber and H. V. S. Gangarao, "Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 8, pp. 1419–1429, 2012.
- [81] A. Bismarck, I. Aranbefwi-askargorta, T. Lampke, B. Wielage, A. Stamboulis, I. Shenderovich, and H.-H. Limbach, "Cellulose Fibers ; Surface Properties and the," *Polym. Compos.*, vol. 23, no. 5, pp. 872–894, 2002.
- [82] S. K. Batra, "Other Long Vegetable Fibers: Abaca, Banana, Sisal, Henequen, Flax, Ramie, Hemp, Sunn, and Coir," in *Handbook of fiber chemistry*, 2006, pp. 453–520.
- [83] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. Liu, G. C. Yang, and H. M. Zeng, "The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, pp. 1437–1447, 2001.
- [84] C. Baley, C. Goudenhoft, M. Gibaud, and A. Bourmaud, "Flax stems: From a specific architecture to an instructive model for bioinspired composite structures," *Bioinspir. Biomim.*, vol. 13, 2018.
- [85] A. Thuault, B. Domengès, I. Hervas, and M. Gomina, "Investigation of the internal structure of flax fibre cell walls by transmission electron microscopy," *Cellulose*, vol. 22, no. 6, pp. 3521–3530, 2015.
- [86] J. L. Thomason, "The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 5. Injection moulded long and short fibre PP," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, no. 12, pp. 1641–1652, 2002.
- [87] S. A. Hitchen, S. L. Ogin, and P. A. Smith, "Effect of fibre length on fatigue of short carbon fibre/epoxy composite," *Composites*, vol. 26, no. 4, pp. 303–308, 1995.
- [88] K. Charlet, S. Eve, J. P. Jernot, M. Gomina, and J. Breard, "Tensile deformation of a flax fiber," *Procedia Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 233–236, 2009.
- [89] V. Placet, O. Cisse, and M. L. Boubakar, "Influence of environmental relative humidity on the tensile and rotational behaviour of hemp fibres," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 7, pp. 3435–3446, 2012.
- [90] B. H. Lee, H. J. Kim, and W. R. Yu, "Fabrication of long and discontinuous natural fiber reinforced polypropylene biocomposites and their mechanical properties," *Fibers Polym.*, vol. 10, no. 1, pp. 83–90, 2009.
- [91] F. de A. Silva, N. Chawla, and R. D. de T. Filho, "Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 15–16, pp. 3438–3443, 2008.
- [92] M. Cai, H. Takagi, A. N. Nakagaito, M. Katoh, T. Ueki, G. I. N. Waterhouse, and Y. Li, "Influence of alkali treatment on internal microstructure and tensile properties of abaca fibers," *Ind. Crops Prod.*, vol. 65, pp. 27–35, 2015.
- [93] V. Fermon, "Lin. Les dernières tendances du marché vues depuis le Pas-de-Calais," *Terres et territoires*, 2019. [Online]. Available: <https://terres-et-territoires.com/lin-les-dernieres-tendances-du-marche-vues-depuis-le-pas-de-calais/>. [Accessed: 24-Jan-2019].
- [94] A. Gioscosa, "International symposium on structural composites," 2016.
- [95] A. Chevalier, "Histoire de deux plantes cultivées d'importance primordiale. Le Lin et le Chanvre," *Rev. Bot. appliquée d'agriculture Colon.*, vol. 24e année, no. n°269-271, pp. 51–71, 1944.
- [96] CIPALIN, "Les différentes zones de production du lin dans le monde et en France," *Le lin côté nature*, 2017. [Online]. Available: <https://www.linelin-cotenature.fr/FR/Les-zones-de-production-41.html>. [Accessed: 30-Mar-2017].

- [97] CIPALIN, "Quels sont les impacts du lin sur l'environnement?," *Le lin côté Nature*, 2017. [Online]. Available: <https://www.lelin-cotenature.fr/FR/La-chemise-de-lin-fait-son-bilan-29.html>. [Accessed: 10-Sep-2019].
- [98] Terres Inovia, "Les atouts du lupin - Terres Inovia - Oléagineux, protéagineux et chanvre." [Online]. Available: <http://www.terresinovia.fr/lin/cultiver-du-lin-oleagineux/atouts-points-cles/stades-reperes-cycles/>. [Accessed: 19-Jan-2018].
- [99] O. Morvan, A. Jauneau, C. Morvan, H. Voreux, and M. Demarty, "Biosynthèse des pectines et différenciation des fibres celluloses au cours de la croissance du lin," *Can. J. Bot.*, vol. 67, no. 1, pp. 135–139, 1989.
- [100] CELC - Confédération Européenne du Lin et du Chanvre, "Le lin et le chanvre européens," 2010. [Online]. Available: http://www.mastersoflinen.com/fre/lin/8-de-la-graine-a-la-fibre__. [Accessed: 15-Nov-2018].
- [101] N. A. M. Martin, "Contribution à l'étude de paramètres influençant les propriétés mécaniques de fibres élémentaires de lin : Corrélation avec les propriétés de matériaux composites," Université de Bretagne Sud, 2015.
- [102] CIPALIN, "Le teillage, c'est le raffinage du lin," *Le lin côté nature*, 2017. [Online]. Available: <https://www.lelin-cotenature.fr/FR/Le-teillage-c-est-le-raffinage-du-lin-156.html>. [Accessed: 29-May-2019].
- [103] H. Ku, H. Wang, N. Pattarachaiyakoop, and M. Trada, "A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 42, no. 4, pp. 856–873, 2011.
- [104] H. Bos, M. Van Den Oever, and O. Peters, "Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 1683–1692, 2002.
- [105] H. L. Bos, J. Müssig, and M. J. A. Van den Oever, "Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 10, pp. 1591–1604, 2006.
- [106] K. Charlet, "Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin : relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques," Université de Caen/Basse-Normandie, 2008.
- [107] C. Baley, A. Le Duigou, C. Morvan, and A. Bourmaud, "8 - Tensile properties of flax fibers," in *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres (Second Edition)*, 2018, pp. 275–300.
- [108] T. A. Gorshkova, V. V. Sal'nikov, S. B. Chemiksova, M. V. Ageeva, N. V. Pavlencheva, and J. E. G. Van Dam, "The snap point: A transition point in *Linum usitatissimum* bast fiber development," *Ind. Crops Prod.*, vol. 18, no. 3, pp. 213–221, 2003.
- [109] K. H. Kromer, "Physical properties of flax fibre for non-textile-use," *Res. Agric. Eng.*, vol. 55, no. 2, pp. 52–61, 2009.
- [110] M. Gibaud, A. Bourmaud, and C. Baley, "Understanding the lodging stability of green flax stems; The importance of morphology and fibre stiffness," Elsevier Ltd., 2015.
- [111] G. J. McDougall, I. M. Morrison, D. Stewart, J. D. B. Weyers, and J. R. Hillman, "Plant fibres: Botany, chemistry and processing for industrial use," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 62, no. 1, pp. 1–20, 1993.
- [112] C. Morvan, C. Andème-Onzighi, R. Girault, D. S. Himmelsbach, A. Driouich, and D. E. Akin, "Building flax fibres: More than one brick in the walls," *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 41, no. 11–12, pp. 935–944, 2003.
- [113] K. Charlet and A. Beakou, "Mechanical properties of interfaces within a flax bundle – Part I: Experimental analysis," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 31, pp. 875–881, 2011.
- [114] A. Jauneau, A. Cabin-Flaman, C. Morvan, C. Pariot, C. Ripoll, and M. Thellier, "Polysaccharide distribution in the cellular junctions of immature fibre cells of flax seedlings," *Histochem. J.*, vol.

- 26, no. 3, pp. 226–232, 1994.
- [115] D. E. Akin, “Flax-Structure, Chemistry, Retting and Processing,” in *Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010, pp. 87–108.
- [116] J. Müssig and K. Haag, *The use of flax fibres as reinforcements in composites*. 2014.
- [117] A. Bourmaud, M. Gibaud, A. Lefeuvre, C. Morvan, and C. Baley, “Influence of the morphology characters of the stem on the lodging resistance of Marilyn flax,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 66, no. 1, pp. 27–37, 2015.
- [118] H. L. Bos and A. M. Donald, “In situ ESEM study of the deformation of elementary flax fibres,” *J. Mater. Sci.*, vol. 34, pp. 3029–3034, 1999.
- [119] C. Rihouey, F. Paynel, T. Gorshkova, and C. Morvan, “Flax fibers: assessing the non-cellulosic polysaccharides and an approach to supramolecular design of the cell wall,” *Cellulose*, vol. 24, no. 5, pp. 1985–2001, 2017.
- [120] I. His, C. Andème-Onzighi, C. Morvan, and A. Driouich, “Microscopic studies on mature flax fibers embedded in LR White: Immunogold localization of cell wall matrix polysaccharides,” *J. Histochem. Cytochem.*, vol. 49, no. 12, pp. 1525–1535, 2001.
- [121] J. M. Van Hazendonk, E. J. M. Reinerik, P. De Waard, and J. E. G. Van Dam, “Structural analysis of acetylated hemicellulose polysaccharides from fibre flax (*Linum usitatissimum* L.),” *Carbohydr. Res.*, vol. 291, pp. 141–154, 1996.
- [122] T. A. Gorshkova, O. P. Gurjanov, P. V. Mikshina, N. N. Ibragimova, N. E. Mokshina, V. V. Salnikov, M. V. Ageeva, S. I. Amenitskii, T. E. Chernova, and S. B. Chemikosova, “Specific Type of Secondary Cell Wall Formed by Plant Fibers 1,” *Russ. J. Plant Physiol.*, vol. 57, no. 3, pp. 328–341, 2010.
- [123] C. Gourier, “Contribution à l’étude de matériaux biocomposites à matrice thermoplastique Polyamide-11 et renforcés par des fibres de lin,” 2016.
- [124] P. Nässlund, R. Vuong, H. Chanzy, and J. C. Jésior, “Diffraction Contrast Transmission Electron Microscopy on Flax Fiber Ultrathin Cross Sections,” *Text. Res. J.*, vol. 58, no. 7, pp. 414–417, 1988.
- [125] K. Leppänen, S. Andersson, M. Torkkeli, M. Knaapila, N. Kotelnikova, and R. Serimaa, “Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied by X-ray scattering,” *Cellulose*, vol. 16, no. 6, pp. 999–1015, 2009.
- [126] V. Tserki, N. E. Zafeiropoulos, F. Simon, and C. Panayiotou, “A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 36, no. 8, pp. 1110–1118, 2005.
- [127] P. Anastas and N. Eghbali, “Green Chemistry : Principles and Practice,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp. 301–312, 2010.
- [128] U. Konwar, N. Karak, and T. Jana, “Vegetable oil-based highly branched polyester modified epoxy based low voc high solid industrial paint,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 125, pp. E2–E9, 2012.
- [129] Y. Edao, S. Fukada, Y. Nishimura, K. Katayama, T. Takeishi, Y. Hatano, and A. Taguchi, “Effect of hydrophobic paints coating for tritium reduction in concrete materials,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 87, no. 7–8, pp. 995–998, 2012.
- [130] M. Naguib, M. Sangermano, L. C. Capozzi, D. Pospiech, K. Sahre, D. Jehnichen, H. Scheibner, and B. Voit, “Non-reactive and reactive block copolymers for toughening of UV-cured epoxy coating,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 85, pp. 178–188, 2015.
- [131] M. Sangermano, M. Lombardi, A. Guerriero, G. Kortaberria, I. Mondragon, F. Pirri, and L. Montanaro, “Epoxy/BaTiO₃ light-cured composites as organic capacitors,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 298, no. 6, pp. 634–643, 2013.
- [132] N. Azizi, Y. Chevalier, and M. Majdoub, “Isosorbide-based microcapsules for cosmeto-textiles,”

Ind. Crops Prod., vol. 52, pp. 150–157, 2014.

- [133] S. Caillol, “Les résines époxy biosourcées,” *Techniques de l’Ingénieur*, EDITIONS T.I ©, p. 10, 2011.
- [134] J. A. Rogers, L. Metz, and V. W. Yong, “Review: Endocrine disrupting chemicals and immune responses: A focus on bisphenol-A and its potential mechanisms,” *Molecular Immunology*, vol. 53, no. 4. pp. 421–430, 2013.
- [135] L. N. Vandenberg, R. Hauser, M. Marcus, N. Olea, and W. V Welshons, “Human exposure to bisphenol A (BPA),” *Reproductive Toxicology*, vol. 24, no. 2. pp. 139–177, 2007.
- [136] P. G. Demertzis and K. A. Riganakos, “Gas chromatographic studies on polymer-plasticizer compatibility: interactions between food-grade pvc and epoxidized soybean oil,” *Fur. Polym. J.*, vol. 27, no. 3, pp. 231–235, 1991.
- [137] M. Fache, B. Boutevin, and S. Caillol, “Epoxy thermosets from model mixtures of the lignin-to-vanillin process,” *Green Chem.*, vol. 18, no. 3, pp. 712–725, 2016.
- [138] F. Ng, L. Bonnet, G. David, and S. Caillol, “Novel biobased and food contact epoxy coatings for glass toughening applications,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 109, pp. 1–8, 2017.
- [139] M. Shibata and T. Ohkita, “Fully biobased epoxy resin systems composed of a vanillin-derived epoxy resin and renewable phenolic hardeners,” *Eur. Polym. J.*, vol. 92, pp. 165–173, 2017.
- [140] S. Jahanshahi, A. Pizzi, A. Abdulkhali, K. Doosthoseini, A. Shakeri, M. C. Lagel, and L. Delmotte, “MALDI-TOF, 13C NMR and FT-MIR analysis and strength characterization of glycidyl ether tannin epoxy resins,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 83, pp. 177–185, 2016.
- [141] J. Wan, J. Zhao, B. Gan, C. Li, J. Molina-Aldareguia, Y. Zhao, Y. T. Pan, and D. Y. Wang, “Ultrastiff Biobased Epoxy Resin with High Tg and Low Permittivity: From Synthesis to Properties,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 5, pp. 2869–2880, 2016.
- [142] E. Darroman, N. Durand, B. Boutevin, and S. Caillol, “New cardanol/sucrose epoxy blends for biobased coatings,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 83, pp. 47–54, 2015.
- [143] M. Janvier, L. Hollande, A. S. Jaufurally, M. Pernes, R. Ménard, M. Grimaldi, J. Beaugrand, P. Balaguer, P.-H. Ducrot, and F. Allais, “Syringaresinol: A Renewable and Safer Alternative to Bisphenol A for Epoxy-Amine Resins,” *ChemSusChem*, vol. 10, no. 4, pp. 738–746, 2017.
- [144] R. Duarah, N. Karak, B. Voit, T. Heinze, and N. Karak, “A starch based sustainable tough hyperbranched epoxy thermoset,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 79, pp. 64456–64465, 2015.
- [145] Z. Rapi, B. Szolnoki, P. Bakó, P. Niedermann, A. Toldy, B. Bodzay, G. Keglevich, and G. Marosi, “Synthesis and characterization of biobased epoxy monomers derived from d-glucose,” *Eur. Polym. J.*, vol. 67, pp. 375–382, 2015.
- [146] J. D. Zech and J. W. Le Maistre, “Bisglycidyl Ethers of Isohexides,” 3,272,845, 1966.
- [147] M. Chrysanthos, J. Galy, and J. P. Pascault, “Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 16, pp. 3611–3620, 2011.
- [148] X. Feng, A. J. East, W. Hammond, and M. Jaffe, “Sugar-based chemicals for environmentally sustainable applications,” *ACS Symp. Ser.*, vol. 1061, pp. 3–27, 2010.
- [149] X. Feng, A. J. East, W. B. Hammond, Y. Zhang, and M. Jaffe, “Overview of advances in sugar-based polymers,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, no. 1, pp. 139–150, 2011.
- [150] X. Feng, A. J. East, W. B. Hammond, Z. Ophir, Y. Zhang, and M. Jaffe, “Thermal analysis characterization of isosorbide-containing thermosets,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 109, no. 3, pp. 1267–1275, 2012.
- [151] J. Hong, D. Radojčić, M. Ionescu, Z. S. Petrović, and E. Eastwood, “Advanced materials from corn: isosorbide-based epoxy resins,” *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 18, pp. 5360–5368, 2014.

- [152] M. D. Zenner, Y. Xia, J. S. Chen, and M. R. Kessler, "Polyurethanes from isosorbide-based diisocyanates," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 7, pp. 1182–1185, 2013.
- [153] J. Łukaszczyk, B. Janicki, and M. Kaczmarek, "Synthesis and properties of isosorbide based epoxy resin," *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 8, pp. 1601–1606, 2011.
- [154] Y. G. Daniel and B. A. Howell, "Flame retardant properties of isosorbide bis-phosphorus esters," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 140, pp. 25–31, 2017.
- [155] R. M. Gohil, "Properties and strain hardening character of polyethylene terephthalate containing Isosorbide," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 3, pp. 544–553, Mar. 2009.
- [156] F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, and J. P. Pascault, "Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 35, no. 5, pp. 578–622, 2010.
- [157] S. V. Malhotra, V. Kumar, A. East, and M. Jaffe, "Applications of Corn-Based Chemistry," in *The bridge*, vol. 37, no. 4, National Academy of Engineering, 2007, pp. 17–24.
- [158] J. J. Gallagher, M. A. Hillmyer, and T. M. Reineke, "Acrylic Triblock Copolymers Incorporating Isosorbide for Pressure Sensitive Adhesives," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 6, pp. 3379–3387, 2016.
- [159] N. Jacquél, R. Saint-Loup, J. P. Pascault, A. Rousseau, and F. Fenouillot, "Bio-based alternatives in the synthesis of aliphatic-aromatic polyesters dedicated to biodegradable film applications," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 59, pp. 234–242, 2015.
- [160] J. M. Sadler, F. R. Toulan, A. P. T. Nguyen, R. V. Kayea, S. Ziaee, G. R. Palmese, and J. J. La Scala, "Isosorbide as the structural component of bio-based unsaturated polyesters for use as thermosetting resins," *Carbohydr. Polym.*, vol. 100, pp. 97–106, 2014.
- [161] M. Beldi, R. Medimagh, S. Chatti, S. Marque, D. Prim, A. Loupy, and F. Delolme, "Characterization of cyclic and non-cyclic poly(ether-urethane)s bio-based sugar diols by a combination of MALDI-TOF and NMR," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 8, pp. 3415–3433, 2007.
- [162] C.-C. Lee, H. Takagi, H. Okamoto, M. Kato, and A. Usuki, "Synthesis, Characterization, and Properties of Polyurethanes Containing 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbitol," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 47, pp. 6025–6031, 2009.
- [163] Y. Li, B. A. J. Noordover, R. A. T. M. Van Benthem, and C. E. Koning, "Bio-based poly(urethane urea) dispersions with low internal stabilizing agent contents and tunable thermal properties," *Prog. Org. Coatings*, vol. 86, pp. 134–142, 2015.
- [164] Y. S. Eo, H. W. Rhee, and S. Shin, "Catalyst screening for the melt polymerization of isosorbide-based polycarbonate," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 37, pp. 42–46, 2016.
- [165] V. Besse, R. Auvergne, S. Carlotti, G. Boutevin, B. Otazaghine, S. Caillol, J. P. Pascault, and B. Boutevin, "Synthesis of isosorbide based polyurethanes: An isocyanate free method," *React. Funct. Polym.*, vol. 73, no. 3, pp. 588–594, 2013.
- [166] L. Shechter and J. Wynstra, "Glycidyl Ether Reactions with Alcohols, Phenols, Carboxylic Acids, and Acid Anhydrides," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 48, no. 1, pp. 86–93, 1956.
- [167] C. Barrere and F. Dal Maso, "Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés," *Rev. l'institut français du pétrole*, vol. 52, no. 3, pp. 317–335, 1997.
- [168] S. Tessier, M. Fleury, and S. Roche, "Panorama du marché du polyuréthane et état de l'art de ses techniques," 2014.
- [169] A. Noreen, K. M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, and A. F. Zahoor, "Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review," *Prog. Org. Coatings*, vol. 91, pp. 25–32, 2016.
- [170] J. H. Clements, "Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 4, pp. 663–674, 2003.

- [171] N. Bonnard, M.-T. Brondeau, M. Falcy, D. Jargot, O. Schneider, and P. Serre, "Phosgène - Fiche toxicologique n°72," *INRS*, pp. 1–7, 2008.
- [172] D. Jargot, B. La Rocca, S. Malard, S. Miraval, S. Robert, and A. Simonnard, "Isocyanate de méthyle - fiche toxicologique n°162," *INRS*, pp. 1–10, 2014.
- [173] M. Kathalewar, A. Sabnis, and D. D'Mello, "Isocyanate free polyurethanes from new CNSL based bis-cyclic carbonate and its application in coatings," *Eur. Polym. J.*, vol. 57, pp. 99–108, 2014.
- [174] M. Blain, A. Cornille, B. Boutevin, R. Auvergne, D. Benazet, B. Andrioletti, and S. Caillol, "Hydrogen bonds prevent obtaining high molar mass PHUs," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 44958, pp. 1–13, 2017.
- [175] B. Nohra, "Synthèse et Caractérisation de polyhydroxyuréthanes glycéroliques sans isocyanates à haut poids moléculaire," 2012.
- [176] C. Carré, H. Zoccheddu, S. Delalande, P. Pichon, and L. Avérous, "Synthesis and characterization of advanced biobased thermoplastic nonisocyanate polyurethanes, with controlled aromatic-aliphatic architectures," *Eur. Polym. J.*, vol. 84, pp. 759–769, 2016.
- [177] A. Steblyanko, W. Choi, F. Sanda, and T. Endo, "Addition of five-membered cyclic carbonate with amine and its application to polymer synthesis," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 38, no. 13, pp. 2375–2380, 2000.
- [178] V. M. Lombardo, E. A. Dhulst, E. K. Leitsch, N. Wilmot, W. H. Heath, A. P. Gies, M. D. Miller, J. M. Torkelson, and K. A. Scheidt, "Cooperative catalysis of cyclic carbonate ring opening: Application towards non-isocyanate polyurethane materials," *European J. Org. Chem.*, vol. 2015, no. 13, pp. 2791–2795, 2015.
- [179] R. M. Garipov, V. A. Sysoev, V. V. Mikheev, A. I. Zagidullin, R. Y. Deberdeev, V. I. Irzhak, and A. Al Berlin, "Reactivity of cyclocarbonate groups in modified epoxy-amine compositions," *Dokl. Phys. Chem.*, vol. 393, no. 1–3, pp. 289–292, 2003.
- [180] A.-L. Brocas, G. Cendejas, S. Caillol, A. Deffieux, and S. Carlotti, "Controlled Synthesis of Polyepichlorohydrin with Pendant Cyclic Carbonate Functions for Isocyanate-Free Polyurethane Networks," *J Polym Sci Part A Polym Chem*, vol. 49, pp. 2677–2684, 2011.
- [181] N. Kihara and T. Endo, "Synthesis and properties of poly(hydroxyurethane)s," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 31, no. 11, pp. 2765–2773, 1993.
- [182] A. Cornille, M. Blain, R. Auvergne, B. Andrioletti, B. Boutevin, and S. Caillol, "A study of cyclic carbonate aminolysis at room temperature: effect of cyclic carbonate structures and solvents on polyhydroxyurethane synthesis," *Polym. Chem.*, vol. 8, no. 3, pp. 592–604, 2017.
- [183] M. R. Kim, H. S. Kim, C. S. Ha, D. W. Park, and J. K. Lee, "Syntheses and thermal properties of poly(hydroxy)urethanes by polyaddition reaction of bis(cyclic carbonate) and diamines," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no. 11, pp. 2735–2743, 2001.
- [184] C. Hall, M. C. Tulbek, and Y. Xu, *Flaxseed*, vol. 51. 2006.
- [185] F. Paynel, A. Pavlov, L. Colasse, C. Rihouey, N. Follain, D. Duriatti, L. Bizet, I. Allan, L. Lebrun, S. Marais, and C. Morvan, "Preparation and characterization of flax biocomposites made of seed mucilage reinforced by fibers," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 69, pp. 299–305, 2015.
- [186] F. Paynel, C. Morvan, S. Marais, and L. Lebrun, "Improvement of the hydrolytic stability of new flax-based biocomposite materials," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 1, pp. 190–197, 2013.
- [187] J. Daun, V. Barthet, T. Chornick, and S. Duguid, "Structure, Composition, and Variety Development of Flaxseed," in *Flaxseed in human nutrition*, Second Edi., S. C. Thompson, L. U. and Cunnane, Ed. Champaign, Illinois, USA: AOCS Press, 2003, pp. 1–40.
- [188] Y. Y. Shim, B. Gui, P. G. Arnison, Y. Wang, and M. J. T. Reaney, "Flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) bioactive compounds and peptide nomenclature: A review," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 38, no. 1, pp. 5–20, 2014.

- [189] A. Ziolkovska, "Laws of flaxseed mucilage extraction," *Food Hydrocoll.*, vol. 26, no. 1, pp. 197–204, 2012.
- [190] T. Kaewmanee, L. Bagnasco, S. Benjakul, S. Lanteri, C. F. Morelli, G. Speranza, and M. E. Cosulich, "Characterisation of mucilages extracted from seven Italian cultivars of flax," *Food Chem.*, vol. 148, pp. 60–69, 2014.
- [191] B. R. Taylor and L. A. F. Morrice, "Effects of Husbandry Practices on the Seed Yield and Oil Content of Linseed in Northern Scotland," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 57, pp. 189–198, 1991.
- [192] J.-F. Fabre, M. C. Eric Lacroux, and Z. Mouloungui, "Barriers to the release of flaxseed oil bodies and ways of overcoming them," *Oilseeds fats Crop. Lipids*, vol. 22, no. 6, p. D607, 2015.
- [193] J. Tzen, Y. Cao, P. Laurent, C. Ratnayake, and A. Huang, "Lipids, Proteins, and Structure of Seed Oil Bodies from Diverse Species.," *Plant Physiol.*, vol. 101, no. 1, pp. 267–276, 1993.
- [194] B. D. Oomah and G. Mazza, "Effect of dehulling on chemical composition and physical properties of flaxseed," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 30, no. 2, pp. 135–140, 1997.
- [195] K. K. Singh, D. Mridula, J. Rehal, and P. Barnwal, "Flaxseed: A potential source of food, feed and fiber," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 51, no. 3, pp. 210–222, 2011.
- [196] R. S. Bhatta and P. Cherdkiatgumchai, "Compositional analysis of laboratory-prepared and commercial samples of linseed meal and of hull isolated from flax," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 67, no. 2, pp. 79–84, 1990.
- [197] M. Tirgar, P. Silcock, A. Carne, and E. J. Birch, "Effect of extraction method on functional properties of flaxseed protein concentrates," *Food Chem.*, vol. 215, pp. 417–424, 2017.
- [198] S. Ray, F. Paynel, C. Morvan, P. Lerouge, A. Driouich, and B. Ray, "Characterization of mucilage polysaccharides, arabinogalactanproteins and cell-wall hemicellulosic polysaccharides isolated from flax seed meal: A wealth of structural moieties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 93, no. 2, pp. 651–660, 2013.
- [199] G. Muralikrishna, S. V. Paramahans, and T.-I. N. Rudrapatnam, "Structural features of an arabinoxylan and a rhamno- galacturonan derived from linseed mucilage.," *Carbohydr. Res.*, vol. 161, pp. 265–271, 1987.
- [200] A. Ramsay, O. Fliniaux, J. Fang, R. Molinie, A. Roscher, E. Grand, X. Guillot, J. Kovensky, M. A. Fliniaux, B. Schneider, and F. Mesnard, "Development of an NMR metabolomics-based tool for selection of flaxseed varieties," *Metabolomics*, vol. 10, no. 6, pp. 1258–1267, 2014.
- [201] K. Struijs, J. P. Vincken, R. Verhoef, A. G. J. Voragen, and H. Gruppen, "Hydroxycinnamic acids are ester-linked directly to glucosyl moieties within the lignan macromolecule from flaxseed hulls," *Phytochemistry*, vol. 69, no. 5, pp. 1250–1260, 2008.
- [202] A. Cárdenas, W. M. Arguelles, and F. M. Goycoolea, "On the possible role of *Opuntia ficus-indica* mucilage in lime mortar performance in the protection of historical buildings," *J. Prof. Assoc. Cactus Dev.*, vol. 3, pp. 64–71, 1998.
- [203] P. Kaushik, K. Dowling, R. Adhikari, C. J. Barrow, and B. Adhikari, "Effect of extraction temperature on composition, structure and functional properties of flaxseed gum," *Food Chem.*, vol. 215, pp. 333–340, 2017.
- [204] S. Gupta, L. Pereira, R. Dugar, and R. Patil, "Polysaccharides from Aloe leaf mucilage as potential immunological-based anti-fertility agents," *Int. J. Pharmaceut. Sci. Res.*, vol. 4, no. 1, pp. 440–444, 2013.
- [205] V. K. Wankhede and R. S. Srivastava, "Extraction and Characterization of Mucilage Obtained From *Linum usitatissimum* and Its Use," *Int. J. Pharm. Res. Dev.*, vol. 5, no. 12, pp. 101–107, 2014.
- [206] M. Wu, D. Li, L. jun Wang, Y. guang Zhou, and Z. huai Mao, "Rheological property of extruded and enzyme treated flaxseed mucilage," *Carbohydr. Polym.*, vol. 80, no. 2, pp. 461–467, 2010.

- [207] J. Warrand, P. Michaud, L. Picton, G. Muller, B. Courtois, R. Ralainirina, and J. Courtois, "Structural investigations of the neutral polysaccharide of *Linum usitatissimum* L. seeds mucilage," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 35, no. 3–4, pp. 121–125, 2005.
- [208] R. W. Fedeniuk and C. G. Biliaderis, "Composition and Physicochemical Properties of Linseed (*Linum usitatissimum* L.) Mucilage," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 42, pp. 240–247, 1994.
- [209] R. Naran, G. Chen, and N. C. Carpita, "Novel Rhamnogalacturonan I and Arabinoxylan Polysaccharides of Flax Seed Mucilage," *PLANT Physiol.*, vol. 148, no. 1, pp. 132–141, 2008.
- [210] P. K. J. P. D. Wanasundara and F. Shahidi, "Removal of flaxseed mucilage by chemical and enzymatic treatments," *Food Chem.*, vol. 59, no. 1, pp. 47–55, 1997.
- [211] B. D. Oomah, E. O. Kenaschuk, W. Cui, and G. Mazza, "Variation in the Composition of Water-Soluble Polysaccharides in Flaxseed," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 43, no. 6, pp. 1484–1488, 1995.
- [212] A. Hebeish, A. A. Ragheb, K. Haggag, and A. A. A. El-Rahman, "Oxidation of moghat mucilage with sodium chlorite," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 58, no. 1–2, pp. 33–40, 1997.
- [213] M. de la P. Salgado-Cruz, G. Calderón-Domínguez, J. Chanona-Pérez, R. R. Farrera-Rebollo, J. V. Méndez-Méndez, and M. Díaz-Ramírez, "Chia (*Salvia hispanica* L.) seed mucilage release characterisation. A microstructural and image analysis study," *Ind. Crops Prod.*, vol. 51, pp. 453–462, 2013.
- [214] C. Faccio, R. A. F. Machado, L. M. De Souza, S. R. Zoldan, and M. G. N. Quadri, "Characterization of the mucilage extracted from jaracatiá (*Carica quercifolia* (A. St. Hil.) Hieron)," *Carbohydr. Polym.*, vol. 131, pp. 370–376, 2015.
- [215] F. Kurd, M. Fathi, and H. Shekarchizadeh, "Basil seed mucilage as a new source for electrospinning: Production and physicochemical characterization," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 95, pp. 689–695, 2017.
- [216] K. Y. Qian, S. W. Cui, Y. Wu, and H. D. Goff, "Flaxseed gum from flaxseed hulls: Extraction, fractionation, and characterization," *Food Hydrocoll.*, vol. 28, no. 2, pp. 275–283, 2012.
- [217] W. Cui, G. Mazza, and C. G. Biliaderis, "Chemical Structure, Molecular Size Distributions, and Rheological Properties of Flaxseed Gum," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 42, no. 9, pp. 1891–1895, 1994.
- [218] A. J. Jhala and L. M. Hall, "Flax (*Linum usitatissimum* L.): Current uses and future applications," *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 4, no. 9, pp. 4304–4312, 2010.
- [219] B. D. Oomah and G. Mazza, "Fractionation of flaxseed with a batch dehuller," *Ind. Crops Prod.*, vol. 9, no. 1, pp. 19–27, 1998.
- [220] Y. B. Tee, J. Wong, C. Tan, and R. A. Talib, "Development of Edible Film from Flaxseed Mucilage," *BioResources*, vol. 11, no. 4, pp. 10286–10295, 2016.
- [221] A. M. Stepan, F. Ansari, L. Berglund, and P. Gatenholm, "Nanofibrillated cellulose reinforced acetylated arabinoxylan films," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 98, pp. 72–78, 2014.
- [222] A. M. Stepan, G. E. Anasontzis, T. Matama, and A. Cavaco-paulo, "Lipases efficiently stearate and cutinases acetylate the surface of arabinoxylan films," *J. Biotechnol.*, vol. 167, no. 1, pp. 16–23, 2013.
- [223] A. Mishra, J. H. Clark, and S. Pal, "Modification of Okra mucilage with acrylamide: Synthesis, characterization and swelling behavior," *Carbohydr. Polym.*, vol. 72, no. 4, pp. 608–615, 2008.
- [224] P. Wambua, J. Ivens, and I. Verpoest, "Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics?," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 9, pp. 1259–1264, 2003.
- [225] A. Bergan, C. Dávila, F. Leone, J. Awerbuch, and T. M. Tan, "A Mode I cohesive law characterization procedure for through-the-thickness crack propagation in composite laminates," *Compos. Part B Eng.*, vol. 94, pp. 338–349, 2016.

- [226] B. Bax and J. Müssig, "Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 7–8, pp. 1601–1607, 2008.
- [227] J. George, M. S. Sreekala, and S. Thomas, "A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 9, pp. 1471–1485, 2001.
- [228] P. Nygård and K. Redford, "Interfacial strength in glass fibre-polypropylene composites : influence of chemical bonding and physical entanglement," *Compos. Interfaces*, vol. 9, no. 4, pp. 365–388, 2012.
- [229] J. Rao, Y. Zhou, and M. Fan, "Revealing the interface structure and bonding mechanism of coupling agent treated WPC," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 3, pp. 1–13, 2018.
- [230] M. A. Montes-Morán, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, and R. J. Young, "Effects of plasma oxidation on the surface and interfacial properties of ultra-high modulus carbon fibres," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 3–4, pp. 361–371, 2001.
- [231] N. Kardos and J. Luche, "Sonochemistry of carbohydrate compounds," *Carbohydr. Res.*, vol. 332, pp. 115–131, 2001.
- [232] M. J. Bussemaker and D. Zhang, "Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorafinery and Biofuel Applications," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 52, no. 10, pp. 3563–3580, 2013.
- [233] D. Chen, S. K. Sharma, and A. Mudhoo, *Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability*. 2011.
- [234] T. J. Mason, F. Chemat, and M. Vinatoru, "The Extraction of Natural Products using Ultrasound or Microwaves," *Curr. Org. Chem.*, vol. 15, no. 2, pp. 237–247, 2011.
- [235] C. Pétrier, N. Gondrexon, and P. Boldo, "Ultrasons et sonochimie," *Techniques de L'Ingénieur*, vol. AF6310, p. 14, 2008.
- [236] M. Draye, J. Estager, M. Malacria, J.-P. Goddard, and C. Ollivier, "Sonochimie organique," *Tecniques de l'ingénieur*, p. 12, 2015.
- [237] P. R. Gogate, V. S. Sutkar, and A. B. Pandit, "Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 3, pp. 1066–1082, 2011.
- [238] T. J. Mason, "Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future," in *Ultrasonics Sonochemistry*, 2003, vol. 10, no. 4–5, pp. 175–179.
- [239] T. J. Mason and J. P. Lorimer, "An introduction to sonochemistry," *Endeavour*, vol. 13, no. 3, pp. 123–128, 1989.
- [240] S. V. Sancheti and P. R. Gogate, "A review of engineering aspects of intensification of chemical synthesis using ultrasound," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 36, pp. 527–543, 2016.
- [241] A. Patist and D. Bates, "Industrial Applications of High Power Ultrasonics.," in *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*, 2011, pp. 599–616.
- [242] M. Paquin, É. Loranger, V. Hannaux, B. Chabot, and C. Daneault, "The use of Weissler method for scale-up a kraft pulp oxidation by TEMPO-mediated system from a batch mode to a continuous flow-through sonoreactor," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 20, no. 1, pp. 103–108, 2013.
- [243] P. R. Gogate, S. Mujumdar, and A. B. Pandit, "Sonochemical reactors for waste water treatment: Comparison using formic acid degradation as a model reaction," *Adv. Environ. Res.*, vol. 7, no. 2, pp. 283–299, 2003.
- [244] V. S. Sutkar and P. R. Gogate, "Design aspects of sonochemical reactors: Techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters," *Chem. Eng. J.*, vol. 155, no. 1–2, pp. 26–36, 2009.

- [245] A. S. Mhetre and P. R. Gogate, "New design and mapping of sonochemical reactor operating at capacity of 72L," *Chem. Eng. J.*, vol. 258, pp. 69–76, 2014.
- [246] A. East, M. Jaffe, Y. Zhang, and L. H. Catalani, "Thermoset epoxy polymers from renewable resources," 2009.
- [247] Ratoarinoro, F. Contamine, A. M. Wilhelm, J. Berlan, and H. Delmas, "Power measurement in sonochemistry," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 2, no. 1, pp. S43–S47, 1995.
- [248] ASTM International, "Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins. ASTM D 1652." American Society For Testing and Materials, pp. 4–7, 2011.
- [249] E. G. Lewars, "Oxiranes and Oxirenes," *Compr. Heterocycl. Chem.*, vol. 7–7, pp. 95–129, 2009.
- [250] M. González-González, J. C. Cabanelas, and J. Baselga, "Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake," in *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*, vol. 2, Intech, Ed. University Carlos III of Madrid, 2012, pp. 261–284.
- [251] D. C. Webster and A. L. Crain, "Synthesis and applications of cyclic carbonate functional polymers in thermosetting coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 40, pp. 275–282, 2000.
- [252] A. Cornille, J. Serres, G. Michaud, F. Simon, S. Fouquay, B. Boutevin, and S. Caillol, "Syntheses of epoxyurethane polymers from isocyanate free oligo-polyhydroxyurethane," *Eur. Polym. J.*, vol. 75, pp. 175–189, 2016.
- [253] V. Caló, A. Nacci, A. Monopoli, and A. Fanizzi, "Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts," *Org. Lett.*, vol. 4, no. 15, pp. 2561–2563, 2002.
- [254] J. Dockx, "Quaternary Ammonium Compounds in Organic Synthesis.," *Synthesis (Stuttg.)*, pp. 441–456, 1973.
- [255] H. Büttner, K. Lau, A. Spannenberg, and T. Werner, "Bifunctional one-component catalysts for the addition of carbon dioxide to epoxides," *ChemCatChem*, vol. 7, no. 3, pp. 459–467, 2015.
- [256] M. Fache, E. Darroman, V. Besse, R. Auvergne, S. Caillol, and B. Boutevin, "Vanillin, a promising biobased building-block for monomer synthesis," *Green Chem.*, vol. 16, no. 4, pp. 1987–1998, 2014.
- [257] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, "Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 21, pp. 11060–11082, 2014.
- [258] A. Zhu, T. Jiang, B. Han, J. Zhang, Y. Xie, and X. Ma, "Supported choline chloride/urea as a heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates," *Green Chem.*, vol. 9, no. 2, pp. 169–172, 2007.
- [259] J. A. Sirviö, M. Visanko, and H. Liimatainen, "Deep eutectic solvent system based on choline chloride-urea as a pre-treatment for nanofibrillation of wood cellulose," *Green Chem.*, vol. 17, no. 6, pp. 3401–3406, 2015.
- [260] A. P. Abbott, A. A. Al-Barzinjy, P. D. Abbott, G. Frisch, R. C. Harris, J. Hartley, and K. S. Ryder, "Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on CrCl₃·6H₂O and urea," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 19, pp. 9047–9055, 2014.
- [261] A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, and D. Wilson, "Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 13, no. 22, pp. 6495–6501, 2007.
- [262] "Tetra-N-butylammonium bromide." [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1643192&Mask=200>. [Accessed: 01-May-2019].
- [263] K. J. Parker, "Effects of heat conduction and sample size on ultrasonic absorption measurements," *Acoust. Soc. Am.*, vol. 77, no. 2, pp. 719–725, 1985.
- [264] G. I. Eskin, "Cavitation mechanism of ultrasonic melt degassing," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 2,

- no. 2, pp. 137–141, 1995.
- [265] A. Tamimi, E. B. Rinker, and O. C. Sandall, "Diffusion Coefficients for Hydrogen Sulfide, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide in Water over the Temperature Range 293–368 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 39, no. 2, pp. 330–332, 1994.
- [266] M. S. Taylor and E. N. Jacobsen, "Asymmetric catalysis by chiral hydrogen-bond donors," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, no. 10, pp. 1520–1543, 2006.
- [267] S. B. Tsogoeva, D. A. Yalalov, M. J. Hateley, C. Weckbecker, and K. Huthmacher, "Asymmetric organocatalysis with novel chiral thiourea derivatives: Bifunctional catalysts for the Strecker and nitro-Michael reactions," *European J. Org. Chem.*, vol. 19, no. 23, pp. 4995–5000, 2005.
- [268] D. Menche, J. Hassfeld, J. Li, G. Menche, A. Ritter, and S. Rudolph, "Hydrogen bond catalyzed direct reductive amination of ketones," *Org. Lett.*, vol. 8, no. 4, pp. 741–744, 2006.
- [269] R. B. Leron, A. Caparanga, and M. H. Li, "Carbon dioxide solubility in a deep eutectic solvent based on choline chloride and urea at T = 303.15–343.15K and moderate pressures," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 44, no. 6, pp. 879–885, 2013.
- [270] K. D. O. Vigier, G. Chatel, and F. Jérôme, "Contribution of deep eutectic solvents for biomass processing: Opportunities, challenges, and limitations," *ChemCatChem*, vol. 7, no. 8, pp. 1250–1260, 2015.
- [271] H. H. Ding, K. Qian, H. D. Goff, Q. Wang, and S. W. Cui, "Structural and conformational characterization of arabinoxylans from flaxseed mucilage," *Food Chem.*, vol. 254, no. September 2017, pp. 266–271, 2018.
- [272] B. D. Oomah and G. Mazza, "Optimization of a spray drying process for flaxseed gum," *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 36, no. 2, pp. 135–143, 2001.
- [273] M. Fieger, M. Kantorová, A. Prell, T. Řezanka, and J. Votruba, "Biodegradable Plastics from Renewable Sources," *Folia Microbiol.*, vol. 48, no. 1, pp. 27–44, 2003.
- [274] I. Vroman and L. Tighzert, "Biodegradable polymers," *Materials (Basel)*, vol. 2, no. 2, pp. 307–344, 2009.
- [275] S. Alix, S. Marais, C. Morvan, and L. Lebrun, "Biocomposite materials from flax plants: Preparation and properties," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 12, pp. 1793–1801, 2008.
- [276] C. Gourier, A. Bourmaud, A. Le Duigou, and C. Baley, "Influence of PA11 and PP thermoplastic polymers on recycling stability of unidirectional flax fibre reinforced biocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 136, pp. 1–9, 2017.
- [277] E. Loranger, A.-O. Piché, and C. Daneault, "Influence of High Shear Dispersion on the Production of Cellulose Nanofibers by Ultrasound-Assisted TEMPO-Oxidation of Kraft Pulp," *Nanomaterials*, vol. 2, no. 4, pp. 286–297, 2012.
- [278] C. Corbin, T. Fidel, E. A. Leclerc, E. Barakzoy, N. Sagot, A. Falguières, S. Renouard, J. Blondeau, C. Ferroud, J. Doussot, E. Lainé, and C. Hano, "Ultrasonics Sonochemistry Development and validation of an efficient ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from flax (*Linum usitatissimum* L.) seeds," *Ultrason. - Sonochemistry*, vol. 26, pp. 176–185, 2015.
- [279] O. M. Barbary, S. A. El-Sohaimy, M. A. El-Saadani, and A. M. A. Zeitoun, "Extraction, composition and physicochemical properties of flaxseed mucilage," *J. Adv. Agric. Res. (Fac. Agric. Saba Basha)*, vol. 14, no. 3, pp. 605–622, 2009.
- [280] M. U. Beer, P. J. Wood, and J. Weisz, "Simple and rapid method for evaluation of Mark-Houwink-Sakurada constants of linear random coil polysaccharides using molecular weight and intrinsic viscosity determined by high performance size exclusion chromatography: Application to guar galactomannan," *Carbohydr. Polym.*, vol. 39, no. 4, pp. 377–380, 1999.
- [281] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, and W. Karunasena, "A review on the degradability of

- polymeric composites based on natural fibres,” *Mater. Des.*, vol. 47, pp. 424–442, 2013.
- [282] S. Marais, F. Gouanvé, A. Bonnesoeur, J. Grenet, F. Poncin-Epaillard, C. Morvan, and M. Métayer, “Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: Effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 36, no. 7, pp. 975–986, 2005.
- [283] S. Renouard, C. Hano, J. Doussot, J. P. Blondeau, and E. Lainé, “Characterization of ultrasonic impact on coir, flax and hemp fibers,” *Mater. Lett.*, vol. 129, pp. 137–141, 2014.
- [284] W. Chen, H. Yu, Y. Liu, P. Chen, M. Zhang, and Y. Hai, “Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 4, pp. 1804–1811, 2011.
- [285] A. K. Bledzki, H. P. Fink, and K. Specht, “Unidirectional hemp and flax EP- and PP-composites: Influence of defined fiber treatments,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, no. 5, pp. 2150–2156, 2004.
- [286] M. Aydin, H. Tozlu, S. Kemaloglu, A. Aytac, and G. Ozkoc, “Effects of Alkali Treatment on the Properties of Short Flax Fiber-Poly(Lactic Acid) Eco-Composites,” *J. Polym. Environ.*, vol. 19, no. 1, pp. 11–17, 2011.
- [287] A. Valadez-Gonzalez, J. M. Cervantes-Uc, R. Olayo, and P. J. Herrera-Franco, “Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 30, no. 3, pp. 309–320, 1999.
- [288] D. Ray, B. K. Sarkar, A. K. Rana, and N. R. Bose, “Effect of alkali treated jute fibres on composite properties,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 2, pp. 129–135, 2001.
- [289] T. Heinze, T. Liebert, and A. Koschella, *Esterification of polysaccharides*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [290] A. P. Haseena, G. Unnikrishnan, and G. Kalaprasad, “Dielectric properties of short sisal/coir hybrid fibre,” *Compos. Interfaces*, vol. 14, no. 7, pp. 763–786, 2007.
- [291] C. A. S. Hill, H. P. S. A. Khalil, and M. D. Hale, “A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 8, no. 1, pp. 53–63, 1998.
- [292] V. Cech, E. Palesch, and J. Lukes, “The glass fiber-polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 83, pp. 22–26, 2013.
- [293] E. Rojo, M. V. Alonso, B. Del Saz-Orozco, M. Oliet, and F. Rodriguez, “Optimization of the silane treatment of cellulosic fibers from eucalyptus wood using response surface methodology,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 26, 2015.
- [294] R. Agrawal, M. . Sreekala, K. . Sharma, N. . Saxena, and S. Thomas, “Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 277, no. 1–2, pp. 77–82, 2002.
- [295] P. L. Bragd, H. Van Bekkum, and A. C. Besemer, “TEMPO-Mediated Oxidation of Polysaccharides: Survey of Methods and Applications,” *Top. Catal.*, vol. 27, no. 1–4, pp. 49–66, 2004.
- [296] W. K. Son, J. H. Youk, and W. H. Park, “Preparation of ultrafine oxidized cellulose mats via electrospinning,” *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 1, pp. 197–201, 2004.
- [297] U. J. Kim, S. Kuga, M. Wada, T. Okano, and T. Kondo, “Periodate oxidation of crystalline cellulose,” *Biomacromolecules*, vol. 1, no. 3, pp. 488–492, 2000.
- [298] T. Saito and A. Isogai, “Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 61, no. 2, pp. 183–190, 2005.
- [299] A. Isogai, T. Saito, and H. Fukuzumi, “TEMPO-oxidized cellulose nanofibers,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 71–85, 2011.

- [300] H. Fukuzumi, T. Saito, T. Iwata, Y. Kumamoto, and A. Isogai, "Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation," *Biomacromolecules*, vol. 10, no. 1, pp. 162–165, Jan. 2009.
- [301] A. Sbiai, A. Maazouz, E. Fleury, H. Sautereau, and H. Kaddami, "TEMPO-Mediated Oxidation of Lignocellulosic Fibers from Date Palm Leaves : Effect of the Oxidation on the Processing by RTM Process and Properties of Epoxy Based Composites," *Compos. Their Appl. Rep.*, pp. 149–186, 2012.
- [302] A. Sbiai, H. Kaddami, E. Fleury, A. Maazouz, F. Erchiqui, A. Koubaa, J. Soucy, and A. Dufresne, "Effect of the fiber size on the physicochemical and mechanical properties of composites of epoxy and date palm tree fibers," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 293, no. 8, pp. 684–691, 2008.
- [303] T. Kurihara and A. Isogai, "Properties of poly(acrylamide)/TEMPO-oxidized cellulose nanofibril composite films," *Cellulose*, vol. 21, no. 1, pp. 291–299, 2014.
- [304] M. Bulota, S. Tanpichai, M. Hughes, and S. J. Eichhorn, "Micromechanics of TEMPO-oxidized fibrillated cellulose composites," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 1, pp. 331–337, 2012.
- [305] G. Tojo and M. Fernández, *Oxidation of primary alcohols to carboxylic acids: a guide to current common practice*. 2007.
- [306] K. Sheng, S. Qian, and H. Wang, "Influence of Potassium Permanganate Pretreatment on Mechanical Properties and Thermal Behavior of Moso Bamboo Particles Reinforced PVC Composites," *Polym. Compos.*, vol. 35, no. 8, pp. 1460–1465, 2014.
- [307] S. Kalia, B. S. Kaith, and I. Kaur, "Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites—A Review," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 7, pp. 1253–1272, 2009.
- [308] L. Rintoul, A. S. Micallef, and S. E. Bottle, "The vibrational group frequency of the N-O{radical dot} stretching band of nitroxide stable free radicals," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 70, no. 4, pp. 713–717, 2008.
- [309] A. Isogai, T. Hänninen, S. Fujisawa, and T. Saito, "Review: Catalytic oxidation of cellulose with nitroxyl radicals under aqueous conditions," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 86, pp. 122–148, 2018.
- [310] M. F. Semmelhack, C. S. Chou, and D. A. Cortes, "Nitroxyl-Mediated Electrooxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, no. 13, pp. 4492–4494, 1983.
- [311] A. E. J. de Nooy, A. C. Besemer, and H. van Bekkum, "Highly selective tempo mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides," *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, vol. 113, no. 3, pp. 165–166, 1994.
- [312] T. Saito, Y. Nishiyama, J. L. Putaux, M. Vignon, and A. Isogai, "Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 6, pp. 1687–1691, 2006.
- [313] T. Saito and A. Isogai, "TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions," *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 5, pp. 1983–1989, 2004.
- [314] D. Da Silva Perez, S. Montanari, and M. R. Vignon, "TEMPO-mediated oxidation of cellulose III," *Biomacromolecules*, vol. 4, no. 5, pp. 1417–1425, 2003.
- [315] Y. Habibi, H. Chanzy, and M. R. Vignon, "TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers," *Cellulose*, vol. 13, no. 6, pp. 679–687, 2006.
- [316] M. Xu, H. Dai, X. Sun, S. Wang, and W. Wu, "Influence of buffer solution on tempo-mediated oxidation," *BioResources*, vol. 7, no. 2, pp. 1633–1642, 2012.
- [317] S. P. Mishra, J. Thirree, A. S. Manent, B. Chabot, and C. Daneault, "Ultrasound-catalyzed TEMPO-mediated oxidation of native cellulose for the production of nanocellulose: Effect of process variables," *BioResources*, vol. 6, no. 1, pp. 121–143, 2011.

- [318] Y. Kato, R. Matsuo, and A. Isogai, "Oxidation process of water-soluble starch in TEMPO-mediated system," *Carbohydr. Polym.*, vol. 51, no. 1, pp. 69–75, 2003.
- [319] I. W. C. E. Arends, Y. X. Li, R. Ausan, and R. A. Sheldon, "Comparison of TEMPO and its derivatives as mediators in laccase catalysed oxidation of alcohols," *Tetrahedron*, vol. 62, no. 28, pp. 6659–6665, 2006.
- [320] M. Fabbrini, C. Galli, P. Gentili, and D. Macchitella, "ChemInform Abstract: An Oxidation of Alcohols by Oxygen with the Enzyme Laccase and Mediation by TEMPO.," *ChemInform*, vol. 33, no. 4, p. no-no, 2010.
- [321] J. F. Thaburet, N. Merbouh, M. Ibert, F. Marsais, and G. Queguiner, "TEMPO-mediated oxidation of maltodextrins and D-glucose: Effect of pH on the selectivity and sequestering ability of the resulting polycarboxylates," *Carbohydr. Res.*, vol. 330, no. 1, pp. 21–29, 2001.
- [322] M. J. Verhoef, J. A. Peters, and H. Bekkum, "MCM-41 supported TEMPO as an environmentally friendly catalyst in alcohol oxidation," in *Porous materials in Environmentally Friendly Processes*, H. G. Kiricsi, I.; Pal-Borbely G.; Nagy, J. B.; Karge, Ed. 1999, pp. 465–472.
- [323] B. Sun, C. Gu, J. Ma, and B. Liang, "Kinetic study on TEMPO-mediated selective oxidation of regenerated cellulose," *Cellulose*, vol. 12, no. 1, pp. 59–66, 2005.
- [324] Isogai, Akira and K. Yumiko, "Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation," *Cellulose*, vol. 5, pp. 153–164, 1998.
- [325] S. Montanari, M. Roumani, L. Heux, and M. R. Vignon, "Topochemistry of carboxylated cellulose nanocrystals resulting from TEMPO-mediated oxidation," *Macromolecules*, vol. 38, no. 5, pp. 1665–1671, 2005.
- [326] I. Shibata and A. Isogai, "Depolymerization of cellouronic acid during TEMPO-mediated oxidation," *Cellulose*, vol. 10, no. 2, pp. 151–158, 2003.
- [327] P. L. Bragd, A. C. Besemer, and H. Van Bekkum, "Bromide-free TEMPO-mediated oxidation of primary alcohol groups in starch and methyl α -D-glucopyranoside," *Carbohydr. Res.*, vol. 328, no. 3, pp. 355–363, 2000.
- [328] T. Isogai, M. Yanagisawa, and A. Isogai, "Degrees of polymerization (DP) and DP distribution of cellouronic acids prepared from alkali-treated celluloses and ball-milled native celluloses by TEMPO-mediated oxidation," *Cellulose*, vol. 16, no. 1, pp. 117–127, 2009.
- [329] S. Gomez-Bujedo, E. Fleury, and M. R. Vignon, "Preparation of cellouronic acids and partially acetylated cellouronic acids by TEMP/NaClO oxidation of water-soluble cellulose acetate," *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 2, pp. 565–571, 2004.
- [330] S. Lemoine, C. Thomazeau, D. Joannard, S. Trombotto, G. Descotes, A. Bouchu, and Y. Queneau, "Sucrose tricarboxylate by sonocatalysed TEMPO-mediated oxidation," *Carbohydr. Res.*, vol. 326, no. 3, pp. 176–184, 2000.
- [331] S. Brochette-lemoine, D. Joannard, A. Bouchu, and Y. Queneau, "Sonocatalysis of the TEMPO-mediated oxidation of glucosides," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 150, pp. 31–36, 1999.
- [332] A. Rattaz, S. P. Mishra, B. Chabot, and C. Daneault, "Cellulose nanofibres by sonocatalysed-TEMPO-oxidation," *Cellulose*, vol. 18, no. 3, pp. 585–593, 2011.
- [333] A. Weissler, H. W. Cooper, and S. Snyder, "Chemical Effect of Ultrasonic Waves : Oxidation of Potassium Iodide Solution by Carbon Tetrachloride Chemical Effect of Ultrasonic Waves : Oxidation of Potassium Iodide Solution by Carbon Tetrachloride," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, no. 11, pp. 1769–1775, 1950.
- [334] S. De La Rochebrochard, J. Suptil, J. F. Blais, and E. Naffrechoux, "Sonochemical efficiency dependence on liquid height and frequency in an improved sonochemical reactor," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 19, no. 2, pp. 280–285, 2012.
- [335] Y. Asakura, T. Nishida, T. Matsuoka, and S. Koda, "Effects of ultrasonic frequency and liquid

- height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, no. 3, pp. 244–250, 2008.
- [336] P. K. Smith, R. I. Krohn, G. T. Hermanson, A. K. Mallia, F. H. Gartner, M. D. Provenzano, E. K. Fujimoto, N. M. Goeke, B. J. Olson, and D. C. Klenk, "Measurement of protein using bicinchoninic acid," *Anal. Biochem.*, vol. 150, no. 1, pp. 76–85, 1985.
- [337] M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, and F. Smith, "Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances," *Anal. Chem.*, vol. 28, no. 3, pp. 350–356, 1956.
- [338] B. G. Melton, L. D., Smith, "Determination of the Uronic acid content of plant cell walls using a colorimetric assay, Current Protocols in Food Analytical Chemistry," *Cell Wall Polysaccharides*, p. E3.3.1-3.3.4, 2001.
- [339] "SCAN-CM 65:02. Total acidic group content," *Scandinavian pulp, paper and board testing committee*, no. January. pp. 1–4, 2002.
- [340] Y. Son, M. Lim, and J. Khim, "Investigation of acoustic cavitation energy in a large-scale sonoreactor," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 16, no. 4, pp. 552–556, 2009.
- [341] P. A. Tataka and A. B. Pandit, "Modelling and experimental investigation into cavity dynamics and cavitation yield: Influence of dual frequency ultrasound sources," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, no. 22–23, pp. 4987–4995, 2002.
- [342] M. Lim, M. Ashokkumar, and Y. Son, "The effects of liquid height/volume, initial concentration of reactant and acoustic power on sonochemical oxidation," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 6, pp. 1988–1993, 2014.
- [343] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, and H. Mitome, "A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 10, no. 3, pp. 149–156, 2003.
- [344] Y. Son, M. Lim, J. Khim, and M. Ashokkumar, "Acoustic emission spectra and sonochemical activity in a 36 kHz sonoreactor," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 19, no. 1, pp. 16–21, 2012.
- [345] A. M. Adel, Z. H. A. El-Wahab, A. A. Ibrahim, and M. T. Al-Shemy, "Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 12, pp. 4446–4455, 2010.
- [346] B. Petera, C. Delattre, G. Pierre, A. Wadouachi, R. Elboutachfai, E. Engel, L. Poughon, P. Michaud, and T. A. Fenoradosoa, "Characterization of arabinogalactan-rich mucilage from *Cereus triangularis cladodes*," *Carbohydr. Polym.*, vol. 127, pp. 372–380, 2015.
- [347] D. Pasqui, M. De Cagna, and R. Barbucci, "Polysaccharide-based hydrogels: The key role of water in affecting mechanical properties," *Polymers (Basel)*, vol. 4, no. 3, pp. 1517–1534, 2012.
- [348] A. C. F. Brito, D. A. Silva, R. C. M. de Paula, and J. P. A. Feitosa, "Sterculia striata exudate polysaccharide: Characterization, rheological properties and comparison with Sterculia urens (karaya) polysaccharide," *Polym. Int.*, vol. 53, no. 8, pp. 1025–1032, 2004.
- [349] K. Prabu and E. Natarajan, "Isolation and FTIR spectroscopy characterization of chitin from local sources," *Adv. Appl. Sci. Res.*, vol. 3, no. 2, pp. 1870–1875, 2012.
- [350] Y. Habibi, A. Heyraud, M. Mahrouz, and M. R. Vignon, "Structural features of pectic polysaccharides from the skin of *Opuntia ficus-indica* prickly pear fruits," *Carbohydr. Res.*, vol. 339, pp. 1119–1127, 2004.
- [351] M. R. Vignon and C. Gey, "Isolation, ¹H and ¹³C NMR studies of (4-O-methyl-D-glucurono)-D-xylans from luffa fruit fibres, jute bast fibres and mucilage of quince tree seeds," *Carbohydr. Res.*, vol. 307, no. 1–2, pp. 107–111, 1998.
- [352] P. V. Mikshina, O. P. Gurjanov, F. K. Mukhitova, A. A. Petrova, A. S. Shashkov, and T. A. Gorshkova, "Structural details of pectic galactan from the secondary cell walls of flax (*Linum*

- usitatissimum L.) phloem fibres," *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 1, pp. 853–861, 2012.
- [353] J. Liu, C. Wu, X. Li, Q. Yan, M. J. T. Reaney, and Z. Jiang, "Xylose rich heteroglycan from flaxseed gum mediates the immunostimulatory effects on macrophages via TLR2 activation," *Carbohydr. Polym.*, vol. 213, no. August 2018, pp. 59–69, 2019.
- [354] A. Kardošová, M. Matulová, and A. Malovíková, "(4-O-methyl- α -D-glucurono)-D-xylan from *Rudbeckia fulgida*, var. *sullivantii* (Boynton et Beadle)," *Carbohydr. Res.*, vol. 308, no. 1–2, pp. 99–105, 1998.
- [355] O. M. Hanniffy, A. S. Shashkov, A. P. Moran, M. M. Prendergast, S. N. Senchenkova, Y. A. Knirel, and A. V. Savage, "Chemical structure of a polysaccharide from *Campylobacter jejuni* 176.83 (serotype O:41) containing only furanose sugars," *Carbohydr. Res.*, vol. 319, no. 1–4, pp. 124–132, 1999.
- [356] P.-E. Jansson, L. Kenne, and G. Wilmalm, "Computer-assisted structural analysis of polysaccharides with an extended version of casper using 1H- and 13C- M.M.R data," *Carbohydr. Res.*, vol. 188, pp. 169–191, 1989.
- [357] K. Struijs, J. P. Vincken, T. G. Doeswijk, A. G. J. Voragen, and H. Gruppen, "The chain length of lignan macromolecule from flaxseed hulls is determined by the incorporation of coumaric acid glucosides and ferulic acid glucosides," *Phytochemistry*, vol. 70, no. 2, pp. 262–269, 2009.
- [358] C. Eliasson, A. Kamal-Eldin, R. Andersson, and P. Åman, "High-performance liquid chromatographic analysis of secoisolariciresinol diglucoside and hydroxycinnamic acid glucosides in flaxseed by alkaline extraction," *J. Chromatogr. A*, vol. 1012, no. 2, pp. 151–159, 2003.
- [359] M. D. Guillén and A. Ruiz, "Edible oils: Discrimination by 1H nuclear magnetic resonance," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 83, no. 4, pp. 338–346, 2003.
- [360] E. R. Suárez, R. Syvitski, J. A. Kralovec, M. D. Nosedá, C. J. Barrow, H. S. Ewart, M. D. Lumsden, and T. B. Grindley, "Immunostimulatory polysaccharides from *Chlorella pyrenoidosa*. A new galactofuranan. Measurement of molecular weight and molecular weight dispersion by DOSY NMR," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 8, pp. 2368–2376, 2006.
- [361] S. Viel, D. Capitani, L. Mannina, and A. Segre, "Diffusion-ordered NMR spectroscopy: A versatile tool for the molecular weight determination of uncharged polysaccharides," *Biomacromolecules*, vol. 4, no. 6, pp. 1843–1847, 2003.
- [362] Nonappa, D. Šaman, and E. Kolehmainen, "Studies on supramolecular gel formation using DOSY NMR," *Magn. Reson. Chem.*, vol. 53, no. 4, pp. 256–260, 2015.
- [363] F. Maquart, G. Bellon, C. Marchal, H. Ducatel, O. Dupuis, L. Picton, D. Lecerf, and R. Forbice, "Method for producing a mixture of neutral oligosaccharides extracted from flaxseed," 2017.
- [364] N. Sundaraganesan, S. Ilakiamani, and B. Dominic Joshua, "FT-Raman and FT-IR spectra, ab initio and density functional studies of 2-amino-4,5-difluorobenzoic acid," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 67, no. 2, pp. 287–297, Jun. 2007.
- [365] Q. Wu, P. Zhang, Y. Han, X. Chen, Y. Yan, S. Li, and X. Chen, "Amino acid-assisted synthesis of ZnO hierarchical architectures and their novel photocatalytic activities," *Cryst. Growth Des.*, vol. 8, no. 8, pp. 3010–3018, 2008.
- [366] R. F. Mcfeeters and H. P. Fleming, "Inhibition of Cucumber Tissue Softening in Acid Brines by Multivalent Cations: Inadequacy of the Pectin 'Egg Box' Model To Explain Textural Effects," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 37, no. 4, pp. 1053–1059, 1989.
- [367] J. E. Cacace and G. Mazza, "Pressurized low polarity water extraction of lignans from whole flaxseed," *J. Food Eng.*, vol. 77, pp. 1087–1095, 2006.
- [368] A. Bagno, F. Rastrelli, and G. Saielli, "Prediction of the 1H and 13C NMR spectra of α -D-glucose in water by DFT methods and MD simulations," *J. Org. Chem.*, vol. 72, no. 19, pp. 7373–7381, 2007.

- [369] E. Gerstenmeyer, S. Reimer, E. Berghofer, H. Schwartz, and G. Sontag, "Effect of thermal heating on some lignans in flax seeds, sesame seeds and rye," *Food Chem.*, vol. 138, no. 2–3, pp. 1847–1855, 2013.
- [370] D. U. Beebe and R. Turgeon, "Localization of galactinol, raffinose, and stachyose synthesis in Cucurbita pepo leaves," *Planta*, vol. 188, no. 3, pp. 354–361, 1992.
- [371] J. Dai and R. J. Mumper, "Plant phenolics: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties," *Molecules*, vol. 15, no. 10, pp. 7313–7352, 2010.
- [372] K. Robards, "Strategies for the determination of bioactive phenols in plants, fruit and vegetables," *J. Chromatogr. A*, vol. 1000, pp. 657–691, 2003.
- [373] F. Rodante and G. Marrosu, "Thermal analysis of some α -amino acids using simultaneous TG-DSC apparatus. The use of dynamic thermogravimetry to study the chemical kinetics of solid state decomposition," *Thermochim. Acta*, vol. 171, pp. 15–29, 1990.
- [374] G. Archana, K. Sabina, S. Babuskin, K. Radhakrishnan, M. A. Fayidh, P. Azhagu Saravana Babu, M. Sivarajan, and M. Sukumar, "Preparation and characterization of mucilage polysaccharide for biomedical applications," *Carbohydr. Polym.*, vol. 98, no. 1, pp. 89–94, 2013.
- [375] R. Devi and M. Bhatia, "Thiol functionalization of flaxseed mucilage: Preparation, characterization and evaluation as mucoadhesive polymer," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 126, pp. 101–106, 2019.
- [376] K. B. Gutte, A. K. Sahoo, and R. C. Ranveer, "Effect of ultrasonic treatment on extraction and fatty acid profile of flaxseed oil," *Ocl*, vol. 22, no. 6, p. D606, 2015.
- [377] A. A. S. Raj, S. Rubila, R. Jayabalan, and T. V Ranganathan, "A Review on Pectin: Chemistry due to General Properties of Pectin and its Pharmaceutical Uses," *Sci. Rep.*, vol. 1, no. 12, pp. 10–13, 2012.
- [378] S. H. Aziz and M. P. Ansell, "The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: Part 1 - polyester resin matrix," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, no. 9, pp. 1219–1230, 2004.
- [379] S. Al-Assaf, G. O. Phillips, P. A. Williams, and T. A. Plessis, "Application of ionizing radiations to produce new polysaccharides and proteins with enhanced functionality," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 265, pp. 37–43, 2007.
- [380] Y. Liu and H. J. Kim, "Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and simple algorithm analysis for rapid and non-destructive assessment of developmental cotton fibers," *Sensors*, vol. 17, no. 7, p. 13, 2017.
- [381] A. Nawrocka, M. Szymańska-Chargot, A. Miś, A. Z. Wilczewska, and K. H. Markiewicz, "Effect of dietary fibre polysaccharides on structure and thermal properties of gluten proteins – A study on gluten dough with application of FT-Raman spectroscopy, TGA and DSC," *Food Hydrocoll.*, vol. 69, pp. 410–421, 2017.
- [382] R. M. A. Daoub, A. H. Elmubarak, M. Misran, E. A. Hassan, and M. E. Osman, "Characterization and functional properties of some natural Acacia gums," *J. Saudi Soc. Agric. Sci.*, vol. 17, no. 3, pp. 241–249, 2018.
- [383] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, and W. Karunasena, "A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres," *Mater. Des.*, vol. 47, pp. 424–442, 2013.
- [384] J. Holbery and D. Houston, "Natural-fibre-reinforced polymer composites in automotive applications," *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 58, no. 11, pp. 80–86, 2006.
- [385] G. Raj, E. Balnois, C. Baley, and Y. Grohens, "Role of polysaccharides on mechanical and adhesion properties of flax fibres in flax/PLA biocomposite," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2011, p. 11, 2011.
- [386] S. Sousa, A. Costa, A. Silva, and R. Simões, "Poly(lactic acid)/Cellulose films produced from

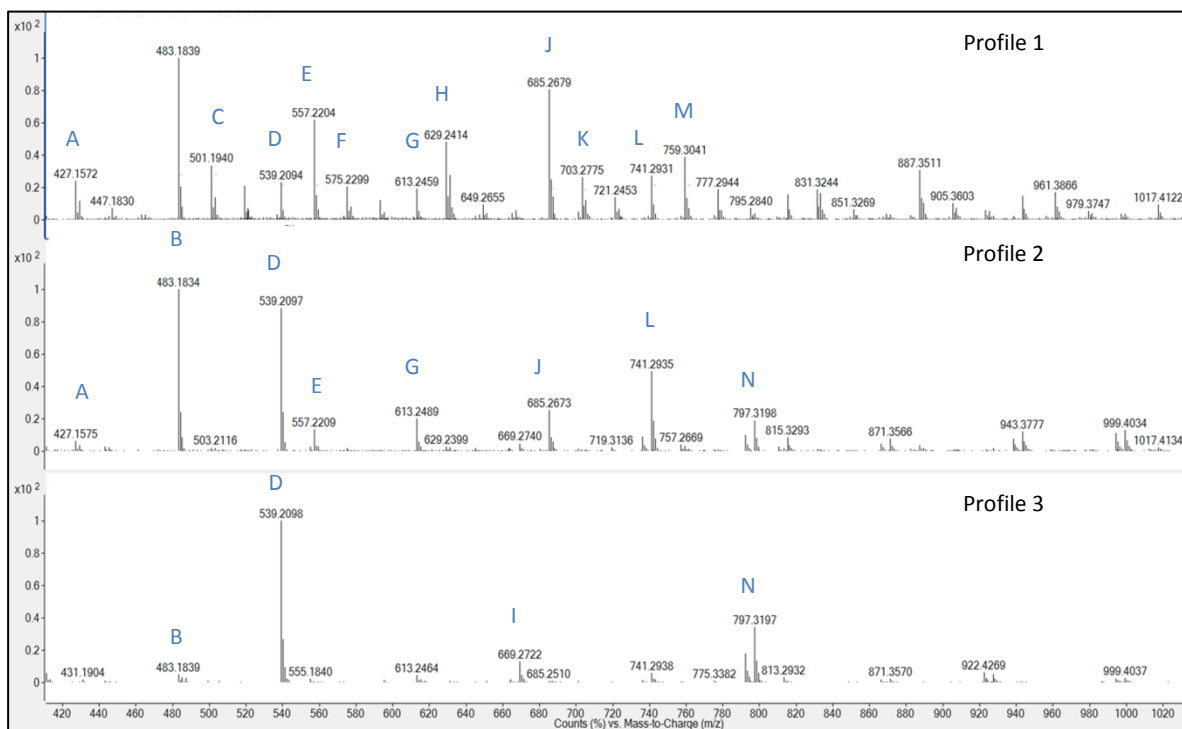
- composite spheres prepared by emulsion-solvent evaporation method," *Polymers (Basel)*., vol. 11, no. 1, pp. 1–19, 2019.
- [387] L. Yan, N. Chouw, and K. Jayaraman, "Flax fibre and its composites - A review," *Compos. Part B Eng.*, vol. 56, pp. 296–317, 2014.
- [388] FRP TITAN, "Bcomp's flax fiber composite has been used in racing products | FRP roofing sheet, flat panel making machine manufacturer." [Online]. Available: <https://frptitan.com/flax-fiber-composite/>. [Accessed: 18-Sep-2019].
- [389] Linfrance, "La lin-mobile - Blog Lin de France," *Lin de france*, 2015. [Online]. Available: <http://linfrance.com/la-lin-mobile/>. [Accessed: 18-Sep-2019].
- [390] S. Leboulenger, "Neuf questions sur la GreenGenBottle, la bouteille sans verre," *LSA Commerce & Coconsumation*, 2018.
- [391] Y. Li, Q. Li, and H. Ma, "The voids formation mechanisms and their effects on the mechanical properties of flax fiber reinforced epoxy composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 72, pp. 40–48, 2015.
- [392] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley, "Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 48, no. 1, pp. 121–128, 2013.
- [393] G. Coroller, A. Lefeuve, A. Le Duigou, A. Bourmaud, G. Ausias, T. Gaudry, and C. Baley, "Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 51, pp. 62–70, 2013.
- [394] D. A. Steenkamer and J. L. Sullivan, "On the recyclability of a cyclic thermoplastic composite material," *Compos. Part B Eng.*, vol. 29, no. 6, pp. 745–752, 1998.
- [395] L. F. Liu, H. Q. Li, A. Lazzaretto, G. Manente, C. Y. Tong, Q. Bin Liu, and N. P. Li, "The development history and prospects of biomass-based insulation materials for buildings," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 69, no. October 2016, pp. 912–932, 2017.
- [396] A. M. Papadopoulos, "State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments," *Energy Build.*, vol. 37, no. 1, pp. 77–86, 2005.
- [397] L'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie - ADEME, "Guide des matériaux isolants," 2010.
- [398] A. Torres-Rivas, M. Palumbo, A. Haddad, L. F. Cabeza, L. Jiménez, and D. Boer, "Multi-objective optimisation of bio-based thermal insulation materials in building envelopes considering condensation risk," *Appl. Energy*, vol. 224, no. May, pp. 602–614, 2018.
- [399] L. Aditya, T. M. I. Mahlia, B. Rismanchi, H. M. Ng, M. H. Hasan, H. S. C. Metselaar, O. Muraza, and H. B. Aditya, "A review on insulation materials for energy conservation in buildings," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 73, no. February, pp. 1352–1365, 2017.
- [400] H. R. Kymäläinen and A. M. Sjöberg, "Flax and hemp fibres as raw materials for thermal insulations," *Build. Environ.*, vol. 43, no. 7, pp. 1261–1269, 2008.
- [401] International Organization for Standardization, "Plastiques-Détermination des propriétés en traction - Partie 2 : Conditions d'essai des plastiques pour moulage et extrusion, ISO 527-2." p. 11, 2012.
- [402] ASTM International, "Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics, D 1622-08." p. 4, 2008.
- [403] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992.
- [404] International Organisation for Standardization, "Plastics — Determination of tensile properties - Part 5: Test conditions for unidirectional fibre-reinforced plastic composites." British Standards Institution, London, p. 12, 2009.

- [405] International Organization for Standardization, "Plastics—Determination of flexural properties, EN ISO 178." p. 18, 2003.
- [406] ASTM standard D1621, "Standard Test Method for Compressive Properties Of Rigid Cellular Plastics," *ASTM International*. pp. 5–8, 2004.
- [407] M. Blazsó, G. Garzó, K. A. Andrianov, N. N. Makarova, A. I. Chernavski, and I. M. Petrov, "Thermal decomposition of cyclo-linear methylsiloxane polymers," *J. Organomet. Chem.*, vol. 165, no. 3, pp. 273–279, 1979.
- [408] W. Song, A. Gu, G. Liang, and L. Yuan, "Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 9, pp. 4069–4074, 2011.
- [409] A. Gaurav and K. K. Singh, "Fatigue behavior of FRP Composites and CNT-embedded FRP composites : A review," *Polym. Compos.*, pp. 1–14, 2016.
- [410] C. Baley and A. Bourmaud, "Average tensile properties of French elementary flax fibers," *Mater. Lett.*, vol. 122, pp. 159–161, 2014.
- [411] A. Bourmaud, A. Le Duigou, C. Gourier, and C. Baley, "Influence of processing temperature on mechanical performance of unidirectional polyamide 11-flax fibre composites," *Ind. Crops Prod.*, vol. 84, pp. 151–165, 2016.
- [412] K. Zhang, A. K. Mohanty, and M. Misra, "Fully Biodegradable and Biorenewable Ternary Blends from Polylactide , Poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly (butylene succinate) with Balanced Properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, p. 3091–3101, 2012.
- [413] K. Arakawa, T. Mada, S. D. Park, and M. Todo, "Tensile fracture behavior of a biodegradable polymer, poly(lactic acid)," *Polym. Test.*, vol. 25, no. 5, pp. 628–634, 2006.
- [414] S. Alimuzzaman, R. H. Gong, and M. Akonda, "Nonwoven Polylactic Acid and Flax Biocomposites," *Polym. Compos.*, pp. 1611–1619, 2013.
- [415] M. C. Gupta and V. G. Deshmukh, "Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 260, no. 5, pp. 514–517, 1982.
- [416] M. E. Mngomezulu, M. J. John, V. Jacobs, and A. S. Luyt, "Review on flammability of biofibres and biocomposites," *Carbohydr. Polym.*, vol. 111, pp. 149–182, 2014.
- [417] B. Fathi, M. J. Harirforoush, Mr. R. Foruzanmehr, S. Elkoun, and M. Robert, "Effect of TEMPO oxidation of flax fibers on the grafting efficiency of silane coupling agents," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 17, pp. 10624–10636, 2017.
- [418] S. Veisheh, N. Khodabandeh, and A. Hakkaki-Fard, "Mathematical models for thermal conductivity- density relationship in fibrous thermal insulations for practical applications," *Asian J. Civ. Eng.*, vol. 10, no. 2, pp. 201–214, 2009.
- [419] M. El Wazna, M. El Fatihi, A. El Bouari, and O. Cherkaoui, "Thermo physical characterization of sustainable insulation materials made from textile waste," *J. Build. Eng.*, vol. 12, no. January, pp. 196–201, 2017.
- [420] A. Noirot, "Fiches d'aide au choix des agro-matériaux d'isolation," 2013.
- [421] L. Freivalde, S. Kukle, M. Andžs, E. Bukšans, and J. Gravitis, "Flammability of raw insulation materials made of hemp," *Compos. Part B Eng.*, vol. 67, pp. 510–514, 2014.
- [422] H. S. Kim, B. H. Lee, H. J. Kim, and H. S. Yang, "Mechanical-Thermal Properties and VOC Emissions of Natural-Flour-Filled Biodegradable Polymer Hybrid Bio-Composites," *J. Polym. Environ.*, vol. 19, no. 3, pp. 628–636, 2011.
- [423] D. S. Smith, A. Alzina, J. Bourret, B. Nait-Ali, F. Pennec, N. Tessier-Doyen, K. Otsu, H. Matsubara, P. Elser, and U. T. Gonzenbach, "Thermal conductivity of porous materials," *J. Mater. Res.*, vol. 28, no. 17, pp. 2260–2272, 2013.

- [424] Axson Technologies, "Epolam 2020 - Système époxy de stractification Tg 80 °C," 2010.
- [425] A. Celzard, W. Zhao, A. Pizzi, and V. Fierro, "Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 16–17, pp. 4438–4446, 2010.
- [426] I. Šimkovic, "Unexplored possibilities of all-polysaccharide composites," *Carbohydr. Polym.*, vol. 95, no. 2, pp. 697–715, 2013.
- [427] Sarl Agri Services Environnement, "Vente directe," 2015. [Online]. Available: http://www.sarlase.fr/vente_direct.html. [Accessed: 20-May-2019].

Annexes

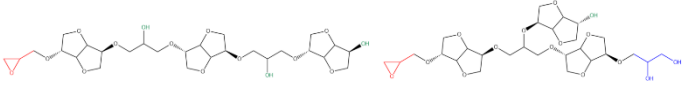
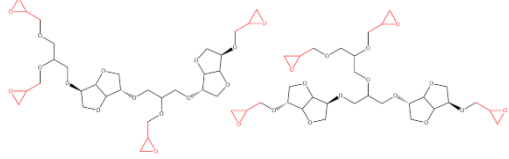
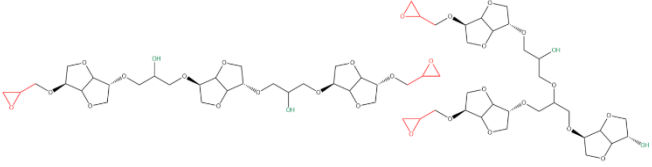
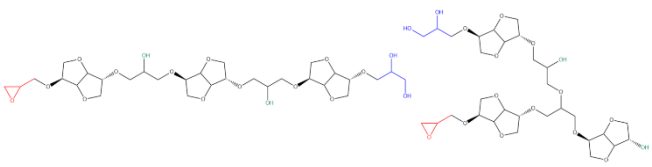
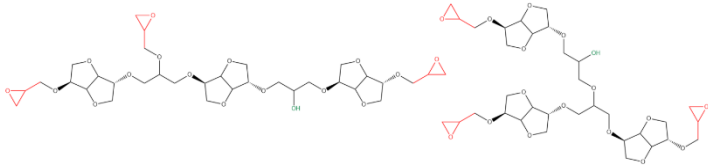
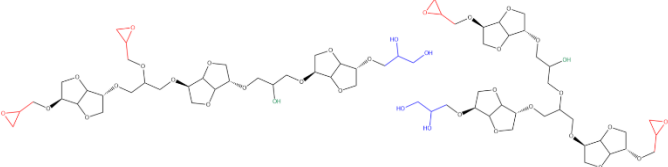
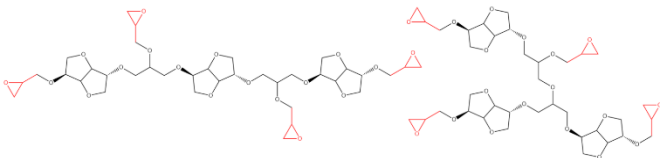
Annexe 1



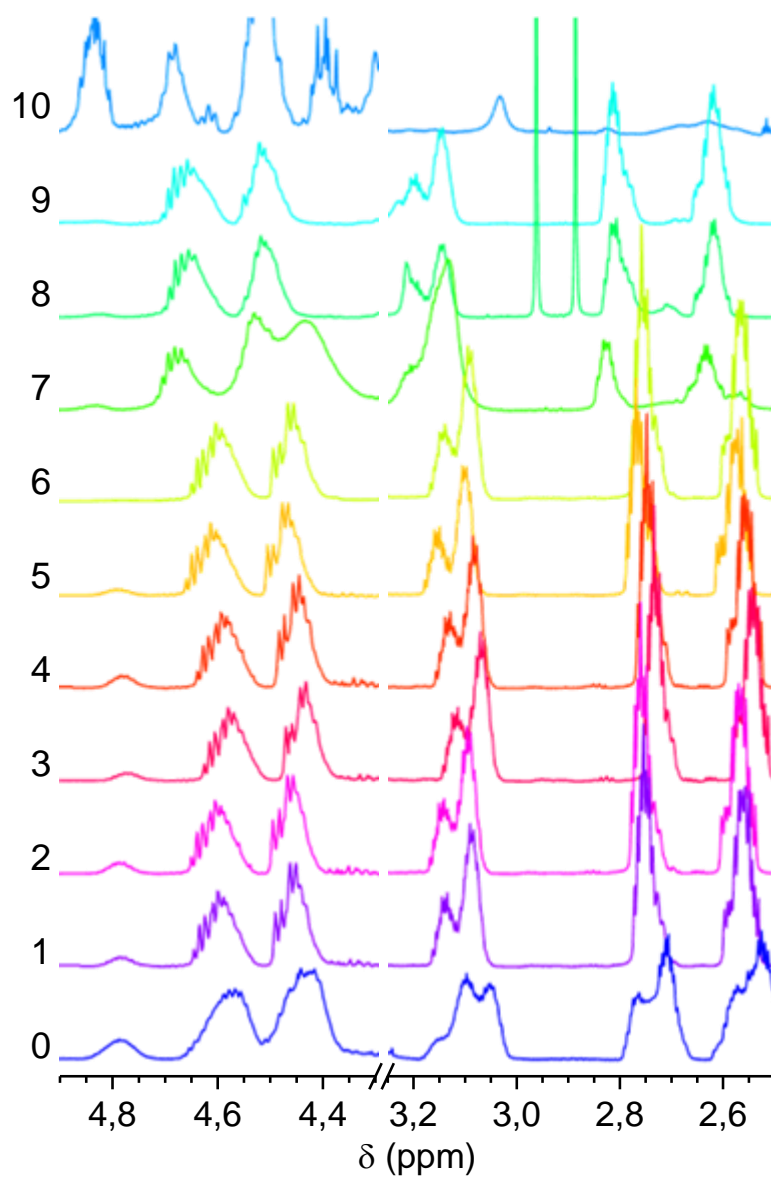
A/ Spectres HRMS Q-TOF de DGEI pour les profils 1 à 3 avec attribution des pics selon le tableau suivant.

B/ Tableau de l'attribution structurale des pics de HRMS.

Entrée	Masse exacte calculée par l'addition de Na ⁺ masse obtenue	Structures proposées. Rouge: groupes époxy, vert: réaction incomplète, bleu: hydrolyse de l'époxy
A	Formule chimique: C ₁₈ H ₂₈ NaO ₁₀ ⁺ Masse exacte calculée: 427.1575 Trouvée: 427.1572	
B	Formule chimique: C ₂₁ H ₃₂ NaO ₁₁ ⁺ Masse exacte calculée: 483.1837 Trouvée: 483.1839	
C	Formule chimique: C ₂₁ H ₃₄ NaO ₁₂ ⁺ Masse exacte calculée: 501.1942 Trouvée: 501.1940	
D	Formule chimique: C ₂₄ H ₃₆ NaO ₁₂ ⁺ Masse exacte calculée: 539.2099 Trouvée: 539.2094	
E	Formule chimique: C ₂₄ H ₃₈ NaO ₁₃ ⁺ Masse exacte calculée: 557.2205 Trouvée: 557.2204	
F	Formule chimique: C ₂₄ H ₄₀ NaO ₁₄ ⁺ Masse exacte calculée: 575.2310 Trouvée: 575.2299	
G	Formule chimique: C ₂₇ H ₄₂ NaO ₁₅ ⁺ Masse exacte calculée: 613.2467 Trouvée: 613.2459	

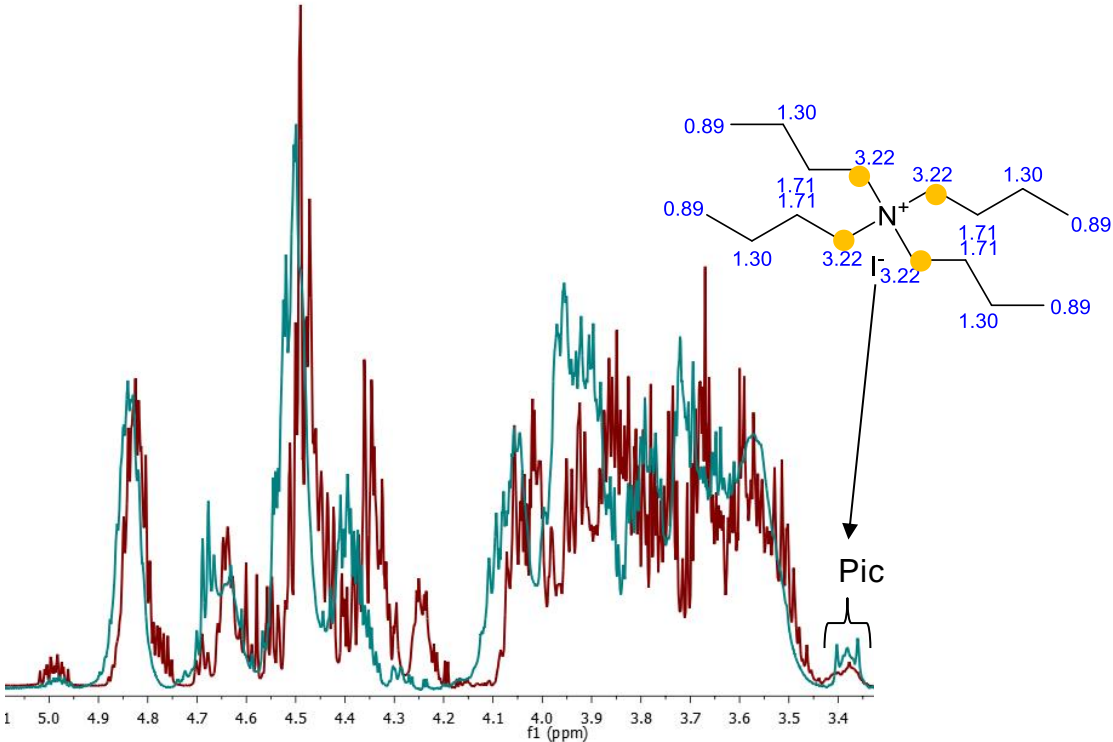
H	Formule chimique: $C_{27}H_{42}NaO_{15}^+$ Masse exacte calculée: 629.2416 Trouvée: 629.2414	
I	Formule chimique: $C_{27}H_{42}NaO_{15}^+$ Masse exacte calculée: 669.2729 Trouvée: 669.2722	
J	Formule chimique: $C_{30}H_{46}NaO_{16}^+$ Masse exacte calculée: 685.2678 Trouvée: 685.2679	
K	Formule chimique: $C_{30}H_{48}NaO_{17}^+$ Masse exacte calculée: 703.2784 Trouvée: 703.2775	
L	Formule chimique: $C_{33}H_{50}NaO_{17}^+$ Masse exacte calculée: 741.2940 Trouvée: 741.2931	
M	Formule chimique: $C_{33}H_{52}NaO_{18}^+$ Masse exacte calculée: 759.3046 Trouvée: 759.3041	
N	Formule chimique: $C_{36}H_{54}NaO_{18}^+$ Masse exacte calculée: 797.3202 Trouvée: 797.3197	

Annexe 2



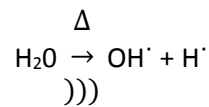
Spectres RMN ^1H de la cyclocarbonation des époxy sous ultrasons.

Annexe 3

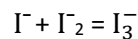


Annexe 4

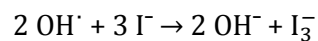
Les effets sonochimiques sont caractérisés par la production d'espèces radicalaires dues à la sonolyse de l'eau défini par l'équation suivante.



Lorsqu'une solution d'iodure de potassium (KI) d'une certaine concentration est irradiée par des ondes ultrasoniques et qu'il y a présence de cavitation transitoire, l'iodure (I^-) est oxydé pour donner du diiode (I_2). L'excès d'ion I^- en solution réagit avec les ions I_2 et forme l'ion triiodure (I_3^-). Les radicaux hydroxyles sont considérés comme les principales espèces oxydantes intermédiaires générées lors de la sonolyse de la solution aqueuse oxygénée.



Et dans le cas de la sonolyse de l'eau avec le KI, cela donne :

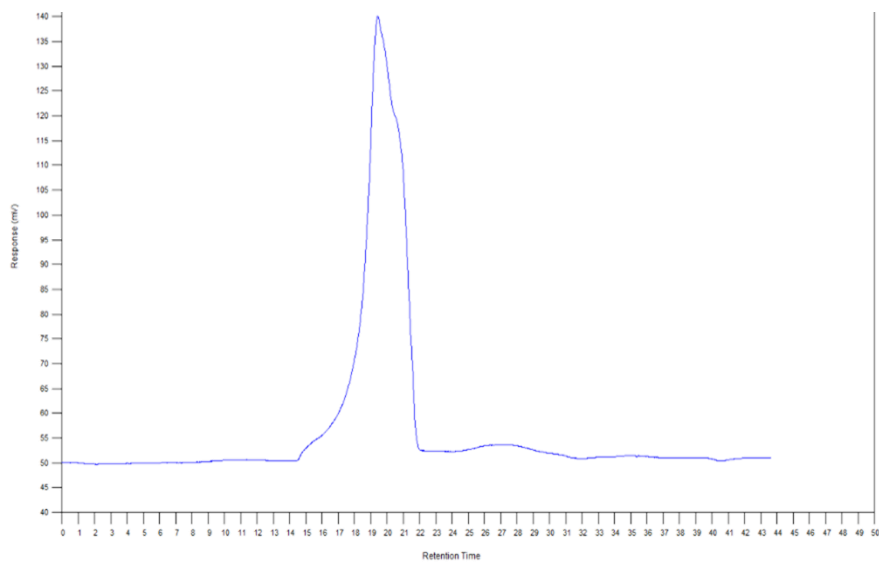


La longueur d'onde correspondant à la présence de l'ion I_3^- est 355 nm. La concentration en ion I_3^- est calculée à l'aide de l'équation de Beer-Lambert.

$$C = \frac{A}{\epsilon \times l}$$

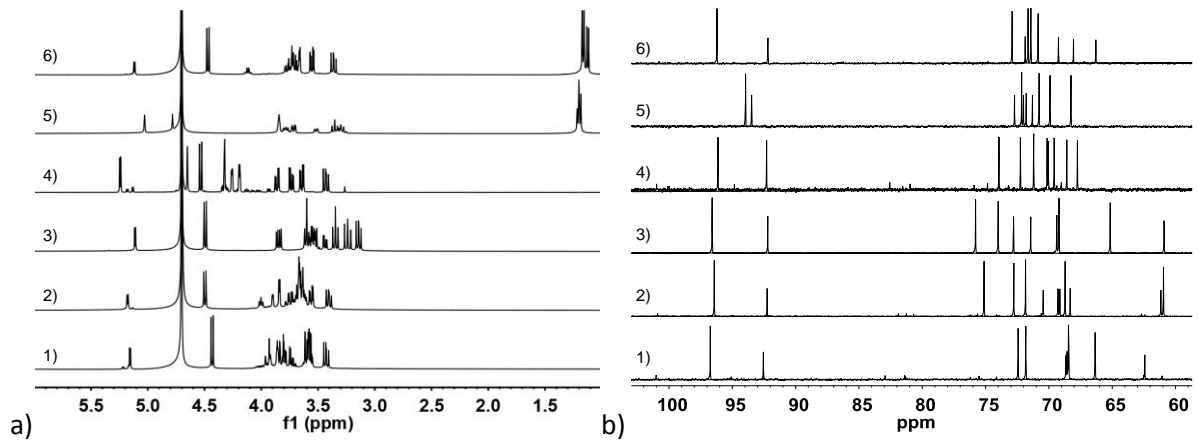
Où "C" est concentration molaire de triiodure (mol.L^{-1}), "A" l'absorbance mesurée à la longueur d'onde " λ " (nm), " ϵ " le coefficient d'absorption molaire de la molécule étudiée ($\epsilon_{\text{I}_3^-} = 26\,303 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.) et "l" la longueur du trajet optique dans la solution traversée (cm). Cette loi est vérifiée lorsque la solution est de concentration inférieure $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Annexe 5

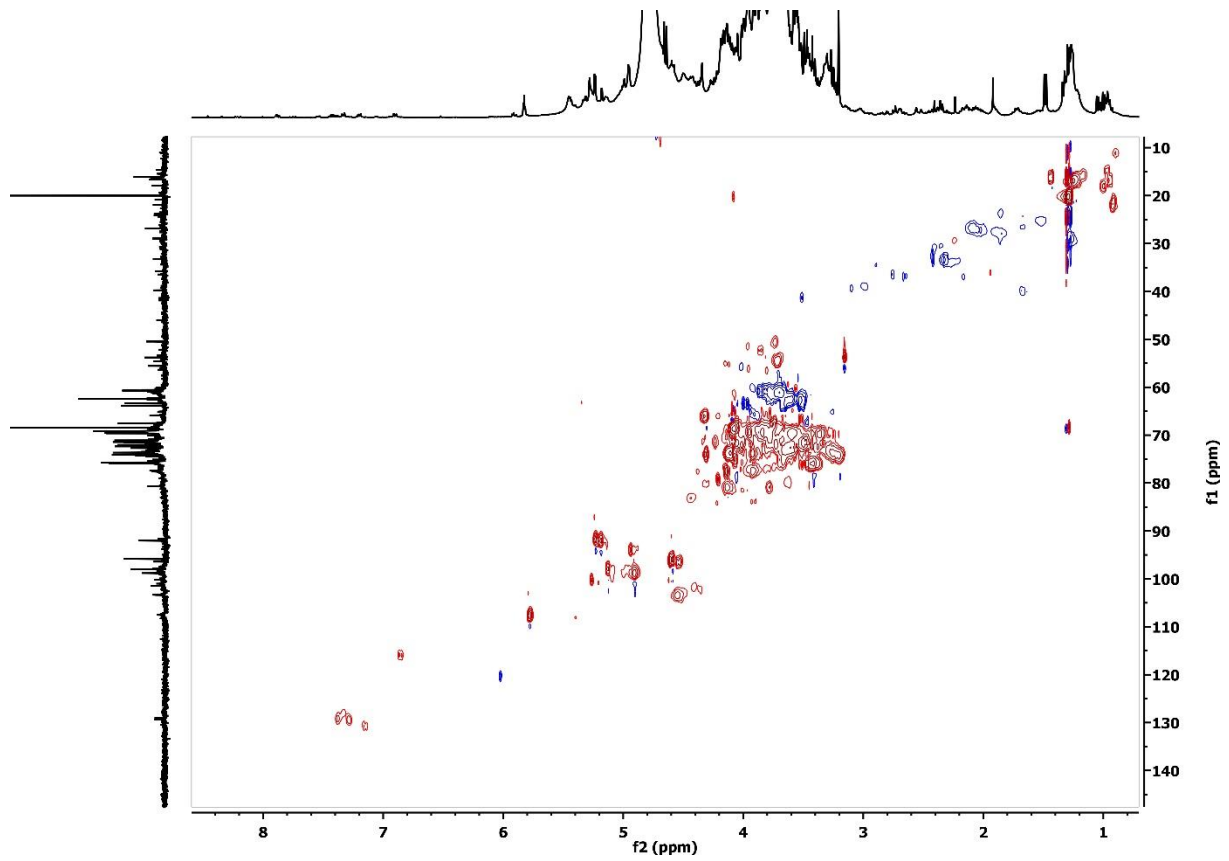


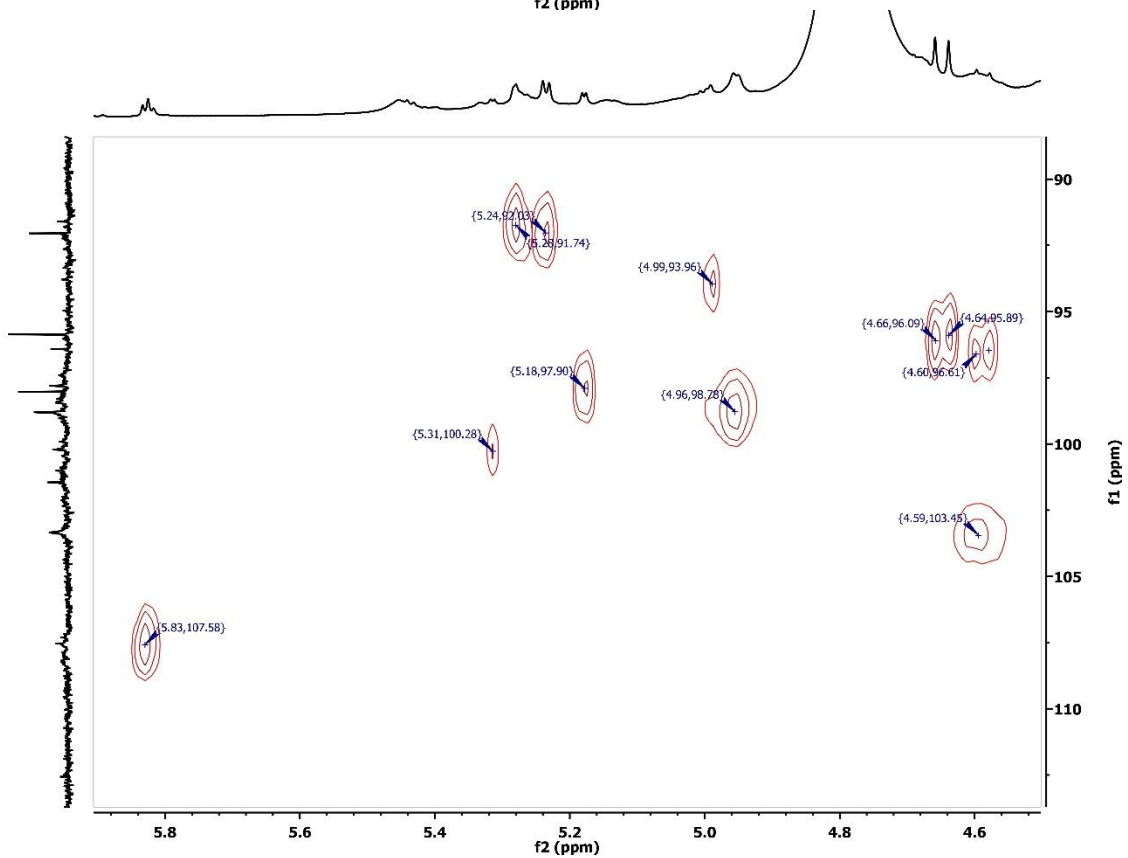
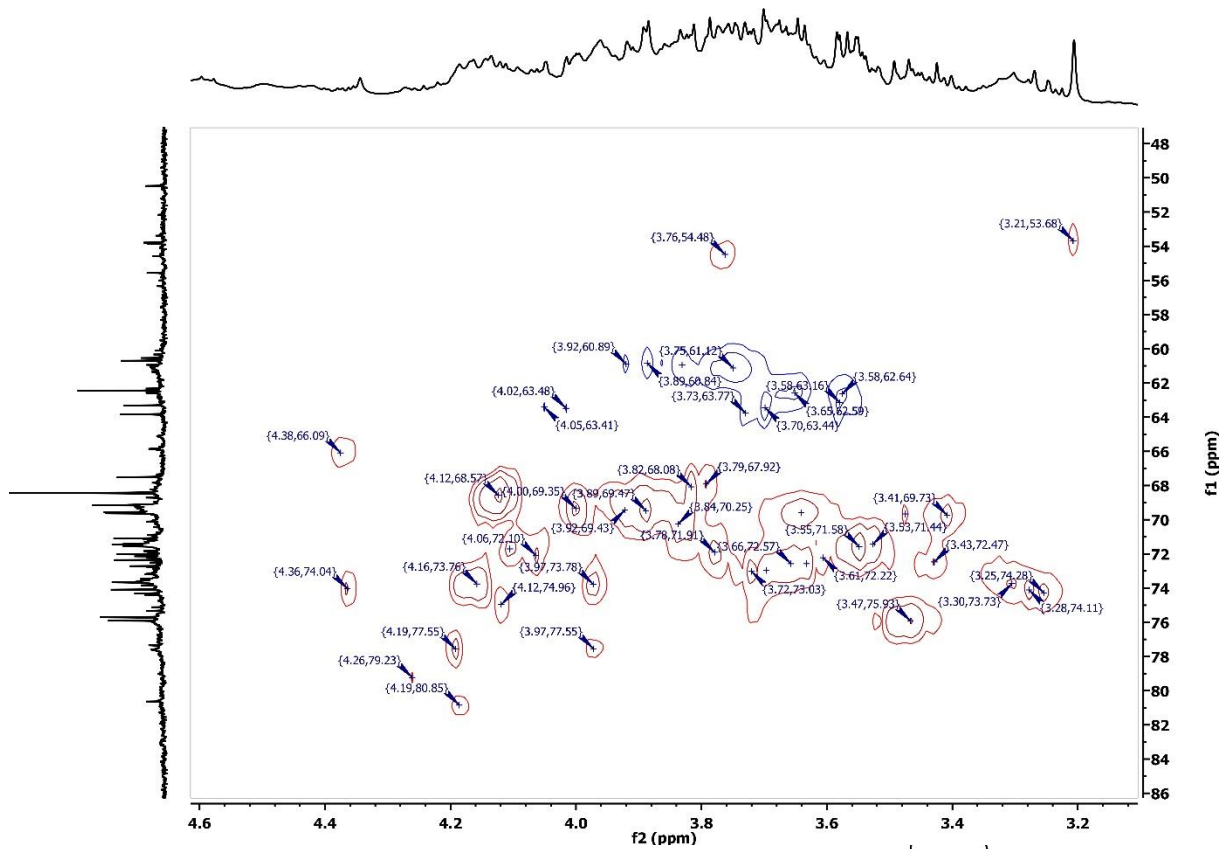
Chromatogramme de la pectine : $\bar{M}_n = 860026$, $\bar{M}_w = 886286$, $\bar{D} = 1,03$, $D\bar{P}_n = 5470$.

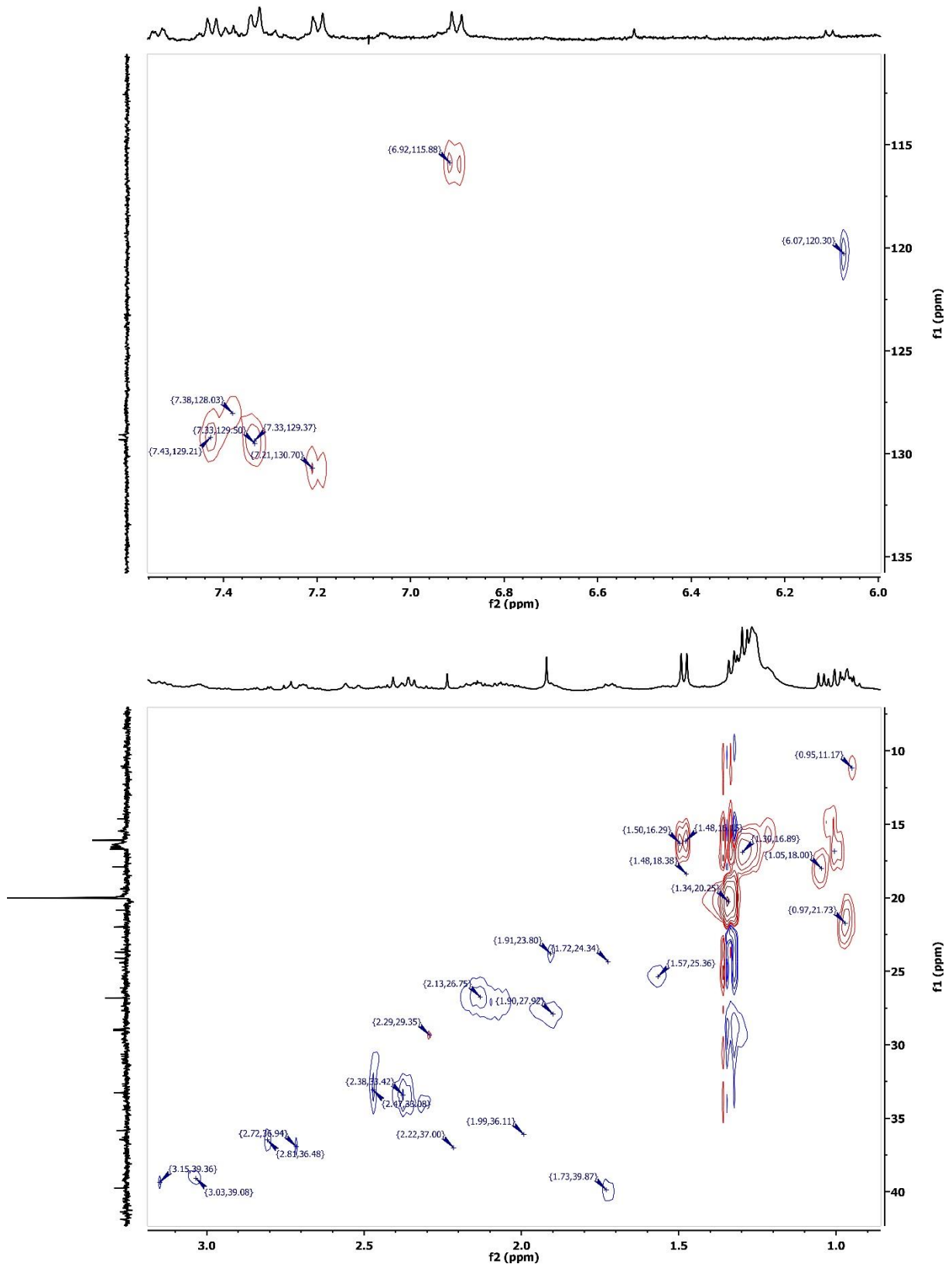
Annexe 6



A/ Spectres a) RMN ^1H b) RMN ^{13}C des monosaccharides présents dans le mucilage solubilisés dans le D_2O : 1) L-Arabinose, 2) D-Galactose, 3) D-Xylose, 4) Acide D-Galacturonique, 5) L-Rhamnose et 6) L-Fucose.

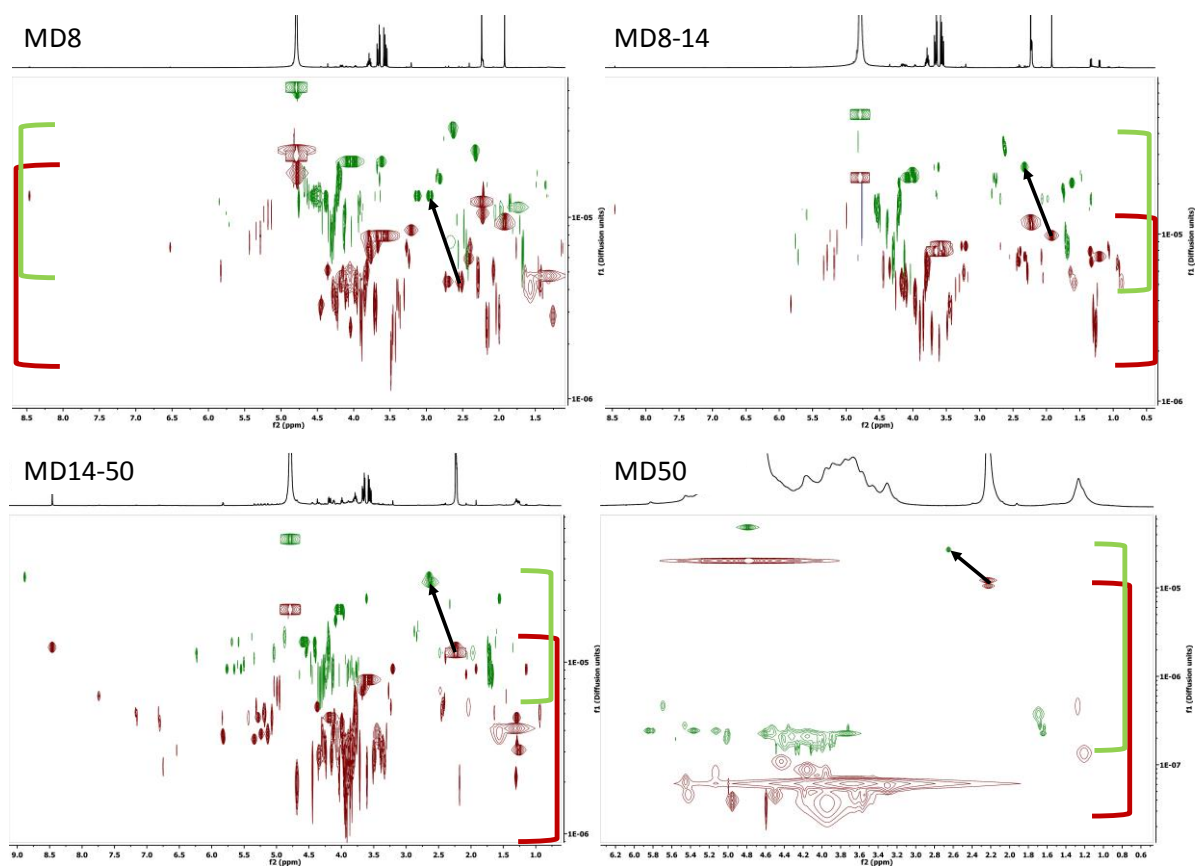






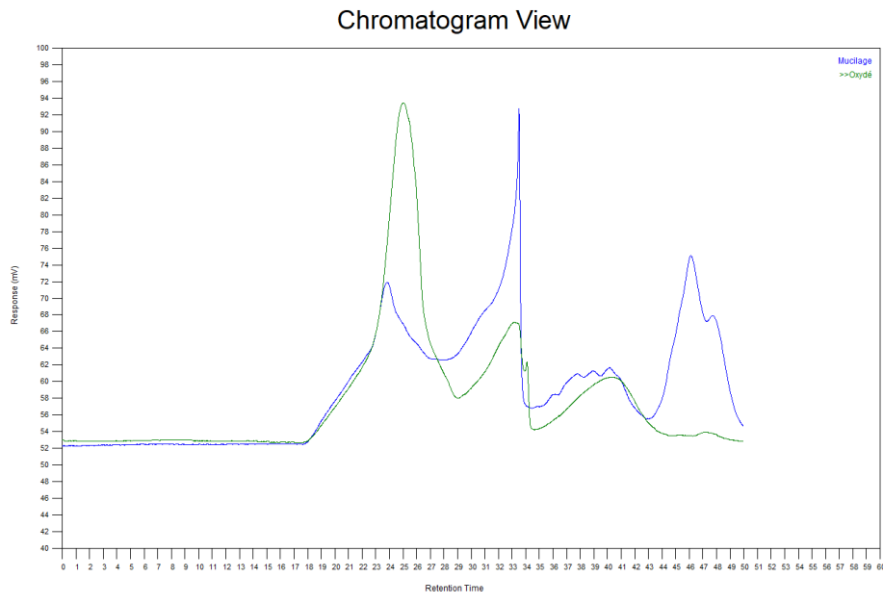
B/ Spectres HSQC de gomme de lin extraite en canalisation ultrasonique. (2 étapes successives de 30 min, 22kh, mode pulse 50 %)

Annexe 7

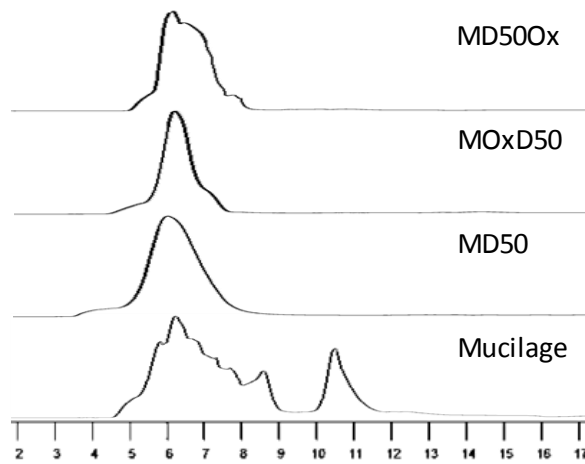


Spectres DOSY dans le D₂O des fractions de mucilage dialysé superposés en fonction de la température d'analyse (rouge 25°C, vert 60 °C).

Annexe 8

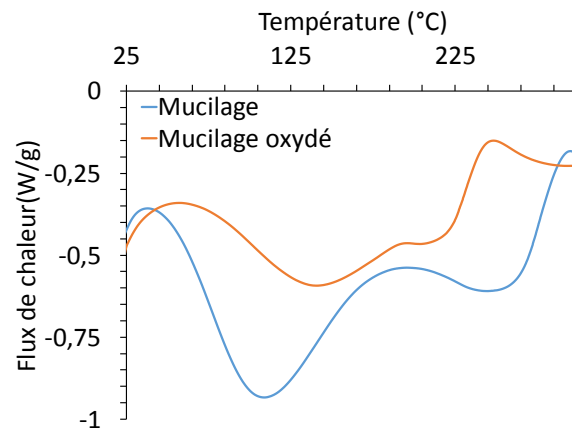


A/ Chromatogramme du mucilage et mucilage oxydé analysés par SEC (C: 40,30,20 ; $\vartheta = 0,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ T = 20 °C).

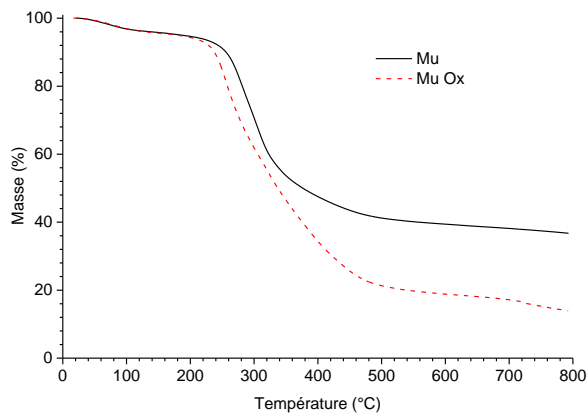


B/ Superposition des chromatogrammes des échantillons de mucilage, mucilage oxydé analysé par SEC (Colonne : 40, $\vartheta = 0,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, T = 40 °C).

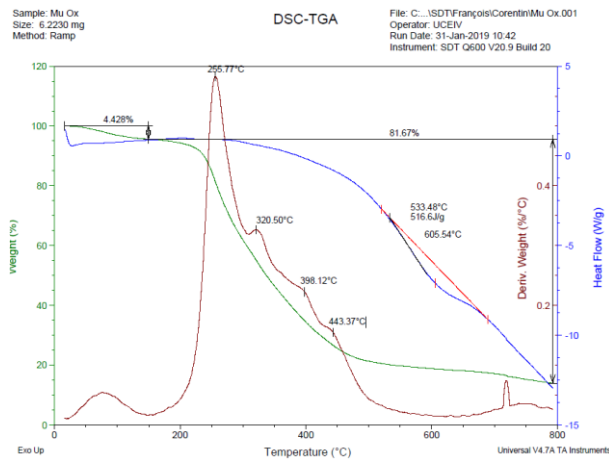
Annexe 9



A/ Superposition des spectres de la gomme de lin et du mucilage oxydé analysé par DSC (10 °C.min⁻¹)

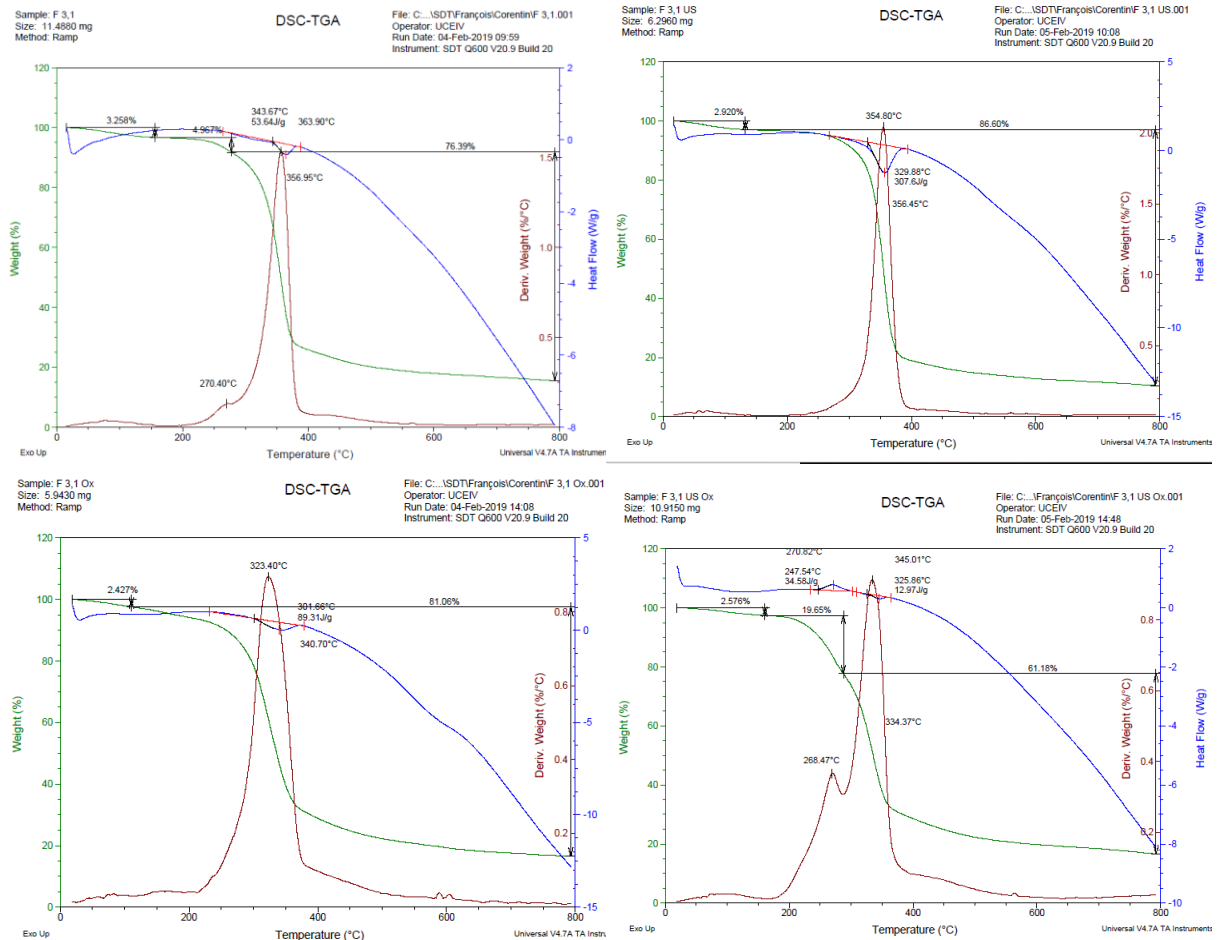


B/ Superposition des spectres de la gomme de lin et mucilage oxydé analysés par ATG (10 °C.min⁻¹)



C/ Spectre DTG du mucilage oxydé analysé par ATG.

Annexe 10

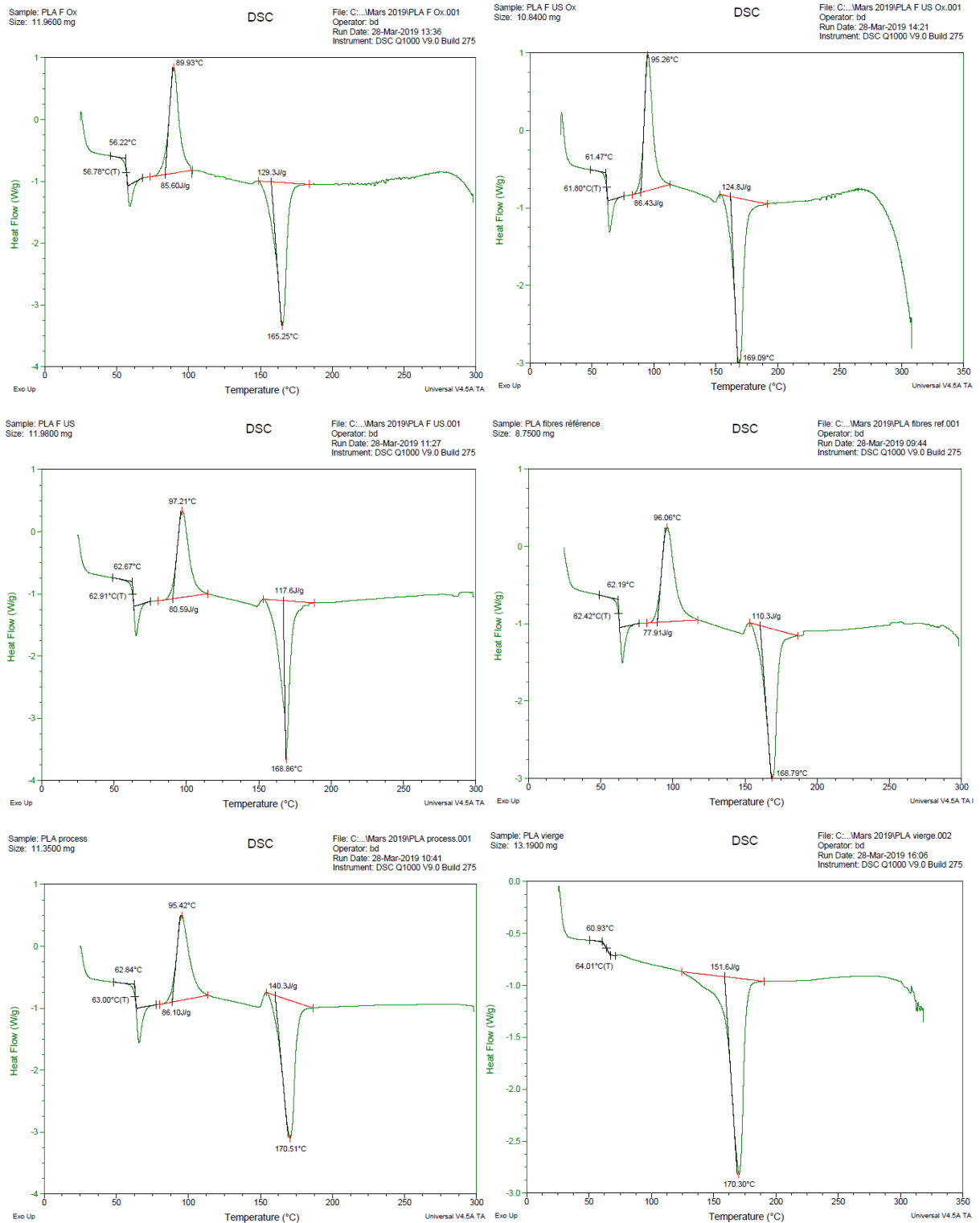


Courbes DTG des fibres traitées.

Tableau comparatif des matériaux isolants communs^[397,398,420,427].

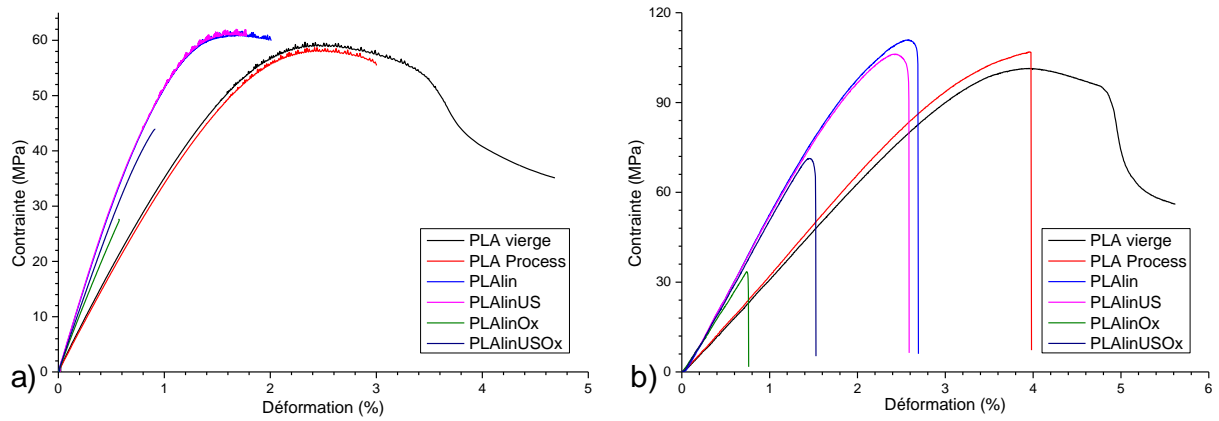
Tableau de synthèse des matériaux isolants		Masse volumique	Chaleur spécifique	Conductivité thermique	Résistance diffusion d'eau	Prix 10 cm
		"ρ" (kg.m ⁻³)	"C _p " (J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	"λ" (J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	"μ" (u.a.)	(€.m ⁻²)
Laines minérales	Laine de verre	10-150	1030	0,032-0,042	6-7	3-8
	Laine de roche	15-200	1030	0,034-0,044	12-13	5-10
	Laine minérale HD	150	1030	0,04	-	-
Origine synthétique	Polystyrène extrudé	25-45	1300-1500	0,029-0,035	80-200	10-20
	Polystyrène expansé	10-30	1450	0,028-0,038	20-100	9,3
	Polyuréthanes	25-50	1300-1500	0,024-0,030	30-200	20
	Aérogels	60-80	1300-1500	0,011-0,013	80-200	11-14K
Monomurs	Brique de terre cuite	650-850	850-1000	0,120-0,180	13	10-17
	Béton cellulaire	350-825	800-1000	0,029-0,080	5-10	7-9
	Pierre ponce	450-700	1000-1200	0,090-0,120	10-15	8-13
Agrosourcé	Lin	20-30	1300-1700	0,037-0,040	1-2	13-15
	Botte de paille	90-250	1400-2000	0,040-0,08	1-2	1,5-5
	Chènevotte bituminées	150	1950	0,06	900	-
	Chènevotte	90-115	1944-1950	0,048-0,060	<2	6-11
	Chanvre	25-40	1300-1800	0,039-0,046	<2	11-15
	Briques de chanvre	300	1000-2000	0,07	6	-
	Béton de chanvre	250-500	1000-2000	0,060-0,100	7-9	-
À base de bois	Fibraglos	250-450	1700-2300	0,080-0,100	5-20	15-25
	Liège expansé noir	100-130	1560-2000	0,032-0,045	5-10	34
	Fibres de bois	38-45	1600-2300	0,038-0,042	1-2	4,5-5,5
Issus du recyclage	Panneau en bois	35-280	1600-2300	0,038-0,055	1-5	11-37
	Textile recyclé	18-75	1200-1400	0,035-0,045	2-3	11
Origine animale	Ouate de cellulose	25-500	2000	0,038-0,069	2	7
	Laine de mouton	13-35	1000-1800	0,035-0,042	1-2	10-20
Origine minérale	Plume de canard	20-34	1600	0,033-0,042	1,46	5-20
	Perlite expansée	70-240	900-1000	0,060-0,095	1-5	15
	Vermiculite exfoliée	60-160	800-1000	0,046-0,080	3-4	10-15
	Pouzzolane	650-1000	800-1000	0,100-0,200	2<4	9

Annexe 12



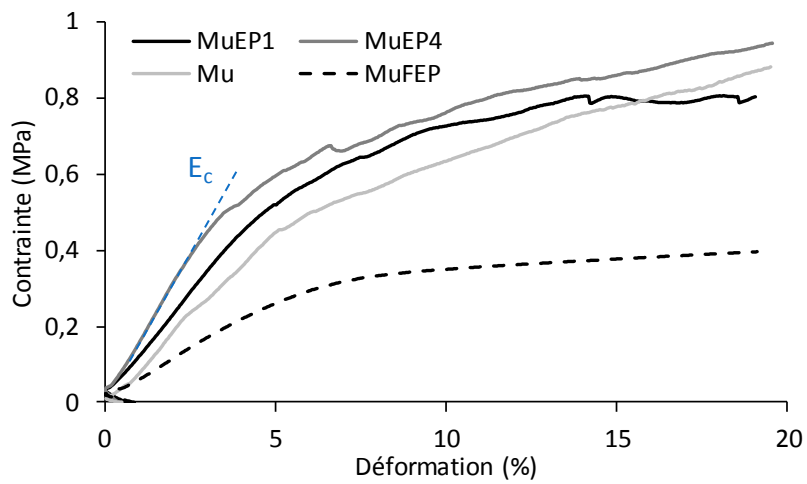
Thermogrammes des analyses DSC des échantillons de PLA et des biocomposites PLA/fibres courtes de lin. (Valeurs des enthalpies non normées)

Annexe 13



Courbes de contraintes en fonction de la déformation : a) en traction, b) en flexion.

Annexe 14



Exemple de courbes de compression des composites mucilagineux.