



HAL
open science

Etude des propriétés mécaniques et de transfert de matière des bouchons en liège aggloméré et application à la conservation des vins effervescents.

Kevin Crouvisier-Urion

► To cite this version:

Kevin Crouvisier-Urion. Etude des propriétés mécaniques et de transfert de matière des bouchons en liège aggloméré et application à la conservation des vins effervescents.. Biotechnologie. Université Bourgogne Franche-Comté, 2019. Français. NNT : 2019UBFCK023 . tel-03506997

HAL Id: tel-03506997

<https://theses.hal.science/tel-03506997v1>

Submitted on 3 Jan 2022

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.

**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE A AgroSup Dijon / Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne**

Ecole doctorale n°554

Ecole doctorale Environnements Santé

Doctorat de Biotechnologie agroalimentaire

Par

M Crouvisier-Urien Kevin

Étude des propriétés mécaniques et de transfert de matière des bouchons en liège aggloméré et application à la conservation des vins effervescents

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 10 Juillet 2019

Composition du Jury :

Mme Sandra Domenek	MCF, UMR GENIAL, AgroParis Tech, INRA	Présidente
Mme Sandrine Bardet	MCF, LMGC, Université de Montpellier	Rapporteur
Mr Gérard Liger-Belair	PR, GSMA, Université de Reims Champagne-Ardenne	Rapporteur
Mr Régis Gougeon	PR, IUVV, Université de Bourgogne Franche Comté	Examineur
Mr Jean-Marie Aracil	DR, Fédération Française du Liège	Examineur
Mr Thomas Karbowiak	PR, Agrosup Dijon, Université de Bourgogne Franche Comté	Directeur de thèse
Mr Jean-Pierre Bellat	PR, LICB, Université de Bourgogne Franche Comté	Codirecteur de thèse
Mme Aurélie Eraydin	Prats & Bonany, Reims	Invité
Mr Nicolas Mensior	Prats & Bonany, Reims	Invité
Mr Emanuel Cabeca	Relvas, Mozelos (Portugal)	Invité



Projet financé par :





« Je parle tellement bien anglais que lorsque je commande une bière on m'apporte un ours »

Gérard Hernandez

« Un grand écrivain se remarque au nombre de pages qu'il ne publie pas »

Stéphane Mallarmé



Liste des Publications et Communications

2015

Communication affichée : *Diffusion mechanisms in cork*. (Lagorce-Tachon *et al*). 3th congress MATBIM (Saragosse, Espagne).

2016

Communication affichée : *Water effect on chitosan-lignin films: Impact of storage conditions on functional properties*. (Crouvisier-Urien *et al*). 9th congress Euro Food Water (Louvain, Belgique).

Publication : Biobased composite films from chitosan and lignin: Antioxidant activity related to structure and moisture. (Crouvisier-Urien *et al*). *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(12), 6317-6381. (IF 2018 = 6,97).

2017

Communication affichée : *How does homogenization process impact the structure and antioxidant properties of chitosan-lignin composite films?* (Crouvisier-Urien *et al*). 4th congress MATBIM (Porto, Portugal) / 8th congress Shelf Life International Meeting (Bangkok, Thaïlande).

Communication affichée : *Yeast and cork during Champagne wine fermentation: a two-photon microscopy investigation*. (Crouvisier-Urien *et al*). Forum des Jeunes Chercheurs (Dijon, France).

Publication : Impact of the homogenization process on the structure and antioxidant properties of chitosan-lignin composite films (Crouvisier-Urien *et al*). *Food Chemistry*, 236(1), 120-126. (IF 2018 = 5,39).

Publication : Interaction between cork and yeast: Application to sparkling wine conservation. (Crouvisier-Urien *et al*). *American Journal of Enology and Viticulture*, 69(2), 182-187. (IF 2017 = 1,76).



2018

Communication affichée : *Valorization of lignin as active packaging by grafting onto chitosan.* (Crouvisier-Urien *et al*). 4th International Conference on Bio-Based Polymers and Composites (Balatonfüred, Hongrie)

Communication affichée : *Mechanical properties of agglomerated cork: Effect of particle size and adhesive.* (Crouvisier-Urien *et al*). 4th International Conference on Bio-Based Polymers and Composites (Balatonfüred, Hongrie). **PRIX POSTER**

Communication orale : *Grafting of lignin onto chitosan film.* (Crouvisier-Urien *et al*). Matériaux (Strasbourg, France)

Communication orale : *Mechanical properties of agglomerated cork. Effect of particle size and adhesive* (Crouvisier-Urien *et al*). Matériaux (Strasbourg, France)

Publication : Gas transfer through wines closures: A critical review. (Crouvisier-Urien *et al*). *Trends in Food Science & Technology*, 78, 255-269. (**IF 2018** = 8,51).

Publication : Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesive and cork particle size. (Crouvisier-Urien *et al*). *Composite structure*, 203, 789-796. (**IF 2018** = 4,82).

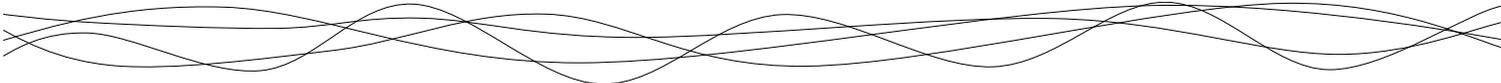
2019

Communication affichée : *Waste valorization of lignin in packaging film. Functionalization by grafting on relationship with antioxidant activity.* (Crouvisier-Urien *et al*). 5th congress MATBIM (Milan, Italie)

Communication affichée : *Cork imaging from the macro to the nanoscale.* (Crouvisier-Urien *et al*). 2th congress Cork in Science and Applications (Palafrugell, Espagne) / 11^{ème} Symposium International d'œnologie de Bordeaux (Bordeaux, France).

Publication : Functionalization of chitosan with lignin to produce active materials by waste valorization. (Crouvisier-Urien *et al*). *Green Chemistry*, Advance article. (**IF 2018** = 9,40).

Publication : Wine aging a bottleneck story. (Karbowiak *et al*). *Science of Food*, 3, n°14.



Remerciements

Je tiens à remercier Mr Laurent Beney, directeur de l'UMR PAM ainsi que Mr Alain Dereux, directeur du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne pour leur accueil au sein de ces deux structures.

Je remercie également les sociétés Prats & Bonany, Relvas ainsi que la Fédération Française du Liège qui ont apporté leur soutien technique et financier à cette thèse. Je remercie Jean-Marie Aracil qui a su apporter une réelle expertise sur la filière et qui a participé à l'amélioration de ce manuscrit. Je remercie également Nicolas Mensor ainsi qu'Aurélié Eraydin, Cristiano Paulino et Emanuel Cabeca pour leur implication dans ces travaux de thèse et pour leur accueil à Reims ou encore au Portugal. Je finirai par remercier l'ANRT ainsi que le FEDER pour leur contribution financière apportée à mes travaux de thèse.

J'adresse mes remerciements aux membres de mon jury. A mes deux rapporteurs, Mr Gérard Liger-Belair et Mme Sandrine Bardet, une attention toute particulière pour Mme Sandra Domenek, avec qui j'ai pu collaborer dans le passé au cours de mon master, et avec qui j'aurai plaisir à travailler au sein de son UMR dès la rentrée de septembre.

Un très grand merci à Mr Thomas Karbowskiak pour avoir pris en charge la direction de cette thèse, tu as su me faire confiance en me proposant successivement des projets étudiants lors de mes études d'ingénieur, puis une place en master sur un sujet exploratoire, que j'ai pu continuer en parallèle de mes travaux de thèse, et pour finir en me proposant cette thèse. Tu as su rester disponible, malgré ton emploi du temps chargé, pour faire évoluer ces travaux de recherche vers une belle thèse mais également pour tous les à-côtés qui ont fait de cette thèse une agréable expérience humaine. Je pense avoir beaucoup évolué au contact de tes compétences pédagogiques et de ta rigueur scientifique. Encore merci de m'avoir poussé vers le haut même si cela n'a pas été facile tous les jours. En espérant pouvoir encore travailler avec toi dans le futur.

Un très grand merci également à Mr Jean-Pierre Bellat pour la co-direction de cette thèse. Merci pour ta rigueur scientifique (de la rigueur, de la rigueur, de la rigueur !!) et ton honnêteté tout au long de cette thèse. Ce fut un réel plaisir de travailler avec toi et je te remercie également pour les moments passés en dehors du laboratoire. Comme pour Thomas tu as grandement participé à mon évolution tout au long de ces travaux et je t'en remercie.



Je souhaite remercier Régis Gougeon pour avoir également pris part à ces travaux. Je souhaiterai te remercier principalement pour ton implication humaine dans ce projet. Cela a toujours été un plaisir de discuter avec toi de points scientifiques ou non.

Un très très très grand merci à tous les collaborateurs qui ont participé à cette aventure d'un point de vue scientifique et humain. Je remercierai dans un premier temps l'ensemble des enseignants-chercheur de l'équipe PCAV et ASP. Ce fut un plaisir au quotidien de travailler au sein de ces deux équipes. Un grand merci à Igor Bezverkhyy et Jean-Marc Simon pour leur bonne humeur et les discussions que nous avons pu avoir. Un grand merci à Guy Weber avec qui j'ai eu la chance de travailler et qui a grandement participé à cette aventure humaine. Je tiens également à remercier les membres actifs du Friday Beer de l'équipe PCAV à savoir Camille Loupiac et Ali Assifaoui. Un merci tout particulier à Dominique Champion qui a su me faire confiance à plusieurs reprises en me confiant une partie de ses enseignements. Je soulignerai la franchise et l'honnêteté des collègues cités qui est malheureusement une qualité en voie de disparition.

Je remercie également le staff technique sans qui rien ne serait réalisable. Merci donc à Céline Dirand pour ton aide au cours de ma thèse. Un grand merci à Stéphane Maitre, Emmanuel Couqueberg ainsi que Claude Febvre, « les gars de l'atelier » pour leur soutien technique au cours de ce travail. Merci également à Celine Lafarge, Adrien Lerbret ainsi que Laurence Noret pour leur aide à la fois en recherche mais également en enseignement. Je finirai par adresser mes remerciements et ma gratitude la plus sincère à Bernadette Rollin sans qui rien n'aurait été possible. Merci pour ton dévouement et ton efficacité qui n'est malheureusement pas toujours reconnu à sa juste valeur. Tu es la femme de l'ombre qui participe grandement à l'ensemble des thèses de l'équipe PCAV. Encore merci pour tout d'un point de vue professionnel mais également personnel. Un grand merci également à Alexandra Da-silva et Josèphe Gautheron pour votre efficacité administrative qui est d'une grande aide. Votre travail n'étant lui aussi pas toujours reconnu à sa juste valeur. Merci également à Sylvie Belperron pour avoir passé du temps à l'impression de ce manuscrit.

Je souhaiterai également remercier l'ensemble des thésards et post-doc que j'ai pu croiser au cours de cette thèse. Merci donc à mon mentor des premières heures Aurélie Lagorce qui m'a transmis toutes ses connaissances sur le liège. Merci à Jean-Carlo, Bastien, Maxence, Antoine, Ann, Yanis, François, Hela, Rémi, Arnaud, Thierry, Nolwenn et Max. Un merci tout particulier



à Julie et Aline qui êtes plus que des collègues thésard mais de véritables amis et soutien moral qui m'ont soutenu au cours de ces trois années. Aline reviens-nous vite de Suède et Julie je te souhaite une très très belle thèse.

J'adresse également mes remerciements à Pascale Winckler pour les nombreuses collaborations biphotoniques que nous avons pu avoir. Merci également à Frederic Herbst, Olivier Heinz, Marie Laure Léonard, Hervé Alexandre ainsi que Vanessa David avec qui j'ai pu collaborer au cours de mon doctorat.

Je remercie également les étudiants que j'ai pu avoir au cours de mon doctorat ainsi que l'ensemble des stagiaires qui ont participé à ce projet. Je remercie donc Camille, Clara, Rodrial, Basile et Axel. A special thanks to my Irish student from Cork, Donn and Aishling. Merci également à Charlotte Mathieu que j'ai pu encadrer pour son projet de fin d'étude d'ingénieur.

Je finirai en remerciant l'ensemble de ma famille pour m'avoir soutenu au cours de mes études ainsi que l'ensemble de mes amis pour leur soutien et les moments de détente hors travail qui ont grandement joué sur mon humeur positive au cours de cette thèse. Un grand merci à l'ADAD pour tous ces merveilleux moments qui ont commencé à Agrosup et qui ont continué par la suite. Une pensée toute particulière pour ceux qui ont comme moi signé pour un doctorat. Dr Noémie pour ta magnifique thèse chocolatée et future Dr Cloé pour ta thèse aquatique. Je remercie également mes partenaires de crime et hébergeur parisien Anthony et Greg, plein de bonheur à vous deux. Des gros bisous également à Amélie et Sonia qui sont venus faire une petite virée à Dijon pour fêter ça. Merci également à tous mes amis dijonnais. Ma coloc qui a beaucoup trop abusée de mon compte Netflix, Pierre, Mathilda et Augustin pour nos virées nocturnes, Grégoire pour tes opportunités artistique ce fut un plaisir de partager cela avec toi. Une pensée toute particulière pour Foflo, Patou, Loulou, Aurélie et Pinpin Gonçalves qui m'ont supporté pendant de nombreux mois (trop nombreux pour un certain raton-laveur dont je tairais le nom).

Je remercie également les consoeurs passées, présentes et futures de Lyon qui sans le vouloir ont participé à l'épanouissement de Q.V. Un grand merci donc à César (aka LePlacenta), Hugo (aka LeChatelain), Thomas (aka Furious Farfadet), Paul (aka Reine Mayr), Alexandre (aka Fleur Von Lear), Julia (aka Julia et les Garçons), Pierre (aka Hippolyte Vendome) et Mathilde (aka



Buveuse de Shooters). Merci également à toutes les créatures lyonnaises que j'ai pu rencontrer sur place. Un dernier merci aux Strasbourgeoises (Noxima, Amnesia, Evora, Blue, Vivianne & Nathan, Roynita, Lovely, Rose, Lady Hoxa et toutes les autres) pour ces magnifiques soirées ainsi qu'aux dijonnaises de Gang Reine.

Une dernière petite pensée à Aaron qui est venu au monde quasiment en même temps que cette thèse et qui a fait de mes parents des grand-parents heureux et de moi-même un parrain comblé.



Résumé

Le bouchon en liège aggloméré joue un rôle clé dans la conservation des vins effervescents car c'est de lui que dépendent les échanges de gaz (CO_2 et O_2) entre le vin et le milieu extérieur. L'objectif de cette thèse est de déterminer les propriétés mécaniques et barrières des bouchons en liège aggloméré afin d'identifier les paramètres de formulation pouvant impacter ces propriétés, et mettre en avant des points critiques qu'il est nécessaire de contrôler au cours de la fabrication.

La caractérisation de la structure du liège aggloméré a permis de mettre en évidence une porosité intergranulaire importante, qui est fortement réduite lorsque l'on utilise des granulés de liège de plus petite taille et lorsque le bouchon est comprimé dans le goulot.

L'étude des propriétés mécaniques du liège aggloméré montre que l'élasticité du matériau augmente avec le taux d'hydratation de ce dernier, l'utilisation de granulés de liège de petites tailles et l'emploi d'un polymère adhésif dont la proportion de phase cristalline est faible. En revanche, la teneur en adhésif au sein du liège aggloméré semble ne pas avoir d'impact sur les propriétés mécaniques.

Concernant les propriétés de transfert des bouchons pour vins effervescent de type A2R, les coefficients de diffusion du CO_2 ont été mesurés, pour la première fois, dans les différents composants du bouchon (manche, film de colle, rondelle de liège). Le transfert est essentiellement régi par un mécanisme de diffusion de surface au travers du réseau d'adhésif. Plus le réseau d'adhésif est homogène au sein du corps aggloméré et entre les deux rondelles, plus les propriétés barrières seront élevées. La compression du bouchon dans le goulot augmente fortement les propriétés barrières.

Enfin, il semblerait que les propriétés mécaniques et de transfert du liège aggloméré soient peu impactés par le vieillissement à condition, toutefois, que le réseau de colle polyuréthane ne soit pas en contact direct avec un milieu très concentré en éthanol car, dans ce cas, des phénomènes de solvololyse entraînent une forte dégradation des propriétés barrières et mécaniques du matériau.

Mots clés : Liège naturel, liège aggloméré, structure, propriétés mécaniques, transfert de gaz, diffusion de surface, vieillissement.



Abstract

The agglomerated cork stopper plays a key role in the preservation of sparkling wines because the gas exchanges (CO_2 and O_2) between the wine and the external environment depend on the stopper. The objective of this work is to determine the mechanical and barrier properties of agglomerated cork stoppers in order to identify the formulation parameters that can impact these properties, and highlight several critical points, which must be controlled during the process.

The characterization of the agglomerated cork structure has revealed a large intergranular porosity, which is greatly reduced when smaller cork granules are used and when the stopper is compressed in the bottleneck.

The study of the mechanical properties of agglomerated cork shows that the elasticity of the material increases with the hydration, the use of small cork granules and adhesive polymer with a low proportion of crystalline phase. On the other hand, the adhesive concentration within the agglomerated cork does not seem to have an impact on the mechanical properties.

Concerning the transfer properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines, the CO_2 diffusion coefficients were measured, for the first time, in the various parts of the stopper (agglomerated body, adhesive film, cork disc). The diffusion is essentially governed by a surface diffusion mechanism through the adhesive network. The more the adhesive network is homogeneous within the agglomerated body and between the two washers, the higher the barrier properties will be. Compression of the cork in the bottleneck greatly increases the barrier properties.

Finally, it seems that the mechanical and transfer properties of agglomerated cork are slightly impacted by the aging provided that the network of polyurethane glue is not in contact with a highly concentrated ethanol medium, due to solvolysis phenomena that can occur and thus cause a strong degradation of the barrier and mechanical properties of the material.

Keyword : Natural cork, agglomerated cork, structure, mechanical properties, gas transfer, surface diffusion, aging



Table des matières

INTRODUCTION	27
SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	31
1. LE LIÈGE	32
1.1 Origine	32
1.2 Structure	34
1.3 Composition chimique	38
2. LA FILIÈRE LIÈGE ET SES APPLICATIONS	43
2.1 Les bouchons à base de liège	45
2.2 Les obturateurs alternatifs	47
2.3 Utilisations non œnologiques	48
3. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU LIÈGE NATUREL	50
3.1.1 Compression et traction uniaxiales.....	51
3.1.2 Coefficient de Poisson.....	55
3.1.3 Grandeurs mécaniques associées à l'application de bouchage.....	57
3.1.4 Retour élastique du liège	58
3.2 Analyse des propriétés mécaniques en mode dynamique	60
4. PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT AUX GAZ DU LIÈGE NATUREL	63
Gas transfer through wine closures: a critical review	65
4.1 Introduction	66
4.2 Gas transport in packaging	70
4.2.1 General background on gas transfer	70
4.2.2 Gas transfer applied to wine stoppers	73
4.3 Experimental methods used for measuring gas transfer through wine stoppers	74
4.3.1 Free SO ₂ titration	74
4.3.2 Coulometric detection.....	75
4.3.3 Colorimetric method	76
4.3.4 O ₂ titration.....	77
4.3.5 Chemiluminescence	78
4.3.6 Manometric method	79
4.3.7 Method comparison	80

4.4	How to assess and to compare gas transfer data through wine stoppers	83
4.4.1	Comparison between the different methods.....	85
4.4.2	Comparison between the different wine stoppers	87
4.4.3	Factors affecting the gas transfer rate value.....	88
4.5	Conclusion	90
5.	LES BOUCHONS POUR VINS EFFERVESCENTS A2R.....	94
5.1	Elaboration des vins effervescents	94
5.2	Procédé de fabrication des bouchons A2R.....	96
5.2.1	Fabrication des rondelles (Figure 28).....	96
5.2.2	Fabrication des manches (Figure 29)	97
5.2.3	Obtention des bouchons A2R.....	98
5.3	Structure et propriétés des bouchons A2R	99
5.3.1	Structure.....	99
5.3.2	Les propriétés mécaniques des bouchons de liège aggloméré.....	101
5.3.3	Les propriétés de transfert des bouchons de liège aggloméré	108
5.4	Conclusions et problématique de la thèse	112
	<i>STRUCTURE ET CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU LIÈGE NATUREL ET DES BOUCHONS AGGLOMÉRÉS.....</i>	115
1.	STRUCTURE DU LIÈGE NATUREL	116
	Four hundred years of cork imaging: New advances in the characterization of the cork structure	117
1.1	Introduction	118
1.2	Materials and Methods.....	122
1.2.1	Cork stoppers	122
1.2.2	Imaging.....	122
1.2.3	X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	124
1.3	Results and discussion	125
1.3.1	Structural differences related to cork quality	125
1.3.2	Cork bulk and lenticels: investigation of the cell structure	127
1.3.3	Cork cell wall at the nanoscale	131
1.4	Conclusions	133
2.	STRUCTURE DES BOUCHONS EN LIÈGE AGGLOMÉRÉ.....	135
2.1	Etude de la porosité des manches en liège aggloméré	136
2.1.1	Etude de la porosité par tomographie aux rayons X.....	136
2.1.2	Etude de la porosité ouverte par pycnométrie à l'hélium	140

2.2	Etude de la répartition de l'adhésif au sein du manche aggloméré.....	143
2.3	Structure des rondelles du bouchon A2R.....	145
2.4	Modification de la porosité lors de la compression.....	148
3.	CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES.....	153
3.1	Propriétés adhésives des colles et interactions liège-polyuréthanes	153
3.1.1	Propriétés de surface du liège.....	153
3.1.2	Propriétés de surface des colles polyuréthanes utilisées.....	155
3.1.3	Mouillabilité du liège par les colles polyuréthanes	157
3.2	Stabilités thermiques et mécaniques des adhésifs et du liège aggloméré.....	160
3.2.1	Analyse enthalpique différentielle	160
3.2.2	Analyse mécanique dynamique en température (AMDT).....	169
4.	CONCLUSION.....	172
	<i>ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU LIÈGE NATUREL ET DU LIÈGE AGGLOMÉRÉ</i>	173
1.	PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES BOUCHONS A2R	175
	Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesive and cork particle size	175
1.1	Introduction	176
1.2	Materials and methods.....	178
1.2.1	Materials	178
1.2.2	Sample preparation.....	180
1.2.3	Water vapor sorption isotherm.....	180
1.2.4	Uniaxial compression	181
1.2.5	Uniaxial traction	181
1.2.6	Scanning electron microscopy.....	181
1.2.7	Statistical analysis.....	181
1.3	Results and discussion	183
1.3.1	Water sorption on agglomerated cork.....	183
1.3.2	Effect of hydration on stopper mechanical properties	184
1.3.3	Effect of particle size, concentration and chemical nature of adhesive on mechanical properties of agglomerated cork.....	189
1.4	Conclusion.....	194
2.	RELATION ENTRE STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU LIÈGE NATUREL ET DU LIÈGE AGGLOMÉRÉ.	195



2.1 Application de la théorie des systèmes alvéolaires au cas du liège naturel.....	195
2.1.1 Densité relative du matériau.....	196
2.1.2 Compression dans le plan (X1, X2)	196
2.1.3 Compression hors du plan (X3)	197
2.2. Relaxation de contrainte et retour dimensionnel du liège naturel.	199
2.3 Relaxation de contrainte et retour dimensionnel du liège aggloméré	211

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT AUX GAZ AU TRAVERS DES BOUCHONS A2R219

1. PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT AU CO₂ DES BOUCHONS A2R.....	221
Unravelling CO₂ transfer through cork stoppers for sparkling wine	221
1.1 Introduction	221
1.2 Materials and methods	224
1.2.1 Cork stopper	224
1.2.2 Gas transfer.....	225
1.2.3 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	227
1.2.4 Helium pycnometry	227
1.2.5 Surface tension of polyurethane adhesive	228
1.3 Results and discussion	229
1.3.1 Effect of the particle size and adhesive concentration of the agglomerated cork body	229
1.3.2 Effect of the chemical nature of the adhesive	232
1.3.3 Effect of compression	234
1.3.4 Role of the cork discs	236
1.3.5 Critical discussion about CO ₂ transfer in a sparkling wine cork stopper.....	237
1.4 Conclusions	246
2. TRANSFERT DE DIOXYGÈNE AU TRAVERS DES BOUCHONS A2R	247
3. CONCLUSION.....	251

ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT DU LIÈGE AGGLOMÉRÉ.....

1. PLAN D'EXPÉRIENCES MIS EN PLACE	257
2. VARIATION DE LA MASSE AU COURS DU VIEILLISSEMENT	260
2.1. Effet du milieu simulant.....	260
2.2. Effet de la température de stockage.....	264
2.3. Effet de la formulation	265



3. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT	268
3.1. Effet du milieu simulant	268
3.2. Effet de la température de stockage.....	269
3.3. Effet de la formulation	272
4. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	274
4.1. Effet du milieu simulant	274
4.2. Effet de la température de stockage.....	278
4.3. Effet de la formulation	281
5. CONCLUSION.....	283
<i>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</i>	287
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	295
<i>ANNEXES</i>	317



Liste des Figures :

Figure 1 : Carte représentant la répartition géographique de l'essence de <i>Quercus suber</i>	32
Figure 2 : Cycle de vie et de récolte du liège <i>Quercus suber</i> L.	33
Figure 3 : Représentation schématique d'une coupe axiale de chêne liège <i>Quercus suber</i> L.	34
Figure 4 : Représentation macroscopique et cellulaire du liège (MEB) dans les 3 directions d'observation : (A) axial, (R) radial et (T) tangentiel.	35
Figure 5 : Représentation schématique d'une cellule de liège (R : direction radiale).	36
Figure 6 : Extrait de la Planche Choix Visuel 3 ^{ème} Référence FFSL pour bouchon naturels (Liège d'entrée de gamme).	37
Figure 7 : Modèle structural proposé pour la subérine du liège ⁵²	39
Figure 8 : Sous-unités de base de la molécule de lignine et sa formule semi développée.	40
Figure 9 : Modèle structural proposé pour la lignine du liège.	40
Figure 10 : Structure de a) la cellulose et b) l'unité glucuronoxylan de l'hémicellulose du liège.	41
Figure 11 : Structure des parois cellulaire de liège.	42
Figure 12 : Vue d'ensemble de la filière du liège de reproduction et répartition de la production associée à chaque catégorie de produits.	44
Figure 13 : Changements structuraux d'un bouchon A2R au sein de la boucheuse et du goulot. Les valeurs dimensionnelle pour la tête du bouchon (hors goulot) après bouchage est une moyenne obtenue par mesure au pied à coulisse.	50
Figure 14 : Etude des propriétés mécaniques en compression uniaxiale.	51
Figure 15 : Exemple de courbe contrainte-déformation caractéristique observée en compression pour le liège.	52
Figure 16 : Valeurs de module de Young pour différents matériaux	54
Figure 17 : Représentation schématique de la déformation d'un matériau soumis à une contrainte (--- : avant compression ; - : après compression).....	55
Figure 18 : Effet de la géométrie cellulaire sur l'expansion et la détermination du coefficient de Poisson.	56
Figure 19 : Evolution de la contrainte (σ) au cours du temps (t) lors d'un test de relaxation. La courbe violette représente le comportement sous relaxation d'un élastique parfait. La différence d'aire entre la courbe de relaxation du matériau et de l'élastique parfait permet le calcul de l'indice de résilience.	58
Figure 20 : a) Evolution de la déformation (ϵ) au cours du temps (t) lors d'un test de fluage et lors du recouvrement. La courbe rouge représente la contrainte imposée. b) Evolution de la déformation en fonction du temps de maintien de la contrainte et modèle prédictif établi à partir de ce jeu de données ¹⁶¹	59
Figure 21 : Relation entre contrainte (stimulation) et déformation (réponse) dans le cas de l'étude en mode dynamique d'un matériau élastique (a), visco-élastique (b) et visqueux (c).	60
Figure 22 : Gas transfer through stoppers for wine conservation	65
Figure 23: Structure and characteristics of stoppers used for still and sparkling wine: a) natural cork in radial section, b) natural cork in tangential section, c) agglomerated cork for sparkling wine, d) synthetic stoppers, e) technical stoppers and f) screwcaps composed of aluminium, expanded polyethylene (PEE), polyethylene (PE), tin, and polyvinylidene chloride (PVDC).	69
Figure 24: Schematic representation of gas transfer mechanism through stoppers with p the pressure, S the section area, e the thickness, d the pores diameter, C^a the gas concentration sorbed at the surface and C^e the gas concentration at equilibrium.....	71

Figure 25: Oxygen Transmission Rate values obtained for a) natural cork, (b) synthetic stoppers, c) micro-agglomerated stoppers and d) screwcaps. Data are sorted according to the technique used: SO ₂ loss (•), coulometric method (•), chemiluminescence (•) O ₂ titration (•), colorimetric method (•) and manometric method (•). All measurements were realized on full length stoppers. The dot line indicates the median value for each category of stopper. The numbers corresponds to the literature reference that can also be found in Annex B for related detailed experimental conditions.....	85
Figure 26: Coefficient diffusion values of various gas obtained for non-compressed micro-agglomerated cork (•), non-compressed natural cork (•), compressed natural cork (•) and compressed macro-agglomerated cork stopper (•).....	89
Figure 27 : Procédé d'élaboration des vins effervescents. Exemple des vins de Champagne.....	94
Figure 28 : Procédé d'élaboration des rondelles de bouchons A2R.....	96
Figure 29 : Procédé d'élaboration des manches et bouchons A2R.....	97
Figure 30 : Représentation d'un bouchon A2R avec ses dimensions caractéristiques. La vue éclatée permet de mettre en avant les différents éléments du bouchon à savoir, le manche aggloméré avec différentes tailles de particules de liège possible et les deux rondelles en liège naturel séparées par une couche de colle.....	98
Figure 31 : Diisocyanates utilisés pour les colles polyuréthanes aromatiques et aliphatiques.....	99
Figure 32 : Observation par microscopie électronique à balayage de liège aggloméré.....	101
Figure 33 : Courbe contrainte-déformation en compression pour un échantillon de liège micro-aggloméré (-) et de liège naturel (-).....	102
Figure 34 : Polymérisation des polyuréthanes et structure des adhésifs.....	103
Figure 35 : Image MEB de liège aggloméré soumis à un test de traction. (a) Fracture au sein d'une particule de liège et (b) à l'interface liège/liant.....	104
Figure 36 : Effet de l'hydratation sur le module de Young en compression uniaxiale pour liège naturel (○), et le liège micro-aggloméré (□).....	105
Figure 37 : Spectre DMTA pour un bouchon en liège micro-aggloméré équilibré à 53 % HR entre 1,2 Hz (-) et 18 Hz (-).....	106
Figure 38 : Conditions initiales pour les transferts de CO ₂ au travers des bouchons A2R pour la conservation des vins effervescents.....	110
Figure 39 : Modélisation de la perte exponentielle de CO ₂ en fonction du temps et de la température (YC : Young Champagne, OC : Old Champagne) basée sur une simplification du système bouchon A2R.....	111
Figure 40 : Schéma bilan regroupant les 4 axes développés dans ce travail de thèse.....	114
Figure 41: Evolution of the imagery on cork from 1665 up to now.....	117
Figure 42: a) <i>Quercus suber L.</i> tree after cork bark harvesting. b) Representation of the axial section of cork tree (OB: outer bark; IB: inner bark). Letters A, R and T refers to as the axial, radial and tangential directions, respectively. c) Tubbing of cork stopper from the cork bark. d) First observation of cork cells by Robert Hooke in 1665. e) Characteristic shape and dimensions of a cork cell.....	119
Figure 43: a) Cross section of a cork stopper, from X-ray tomography, illustrating the lenticels as holes (black pixels) with densified matter all-around (white pixels). Thresholding on black pixels was applied to determine the porosity of full cork stoppers of b) high-quality and c) low-quality grade.....	126
Figure 44: Cork structure observed from optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). Tangential direction. a) Cork bulk, from OM. b) Cork bulk, from SEM. c) Zoom in the cork cell wall. Axial direction. d) Cork bulk, from OM. e) Cork bulk and lenticel surface, from SEM. Radial direction. f) Cork bulk and lenticel, from OM. g) Cork bulk, from SEM.....	127

Figure 45: Cork structure observed from two photon microscopy. Tangential direction. a) 3D representation of cork bulk. b) Maximum intensity projection stack obtained from the previous 3D representation. Axial direction. c) 3D representation of cork bulk including a lenticel. Radial direction. d) 3D representation of cork bulk. e) Maximum intensity projection obtained from the previous 3D representation. f) 2D representation of cork bulk including a lenticel and highlighting the densification in cork cells bordering the lenticel.	129
Figure 46: Cell walls observed from Transmission Electron Microscopy (TEM). The cell wall is composed of the four successive layers: Middle Lamella (ML), Primary Wall (PW), Secondary Wall (SW) and Tertiary Wall (TW). The selected TEM pictures highlight a plasmodesmata crossing the cell wall. a) A callose deposition can be seen at the extremities of the plasmodesmata. b) The plasmic membrane is visible inside the plasmodesmata	131
Figure 47 : Structure d'un bouchon A2R.	135
Figure 48 : Radiographie en 2D obtenues aux rayons X pour un examen post-opératoire d'une fracture du métatarse (os du pied).	136
Figure 49 : Analyse des images obtenues par tomographie de rayons X d'un manche macro-aggloméré (teneur en adhésif TDI de 8% m/m) avec a) la distribution des niveaux de gris (0 à 250) et la zone considérée pour le seuillage (0-20), b) l'identification de la porosité dans une « tranche » après application de ce seuillage et c) la représentation du volume poreux dans l'ensemble du manche.	137
Figure 50 : Macro-granulés obtenues après trituration du liège et utilisées pour la fabrication des manches agglomérés.	139
Figure 51 : Schéma de principe d'un appareillage de pycnométrie.....	140
Figure 52 : Représentation schématique de la porosité intergranulaire (ouverte ou fermée) et intragranulaire (ou alvéolaire) du liège macro-aggloméré.	142
Figure 53 : Micro-granulés obtenues après trituration du liège et utilisées pour la fabrication des manches agglomérés.	143
Figure 54 : Analyse des images obtenues par tomographie de rayons X d'un manche macro-aggloméré (teneur en adhésif TDI de 8 % m/m) avec a) la distribution des niveaux de gris (0 à 250) et la zone considérée pour le seuillage (62-157), b) l'identification de la répartition de l'adhésif dans une « tranche » après application de ce seuillage et c) la représentation du réseau d'adhésif dans l'ensemble du manche.	144
Figure 55 : a) Observation par MEB du film de colle (dispersion aqueuse de polyuréthanes) séparant deux rondelles de liège dans un bouchon A2R avec b) un zoom réalisé à la base d'une lenticelle. c) et d) sections de films présentant des épaisseurs caractéristiques différentes.....	146
Figure 56 : Radiographies aux rayons X obtenues sur des rondelles collées dans un bouchon A2R.....	147
Figure 57 : Echantillon utilisé pour évaluer la diminution de porosité du bouchon inséré dans un goulot par pycnométrie à l'hélium.	149
Figure 58 : Radiographie neutronique de liège macro-aggloméré (8 % m/m adhésif TDI) a) avant compression et b) après compression dans le goulot.....	150
Figure 59 : Méthode de calcul des propriétés de surface avec a) la mesure optique de l'angle de contact (θ), b) l'équation d'Owens et Wendt et c) la régression linéaire utilisée pour déterminer les composantes polaires (σ_{sp}) et dispersives (σ_{sd}) du solide.....	154
Figure 60 : a) Détermination de la tension superficielle d'un liquide par la méthode de la lame de Wilhelmy (sonde en platine). b) Mesure de la composante dispersive (sonde en Téflon).....	156
Figure 61 : Enveloppes de mouillabilité du liège naturel pour des angles de 0° (-), 20° (-) et 90° (-) représentées en fonction de la tension de surface du liquide et de sa composante polaire.	158



Figure 62 : Composantes polaire et dispersive du liège naturel et des différentes colles polyuréthanes. La valeur du ratio composante dispersive/composante polaire (R_{DP}) est indiquée pour chaque échantillon. ... 159

Figure 63 : Thermogrammes obtenus à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sur de la poudre d'adhésif (-) aliphatique, (-) aromatique et (-) de dispersion aqueuse de polyuréthane. a) Thermogrammes obtenus sur une plage de température de -70 à $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ permettant d'identifier les températures de transitions vitreuse (T_g), cristallisation froide (T_{cc}) et de fusion (T_m). b) Thermogrammes obtenus sur une plage de -70 à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour l'étude des transitions vitreuses (2^{ème} chauffage). c) Thermogrammes obtenus sur une plage de 100 à $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour l'étude de la cristallisation froide et de la fusion. 162

Figure 64 : a) Thermogrammes obtenus à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sur de la poudre de liège aggloméré pour une plage de température de -70 à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2^{ème} chauffage) : (-) macro-aggloméré 8% TDI, (-) micro-aggloméré 20% TDI, (-) micro-aggloméré 25% TDI. b) Zoom sur la plage de température de -70 à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour mettre en évidence les transitions vitreuse (T_g). c) Zoom sur la plage de température de 30 à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour mettre en évidence les pics endothermiques de fusion. 167

Figure 65 : Spectres AMDT obtenus pour différentes formulations de liège aggloméré : a) macro-aggloméré 8 % TDI, b) micro-aggloméré 20 % TDI et c) macro-aggloméré 8 % aliphatique. Les spectres ont été obtenus pour des températures allant de -100 à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et des fréquences de $1,2$ à 18 Hz (une courbe par fréquence). Les courbes présentent l'évolution du (-) module de conservation, du (-) module de perte et de (-) tan delta en fonction de la température. 170

Figure 66: Young modulus values obtained for macro- and micro-agglomerated cork with aromatic and aliphatic adhesives at different level of concentration..... 175

Figure 67: Particle size distribution of cork particles used for: a) macro-agglomerated and b) micro-agglomerated cork stoppers. 179

Figure 68 : Typical strain-stress curves obtained with samples after equilibrium at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ under 96 % RH for a) compression test of MAT8, b) tensile test of MIT20 and c) tensile test of MAT8. On each curves, the Young modulus (E), tensile strength (TS), elongation at break (EB) and σ_{50} are indicated..... 182

Figure 69 : Water vapour sorption isotherms at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ on: a) agglomerated cork samples: MAT8 (macro-agglomerated 8 % aromatic adhesive); MIT20 (micro-agglomerated 20 % aromatic adhesive); MAA8 (macro-agglomerated 8 % aliphatic adhesive) and b) corresponding sorption isotherm considering only the cork fraction (data are recalculated from $g_{\text{water}}/g_{\text{agglomerated cork}}$ to $g_{\text{water}}/g_{\text{cork}}$), ($n=5$). The bar on each points represent the standard deviation. 183

Figure 70 : Dependence of moisture content on Young's modulus: a) compression test for MAT8 (■), MIT20 (●), MAA8 (▲); b) compression test for natural cork (▼) from Lagorce-Tachon & al, 2015 and c) tensile test for MAT8 (■), MIT20 (●), MAA8 (▲). Moisture content is expressed in g of water per 100 g of dry material. Vertical dot line indicates the inflexion point, obtained from the first derivative ($n = 5$). The bar on each points represent the standard deviation. 186

Figure 71 : Characteristics values for mechanical properties of agglomerated cork stoppers MAT8 (■), MIT20 (●), MAA8 (▲): a) σ_{50} ; b) tensile strength and c) elongation. Moisture content is expressed in g of water per 100 g of dry material. ($n = 5$). The bar on each point represents the standard deviation. 188

Figure 72 : SEM observations of fracture zones occurring in a) macro-agglomerated cork and b) micro-agglomerated cork. For each case a corresponding schematic representation of the granular structure is redrawn in order to better identify each particles with the fracture zones. The red scale bar represents 1 mm. 189

Figure 73 : Young modulus values for mechanical properties of cork based stoppers: a) Young's modulus in compression and b) in traction. These data have been obtained for samples equilibrated at 54 RH % and $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. * refers to ANOVA statistical test performed on the different sets of data for each parameter ($p <$

0.05) (n = 5). For adhesives, Mann Whitney test has been used for statistical analysis ($p < 0.05$) (n=3). The bar on each columns represent the standard deviation.....	190
Figure 74 : SEM images obtained at the cork particles surface used for micro-agglomerated stoppers. The red scale bar represents 100 μm	192
Figure 75 : Characteristics values for mechanical properties of agglomerated cork stoppers: a) σ_{50} ; b) tensile strength and c) elongation. These data have been obtained for samples equilibrated at 54 RH % and 25 °C. * refers to ANOVA statistical test performed on the different sets of data for each parameter ($p < 0.05$) (n = 5). The bar on each column represents the standard deviation.	193
Figure 76 : Structure d'une cellule de liège et ses dimensions caractéristiques ⁴⁸⁰	195
Figure 77 : Etude de la relaxation de contrainte d'un matériau (-) lorsque ce dernier est maintenu sous une déformation constante (-).....	199
Figure 78 : Exemple de courbe de relaxation de contrainte expérimentale (-) obtenue pour du liège naturel maintenu comprimé dans la direction radiale à un taux de déformation de 45 % pendant 30 min et modélisation (-) de cette courbe de relaxation (Eq. 35).	200
Figure 79 : Représentation schématique du comportement poro-mécanique des alvéoles de liège lors d'un test de relaxation.	202
Figure 80 : Courbes de relaxation de contrainte pour les cinq catégories de matériaux, et leurs valeurs d'indice de résilience (IR) calculé à partir de l'Equation 36. L'aire élastique est obtenue entre la courbe expérimentale de relaxation de contrainte (- - -) et la courbe de relaxation d'un élastique parfait (- - -). L'aire de relaxation est obtenue entre la courbe expérimentale de relaxation de contrainte et l'axe des abscisses (- - -). a) Cas d'un élastique parfait : le matériau ne relaxe pas sous l'effet de la contrainte (aire de compression nulle) et son IR est égal à 0. b) Cas d'un visqueux parfait qui relaxe totalement sous l'effet de la contrainte (aire de relaxation $\rightarrow 0$) et son IR $\rightarrow +\infty$. c) Cas d'un matériau dont le comportement élastique est égal au comportement visqueux (aire de compression et de relaxation égale) et son IR est égal à 1. d) Cas d'un matériau dont le comportement visqueux est prédominant sur le comportement élastique (aire de compression > aire de relaxation) avec $1 < IR < +\infty$. e) Cas d'un matériau dont le comportement élastique est prédominant sur le comportement visqueux (aire de relaxation > aire de compression) avec $0 < IR < 1$	204
Figure 81 : Evolution du retour dimensionnel du liège naturel dans le temps après 10 cycles de compression dans le plan tangentiel et à des taux de déformations différents. Le retour dimensionnel a été mesuré immédiatement à la suite des 10 cycles (■), puis après 7 jours (●) et 1 an (▲) (n = 5).....	205
Figure 82 : Cinétique de retour dimensionnel pour du liège naturel comprimé dans la direction tangentielle à différents taux de déformation (5 à 65 %). Les lignes en pointillés sont des guides visuels.	206
Figure 83 : Courbe contrainte-déformation obtenues pour a) un liège naturel, un liège macro-aggloméré (8 % adhésif TDI), un liège micro-aggloméré (8 % adhésif TDI) et pour b) un adhésif aromatique (TDI). ..	212
Figure 84 : Paramètres obtenues à partir d'un test de relaxation de contrainte pour les différents échantillons de liège macro-aggloméré (8 et 15 % de colle aromatique), micro-aggloméré (20 et 25 % de colle aromatique) et de liège naturel avec a) le premier temps de relaxation τ_1 (min), b) le second temps de relaxation τ_2 (min), c) le rapport A_1/A_2 et d) l'indice de résilience. Les lettres en exposant font référence aux tests statistiques appliqués (ANOVA/Newman Keuls, $p < 0,05$).....	213
Figure 85 : Evolution du retour dimensionnel du a) liège macro-aggloméré (8 % adhésif TDI) et b) micro-aggloméré (20 % adhésif TDI) après 10 cycles de compression et à différents taux de déformations. Le retour dimensionnel a été mesuré à la suite des 10 cycles, puis après 7 jours et 1 an (n = 5).....	214



Figure 86 : Evolution du retour dimensionnel du liège naturel, macro-aggloméré (8 % adhésif TDI) et micro-aggloméré (20 % adhésif TDI) après 10 cycles de compression et à des taux de déformations différents. Le retour dimensionnel a été mesuré après 1 an (n = 5). 215

Figure 87: Detailed structure of agglomerated cork stoppers used for sparkling wines. They are composed of macro or micro cork particles, and usually include two additional cork discs. The figure also shows the reduction in volume when the cork is inserted into a bottleneck 221

Figure 88 : Global resistance to mass transfer R, calculated from the sum of the local resistance to mass transfer corresponding to each element of the sparkling wine stopper. The resistance is calculated from the ratio between the thickness (L) and the diffusion coefficient (D) of each crossed membrane (Equation 38). 224

Figure 89 : a) Experimental data and normalized distribution obtained for the CO₂ diffusion coefficient values measured on 10 mm slices of macro-agglomerated cork body with 8 % of aromatic adhesive. b) Extrapolated distribution of the CO₂ diffusion coefficient (-) for a full length stopper (40 mm) obtained from the experimental distribution (-) on 10 mm slices..... 227

Figure 90: Extrapolated distribution of CO₂ diffusion coefficient (D) through non-compressed full-length (40 mm) macro-agglomerated cork body (with 8 and 15 % of aromatic adhesive) and micro-agglomerated cork body (with 20 and 25 % of aromatic adhesive). 229

Figure 91 : SEM pictures of representing a) macro-agglomerated cork, with intergranular porosity) and b) micro-agglomerated with adhesive. 232

Figure 92 : Extrapolated distribution for CO₂ diffusion coefficient (D) through full-length (40 mm) macro-agglomerated cork containing 8 % of aromatic (-) or aliphatic (-) adhesive. 232

Figure 93 : Extrapolated distribution of CO₂ diffusion coefficient (D) through full-length (40 mm) macro-agglomerated cork body non-compressed (_) and compressed (....) (with 8 % of aromatic adhesive) and micro-agglomerated cork body non-compressed (_) and compressed (....) (with 20 % of aromatic adhesive). Samples diameter are reduced from 30 to 17 mm with the compression..... 235

Figure 94 : Comprehensive overview of CO₂ diffusion coefficient values determined for the different parts composing a cork stopper for sparkling wine and depiction of the mechanisms involved in the gas transfer. The diffusing mechanisms are only represented in the macro-agglomerated cork non-compressed but also occurs in the micro-agglomerated cork and the compressed samples. 237

Figure 95 : Effect of the film thickness on the gas flow through the adhesive film used between the two cork discs. The gas flow was measured for film thickness from 1 to 60 μm with a calculation point each micrometers. 240

Figure 96 : SEM observation of: a) the adhesive film (aqueous dispersion of polyurethanes) separating the two cork discs in a sparkling wine stopper; b) and c) zoom in selected films sections with indication of the thickness..... 241

Figure 97 : Global diffusion coefficient to CO₂ (D) and global resistance to mass transfer (R) calculated for cork stoppers macro-agglomerated (MA2D) and micro-agglomerated (MI) in compressed conditions.... 244

Figure 98 : Distribution extrapolée des coefficients de diffusion pour le dioxygène (--) et le dioxyde de carbone (-) au travers d'un manche a) macro-aggloméré et b) micro-aggloméré (n = 15). 247

Figure 99 : Isothermes de sorption et désorption du CO₂, à 25 °C, obtenues sur du liège macro-aggloméré, du liège naturel et de la colle aromatique TDI, exprimées en quantité de CO₂ adsorbée par gramme de matière sèche en fonction de la pression appliquée en MPa. Les constantes de Henry mesuré à partir des pentes à l'origine sont également indiquées 249

Figure 100 : Isotherme de sorption du dioxygène, à 25 °C, obtenues sur du liège naturel exprimés en quantité de gaz adsorbée par gramme de liège en fonction de la pression appliquée en MPa. La constante de Henry associée est également représentée.....	250
Figure 101 : Evolution de la masse des échantillons (%), à 25 °C, en fonction des conditions de stockage, lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique) en contact avec différents milieux simulants en a) phase vapeur et b) phase liquide. Les lignes tracées sont des guides pour les yeux.....	260
Figure 102 : Evolution du remplissage alvéolaire (%), à 25 °C, en fonction des conditions de stockage, lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique) en contact avec différents milieux simulants en phase liquide. Les lignes tracées sont des guides pour les yeux.....	263
Figure 103 : Evolution de la masse (%), lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique) en contact avec a) de l'eau liquide et b) de l'éthanol liquide en fonction de la température de stockage (4, 25 et 50 °C).	264
Figure 104 : Evolution du remplissage des alvéoles (%), lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique) en contact avec a) de l'eau liquide et b) de l'éthanol liquide en fonction de la température de stockage (4, 25 et 50 °C).	265
Figure 105 : Evolution de la masse (%), à 25 °C, lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré contenant 8 % de colle aromatique ou aliphatique en contact avec de l'eau a) en phase vapeur (100 % HR) et b) en phase liquide.	266
Figure 106 : Logarithme décimal du coefficient de diffusion du CO ₂ (m ² .s ⁻¹), à 25 °C, en fonction des conditions de stockage, lors du vieillissement pendant 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % de colle aromatique). La distribution expérimentale obtenue sur des échantillons non vieillis est également représentée.....	269
Figure 107 : Echantillon de liège aggloméré avant vieillissement (photo de gauche) et après vieillissement au contact de vapeur de vin modèle pendant 12 mois à 50 °C (photo de droite), après avoir appliqué 0,65 MPa de pression sur les deux échantillons. Ce phénomène est également apparu pour les échantillons vieillis en contact de vapeur d'eau et de vin liquide à 50 °C.....	270
Figure 108 : Réactions d'hydrolyse pouvant se produire dans le réseau de polyuréthane.....	271
Figure 109 : Logarithme décimal du coefficient de diffusion du CO ₂ (m ² .s ⁻¹), à 25 °C, en fonction des conditions de stockage, lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % de colle aliphatique). La distribution expérimentale obtenue sur des échantillons non vieillis est également représentée.....	272
Figure 110 : Evolution du module de Young (MPa), à 25 °C, en fonction des conditions de stockage, lors du vieillissement sur 18 mois du liège macro-aggloméré (8 % de colle aromatique) en contact avec différents milieux simulants en a) phase vapeur et b) phase liquide.	274
Figure 111 : Evolution du module de Young (MPa) en fonction de l'humidité relative de stockage (%) en phase vapeur du matériau.	276
Figure 112 : Modifications structurales observées sur le liège macro-aggloméré (8 % de colle aromatique) après 6 mois de vieillissement, à 25 °C, en contact avec différents liquides. Les photos des échantillons ont été réalisées après un test de compression en appliquant une déformation de 65 %.....	276
Figure 113 : Courbe contrainte-déformation obtenue, à 25 °C, du liège macro-aggloméré (8 % de colle aromatique), après 6 mois de vieillissement au contact d'eau ou d'éthanol en phase liquide. La flèche représente un point de rupture qui survient dans le matériau qui a été en contact avec l'éthanol (courbe rouge). Aucun point de rupture n'est observé avec l'eau (courbe bleue).	277



Figure 114 : Evolution du pourcentage de déformation entraînant une rupture (%), à 25 °C, lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique) en contact avec différents milieux simulants liquides. La courbe en pointillée correspond au pourcentage de déformation appliqué dans un goulot de bouteille.	278
Figure 115 : Evolution du module de Young (MPa), lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique) en contact avec a) de l'eau liquide et b) de l'éthanol liquide en fonction de la température de stockage (4, 25 et 50 °C).	279
Figure 116 : Modifications structurales observées sur le liège macro-aggloméré (8 % de colle aromatique) après 6 mois de vieillissement à 4 et 50 °C, en contact avec différents liquides. Les photos des échantillons ont été réalisées après un test de compression en appliquant une déformation de 65 %.	280
Figure 117 : Evolution du taux de déformation à la rupture (%), lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique) en contact avec a) de l'eau liquide et b) de l'éthanol liquide en fonction de la température de stockage (4, 25 et 50 °C). Les courbes en pointillée correspondent au pourcentage de déformation appliqué dans un goulot de bouteille.	281
Figure 118 : Evolution du module de Young (MPa), à 25 °C, lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré contenant 8 % de colle aromatique ou aliphatique en contact avec a) de l'eau vapeur (100 % HR) et b) de l'eau liquide.	282
Figure 119 : Loi d'Arrhénius entre le taux de déformation à la rupture (DefRup) (%) et la température pour le liège aggloméré en contact avec l'éthanol après 18 mois de vieillissement.	284
Figure 120 : Schéma bilan pour les principales conclusions obtenues dans cette thèse.....	288



Liste des Tableaux :

Tableau 1 : Production mondiale de liège (en tonnes) en 2014.	32
Tableau 2 : Composition chimique (%) des parois cellulaires du liège de reproduction.	38
Tableau 3 : Bouchons rencontrés dans le bouchage.....	48
Tableau 4 : Exemples d'applications non œnologiques du liège	49
Tableau 5 : Coefficient de Poisson du liège naturel.	56
Table 6: Different methods used to determine gas transfer (especially oxygen) through wine stoppers, and their respective pros and cons. The accuracy was calculated based on the volume of the respective experiment devices and on the concentration values (in gas or liquid phase) in order to obtain the detection threshold expressed as a molar quantity of oxygen.....	82
Table 7 : Median value calculated for each stopper. -: not determined in literature.....	87
Tableau 8 : Données de la littérature relatives aux propriétés mécaniques en compression et traction uniaxial pour différents liège agglomérés.	107
Tableau 9 : Données de la littérature relatives aux propriétés de transfert des agglomérés de liège.	111
Table 10 : C/O ratio determined on cork bulk and lenticels from XPS analysis (n=4), and compared to C/O ratio of lignin and suberin, from literature. Superscript letters indicate significant difference for C/O ratio between the bulk and the lenticels (Student test, $p < 0.05$).....	130
Tableau 11: Tensions superficielles des liquides utilisés pour la détermination de la tension superficielle du liège. L'angle de contact mesuré sur la surface du liège est indiqué dans la dernière colonne (n=5)...	154
Tableau 12 : Tension superficielle, composantes polaire et dispersive des colles polyuréthanes utilisées pour l'agglomération du liège (n=3).....	156
Tableau 13 : Transitions thermiques des colles polyuréthanes déterminées par AED. (Tg : température de transition vitreuse et variation de capacité calorifique associée ΔC_p ; Tcc : température de cristallisation froide et variation d'enthalpie associée ΔH_{cc} ; Tm : température de fusion et variation d'enthalpie associée ΔH_m).....	163
Tableau 14 : Transitions thermiques du liège aggloméré par AED. (Tg : température de transition vitreuse et variation de capacité calorifique associée ΔC_p ; Tm : température de fusion).	168
Table 15: Composition of agglomerated cork stoppers used in this study.	180
Table 16 : GAB model parameters for water vapor sorption on agglomerated cork at 25 °C.....	184
Tableau 17: Caractéristiques structurales du liège naturel	196
Tableau 18 : Valeurs expérimentales obtenues pour les propriétés mécaniques du liège naturel.....	197
Tableau 19 : Paramètres du modèle utilisé pour l'étude de la relaxation du liège naturel (n = 5). Les lettres en exposant font référence aux tests statistiques appliqués (Anova/Newman-Keuls $p < 0,05$).	201
Table 20: Sample geometry and conditions used to determine the diffusion coefficient of CO ₂ in the different parts composing a sparkling wine stopper.	226
Table 21: Mean value of CO ₂ diffusion coefficient D (m ² .s ⁻¹) obtained from the extrapolated distribution for the different samples at 25 °C (n.d: not determined)	230
Table 22: Surface tension, polar and dispersive parts of polyurethane adhesives used for cork agglomeration (n=3).....	233
Table 23: Value of resistance to mass transfer (s.m ⁻¹) calculated from the diffusion coefficient D (m ² .s ⁻¹) of the different individual parts and their respective thickness L (m) considering various assembling geometries. The value for bolding samples is calculated from the sum of the resistance of each stopper part.....	243



Tableau 24 : Milieux simulants utilisés pour l'étude du vieillissement du liège macro-aggloméré. Les conditions « vapeur » et « liquide » équivalent respectivement à une conservation dans des bouteilles debout ou couchées..... 258

Tableau 25 : Paramètres utilisés pour l'étude du vieillissement du liège macro-aggloméré. 259



INTRODUCTION



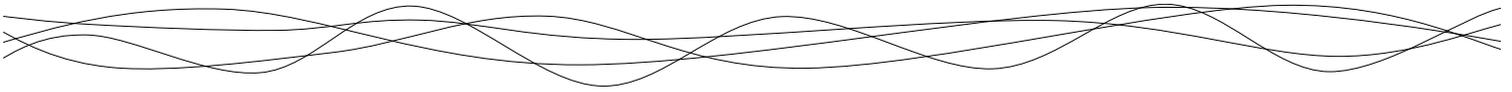
Depuis une dizaine d'année, le liège regroupe autour de cette thématique deux équipes de recherche de l'Université de Bourgogne-Franche Comté. Cette étroite collaboration entre des chercheurs aux compétences complémentaires a pour objectif de caractériser les propriétés physico-chimiques du liège afin de mieux appréhender l'effet du bouchon sur la conservation des vins. L'équipe PCAV (Physico-Chimie des Aliments et du Vin) de l'UMR PAM (Procédés Alimentaires et Microbiologiques) est spécialisée dans la caractérisation des propriétés physico-chimiques des polymères naturels et matrices alimentaires. Cette équipe répartie entre Agrosup Dijon et l'IUVV (Institut Universitaire de la Vigne et du Vin) travaille notamment sur les propriétés mécaniques et de transfert au gaz des emballages ainsi que sur la chimie du vin. Enfin, l'équipe ASP (Adsorption sur Solides Poreux) du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) possède une expertise dans les phénomènes de sorption et diffusion au sein des solides poreux. Deux précédentes thèses ont permis de caractériser les propriétés du liège naturel. Le travail de Sonia Lequin (thèse soutenue en décembre 2010) a permis d'étudier les interactions entre le liège et des molécules actives tels que l'oxygène, l'éthanol ou encore le dioxyde de soufre. Des travaux exploratoires sur les transferts d'oxygène au travers des bouchons ont également été réalisés et ont permis de mettre en avant l'importance capitale de la diffusion d'oxygène dans la conservation du vin et les problèmes d'oxydation. Ces travaux ont été poursuivis par Aurélie Lagorce-Tachon (thèse soutenue en décembre 2015). L'étude des transferts à l'oxygène a été approfondie et l'impact de la pression initiale en gaz, de la compression au sein du goulot et de la diffusion à l'interface verre/liège a été pris en considération. En s'appuyant sur de nouvelles techniques d'imagerie, la structure du liège a également été étudiée et a permis de mieux comprendre les mécanismes de diffusion au sein des bouchons. Pour finir, les propriétés mécaniques du liège, et notamment l'impact de l'hydratation, ont également été étudiés. Ce travail de thèse, axé sur l'étude des propriétés mécaniques et de transfert au gaz des bouchons en liège aggloméré, se situe donc dans la continuité de ces travaux réalisés sur le liège naturel.

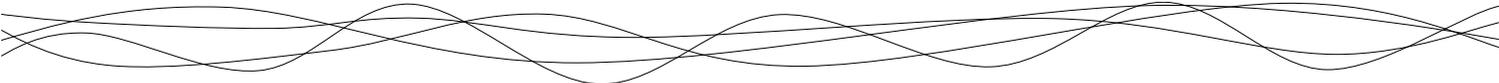
Cette thèse, sous la supervision de Jean-Pierre Bellat (ICB), Thomas Karbowiak (Agrosup Dijon) et Régis Gougeon (IUVV), est financée par un dispositif CIFRE. Ce projet est porté par les sociétés Prats & Bonany, fournisseur de bouchons pour Champagne et vins effervescents depuis 1845, et Relvas, fabricant de bouchons depuis 1926. La Fédération Française du Liège (FFL) est également impliquée dans le financement de ces travaux de recherche.



Cette thèse se décompose en cinq chapitres :

- Le premier chapitre dresse un état de l'art sur les propriétés du liège naturel et aggloméré. Cet état de l'art a notamment conduit à la publication d'un article de revue intitulé « Gas transfert through wine closures : A critical review » dans le journal *Trends in Food Science and Technology*. Les différents objectifs de la thèse sont présentés à la fin de ce chapitre introductif.
- Le deuxième chapitre est axé sur l'étude de la structure du liège naturel, grâce à l'utilisation de nouvelles techniques d'imagerie. Un article intitulé « Four hundred years of cork imaging: New advances in the characterization of the cork structure », actuellement en cours de publication, est introduit dans ce chapitre. La structure ainsi que les propriétés physico-chimiques du liège aggloméré sont également abordées dans ce chapitre
- Le troisième chapitre est axé sur les propriétés mécaniques du liège naturel et du liège aggloméré. Ce chapitre contient notamment un article intitulé « Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines : Influence of adhesive and cork particle size » publié dans le journal *Composite Structure*.
- Le quatrième chapitre est axé sur l'étude des propriétés de transfert des bouchons A2R. Les résultats de ce chapitre sont principalement présentés sous la forme d'un article intitulé « Unravelling CO₂ transfer through cork stoppers for sparkling wine » actuellement en cours de publication.
- Pour finir, le dernier chapitre de cette thèse s'intéresse au vieillissement du liège aggloméré en contact de différents milieux simulants.





CHAPITRE 1 :

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1. LE LIÈGE

1.1 Origine

Le liège, utilisé pour la confection des bouchons, est issu de l'écorce du chêne-liège, dont l'appellation botanique est *Quercus suber* L. Ces arbres sont présents principalement dans le bassin méditerranéen, dans des forêts appelées subéraies qui représentent une surface de 3 millions d'ha (Figure 1). Les subéraies du bassin méditerranéen assurent 80 % de la production mondiale de liège¹ qui avoisine les 200 000 tonnes annuelles réparties essentiellement sur sept pays. (Tableau 1)

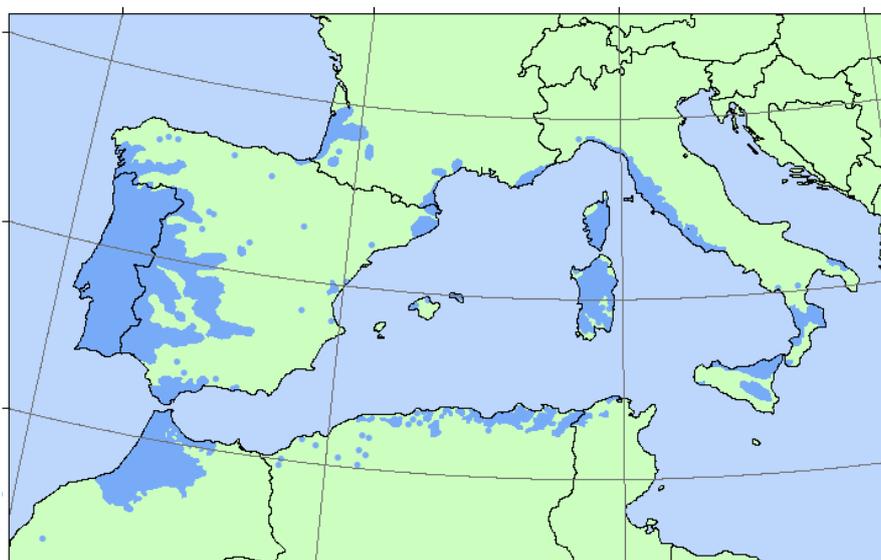


Figure 1 : Carte représentant la répartition géographique de l'essence de *Quercus suber*².

Tableau 1 : Production mondiale de liège (en tonnes) en 2014³.

Pays	Production (tonnes)	Production (%)
Portugal	100 000	49,6
Espagne	61 504	30,5
Maroc	11 686	5,8
Algérie	9 915	4,9
Tunisie	6 962	3,5
Italie	6 161	3,1
France	5 200	2,6
Total	201 428	100

¹ Barberis A. & al, (2003) Management problems in Mediterranean cork oak forests: post-fire recovery. *Journal of Arid Environments*, 54(3), 565-569.

² Euforgen., (2009) *Quercus suber*. <http://www.euforgen.org/species/quercus-suber/>

³ APCOR., (2014) Anuario. <http://www.apcor.pt>

Le Portugal est le principal pays producteur avec 49,6 % de la production mondiale, suivi par l'Espagne avec 30,5 % de cette production. La France est en revanche le plus petit producteur (seulement 2,6 % de la production mondiale). L'exportation du liège représente près de 30 % de la totalité des exportations du Portugal. Même si le liège est présent de manière abondante dans le bassin méditerranéen, la production de liège n'est pas une récolte annuelle, ce qui nécessite une bonne gestion du patrimoine forestier pour les producteurs afin d'en faire une industrie rentable (Figure 2).

En effet, le premier démasclage (récolte de l'écorce) s'effectue lorsque l'âge de l'arbre avoisine les 25 ans. Le liège vierge issu de cette première récolte est trop irrégulier en épaisseur, en structure et en masse volumique pour servir à la production des bouchons de liège. Il pourra cependant être utilisé pour la fabrication de liège aggloméré (pour des applications autre que les bouchons) ou des matériaux dérivés utilisés pour l'isolation thermique et phonique par exemple^{4,5}. L'épaisseur des couches de liège varie en fonction des conditions de croissance de l'arbre, telle que la composition du sol ou les conditions climatiques⁶. La capacité du chêne-liège à reconstituer cette couche cellulaire permet une production pérenne. La récolte (ou levée) a lieu tous les 9 ans environ, lorsque la couche de liège atteint une épaisseur suffisante pour la production des bouchons (environ 8 cm)⁷. Les subéraies peuvent posséder des chênes lièges âgés de plus de 200 ans, même si communément un arbre régulièrement écorcé vit de 150 à 200 ans.



Figure 2 : Cycle de vie et de récolte du liège *Quercus suber L.*

⁴ Papadopoulos AM., (2005) State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments. *Energy and Buildings*, 37, 77-86.

⁵ Silva SP. & al, (2005) Cork: properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews*, 50, 345-365.

⁶ Costa A. & al, (2003) Variability of radial growth in cork oak adult trees under cork production. *Forest Ecology and Management*, 175, 239-246.

⁷ Teixeira RT. & al, (2009) Ultrastructural observations reveal the presence of channels between cork cells. *Microscopy and Microanalysis*, 15(06), 539-544.

1.2 Structure

Le liège représente la partie extérieure du chêne-liège résultant de la division cellulaire du phellogène (entre avril et octobre) (Figure 3). Cette couche joue un rôle de barrière entre l'atmosphère et les cellules vivantes de l'arbre. Les échanges d'eau et de gaz s'effectuent essentiellement par les lenticelles (canaux ouverts plus ou moins cylindriques)^{8,9}.

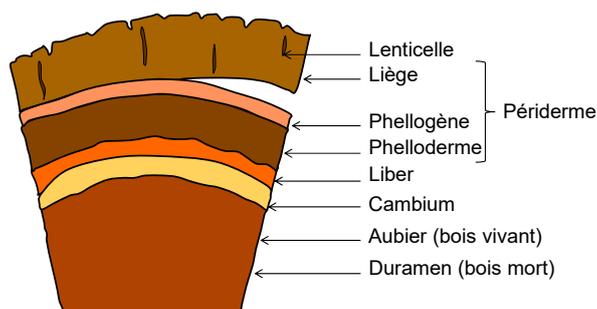


Figure 3 : Représentation schématique d'une coupe axiale de chêne liège *Quercus suber* L¹⁰.

Le liège est un matériau biologique mort dont les cellules furent observées pour la première fois au microscope optique par Robert Hooke en 1665¹¹ puis, bien plus tard, au microscope électronique à balayage (MEB)¹². La structure est alvéolaire, constituée de cellules remplies d'air et délimitées par une fine paroi cellulaire d'environ 1 μm d'épaisseur qui confère au matériau ses propriétés si particulières^{13,14}. Cette structure bien caractéristique se présente différemment selon les trois plans d'observation suivants (Figure 4). Dans le plan radial, l'organisation cellulaire est comparable à celle d'un nid d'abeilles alors que les plans axial et tangentiel révèlent tous deux des formes cellulaires de type mur de briques creuses^{12,15,16,17}. Cette différence de structure confère au liège des propriétés anisotropiques et, par conséquent, des réponses physiques dépendantes de la direction dans laquelle la contrainte est imposée. Les lenticelles qui constituent la macroporosité du matériau, et qui sont

⁸ Gil L. & al, (2002) Cork. *Ullman encyclopedia of industrial chemistry*, 9, 503-522.

⁹ Groh B. & al, (2002) Water and oxygen permeance of phellements isolated from trees: the role of waxes and lenticels. *Planta*, 215(5), 794-801.

¹⁰ Lagorce-Tachon A. (2015) Propriétés mécaniques, structure interne et mécanismes de transfert de l'oxygène dans le liège. *Thèse de doctorat*.

¹¹ Hooke R., (1665) *Micrographia*. Royal Society.

¹² Gibson LJ. & al, (1981) The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377, 99-117.

¹³ Pereira H., (1988) Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. *Wood Science and Technology*, 22(3), 211-218.

¹⁴ Baptista APM. & al, (1993) Comparative wear testing of flooring materials. *Wear*, 162-164(2), 990-995.

¹⁵ Gibson LJ. & al, (1997) *Cellular solids: structure and properties*, 2nd edn.

¹⁶ Gil L., (2009) Cork composites: a review. *Materials*, 2, 776-789.

¹⁷ Pereira H., (2007) The structure of cork. *Cork: Biology, production and uses*, 33-53.

orientées radialement dans cette structure cellulaire, contribuent également aux propriétés anisotropiques du matériau. Plus ces lenticelles sont nombreuses et plus le liège est considéré comme de qualité médiocre lors de son tri (visuel ou par analyse d'image) au niveau industriel. Les directions axiale et tangentielle étant orientées perpendiculairement aux lenticelles et possédant des géométries cellulaires similaires, le liège peut ainsi être considéré comme quasi-isotrope dans ces deux directions (propriétés physiques comparables).

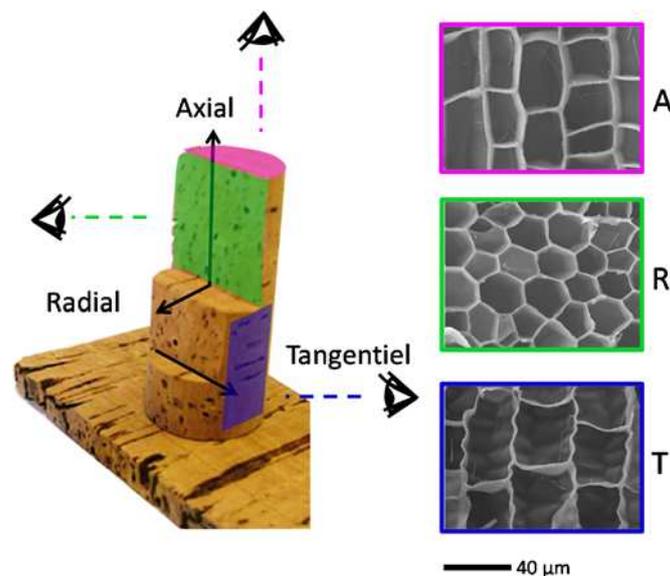


Figure 4 : Représentation macroscopique et cellulaire du liège (MEB) dans les 3 directions d'observation : (A) axial, (R) radial et (T) tangentiel¹⁸.

La Figure 5 représente de manière schématique les dimensions caractéristiques d'une cellule de liège. Les parois cellulaires avoisinent 1 μm d'épaisseur des structures pentagonales ou hexagonales¹⁹ selon le plan radial. Cette paroi est relativement rigide²⁰. Dans le plan tangentiel, des ondulations sont observables (deux à trois par cellules). Elles sont dues à la compression cellulaire lors de la croissance du liège^{21,22,23}.

¹⁸ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) The cork viewed from the inside. *Journal of Food Engineering*, 149(0), 214-221.

¹⁹ Lagorce-Tachon A. & al, (2018) Contribution of image processing for analyzing the cellular structure of cork, *Journal of Chemometrics*, 32(1), e2988.

²⁰ Gibson LJ. & al, (1997) *Cellular solids: structure and properties*, 2nd edn.

²¹ Gibson LJ. & al, (1981) The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377, 99-117.

²² Baptista APM. & al, (1993) Comparative wear testing of flooring materials. *Wear*, 162-164(2), 990-995.

²³ Fortes MA. & al, (1988) Densidade da cortiça: factores que a influenciam. *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais*, 593, 65-68.

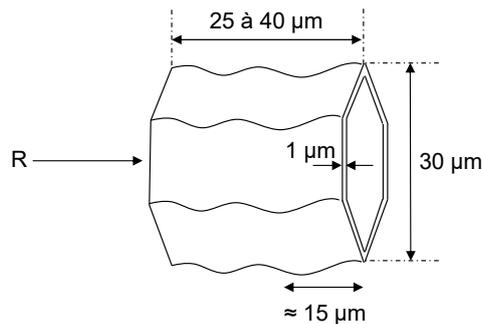


Figure 5 : Représentation schématique d'une cellule de liège (R : direction radiale).

Lors du développement biologique du liège et de la différenciation cellulaire du phellem, les plasmodesmes, qui sont des petits canaux d'une centaine de nanomètres de diamètre, se mettent en place au sein de la paroi. Ils permettent les échanges entre cellules de molécules ou d'ARN²⁴. Cependant, à la suite de l'autolyse cellulaire, conséquence de la mort cellulaire programmée, il semblerait qu'ils subissent une subérisation rapide^{25,26} qui pourrait conduire à leur obstruction. Cependant, la structure et la composition des plasmodesmes dans le liège n'ont toujours pas été finement caractérisées à ce jour. On ne sait pas, notamment, si la subérisation conduit à une obstruction totale ou partielle de ces canaux.

La masse volumique du liège est en moyenne de 170 kg.m^{-3} . Elle peut varier de 120 à 240 kg.m^{-3} selon l'âge du liège et les conditions de croissance²⁷. Cette valeur est très inférieure à celle de la masse volumique de la plupart des matériaux d'emballage plastiques conventionnels, tels que le polystyrène (1040 à 1120 kg.m^{-3}), le polyéthylène téréphtalate (1970 kg.m^{-3}) ou le polyéthylène à faible densité (915 à 935 kg.m^{-3})²⁸. Ceci est principalement dû à la présence d'air dans ce matériau, le volume alvéolaire représentant 80% du volume apparent du matériau²⁹. La large distribution de masse volumique observée pour le liège est due à la taille des cellules, le nombre d'ondulations des parois dans la direction radiale et la proportion de lenticelles qui varie lors du développement cellulaire. La dimension des cellules peut notamment varier selon la saison de développement du liège, avec des tailles

²⁴ Lucas W. & al, (2009) Plasmodesmata bridging the gap between neighboring plant cells. *Trends in Cell Biology*, 19, 495-503.

²⁵ Greenberg JT., (1996) Programmed cell death. A way of life for plants. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 93, 12094-12097.

²⁶ Teixeira RT. & al, (2009) Ultrastructural observations reveal the presence of channels between cork cells. *Microscopy and Microanalysis*, 15(06), 539-544.

²⁷ Silva SP. & al, (2005) Cork: properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews*, 50, 345-365.

²⁸ Bastarrachea L. & al. (2011) Engineering properties of polymeric-based antimicrobial films for food packaging. *Food Engineering Review*, 50, 79-93.

²⁹ Pintor AMA. & al, (2012) Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. *Water Research*, 46(10), 3152-3166.

caractéristiques allant de 10-15 µm en automne à 30-40 µm au printemps³⁰. Les parois cellulaires représentent la proportion la plus dense du liège³¹ avec une masse volumique moyenne avoisinant les 1200 kg.m⁻³.

Récemment, grâce au développement de nouvelles techniques d'imagerie, des observations plus détaillées de la structure du liège ont pu être effectuées, dans le but notamment de mieux comprendre les phénomènes de transfert de matière au sein de ce matériau³². Des reconstructions 3D de la structure interne du matériau, obtenues par tomographie de rayons X ou de neutrons, ont pu ainsi être réalisées^{33,34,35,36,37}. Même si l'imagerie 3D du liège apporte des informations essentielles sur la structure, c'est le tri optique qui est actuellement mis en œuvre au sein des industries^{38,39}. Ce dernier, plus rapide et moins cher, est basé sur la proportion de lenticelles en surface, et repose sur des standards internes, propres à chaque entreprise⁴⁰. Afin de normaliser au mieux la qualité du liège entre les différents producteurs, des organismes, tels que la Fédération Française du Liège, ont établis des planches de choix visuel pour orienter le tri (Figure 6).



Figure 6 : Extrait de la Planche Choix Visuel 3^{ème} Référence FFSL pour bouchons naturels (Liège d'entrée de gamme)⁴¹.

³⁰ Mano JF., (2002) The viscoelastic properties of cork. *Journal of Materials Science*, 37(2), 257-263.

³¹ Gibson LJ. & al, (1981) The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377, 99-117.

³² Karbowiak T. & al, (2010) Wine oxidation and the role of cork. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(1), 20-52.

³³ Brunetti A. & al, (2002) Cork quality estimation by using Compton tomography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 196(1-2), 161-168.

³⁴ Donepudi VR. & al, (2010) Cork embedded internal features and contrast mechanisms with dei using 18, 20, 30, 36, and 40keV synchrotron X-rays. *Research in Nondestructive Evaluation*, 21(3), 171-183.

³⁵ Teti AJ. & al, (2011) Non-destructive measurement of water diffusion in natural cork enclosures using terahertz spectroscopy and imaging. *Journal of Infrared Millimeter and Terahertz Waves*, 32(4), 513-527.

³⁶ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) The cork viewed from the inside. *Journal of Food Engineering*, 149(0), 214-221.

³⁷ Oliveira V. & al, (2016) Cork structural discontinuities studied with X-ray microtomography. *Holzforschung*, 70(1), 87-94.

³⁸ Pereira H. & al, (1996) The evaluation of the quality of cork planks by image analysis. *Holzforschung*, 50(2), 111-115.

³⁹ Prades C. & al, (2010) Methodology for cork plank characterization (*Quercus suber* L.) by near-infrared spectroscopy and image analysis. *Measurement Science & Technology*, 21(6).

⁴⁰ Pizzurro GM. & al, (2010) Differences of raw cork quality in productive cork oak woods in Sicily in relation to stand density. *Forest Ecology and Management*, 260(5), 923-929.

⁴¹ Fédération Française du Liège., (2012) Planche choix visuel 3^{ème} référence FFSL bouchons naturel V1 du 01-03-2012. <http://www.planeteliège.com>.

1.3 Composition chimique

Les parois cellulaires du liège sont composées de polymères naturels qui lui confèrent ses propriétés mécaniques et de transfert aux gaz. La composition chimique du liège peut varier selon l'âge, l'origine géographique, le climat, la composition du sol, l'origine génétique ou encore les dimensions de l'arbre^{42,43,44}. Cependant, une composition chimique moyenne a pu être établie (Tableau 2). Le liège est constitué de trois composés majoritaires : la subérine, la lignine et la cellulose.

Tableau 2 : Composition chimique (%) des parois cellulaires du liège de reproduction.

<i>Référence</i>	Subérine	Lignine	Cellulose Hémicellulose	Extractibles
Holloway⁴⁵	34	16	17	33
Caldas⁴⁶	48	29	12	11
Pereira⁴⁷	39	23	20	18
Gil⁴⁸	42	22	16	20
Moyenne	41	23	16	21

La subérine est un polyester composé de longues chaînes d'acides gras et d'acides phénoliques liés par des liaisons esters. A l'heure actuelle, la structure chimique de cette molécule hyperbranchée reste encore peu connue mais certains auteurs en ont proposé un modèle chimique^{45,49}. Des précurseurs de cette structure complexe ont été identifiés tels que des polyesters aliphatiques d'acides gras représentant 10 % de la masse totale de la subérine

⁴² Gil AM. & al, (1997) A ¹³C solid state nuclear magnetic resonance spectroscopic study of cork cell wall structure: the effect of suberin removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 20(4), 293-305.

⁴³ Maga JA. & al, (2005) Cork and alcoholic beverages. *Food Reviews International*, 21(1), 53-68.

⁴⁴ Pereira H., (2013) Variability of the chemical composition of cork. *Bioresources*, 8(2), 2246-2256.

⁴⁵ Holloway PJ., (1972) The composition of suberin from the corks of *Quercus suber L.* and *Betula pendula roth.* *Chemistry and Physics of Lipids*, 9(2), 158-170.

⁴⁶ Caldas MM. & al, (1986) *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais- Cortiça*, 578, 339-342.

⁴⁷ Pereira H., (1988) Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber L.* *Wood Science and Technology*, 22(3), 211-218.

⁴⁸ Gil L., (1998) *Cortiça: produção, tecnologia e aplicação*

⁴⁹ Bernards MA. & al, (1998) The macromolecular aromatic domain in suberized tissue: A changing paradigm. *Phytochemistry*, 47(6), 915-933.

ainsi que des composés phénoliques^{50,51,52,53,54,55,56}. Au vu de toutes ces études, un modèle structural hypothétique de la subérine a été établi (Figure 7).

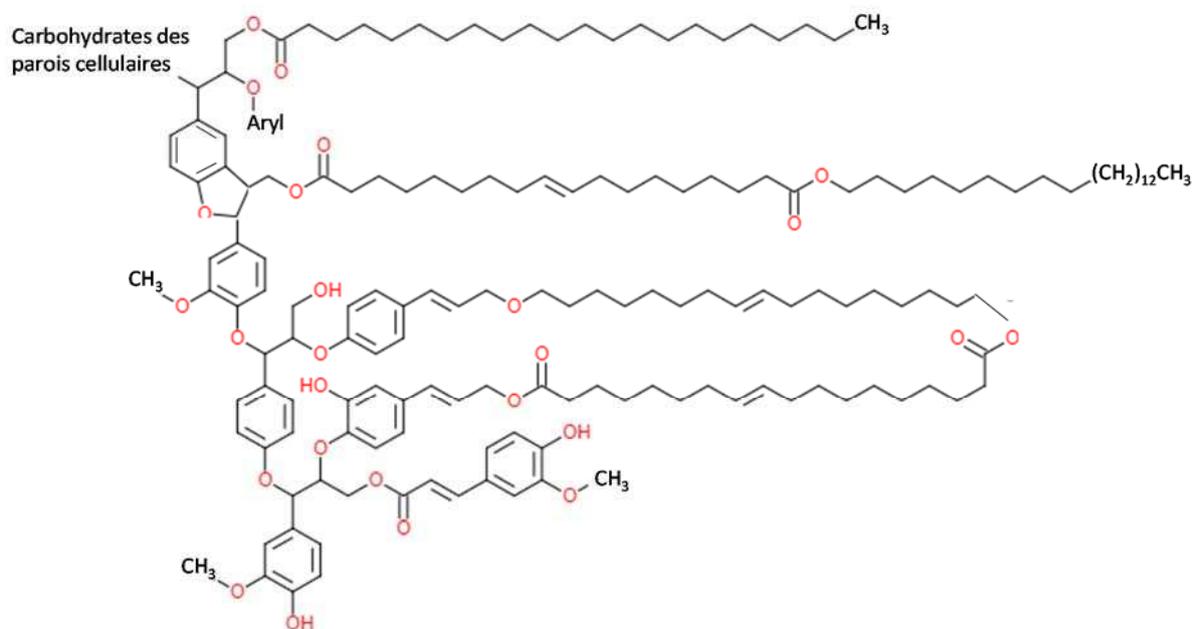


Figure 7 : Modèle structural proposé pour la subérine du liège⁵².

Le deuxième composé majoritaire du liège est la lignine. Cette macromolécule est composée de trois sous unités (p-hydroxyphényle, guaiacyl et syringyl) qui polymérisent ensemble aléatoirement de façon à former la lignine dont la formule brute est $C_9H_{(10-n)}O_2(OCH_3)_n$ (Figure 8).

⁵⁰ Pereira H., (1981) Química da cortiça IV. Determinação da suberina em cortiça virgem e em cortiça de reprodução de *Quercus suber L.* *Anais Instituto Superior Agronomia*, 40, 17-25.

⁵¹ Bento MFS. & al, (1992) A mass spectrometry study of thermal dissociation of cork. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 112(2-3), 191-204.

⁵² Silva SP. & al, (2005) Cork: properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews*, 50, 345-365

⁵³ Bento MFS. & al, (2001) A study of variability of suberin composition in cork from *Quercus suber L.* using thermally assisted transmethylation GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 57(1), 45-55.

⁵⁴ Cordeiro N. & al, (1998) Cork suberin as a new source of chemicals: 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *International Journal of Biological Macromolecules*, 22(2), 71-80.

⁵⁵ Bernard MA., (2002) Demystifying suberin. *Canadian Journal of Botany*, 80, 227-240.

⁵⁶ Santos S. & al, (2013) Cork suberin molecular structure: stereochemistry of the C-18 epoxy and vic-diol omega-hydroxyacids and alpha,omega-diacids analyzed by NMR. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(29), 7038-7047.

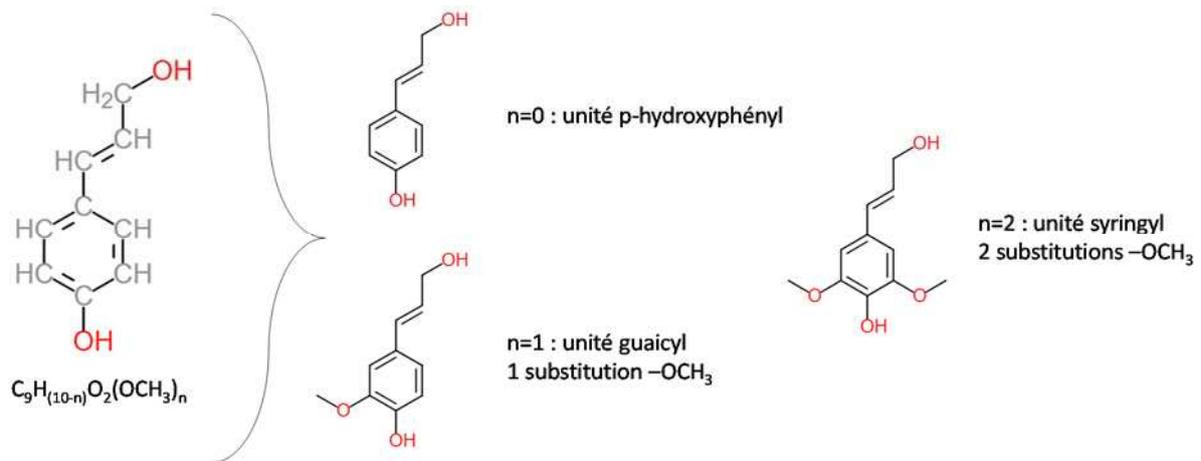


Figure 8 : Sous-unités de base de la molécule de lignine et sa formule semi développée.

Cette polymérisation entraîne la formation d'une macromolécule hyperbranchée assurant la rigidité de la paroi. Elle est cependant très difficile à extraire et à étudier. Malgré tout, un modèle structural de la lignine du liège a été proposé (Figure 9).

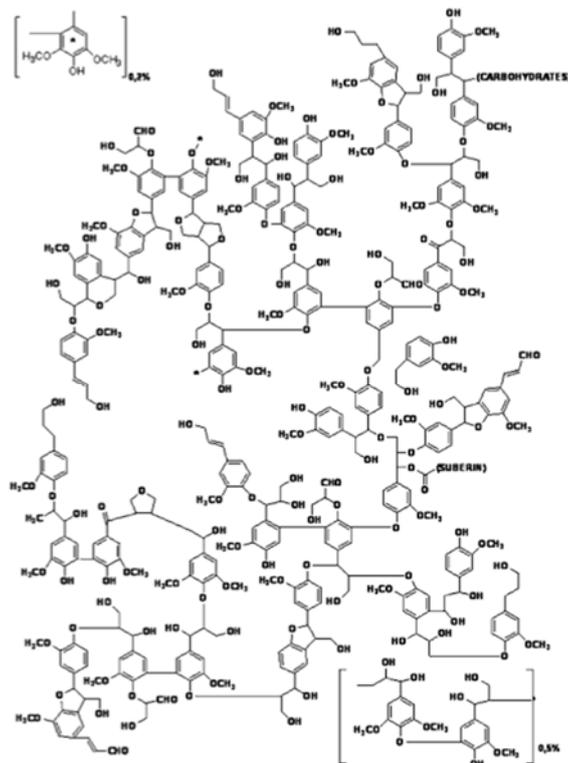


Figure 9 : Modèle structural proposé pour la lignine du liège⁵⁷.

⁵⁷ Gil L. & al, (2002) Cork. *Ullman encyclopedia of industrial chemistry*, 9, 503-522.

Quant aux polysides, ils sont essentiellement composés de cellulose et d'hémicellulose qui résultent de la polymérisation d'oses variables selon les espèces de liège, tels que le glucose, le galactose, l'arabinose, le xylose, le mannose, le galactose ou le rhamnose. Ces oses sont liés entre eux par liaisons glycosidiques en β 1-4 (Figure 10). Dans le liège, 3 hémicelluloses de type A (à base de xylan) ont été détectées avec la 4-O-méthylglucuronoxylan, l'arabino-4-O-méthylglucuronoxylan et la 4-O-méthylglucurono-arabinogalactoglucoxylan^{58,59,60}.

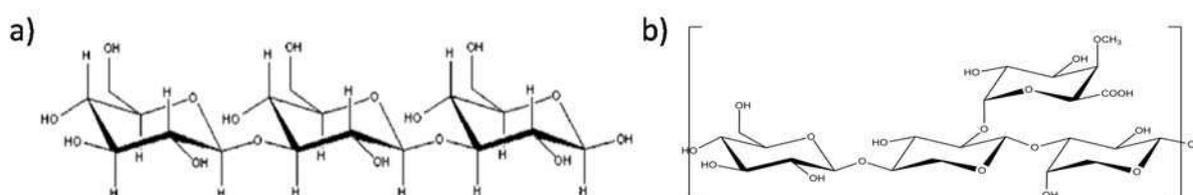


Figure 10 : Structure de a) la cellulose et b) l'unité glucuronoxylan de l'hémicellulose du liège.

La cellulose et la lignine semblent être intimement liées dans un complexe appelé matrice ligno-cellulosique qui est elle-même reliée à la subérine par des liaisons ester⁶¹. La subérine et la lignine étant principalement hydrophobes (seulement 10 % d'eau sorbée dans le liège à saturation)⁶², ces composés participent grandement à la résistance à la déshydratation de l'arbre, l'eau diffusant difficilement au travers des parois du liège et donc de l'écorce.

Pour finir, des composés extractibles (en milieux polaires et apolaires) sont également présents dans les parois cellulaires. Ces composés sont susceptibles de migrer dans le vin et ainsi de modifier les propriétés organoleptiques de ce dernier⁶³. Ils sont principalement phénoliques et appartiennent à la famille des tanins, qui ont une faible masse molaire et qui sont facilement extractibles dans des milieux polaires⁶⁴. D'autres composés tels que les cires (peu extractibles) participent notamment à l'imperméabilisation du matériau.

⁵⁸ Asensio A., (1987) Structural studies of a hemicellulose B fraction from the cork of *Quercus suber*. *Carbohydrate Research*, 165(1), 134-138.

⁵⁹ Asensio A., (1988) Polysaccharides from the Cork of *Quercus suber*, II. Hemicellulose. *Journal of Natural Products*, 51(3), 488-491.

⁶⁰ Asensio A. & al, (1987) Polysaccharides from the Cork of *Quercus suber*, I. Holocellulose and Cellulose. *Journal of Natural Products*, 50(5), 811-814.

⁶¹ Kolattukudy PE., (1980) Biopolyester membranes of plants: Cutin and suberin. *Science*, 208, 990-1000.

⁶² Lequin S. & al, (2010) Adsorption equilibria of water vapor on cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(6), 3438-3445.

⁶³ Varea S, Garcia-Vallejo MC, Cadahia E and de Simon BF. (2001) Polyphenols susceptible to migrate from cork stoppers to wine. *European Food Research and Technology*, 213(1), 56-61.

⁶⁴ Pena-Neira A, Hernandez T, Garcia-Vallejo MC, Cadahia E, de Simon BF and Suarez JA. (1999) Low molecular weight phenols in cork stoppers. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50(3), 285-290.

Une répartition supposée de ces différents composés au sein de la paroi cellulaire est présentée dans la Figure 11^{65,66,67,68}. La couche centrale des parois, appelée lamelle moyenne, est essentiellement composée de lignine. Cette dernière est entourée par une paroi subdivisée en trois couches (paroi primaire, secondaire et tertiaire) au sein desquelles le complexe ligno-cellulosique en lien avec la subérine est présent, notamment au niveau de la paroi secondaire⁶⁹. La paroi tertiaire, quant à elle, est principalement composée de polysides ainsi que des composés extractibles capables de migrer dans le milieu environnant.

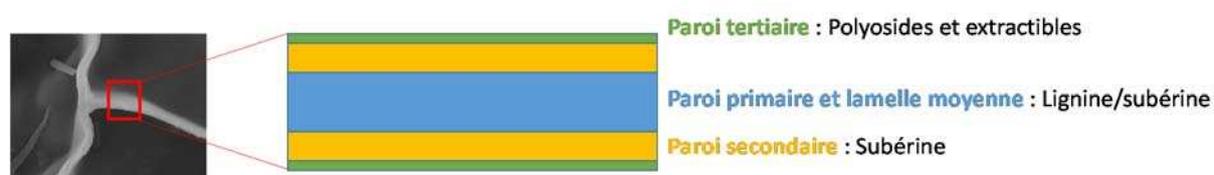


Figure 11 : Structure des parois cellulaires de liège.

A ce jour, la composition chimique et la répartition au sein de la paroi cellulaire des composants du liège sont mal connues. C'est aussi le cas pour d'autres végétaux contenant de la subérine. La difficulté majeure pour la caractérisation précise de ces composés réside dans la structure hyperbranchée des polymères et leur enchevêtrement au sein des parois cellulaires. Pour caractériser cette structure complexe, il faut avoir recours à des procédés d'extraction très poussés pour séparer les polymères. Ces procédés, qui utilisent des solvants très puissants, peuvent provoquer des réactions chimiques qui conduisent *in fine* à des extraits de formules chimiques très différentes de celles des constituants du matériau.

⁶⁵ Asensio A., (1988) Polysaccharides from the Cork of *Quercus suber*, II. Hemicellulose. *Journal of Natural Products*, 51(3), 488-491.

⁶⁶ Gil AM. & al, (1997) A ¹³C solid state nuclear magnetic resonance spectroscopic study of cork cell wall structure: the effect of suberin removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 20(4), 293-305.

⁶⁷ Bernards MA. (2002) Demystifying suberin. *Canadian Journal of Botany*, 80, 227-240.

⁶⁸ Graça J. & al, (2007) Suberin: a biopolyester of plants' skin. *Macromolecular Bioscience*, 7, 128-135.

⁶⁹ Pereira H., (1988) Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. *Wood Science and Technology*, 22(3), 211-218.



2. LA FILIÈRE LIÈGE ET SES APPLICATIONS

En 314 av J.C., on trouve des traces du chêne-liège dans les écrits du botaniste grec Théophraste qui constate déjà la faculté de cette essence à reconstituer son écorce lorsque cette dernière est retirée⁷⁰. A cette époque, le liège était déjà un matériau d'usage courant pour le bouchage des amphores et des barriques mais aussi pour d'autres applications telles que les chaussures ou les toitures. Vingt siècles plus tard, le moine Bénédictin Dom Pérignon fut l'un des premiers à utiliser le liège pour le bouchage des bouteilles en verre. Il a cependant fallu attendre l'avènement de l'industrialisation en Europe entre les XVII^{ème} et XVIII^{ème} siècles pour que son utilisation en tant que bouchon se développe. L'utilisation du liège reste aujourd'hui privilégiée dans l'industrie vinicole.

La filière liège regroupe actuellement environ 800 entreprises sur la péninsule Ibérique employant 12 000 personnes et représentant 80 % de l'industrie portugaise^{71,72}. Ces industries sont généralement regroupées en fédération nationales de producteurs et transformateurs, tels que l'Associação Portuguesa da Cortiça (APCOR), ou encore la Fédération Française du Liège (FFL), qui œuvrent pour le développement de la filière, la recherche et la communication auprès des professionnels mais aussi du grand public. Ces fédérations sont regroupées dans la Confédération Européenne du Liège (CELIEGE). Les industries de la filière liège exploitent les subéraies afin d'en extraire le liège vierge et de reproduction pour produire entre 17 et 18 milliards de bouchons en liège ainsi que 480 000 tonnes de produits manufacturés⁷¹.

Le secteur le plus porteur de l'industrie du liège est lié à l'exploitation du liège de reproduction (à partir de la 3^{ème} récolte). L'exploitation de ce liège permet la fabrication de différents produits aux applications très variées (Figure 12).

⁷⁰ Théophraste, (-314 av JC), *L'histoire des plantes*.

⁷¹ Sierra-Pérez J. & al, (2015) World trade analysis of cork products in the Iberian Peninsula: an economic characterization of a forest industry. *Resources, Conservation and Recycling*, 98, 55-66.

⁷² APCOR., (2014) Anuario. <http://www.apcor.pt>

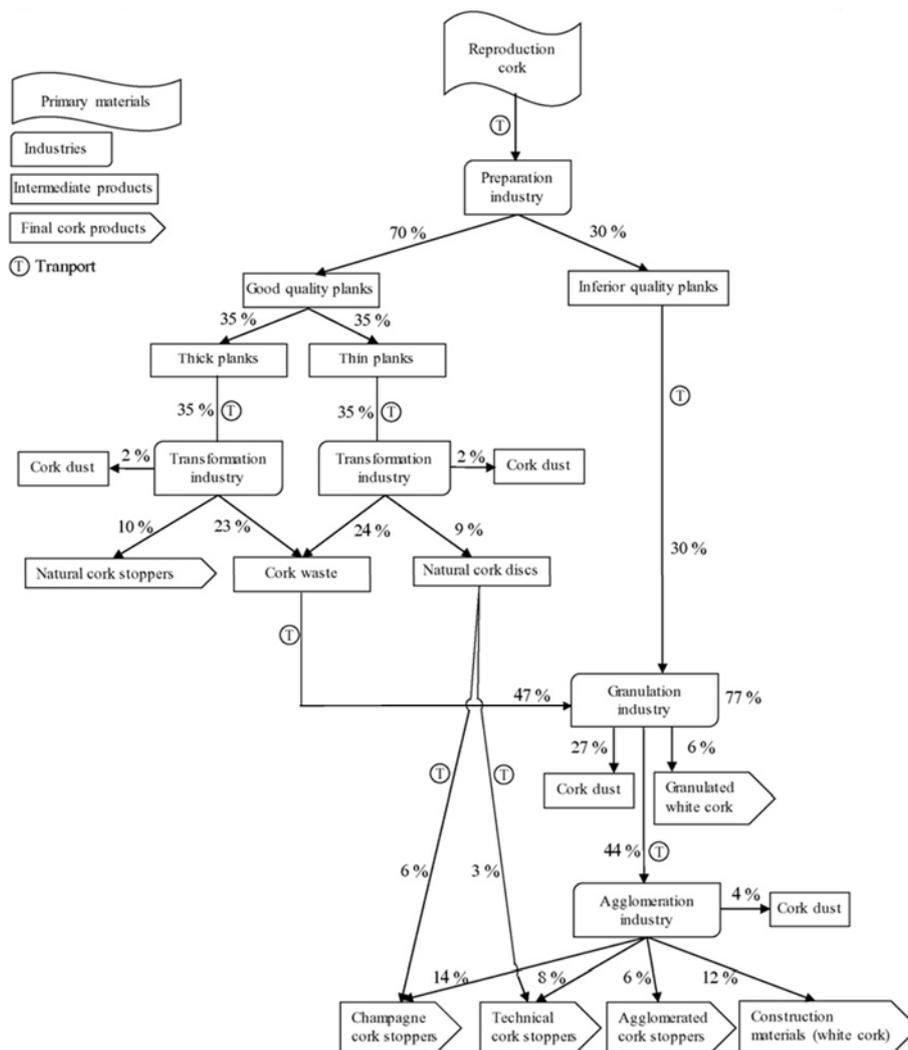


Figure 12 : Vue d'ensemble de la filière du liège de reproduction et répartition de la production associée à chaque catégorie de produits⁷³.

Pour la production totale de liège de reproduction, seulement 10 % de la production est transformée en bouchon en liège naturel soit 18 000 tonnes annuel pour la péninsule ibérique pour une valeur marchande de 508 millions \$ ($28 \text{ \$} \cdot \text{kg}^{-1}$)⁷⁴. 55 % de la production est quant à elle transformée en liège aggloméré pour le bouchage (37 %) ou la construction (18 %), ce qui représente une production annuelle de 135 000 tonnes pour une valeur marchande de 586 million \$ ($4 \text{ \$} \cdot \text{kg}^{-1}$)⁷⁴. Enfin, 35 % de la masse initiale de liège se retrouve sous forme de poussière au cours du procédé de fabrication et est majoritairement utilisée comme combustible pour la production d'énergie.

⁷³ Demertzi M. & al, (2016) A carbon footprint simulation model for the cork oak sector. *Science of the Total Environment*, 566-567, 499-511.

⁷⁴ Sierra-Pérez J. & al, (2015) World trade analysis of cork products in the Iberian Peninsula: an economic characterization of a forest industry. *Resources, Conservation and Recycling*, 98, 55-66.



2.1 Les bouchons à base de liège

Le liège est un matériau bien adapté à l'obturation des vins et spiritueux au vu de ses propriétés mécaniques et de perméabilité aux gaz. En effet, les bouchons limitent les pertes en produit, assurent une imperméabilité suffisante et respectent les caractéristiques du vin tout en jouant un rôle dans le vieillissement organoleptique de celui-ci⁷⁵. La filière œnologique représente la moitié de la production de liège. Sur cette production, les bouchons à base de liège restent prédominants sur le marché avec environ 17 milliards de bouchons⁷⁶ vendus annuellement pour une production de 250 millions d'hectolitres de vin dans le monde⁷⁷ (soit environ 33 milliards de bouteilles).

Cependant à cause de mauvaises conditions d'utilisation ou de l'hétérogénéité du matériau, des problèmes liés aux bouchons peuvent survenir au cours du stockage des vins. En effet, on recense après bouchage des problèmes comme par exemple, des défauts d'étanchéité (perte de gaz et de liquide)^{78, 79} ou encore des phénomènes de contamination par migration d'espèces chimiques dans le vin qui altèrent alors les propriétés organoleptiques du vin. Le cas le plus connu est celui de la migration du 2,4,6-trichloroanisole (TCA), du liège vers le vin, et qui est le responsable le plus connu de déviation organoleptique qualifiée de « goût de bouchon »^{80,81,82,83}.

Depuis plusieurs années, de nombreuses innovations technologiques ont été mises au point dans ce domaine. Elles permettent maintenant de proposer aux professionnels du vin une gamme de bouchons en liège très diversifiée⁸⁴. Sur ces bouchons sont mis en place des traitements de surface (à base de silicone et/ou paraffine), afin de faciliter le glissement des bouchons lors du bouchage et de l'ouverture des bouteilles. Les principaux types de bouchons en liège actuellement sur le marché sont listés ci-dessous :

⁷⁵ Riboulet J., (2000) L'adéquation des bouchons de liège aux vins tranquilles. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, Hors série, 53-56.

⁷⁶ Sierra-Pérez J. & al, (2015) World trade analysis of cork products in the Iberian Peninsula: an economic characterization of a forest industry. *Resources, Conservation and Recycling*, 98, 55-66.

⁷⁷ Organisation Internationale de la Vigne et du Vin, (2018) *State of the viticulture world market*.

⁷⁸ Labadie D., (1994) Les défauts d'obturation et leurs conséquences sur la qualité des vins. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, Hors série, 95-100.

⁷⁹ Arnould H., (1999) Le bouchage des vins, un débat des solutions. *Revue des Oenologues*, 92, 7-8.

⁸⁰ Simpson R.F., (1990) Cork taint in wine: a review of the causes. *Australian & New Zealand Wine Industry Journal*, 5, 286-296.

⁸¹ Suarez-Lepe J.A., (1992) El falso gusto de corcho. *Vinicultura*, 3, 24-26.

⁸² Valade M. & al, (1993) Les problèmes organoleptiques liés au bouchon liège. *Le Vin*, 3(2), 35-40.

⁸³ Chatonnet P. & al, (1994) Nature et origine de moisi dans les caves. Incidence sur la contamination des vins. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 28(2), 131-151.

⁸⁴ International Organization for Standardization (2019) ISO 633:2019 Liège – Vocabulaire.

- 
- **Bouchons en liège naturel** : Bouchon monopiece obtenu par tubage dans du liège bouchonnable.
 - **Bouchons colmatés** : Bouchons de liège dont les défauts de surface (lenticelles) sont comblés par un mélange de colle et de poudre de liège ;
 - **Bouchons agglomérés** : Bouchons formés à partir de granulés de liège calibrés, puis assemblés grâce à des matériaux aptes au contact alimentaire de type colle polyuréthane. Ces bouchons sont obtenus par moulage ou extrusion. Ces bouchons peuvent être macro-agglomérés (taille particulière de 3-7 mm) ou micro-agglomérés (taille particulière de 0,5-3 mm). Le terme **bouchons techniques** est également utilisé pour des bouchons agglomérés avec de petites particules et peuvent présenter des perméabilités au gaz plus faible que les bouchons en liège naturel^{85,86,87,88,89};
 - **Bouchons agglomérés deux rondelles (A2R) pour vin effervescent** : Bouchons possédant un corps en liège aggloméré (manche) sur lequel viennent se rajouter deux rondelles en liège naturel (côté vin). Ces rondelles ont la particularité d'être découpées dans le plan radial contrairement aux bouchons en liège naturels qui sont tubés dans le plan axial. Les rondelles sont fixées au manchon par collage au moyen de colles polyuréthane puis par pressage et séchage⁹⁰;
 - **Bouchons en liège traité** : Bouchons de liège agglomérés ou micro-agglomérés dont les granulés ont suivi un procédé spécifique pour réduire les niveaux de 2,4,6-trichloroanisols éventuellement présents, comme par exemple le traitement au CO₂ supercritique⁹¹ ou d'autres procédés spécifiques à chaque fabricant comme Relvas.

⁸⁵ Godden P. & al, (2001) Wine bottle closures: physical characteristics and effect on composition and sensory properties of a Semillon wine 1. Performance up to 20 months post-bottling. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 64(7), 64-105.

⁸⁶ Godden P. & al, (2005) Towards offering wine to the consumer in optimal condition-the wine, the closures and other packaging variables: A review of AWRI research examining the changes that occur in wine after bottling. *The Australian and New Zealand Wine Industry Journal*, 20, 20-30.

⁸⁷ Lopes P. & al, (2005) Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in wine making. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 6967-6973.

⁸⁸ Lopes P. & al, (2006) Impact of storage position on oxygen ingress through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 6741-6750.

⁸⁹ Mas A. & al, (2002) Sealing and storage position effects on wine evolution. *Journal of Food Science*, 67(4), 1374-1378.

⁹⁰ Adao MH. & al, (1993) Wetting of cork by polymeric adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 7(4), 375-384.

⁹¹ Lumia G. & al, (2005) Les fluides supercritiques. *Revue des oenologues*, 117, 12-15.



2.2 Les obturateurs alternatifs

- **Bouchons synthétiques** : Bouchons moulés, coextrudés ou extrudés constitués d'un ou plusieurs polymères thermoplastiques (polyéthylène, polyamide, polystyrène ...) auxquels sont ajoutés des additifs tels que des agents anti-bloquants (silice qui va éviter l'autoadhésion), des antioxydants, des antistatiques, des agents lubrifiants (paraffine ...), des plastifiants et des agents moussants. Les propriétés barrière au transfert de gaz de ces obturateurs sont en moyenne moins bonnes que celles des bouchons en liège naturels^{92,93,94,95,96,97,98} ;
- **Capsules à vis** : Capsules métalliques serties sur le col des bouteilles et munies d'un joint (à base de polyéthylène expansé, polyéthylène, étain et polychlorure de vinylidène) assurant l'étanchéité et permettant de contrôler la perméabilité du système⁹⁹.

Malgré les alternatives offertes par les capsules à vis et les obturateurs synthétiques, les bouchons à base de liège restent prédominants sur le marché et les plus appréciés par les consommateurs (86 % des consommateurs de vin dans le monde déclarent préférer les bouchons en liège au détriment des capsules à vis et des obturateurs synthétiques qui sont associés à des vins de qualité médiocre)^{100,101,102}. Cependant, les obturateurs alternatifs ont su s'imposer sur certains marchés, notamment en Nouvelle Zélande où 80 % des bouteilles sont bouchées avec des capsules à vis¹⁰³.

⁹² Godden P. & al, (2001) Wine bottle closures: physical characteristics and effect on composition and sensory properties of a Semillon wine 1. Performance up to 20 months post-bottling. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 64(7), 64-105.

⁹³ Godden P. & al, (2005) Towards offering wine to the consumer in optimal condition-the wine, the closures and other packaging variables: A review of AWRI research examining the changes that occur in wine after bottling. *The Australian and New Zealand Wine Industry Journal*, 20, 20-30.

⁹⁴ Lopes P. & al, (2005) Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in wine making. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 6967-6973.

⁹⁵ Lopes P. & al, (2006) Impact of storage position on oxygen ingress through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 6741-6750.

⁹⁶ Mas A. & al, (2002) Sealing and storage position effects on wine evolution. *Journal of Food Science*, 67(4), 1374-1378.

⁹⁷ Silva A. & al, (2003) Evaluation of the performances of synthetic and cork stoppers up to 24 months post-bottling *European Food Research and Technology*, 216, 529-534.

⁹⁸ Karbowiak T. & al, (2010) Wine oxidation and the role of cork. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(1), 20-52.

⁹⁹ Barioz C., (2007) Perméabilité à l'oxygène du bouchage à vis œnologique. *Revue des Oenologues*, 34, 33-34.

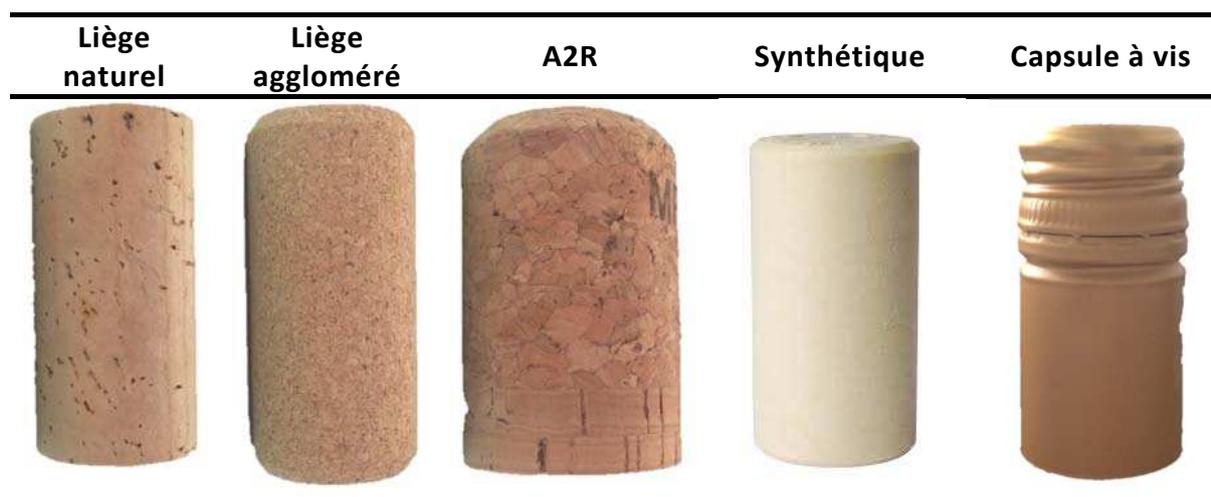
¹⁰⁰ Barber NA. & al, (2008) Twisting tradition: Consumer's behavior toward alternative closures. *Journal of Food Products Marketing*, 15(1), 80-103.

¹⁰¹ Barber NA. & al, (2009) The importance of wine bottle closures in retail purchase decisions of consumers. *Journal of Hospitality Marketing and Management*, 18(6), 597-614.

¹⁰² Serra M. (2017). What portuguese know about cork products ?, Presented in *Cork Science and Application*, Aveiro, Portugal

¹⁰³ Choi P. & al, (2010) The drivers for collective horizontal competition: A case study of screwcap initiatives in the international wine industry. *International Journal of Strategic Business Alliances*, 1(3), 271-290.

Tableau 3 : Bouchons rencontrés dans le bouchage



2.3 Utilisations non œnologiques

Le développement de produits dérivés du liège est apparu dans une optique de valorisation des sous-produits liés à la production des bouchons en liège. En effet, sur l'ensemble de la récolte du liège, 75 % est recyclé en liège aggloméré¹⁰⁴, dont 20 à 25 % ne seront pas utilisés (densité trop importante) et seront destinés à la combustion¹⁰⁵. Cette industrie génère ainsi annuellement 65 à 85 centaines de tonnes de sous-produits à valoriser dans des domaines non œnologiques¹⁰⁶ (Tableau 4).

L'un des marchés les plus porteurs est celui de l'isolation phonique et thermique avec les plaques de liège aggloméré. Ces plaques de liège sont formées par autoclavage du liège à 300°C et pressage à 40 kPa, ce qui entraîne une dégradation thermochimique du matériau¹⁰⁷ et permet l'auto-agglomération due à la dégradation de la subérine¹⁰⁸ sans ajout supplémentaire d'additifs. Lors de ce procédé, les particules de liège subissent une expansion de 100 % et une perte en masse de 30 % (perte des composés extractibles et polyosides)¹⁰⁹. D'autres applications plus marginales existent également, comme la production de semelles de chaussures, de joints d'étanchéité ou de balles de baby-foot. Ce matériau fait aussi son entrée dans le domaine de la mode et de la décoration. Plus étonnamment, le liège peut aussi

¹⁰⁴ Pereira H. & al, (1994) Yield and quality in the production of cork stoppers. *Holz Roh-Werkst*, 52, 211-214.

¹⁰⁵ McIlveen-Wright D. & al, (2000) Some energy and waste management options for cork processing plant. *Environment Waste Management*, 3(4), 189-200.

¹⁰⁶ Karade SR. & al, (2006) Influence of granule properties and concentration on cork-cement compatibility. *Holz Roh-Werkst*, 64, 281-286.

¹⁰⁷ Pereira H. & al, (1989) Scanning electron microscopy observations of insulation cork agglomerates. *Materials Science and Engineering A*, 111, 217-225.

¹⁰⁸ Smith J. (1891) Process of treating cork. *Patent US456068 A*,

¹⁰⁹ Rosa ME. & al, (1988) Temperature-induced alterations of the structure and mechanical properties of cork. *Materials Science and Engineering*, 100, 69-78.

être utilisé dans l'industrie du ciment grâce à la présence de la subérine qui apporte des propriétés imperméabilisantes au matériau^{110,111,112}. Des applications industrielles telles que l'utilisation du liège comme matériau de dépollution renouvelable et peu onéreux pour le piégeage des métaux lourds, le traitement des eaux par adsorption et la fabrication de charbons actifs ont également été envisagées^{113,114,115,116,117,118}.

Tableau 4 : Exemples d'applications non œnologiques du liège

Isolation	Revêtement sol	Mode, Design	Joints
			

¹¹⁰ Karade SR. & al, (2006) Influence of granule properties and concentration on cork-cement compatibility. *Holz Roh-Werkst*, 64, 281-286

¹¹¹ Aziz M. & al, (1979) Lightweight concrete using cork granules. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 1(1),29-33.

¹¹² Hernandez-Olivares F. & al, (1999) Development cork-gypsum composites for building applications. *Construction and Building Materials*, 13, 179-186.

¹¹³ Villaescusa I. & al, (2002) Copper(II) and nickel(II) uptake from aqueous solutions by cork wastes: a NMR and potentiometric study. *Polyhedron*, 21(14-15), 1363-1367.

¹¹⁴ Carvalho AP. & al, (2003) Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH. *Carbon*, 41(14), 2873-2876.

¹¹⁵ Carvalho AP. & al, (2004) Activated carbons from cork waste by chemical activation with K₂CO₃: Application to adsorption of natural gas components. *Carbon*, 42(3), 672-674.

¹¹⁶ Carvalho AP. & al, (2006) Granular activated carbons from powdered samples using clays as binders for the adsorption of organic vapours. *Microporous and Mesoporous Materials*, 93(1-3), 226-231.

¹¹⁷ Chubar N. & al, (2003) Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 230(1-3), 57-65.

¹¹⁸ Chubar N. & al, (2004) Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 238(1-3), 51-58.

3. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU LIÈGE NATUREL

Etudier les propriétés mécaniques d'un matériau consiste à mesurer la réponse de ce dernier lorsqu'une contrainte physique lui est appliquée (compression, traction...). L'étude des propriétés mécaniques du liège est essentielle car lors de son utilisation en tant que bouchon, ce dernier subit une compression au bouchage (réduction du diamètre de 24 à 15,8 mm (34 %) dans le cas des vins tranquilles et de 31 à 15,5 mm (50 %) dans le cas des vins effervescents) (Figure 13). Une fois inséré dans le goulot de la bouteille, le bouchon subit une réduction en diamètre de 23 % (diamètre interne du goulot de 18,5 mm) et 45 % (diamètre interne du goulot de 17 mm) pour les vins tranquilles et effervescents, respectivement^{119,120}. Une évolution des propriétés intrinsèques du matériau sous contrainte, notamment au cours du temps et lors du vieillissement du vin en bouteille, peut entraîner une modification de l'efficacité de ce système d'obturation.



Figure 13 : Changements structuraux d'un bouchon A2R au sein de la boucheuse et du goulot. Les valeurs dimensionnelle pour la tête du bouchon (hors goulot) après bouchage est une moyenne obtenue par mesure au pied à coulisse.

De nombreuses techniques ont été mises au point afin de caractériser les propriétés mécaniques du liège. Ces techniques permettent de définir différentes grandeurs caractéristiques du matériau. Il est alors nécessaire de sélectionner judicieusement la technique et les paramètres afin de faire ressortir l'information pertinente pour la propriété

¹¹⁹ CETIE., (2007) Guide n°1, Bouchage pour vins tranquilles sur bague plate unique (NF EN 12726).

¹²⁰ CETIE., (2019) Guide n°3, Bouchage de tirage et d'expédition de vins mousseux de qualité produits dans des régions déterminées (VMQPRD) sur bague couronne verre 29 et 26 mm (NF H35-029).

étudiée (résistance à la traction, module de Young, étude du bouchage, impact d'un facteur défini ...). La diversité des méthodes a donc donné lieu à des nombreuses études et donc une large palette de grandeurs mécaniques spécifiques au liège. Toutes ces grandeurs sont synthétisées dans l'Annexe A.

3.1 Études des propriétés mécaniques en mode statique

3.1.1 Compression et traction uniaxiales

Le paramètre le plus utilisé pour évaluer les propriétés mécaniques du liège en mode statique est le module d'élasticité du matériau, couramment nommé module de Young. En effet, ce paramètre décrit les propriétés élastiques du matériau lorsque ce dernier subit une contrainte unidirectionnelle de traction ou de compression à un temps donné. Le module de Young (E , MPa) est calculé à partir de la courbe représentant la contrainte surfacique σ (MPa) en fonction de la déformation relative ε (%) (Figure 14). Il est donné par la pente de la courbe $\sigma=f(\varepsilon)$ dans la zone élastique du matériau, c'est-à-dire lorsque l'évolution de la contrainte est proportionnelle à la déformation appliquée. Il est défini par la loi de Hooke (Eq. 1) :

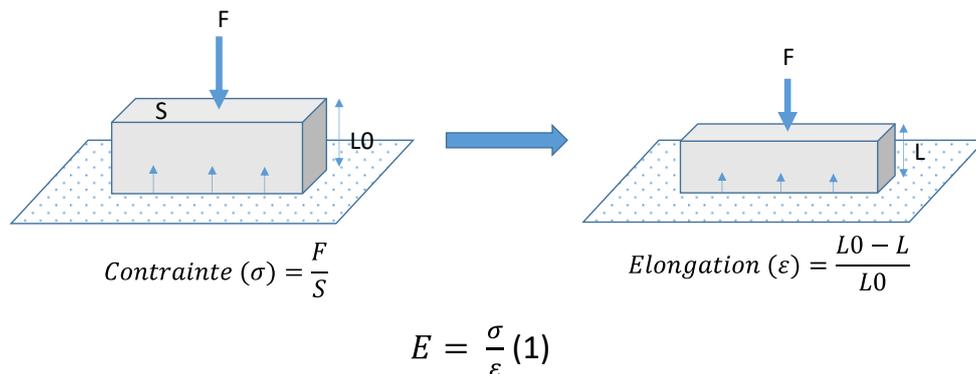


Figure 14 : Etude des propriétés mécaniques en compression uniaxiale.

La première étude des propriétés mécaniques du liège¹²¹ a ainsi permis de décrire l'effet de la compression du liège sur la structure cellulaire. Ce modèle décrit par Gibson *et al.* en 1981 n'est à l'heure actuelle qu'un modèle supposé de l'évolution du liège, sa limite visco-élastique n'étant pas clairement établie (Figure 15).

¹²¹ Gibson LJ. & al, (1981) The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377, 99-117.

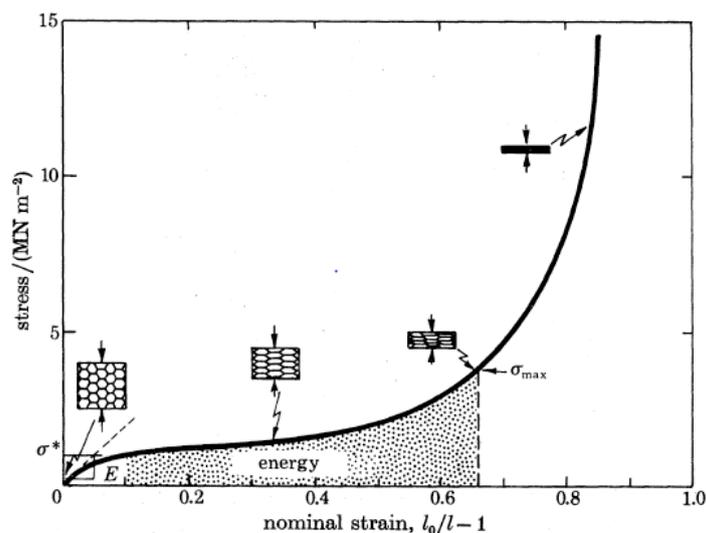


Figure 15 : Exemple de courbe contrainte-déformation caractéristique observée en compression pour le liège¹²².

La réponse du liège à la compression est similaire à la réponse d'un système alvéolaire avec une première zone élastique (< 10 % de déformation) à partir de laquelle le module de Young est déterminé. Cette phase est suivie d'un plateau correspondant à la déformation cellulaire (entre 10 et 50 % de déformation), puis d'une phase de collapse des alvéoles (> 50 % de déformation) qui entraîne alors une augmentation rapide de la contrainte.

Le module de Young (ou module d'élasticité) caractérise la rigidité du matériau : plus le module de Young est élevé, plus le matériau est rigide. Le module de Young du liège est majoritairement déterminé en compression uniaxiale mais n'est cependant qu'un module de Young apparent. En effet, le module de Young mesuré ne correspond pas à la valeur de module de Young des parois cellulaires du liège mais du système alvéolaire dans son ensemble (cellules remplies d'air, paroi cellulaires, lenticelles). De nombreuses études en compression uniaxiale^{123,124,125,126,127,128,129} ainsi qu'en traction^{130,131,132} ont ainsi été réalisées afin de

¹²² Gibson LJ. & al, (1981) The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377, 99-117.

¹²³ Rosa ME. & al, (1988) Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork. *Journal of Materials Science*, 23(3), 879-885.

¹²⁴ Anjos O. & al, (2008) Effect of quality, porosity and density on the compression properties of cork. *European Journal of Wood and Wood Products*, 66(4), 295-301.

¹²⁵ Giunchi A. & al, (2008) Analysis of mechanical properties of cork stoppers and synthetic closures used for wine bottling. *Journal of Food Engineering*, 88(4), 576-580.

¹²⁶ Anjos O. & al, (2014) Effect of density on the compression behaviour of cork. *Materials and Design*, 53, 1089-1096.

¹²⁷ Oliveira V. & al, (2014) Variability of the compression properties of cork. *Wood Science and Technology*, 48(5), 937-948.

¹²⁸ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) Mechanical properties of cork: Effect of hydration. *Materials and Design*, 82(0), 148-154.

¹²⁹ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

¹³⁰ Rosa M. al, (1990) Effects of hot water treatment on the structure and properties of cork. *Wood and Fiber Science*, 22(2), 149-164

¹³¹ Pereira H. (2007). *Cork: Biology, production and uses*.

¹³² Anjos O. & al, (2009) Tensile properties of cork in axial stress and influence of porosity, density, quality and radial position in the plank. *European Journal of Wood and Wood Products*, 69(1), 85-91.



mesurer le module de Young. De nombreux paramètres ont été identifiés comme ayant un effet sur la valeur du module de Young apparent du liège.

L'épaisseur des parois cellulaires joue un rôle dans les phénomènes de résistance mécanique avec notamment des valeurs de module de Young plus élevées pour des lièges aux parois plus épaisses (l'épaisseur des parois a tendance à augmenter avec l'âge de l'arbre)¹³³. D'autres phénomènes liés aux étapes du procédé de fabrication des bouchons en liège peuvent modifier ces propriétés. En effet, lors du bouillage du liège (étape où les plaques de liège sont mises en contact avec de l'eau à 100 °C), un ramollissement des parois est observé ce qui provoque une diminution de la résistance malgré l'augmentation de pression au sein des cellules provoqué par l'augmentation de la température¹³⁴. À l'inverse, des traitements thermiques poussés de courte durée peuvent augmenter la résistance mécanique avec une expansion volumique de 70 % et une perte en masse de 25 %. La perte de masse est provoquée par la perte d'eau (à partir de 100 °C) et la dégradation thermique des polymères (à partir de 200 °C), réaction qui provoque la formation de composés gazeux et induit donc l'expansion volumique au sein des cellules^{135,136}. Les conditions de stockage, notamment l'humidité relative ambiante, sont également des facteurs pouvant modifier les valeurs du module de Young. En effet, il a été démontré que la formation de clusters de molécules d'eau, entre les chaînes polymériques composant la paroi, entraîne une diminution du module de Young pour des humidités relatives supérieures à 50 %, soit un taux d'hydratation du matériau supérieur à 4 %^{137,138}.

Cependant, compte tenu de l'anisotropie du matériau, il est nécessaire d'effectuer des mesures de compression dans au moins deux directions différentes (radiale et non radiale). En effet, ce phénomène d'anisotropie entraîne des valeurs de module de Young supérieures pour les mesures effectuées dans la direction radiale comparées à celles effectuées dans les directions axiales et tangentielles. Cette différence s'explique par la géométrie cellulaire^{139,140} mais surtout par la présence des lenticelles qui sont parallèles au sens de compression et

¹³³ Pereira H. (2007). *Cork: Biology, production and uses*.

¹³⁴ Rosa M. & al, (1989) Effects of water vapour heating on structure and properties of cork. *Wood Science and Technology*, 23(1), 27-34.

¹³⁵ Rosa ME. & al, (1988) Temperature-induced alterations of the structure and mechanical properties of cork. *Materials Science and Engineering*, 100, 69-78.

¹³⁶ Rosa ME. & al, (1988) Thermogravimetric analysis of cork. *Journal of Materials Science Letters*, 7, 1064-1065.

¹³⁷ Lequin S. & al, (2010) Adsorption equilibria of water vapor on cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(6), 3438-3445.

¹³⁸ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) Mechanical properties of cork: Effect of hydration. *Materials and Design*, 82(0), 148-154.

¹³⁹ Pereira H. & al, (1992) The effect of growth-rate on the structure and compressive properties of cork. *IAWA Bulletin*, 13(4), 389-396.

¹⁴⁰ Gibson LJ. & al, (1997) *Cellular solids: structure and properties*, 2nd edn.

entourées de matières beaucoup plus dense, ce qui aurait pour effet de renforcer la rigidité du matériau.

Les études réalisées en traction permettent, quant à elles, de déterminer les valeurs de contrainte et de déformation pouvant être associées à la rupture du matériau. Le module de Young peut également être déterminé avec ce test. Tout comme en compression, différents facteurs peuvent influencer les valeurs du module de Young tel que la présence de lenticelles qui vont avoir tendance à diminuer la résistance du matériau à la traction en créant des points de rupture préférentiels au sein de ce dernier^{141,142,143}. Le liège peut supporter des extensions équivalentes à 5 % dans la direction radiale avec un dépliement des ondulations cellulaires et jusqu'à 9% dans les directions axiale et tangentielle¹⁴⁴.

En se basant sur les valeurs de module de Young du liège dans différentes conditions d'analyses, on remarque une grande diversité dans la réponse mécanique de ce matériau avec des valeurs de module de Young allant de 3,1 à 46,9 MPa (Annexe A). En se basant sur ces valeurs, le liège représente un des matériaux naturels le plus élastique (Figure 16).

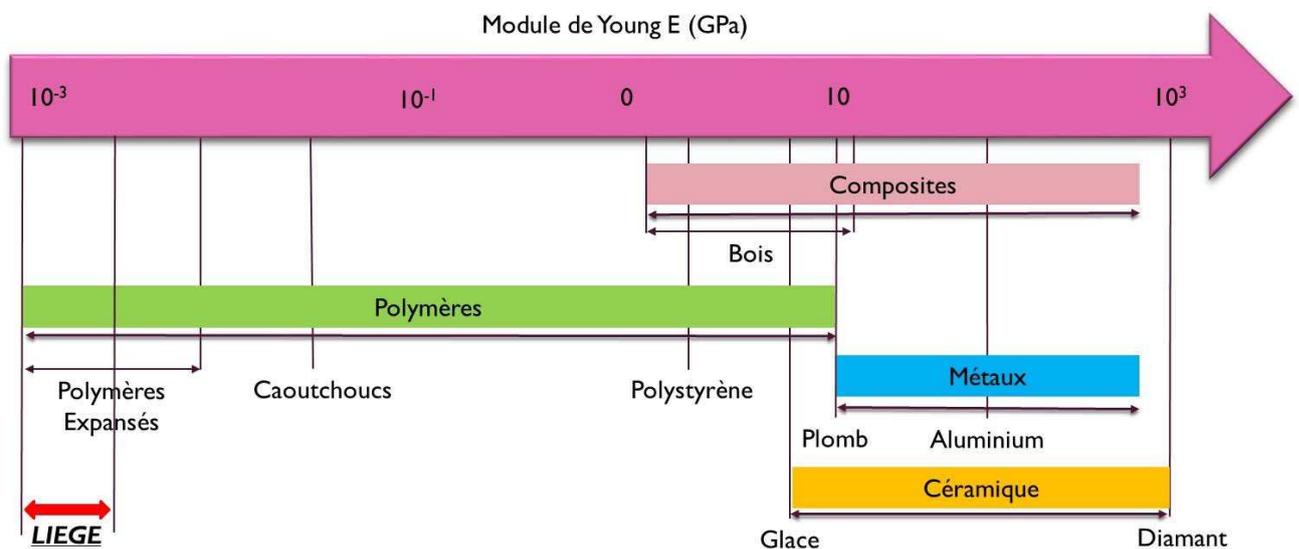


Figure 16 : Valeurs de module de Young pour différents matériaux

¹⁴¹ Pereira H. (2007). *Cork: Biology, production and uses*.

¹⁴² Anjos O. & al, (2009) Tensile properties of cork in axial stress and influence of porosity, density, quality and radial position in the plank. *European Journal of Wood and Wood Products*, 69(1), 85-91.

¹⁴³ Anjos O. & al, (2010) Tensile properties of cork in the tangential direction: Variation with quality, porosity, density and radial position in the cork plank. *Materials and Design*, 31(4), 2085-2090.

¹⁴⁴ Gibson L.J. & al, (1981) The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377, 99-117.

3.1.2 Coefficient de Poisson

D'autres paramètres peuvent aussi être déterminés comme le coefficient de Poisson ($-0,5 < \nu < 0,5$) qui revient à étudier la réponse du matériau dans le plan perpendiculaire à la direction de compression ou de traction, et qui est défini par l'équation suivante (Eq. 2) :

$$\nu = \frac{\text{déformation latérale}}{\text{déformation axial}} = -\frac{(L - L_0)/L_0}{(l_0 - l)/l_0} \quad (2)$$

avec l et L (en m) qui représentent les dimensions de l'échantillon dans le sens de compression et perpendiculairement à ce dernier (l_0 et L_0 étant les dimensions initiales avant compression) comme illustré dans la Figure 17.

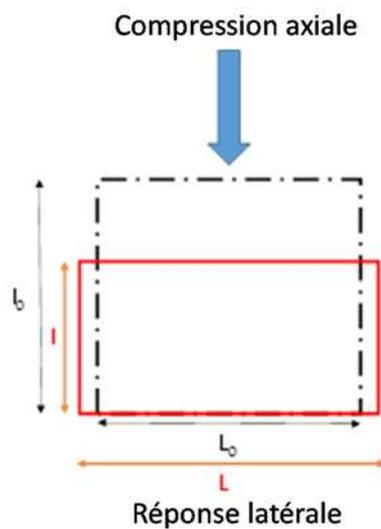


Figure 17 : Représentation schématique de la déformation d'un matériau soumis à une contrainte (--- : avant compression ; - : après compression).

Des méthodes ont ainsi été développées telles que l'utilisation d'extensomètre mécanique¹⁴⁵ ou l'utilisation de techniques d'analyse d'images pour déterminer ce coefficient de Poisson¹⁴⁶. Ces études montrent notamment que le sens de compression et de réponse considérés ont un effet significatif sur les valeurs du coefficient de Poisson ($\nu_{\text{compression/réponse}}$) du liège, comme présenté dans le Tableau 5 :

¹⁴⁵ Fortes MA. & al, (1989) The Poisson effect in cork. *Materials Science and Engineering: A*, 122(2), 227-232.

¹⁴⁶ Jardin RT. & al, (2015) Static and dynamic mechanical response of different cork agglomerates. *Materials and Design*, 68, 121-126.

Tableau 5 : Coefficient de Poisson du liège naturel.

Echantillon	Sens de compression	Sens de réponse	Coefficient de Poisson	Conditions expérimentales	Qualité du liège	Référence bibliographique
Liège naturel	Radial	Non radial	0,097	6 % (m/m) eau	Haute	Fortes ¹⁴⁷
		Radial	0,064	30 % déformation		
	Non Radial	Non	0,26			
		Radial		0,5	-	-

- : Non renseigné

Les valeurs du coefficient de Poisson sont les plus élevées lorsque la sollicitation du liège est non radiale et que la réponse est observée également dans un plan non radial. La variation des valeurs de coefficient de Poisson s'explique par l'anisotropie du matériau qui entraîne une différence de réponse en fonction du sens de compression appliqué. Si l'on observe la structure cellulaire, la compression des cellules alvéolaires de géométrie hexagonale selon la direction axiale va entraîner le collapsus de cellules et favoriser l'expansion cellulaire dans le plan tangentiel. Cependant une sollicitation dans la direction radiale revient à comprimer des cellules de type mur de briques plus rigides et moins extensibles (Figure 18). Cependant les variations restent faibles dans le cas du liège pour les trois directions de sollicitation.

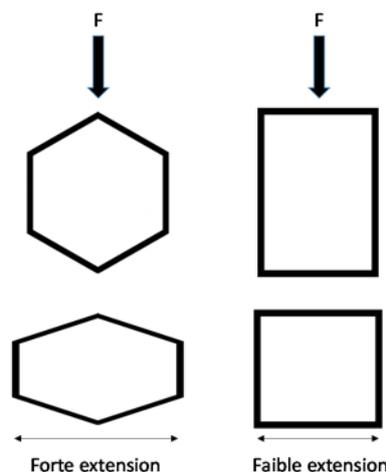


Figure 18 : Effet de la géométrie cellulaire sur l'expansion et la détermination du coefficient de Poisson.

¹⁴⁷ Fortes MA. & al, (1989) The Poisson effect in cork. *Materials Science and Engineering: A*, 122(2), 227-232.

¹⁴⁸ Gibson LJ. & al, (1981) The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377, 99-117.



3.1.3 Grandeurs mécaniques associées à l'application de bouchage.

D'autres grandeurs telles que la force d'extraction du bouchon du goulot de la bouteille, peuvent aussi être étudiées afin notamment de valider l'utilisation de bouchons ou de traitements de surface pour une optique d'application pour le bouchage^{149,150,151}. Pour les bouchons cylindriques « ras de bague », la technique d'analyse est décrite dans une norme ISO¹⁵² qui permet de quantifier la force nécessaire pour l'extraction (qui doit être compris entre 15 et 40 daN). D'autres analyses ont aussi été proposées tels que des mesures de pénétrométrie sur le liège¹⁵¹ afin de quantifier la dureté du matériau. Des tests de torsion peuvent aussi être réalisés sur des bouchons afin de déterminer l'angle de torsion et le couple de rupture correspondant à la rupture du matériau subissant la contrainte¹⁵³. Ces tests de torsion sont pertinents dans le cas des bouchons pour vin effervescent, ces derniers étant débouchés manuellement, par torsion, chez le consommateur.

Des tests de relaxation permettent également d'étudier le comportement du liège au sein du goulot. La relaxation revient à étudier l'évolution de la contrainte au cours du temps lorsqu'une déformation est maintenue constante (mime le comportement au sein du goulot). Lorsqu'un matériau est maintenu sous compression, un indice de résilience (Figure 19) peut être déterminé et rend compte de l'écart entre la réponse du matériau comparé à celle d'un élastique parfait sous la même contrainte¹⁵⁰.

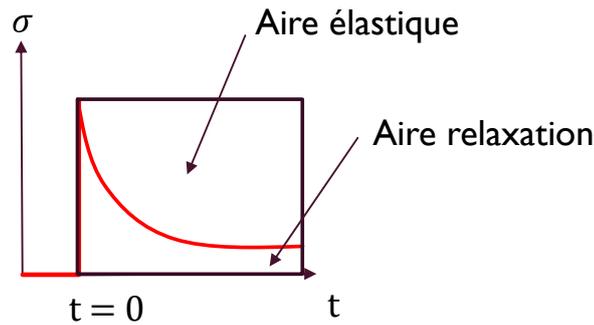
¹⁴⁹ Godden P. & al, (2001) Wine bottle closures: physical characteristics and effect on composition and sensory properties of a Semillon wine 1. Performance up to 20 months post-bottling. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 64(7), 64-105.

¹⁵⁰ Silva A. & al, (2003) Evaluation of the performances of synthetic and cork stoppers up to 24 months post-bottling *European Food Research and Technology*, 216, 529-534.

¹⁵¹ Giunchi A. & al, (2008) Analysis of mechanical properties of cork stoppers and synthetic closures used for wine bottling. *Journal of Food Engineering*, 88(4), 576-580.

¹⁵² International Organization for Standardization (2007). ISO 9727-5:2007 Cylindrical cork stoppers - Physical tests - Part 5 : Determination of extraction force.

¹⁵³ Fortes MA. & al, (2004). *A cortiça*.



$$\text{Indice de resilience} = \frac{\text{Aire}_{\text{élastique}}}{\text{Aire}_{\text{relaxation}}}$$

Figure 19 : Evolution de la contrainte (σ) au cours du temps (t) lors d'un test de relaxation. La courbe violette représente le comportement sous relaxation d'un élastique parfait. La différence d'aire entre la courbe de relaxation du matériau et de l'élastique parfait permet le calcul de l'indice de résilience.

Des systèmes plus complexes permettant d'étudier cette relaxation ont été développés afin d'évaluer le comportement du liège lors du bouchage et de la conservation^{154,155}. Ces systèmes possèdent la géométrie d'un col de bouteille avec des capteurs intégrés qui permettent de mesurer la relaxation de contrainte dans les conditions réelles d'utilisation des bouchons.

3.1.4 Retour élastique du liège

Un dernier point important concerne les propriétés de retour élastique du liège après avoir subi une compression. Ce phénomène reste peu étudié^{156,157,158,159}. Dans ces études, le liège est soumis à une compression, qui peut être maintenue ou non dans le temps, puis celle-ci est relâchée afin de mesurer le retour élastique par simple mesure dimensionnelle au pied à coulisse au cours du temps (la première mesure étant réalisée après plusieurs secondes). Ces travaux rendent compte d'un retour élastique non linéaire selon la période de temps considérée (mesures à l'échelle de la minute, de la journée, de la semaine ...). En effet la cinétique de retour élastique va diminuer au cours du temps. Le retour élastique sera rapide dans les secondes suivant le relâchement de la compression (35 % de la déformation recouvert

¹⁵⁴ Gonzalez-Hernandez F. & al, (2012) Device for measuring the relaxation force of fitted stoppers. *Patent P200901750*.

¹⁵⁵ Gonzalez-Hernandez F. & al, (2014) Quality grading of cork stoppers based on porosity, density and elasticity. *European Journal of Wood and Wood Products*, 72(2), 149-156.

¹⁵⁶ Rosa ME. & al, (1988) Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork. *Journal of Materials Science*, 23(3), 879-885.

¹⁵⁷ Chatonnet P. & al, (2005) Eléments de contrôle de la qualité des bouchons synthétiques pour le bouchage des vins. *Revue des Oenologues*, 117, 31-36.

¹⁵⁸ Mano JF., (2007) Creep-recovery behaviour of cork. *Materials Letters*, 61(11-12), 2473-2477.

¹⁵⁹ Anjos O. & al, (2014) Effect of density on the compression behaviour of cork. *Materials and Design*, 53, 1089-1096.

pour les 10 premières secondes) et plus lent par la suite (seulement 10 % de la déformation recouvert sur une échelle d'étude de 10 jours)¹⁶⁰. Le taux de compression initial a également un impact sur le retour élastique. Il a été montré qu'une déformation de 30 % appliquée en compression entraîne un retour dimensionnel quasi-total du liège en une dizaine de jours. En revanche un taux de déformation de 80 % entraîne alors une déformation irréversible et un retour élastique partiel de 90 % environ au bout de 70 jours¹⁶¹. Cependant, aucune étude à ce jour n'a considéré la cinétique du retour élastique du liège dans les premières secondes suivant l'arrêt de la compression.

Ce retour élastique peut également être étudié par fluage (maintien d'une contrainte constante et mesure de l'évolution de la déformation). Mano¹⁶² a utilisé cette méthode, en faisant varier la température de mesure (0 à 50 °C) et le temps de fluage (30 secondes à 30 min). Lorsque le fluage est interrompu (la contrainte est entièrement relâchée), le retour élastique du liège peut alors être évalué (Figure 20a). Une relation entre le temps de maintien de la contrainte et la déformation finale a ainsi pu être observée (Figure 20b). Cette technique permet donc d'extrapoler l'évolution du matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte sur une durée définie (lors de la conservation en bouteille par exemple).

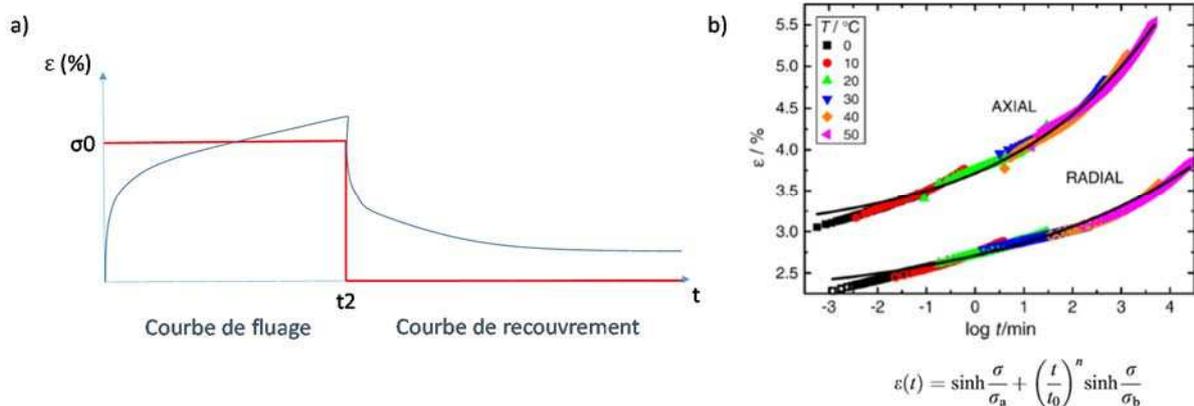


Figure 20 : a) Evolution de la déformation (ϵ) au cours du temps (t) lors d'un test de fluage et lors de la recouvrance. La courbe rouge représente la contrainte imposée. b) Evolution de la déformation en fonction du temps de maintien de la contrainte et modèle prédictif établi à partir de ce jeu de données¹⁶¹.

¹⁶⁰ Anjos O. & al, (2014) Effect of density on the compression behaviour of cork. *Materials and Design*, 53, 1089-1096.

¹⁶¹ Rosa ME. & al, (1988) Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork. *Journal of Materials Science*, 23(3), 879-885.

¹⁶² Mano JF., (2007) Creep-recovery behaviour of cork. *Materials Letters*, 61(11-12), 2473-2477.

3.2 Analyse des propriétés mécaniques en mode dynamique

Au-delà des études en mode statique présentées précédemment, les propriétés mécaniques d'un matériau peuvent aussi être analysées en mode dynamique afin de caractériser sa viscoélasticité (possède à la fois les caractéristiques d'un matériau élastique et d'un matériau visqueux). Ce mode d'analyse consiste à appliquer à l'échantillon une contrainte faible (dans le régime élastique) mais cyclique, à une fréquence donnée, afin de déterminer les composantes élastiques et visqueuses du matériau. Cette technique peut évidemment s'appliquer en compression, en traction, en torsion ou encore en flexion sur le matériau. Dans ce cas, le module de Young devient une grandeur complexe défini par la relation suivante (Eq. 3) :

$$E^* = E' + iE'' \quad (3)$$

avec E^* le module de Young complexe (MPa), E' le module de conservation, ou module élastique, et E'' le module de perte, ou module visqueux.

Ces deux grandeurs permettent par la suite de calculer $\tan \delta$, la tangente de l'angle de perte, qui reflète la relaxation du matériau (Eq. 4) :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4)$$

Dans ce cas, δ représente l'angle de déphasage entre la contrainte appliquée et la réponse du matériau, qui est plus ou moins en retard par rapport à la contrainte selon la viscosité du matériau (Figure 21).

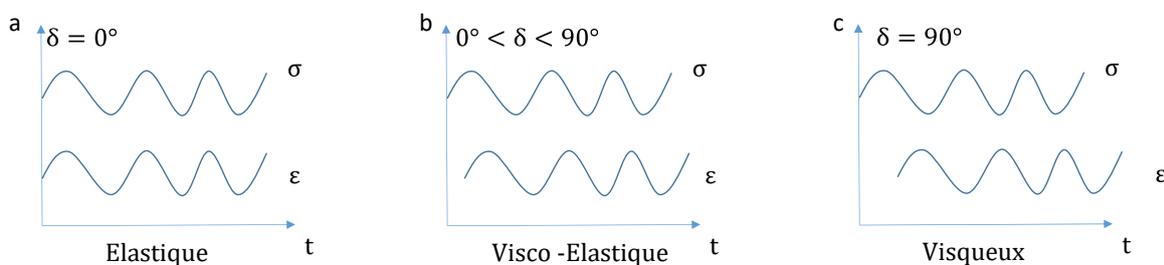


Figure 21 : Relation entre contrainte (stimulation) et déformation (réponse) dans le cas de l'étude en mode dynamique d'un matériau élastique (a), visco-élastique (b) et visqueux (c).



A notre connaissance, seulement trois études se sont intéressées aux propriétés visco-élastique du liège en utilisant la technique d'Analyse Thermo Mécanique Dynamique (ATMD). Cette technique consiste à appliquer une contrainte sinusoïdale (à différentes fréquences constantes) et de faible amplitude au matériau sur une plage de température donnée^{163,164,165}. Les mesures de $\tan \delta$ aux différentes fréquences (f , Hz) permettent d'accéder à une énergie d'activation liée aux transitions observées (E_a , J.mol⁻¹) grâce à la loi d'Arrhenius (Eq. 5) :

$$f = f_0 e^{E_a/RT} \quad (5)$$

Une énergie d'activation E_a comprise entre 10 et 100 kJ.mol⁻¹ est caractéristique d'une relaxation dite secondaire (β). Cette relaxation, appelée aussi transition sous vitreuse, est associée à une mobilité à l'échelle moléculaire, de faible amplitude, au sein des polymères étudiés. A contrario, une énergie d'activation E_a comprise entre 100 et 1000 kJ.mol⁻¹ relate plutôt d'une relaxation dite primaire (α), ou transition vitreuse (mouvement de plus forte amplitude). Cette relaxation définit la température de frontière entre l'état vitreux et l'état caoutchouteux d'un polymère.

Dans le liège, deux pics de relaxation ont été identifiés à -75 °C et 10 °C. Ils correspondent à la relaxation secondaire (β) ($E_a = 72$ kJ.mol⁻¹) et primaire (α) ($E_a = 201$ kJ.mol⁻¹) du liège, respectivement^{162,163,164}. La relaxation secondaire est probablement associée à la mobilité moléculaire locale des groupements hydroxyméthyle de la cellulose¹⁶⁶ même si d'autres composés peuvent aussi être responsables de cette relaxation. La relaxation primaire du matériau est associée à la transition vitreuse d'un des composés du liège, qui demeure encore non identifié à ce jour. D'autres transitions thermiques ont également été détectées par calorimétrie différentielle. Un pic endothermique a ainsi été mis en évidence pour le liège aux alentours de 75°C et correspondrait à la fusion partielle de la subérine. Ces transitions affectant également les propriétés mécaniques du matériau au-delà des températures caractéristiques à chaque transition.

¹⁶³ Mano JF. (2002) The viscoelastic properties of cork. *Journal of Materials Science*, 37(2), 257-263.

¹⁶⁴ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) Mechanical properties of cork: Effect of hydration. *Materials and Design*, 82(0), 148-154.

¹⁶⁵ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

¹⁶⁶ Montes H. & al, (1997) Secondary mechanical relaxations in amorphous cellulose. *Macromolecules* 30(22), 6977-6984.



Conclusions sur les propriétés mécaniques du liège naturel :

De nombreux travaux se sont intéressés à l'étude des propriétés mécaniques du liège (Annexe A). Un grand nombre de ces études est basé sur la réponse du liège lorsque ce dernier est soumis à une compression uniaxiale, en fonction de la qualité, de l'origine du liège ou encore de l'hydratation du matériau. Certaines études conduites en mécanique dynamique ont cherché à affiner l'étude de la structure du liège et identifier les transitions pouvant avoir lieu dans le matériau. Cependant, certaines problématiques restent à explorer.

La problématique liée à la détermination du module de Young réel du liège. En effet, à l'heure actuelle seul le module de Young apparent du liège est mesuré. Ce dernier est lié à la fois à la structure des parois du liège mais également à la présence d'alvéoles remplies d'air dans le matériau (la porosité alvéolaire du liège étant de 80 %). La compréhension de ce système permettrait d'affiner l'interprétation de la courbe contrainte-déformation du liège établi en 1980, les points cruciaux étant la détermination de la limite visco-élastique du liège sur cette courbe et la réalisation d'une étude en poro-mécanique du matériau. La compréhension du retour élastique du liège est également un point à explorer, la cinétique de recouvrance n'étant pas clairement définie (notamment dans les premières secondes). La mise en place d'un modèle prédictif de la recouvrance dimensionnel du liège serait un outil intéressant pour la profession du liège notamment pour des applications de bouchage. Ce modèle prédictif devrait en effet prendre en compte les paramètres pouvant impacter la recouvrance tels que le taux de compression, l'hydratation du matériau, ou encore la qualité du liège utilisé. L'évolution des propriétés mécaniques dans le temps et notamment lors de la conservation des vins est également une question cruciale qui est à ce jour totalement ouverte. L'effet de certains facteurs tel que l'éthanol sur l'évolution des propriétés mécaniques pourrait permettre de mieux comprendre l'évolution des propriétés mécaniques du matériau lors du vieillissement en bouteille.



4. PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT AUX GAZ DU LIÈGE NATUREL

L'une des propriétés physico-chimiques du liège les plus étudiées, dans le cadre de son utilisation pour le bouchage des vins, est sans conteste, la perméabilité aux gaz, notamment celle à l'oxygène. L'oxygène présent dans l'espace de tête ou dissous dans le vin va réagir avec ce dernier via des réactions d'oxydo-réduction. Si la quantité d'oxygène est trop élevée, le potentiel de stabilité oxydative du vin est ainsi modifié et une diminution de la qualité organoleptique du produit risque d'apparaître prématurément (off-flavor, changement de couleur). Au cours du vieillissement du vin en bouteille, des phénomènes de transfert de matière vont avoir lieu au travers du bouchon. Ainsi, l'oxygène qui est présent dans l'atmosphère va diffuser au travers du système d'obturation de la bouteille (au travers du bouchon mais aussi à l'interface verre/obturateur). Il est donc essentiel d'identifier les mécanismes de transfert mis en jeu pour :

- Comprendre les phénomènes d'apport d'oxygène et d'oxydation qui sont dépendants de la perméabilité du bouchon et de l'apport initial en gaz lors de l'embouteillage^{167,168,169}
- Contrôler par la suite les transferts d'oxygène en jouant sur la formulation des bouchons et sur les caractéristiques physiques du système obturateur/goulot des bouteilles (géométrie, traitement de surface ...).

Dans le cadre de ce travail de thèse et afin d'identifier les avancées majeures dans la compréhension des transferts de gaz au sein des bouchons, une synthèse bibliographique approfondie a été réalisée et a fait l'objet d'un article de revue dans le journal *Trends in Food Science and Technology*. L'objectif de ce travail était dans un premier temps, de faire un rappel sur les phénomènes physiques impliqués dans le transfert des gaz au travers des matériaux. Une synthèse des techniques utilisées pour la caractérisation des transferts dans les bouchons et de l'ensemble des données obtenues avec ces dernières a été réalisée. Ce travail a permis de comparer, dans la mesure du possible, les techniques et les différents bouchons afin d'établir les conclusions majeures suivantes :

¹⁶⁷ Kontoudakis N. & al, (2008) Impact of stopper type on oxygen ingress during wine bottling when using an inert gas cover. *Australian Journal of Grape and Wine research*, 14(2), 116-122.

¹⁶⁸ Lopes P. & al, (2009) Impact of oxygen dissolved at bottling and transmitted through closures on the composition and sensory properties of a Sauvignon Blanc wine during bottle storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 10261-10270.

¹⁶⁹ Roullier-Gall C. & al, (2016) Natural oxygenation of Champagne wine during the prise de mousse: a metabolomics picture of hormesis. *Food Chemistry*, 203, 207-215.

- 
- Toutes les techniques (avec des niveaux de précision propres) actuellement utilisées sont adaptées à l'étude des transferts de gaz avec leurs avantages et leurs inconvénients. Cependant la large gamme de techniques, de conditions expérimentales ainsi que des unités utilisées ne permet pas une comparaison facile et immédiate des différentes études.
 - La méthode manométrique est cependant la plus versatile. Elle permet d'étudier tout type de gaz avec des géométries variables, ainsi que l'effet de la compression et les transferts à l'interface de façon indépendante.
 - Une différence de perméabilité entre les bouchons a été mise en évidence. Les bouchons techniques sont les moins perméables suivis des capsules à vis, du liège naturel et enfin des obturateurs synthétiques.
 - Le coefficient de diffusion est le paramètre intrinsèque du matériau qui permet de facilement établir des comparaisons entre les échantillons.
 - Des points restent cependant à approfondir tels que l'effet de la compression et les transferts à l'interface verre/obturateur.

Gas transfer through wine closures: a critical review

Kevin Crouvisier-Urion, Jean-Pierre Bellat, Régis D. Gougeon, and Thomas Karbowiak

Trends in Food Science and Technology (2018), 78, 255-269

Abstract:

Background: Gas transfer, and especially oxygen, through wine closures has been studied since the 90's. It started with the problem of premature oxidation in wine. To that purpose, different techniques, issued from food packaging and wine analysis, have been developed to measure gas permeation through wine stoppers.

Scope and Approach: The objectives of this review is, first, to briefly remind the basic knowledge of gas transfer through materials and applied to wine stoppers. Then, after a short survey about the techniques of measurement, a compilation of all currently available permeation data has been done using the international system of units (when conversion was possible). This finally allowed to establish a critical appraisal between the different methods and closures.

Key Findings and Conclusions: Although relying on different principles, with different accuracy (and respective pros and cons), all methods are well suited to investigate gas transfer through closures. The manometric method appears as the most versatile one, allowing to study all gases with various sample geometry. Whatever the method used, it appears that the technical stoppers are the lowest permeable ones to gas transfer, followed by screwcaps, natural corks and synthetic stoppers. Finally, it is worthy to note that the diffusion coefficient, as an intrinsic parameter, is the most relevant parameter to characterize the gas barrier properties of wine stoppers.

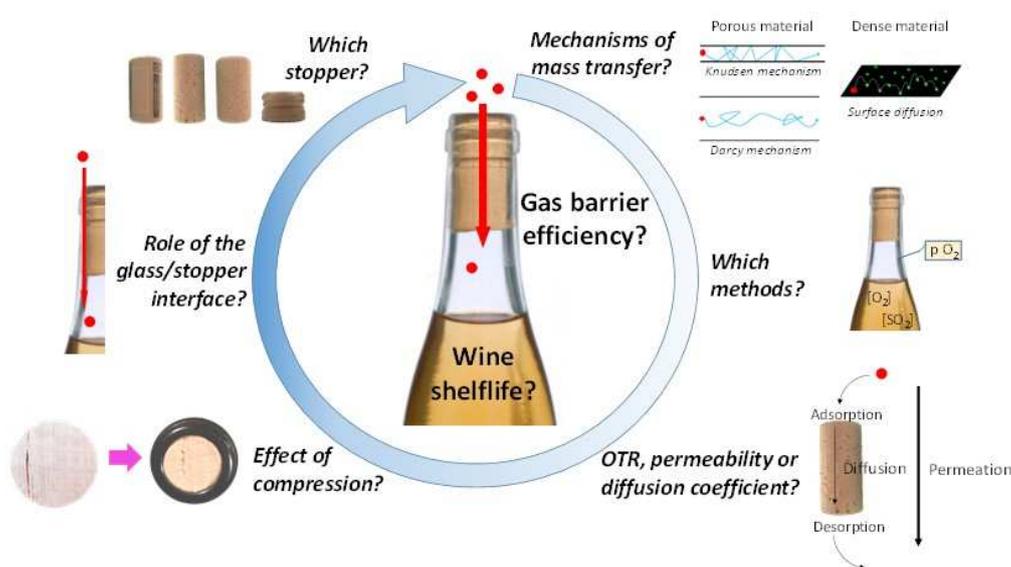


Figure 22 : Gas transfer through stoppers for wine conservation



4.1 Introduction

Throughout food human history, cork and wine have been two complementary elements. Since the Antiquity, cork has been used as a stopper to preserve wine, first with amphora but today with glass bottle. In the 19th century, the production of cork stoppers increased a lot and has become mechanized along with the glass bottle industrialization. Even though cork has been used on the industrial scale for so long, the first study on the characterization of its alveolar structure (Figure 23) and mechanical properties only dates back from the 80's¹⁷⁰, and the first one dealing with gas transfer from the middle 90's¹⁷¹. As an alternative to natural cork stoppers and a good way to valorize cork waste (representing 65 to 85 hundred tons annually)¹⁷², stoppers made of cork particles agglomerated with food grade polyurethane adhesives were developed in the beginning of the 20th century¹⁷³. These stoppers were first designed for sparkling wine, in order to respond to economic issues. Indeed, sparkling wine stopper diameter is about 31 mm (while for still wine it is around 24 mm) and tubing cylinders of such a diameter imposed to wait for a sufficiently thick cork bark¹⁷⁴. Agglomerated stoppers are generally categorized as a function of the cork particle size. The term “technical stoppers” has been attributed to closures made with the smallest particle size (less than 2 mm diameter), also called micro-agglomerated cork, in opposition to macro-agglomerated cork (with particle size ranging from 2 to 8 mm) (Figure 23). Nowadays polyurethanes used to agglomerate cork particles are composed of pre-polymers (resulting from the polymerization of polyol and low molecular weight isocyanates). Isocyanates used are usually aromatic, such as toluene diisocyanate (TDI) or methylene bisphenylisocyanate (MDI). But some aliphatic isocyanates can also be used such as hexamethylene diisocyanate (HDI) or isophorone diisocyanate (IPDI). Since agglomerated cork is a composite material, the properties of the resulting stopper depend on the particle size and the chosen adhesive. Furthermore, since the 90's, micro-agglomerated corks have also benefited from the development of new technologies such as CO₂ supercritical treatment (T > 31 °C and pressure > 73 bar)^{175,176}. It has been set up at

¹⁷⁰ Gibson LJ. & al, (1981) The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377, 99-117.

¹⁷¹ Waters EJ. & al, (1996) The role of corks in oxidative spoilage of white wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2(3), 191-197.

¹⁷² Karade SR. & al, (2006) Influence of granule properties and concentration on cork-cement compatibility. *Holz Roh-Werkst*, 64, 281-286.

¹⁷³ King RE. & al, (1968) Cork and foam product. *Patent US3549472 A*.

¹⁷⁴ Gil L., (2000) História da cortiça. Santa Maria de Lamas: APCOR.

¹⁷⁵ Lumia G. & al, (2000) Method for treating and extracting cork organic compounds, with a dense fluid under pressure. *Patent US7192490 B1*.

¹⁷⁶ Aroso IM. & al, (2015) Cork processing with supercritical carbon dioxide: Impregnation and sorption studies. *The Journal of Supercritical Fluids*, 104, 251-258.



industrial scale for small size cork particles in order to extract the molecules responsible for off-flavor in wine, such as trichloroanisole, often pointed out for cork taint^{177,178}. Nowadays, cork-based stoppers share 70 % of the wine closures market, including natural cork stoppers and agglomerated stoppers¹⁷⁹. Even though natural cork stoppers represent a low mass quantity compared to the production of agglomerated cork (18 000 vs 135 000 tons exported in 2015 from Iberian peninsula, respectively), the added value is rather high with a selling price of around 30 \$.kg⁻¹ vs 4.3 \$.kg⁻¹ for agglomerated cork¹⁸⁰.

Screw caps were developed in the 70's with the aim to prevent the cork taint problem and to reduce the oxygen permeation for wines sensitive to oxidation. They were first used for specific markets such as Californian and Australian wine and then extended worldwide to reach around 14% of the wine bottle market¹⁸¹. Screw caps are principally made of aluminum with an inner joint to ensure the barrier property. Two joints are mainly used: (i) Saran joint composed of successive layers of expanded polyethylene (PEE), polyethylene (PE), tin, and polyvinylidene chloride (PVDC); (ii) Saranex joint composed of PEE inserted between two PE/PVDC/PE multilayers¹⁸² (Figure 23). The latter has been made to improve the gas barrier properties¹⁸³. PVDC is used for its good barrier property to oxygen, PE as a water vapor barrier and PEE for the mechanical property of the joint. The tin layer ensures a good sealing of the system. Another alternative to cork-based closures are the synthetic stoppers, or stoppers made of synthetic polymers, which were commercialized since the end of the 20th century, especially to avoid cork taint problems in wine (Figure 23). These stoppers are produced either by molding or by co-extrusion processing. They represent 16 % of the worldwide wine closure market¹⁸⁴. They are generally made of low density polyethylene (LDPE) for co-extruded stoppers, and styrene-butadiene-styrene (SBS) or styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) for molded ones¹⁸⁵. These polymers are commonly used for food packaging. A last category of stoppers can also be mentioned, considering crown capsules used during the bottle

¹⁷⁷ Amon JM. & al, (1989) Compounds responsible for cork taint. *Australian and New Zealand Wine Industry Journal*, 14(1), 62-69.

¹⁷⁸ Taylor MK. & al, (2000) Supercritical fluid extraction of 2,4,6-trichloroanisole from cork stoppers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(6), 2208-2211.

¹⁷⁹ Serra M., (2017) What portuguese know about cork products? *Cork in Science and Applications*, Aveiro, Portugal

¹⁸⁰ Sierra-Pérez J. & al, (2015) World trade analysis of cork products in the Iberian peninsula : an economic characterization of a forest industry. *Resources, conservation and recycling*, 98, 55-66.

¹⁸¹ Cahill J., (2007) Advances in synthetic closure technology. *Indiana Horticultural Congress*.

¹⁸² Silva MA., (2011) Effet de l'obturateur sur l'évolution de la qualité sensorielle du vin. *Thèse de doctorat*.

¹⁸³ Obadia J., (1994) Screw caps and seals for screw caps. *Patent US 5756178 A*.

¹⁸⁴ Cahill J., (2007) Advances in synthetic closure technology. *Indiana Horticultural Congress*.

¹⁸⁵ Gardner D., (2008) Innovative packaging for the wine industry: A look at wine closures.

<https://www.iopp.org/files/public/GardnerVaTechWineClosures.pdf>



fermentation and ageing of sparkling wines. In this case, the barrier property to gas transfer is ensured by the gasket composed of LDPE/ethylene vinyl acetate (EVA) blend¹⁸⁶. It is noteworthy that despite of the alternatives offered by screw caps and synthetic closures, cork-based stoppers remain the most appreciated by consumers^{187,188}. Thus, they are driving the worldwide market, which was estimated to be around 17 billion of closures sold annually^{189,190}. Indeed, 86 % of the worldwide consumers declared favoring cork stoppers, while they consider screw caps as well as synthetic closures dedicated for cheap wine¹⁹¹. However, a few specific markets turned from cork closures to screw caps, like New Zealand market, where 80 % of the bottles are sealed with screw caps¹⁹².

Oxidation is the main issue related to the shelf life of wine. This is especially true for wine, which has the specificity to be sold without any shelf-life indication. Wine can therefore be stored for a very long time and the optimum for tasting can be debatable. Many studies published during the last forty years have displayed an interest in the field of wine oxidation^{193,194,195,196}, which is more newsworthy than ever^{197,198}. Wine oxidation is mainly driven by the ingress of oxygen through the wine stopper, which acts as a barrier to prevent oxidation^{197, 199}. However, the barrier properties of wine stoppers to gases and the mechanisms involved in the mass transfer are not yet well identified. Since no strong consensus exists concerning the closures performance as a barrier to gas transfer, it is rather complex to predict the resulting amount of oxygen entering the wine as a function of the closure used, and even more the impact on the shelf life of the product. Due to these problems of oxidation and the associated economic impact for winemakers, some research works

¹⁸⁶ White SAC., (1996) Gasket composition for crown caps. *Patent US 5955163 A*.

¹⁸⁷ Barber NA. & al, (2008) Twisting tradition: Consumer's behavior toward alternative closures. *Journal of Food Products Marketing*, 15(1), 80-103.

¹⁸⁸ Barber NA. & al, (2009) The importance of wine bottle closures in retail purchase decisions of consumers. *Journal of Hospitality Marketing and Management*, 18(6), 597-614.

¹⁸⁹ Giunchi A. & al, (2008) Analysis of mechanical properties of cork stoppers and synthetic closures used for wine bottling. *Journal of Food Engineering*, 88(4), 576-580.

¹⁹⁰ Amorim. About cork stoppers. (2017). https://www.amorim.com/xms/files/Documentacao/About_cork_stoppers_final_LR.pdf

¹⁹¹ Serra M., (2017) What portuguese know about cork products? *Cork in Science and Applications*, Aveiro, Portugal

¹⁹² Choi P. & al, (2010) The drivers for collective horizontal cooperation: A case study of screwcap initiatives in the international wine industry. *International Journal of Strategic Business Alliances*, 1(3), 271-290.

¹⁹³ Singleton VL. & al, (1979) Oxidation of wines I. Young white wines periodically exposed to air. *American Journal of Enology and Viticulture*, 30(1), 49-54.

¹⁹⁴ Li H. & al, (2008) Mechanisms of oxidative browning of wine. *Food Chemistry*, 108(1), 1-13.

¹⁹⁵ Karbowski T. & al, (2009) Wine oxidation and the role of cork. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(1), 20-52.

¹⁹⁶ Oliveira CM. & al, (2011) Oxidation mechanisms occurring in wines. *Food Research International*, 44(5), 1115-1126.

¹⁹⁷ Roullier-Gall C. & al, (2016) Natural oxygenation of Champagne wine during ageing on lees: A metabolomics picture of hormesis. *Food Chemistry*, 203, 207-2015.

¹⁹⁸ Roullier-Gall C. & al, (2017) Sulfites and the wine metabolome. *Food Chemistry*, 237, 106-113.

¹⁹⁹ Silva MA. & al, (2011) Impact of closures on wine post-bottling development: a review. *European Food Research and Technology*, 233(6), 905-914.

investigated the gas barrier properties, first on natural stoppers and then extended to the other types of closure. To that purpose, several methods, either derived from food packaging or specifically dedicated to this application, were developed. However, regarding the corresponding literature, the comparison of the results remains very difficult due to the high number of parameters considered for gas diffusion determination.

The main objectives of this paper are, firstly, to expose the scientific background on gas transfer and its application to wine closures. Secondly, the different experimental methods used to measure gas transfer through wine stoppers will be presented. Then, an overview of the different studies dealing with gas transfer through stoppers will be given. Finally, a critical appraisal will be made on the methods and the closures performance comparison.

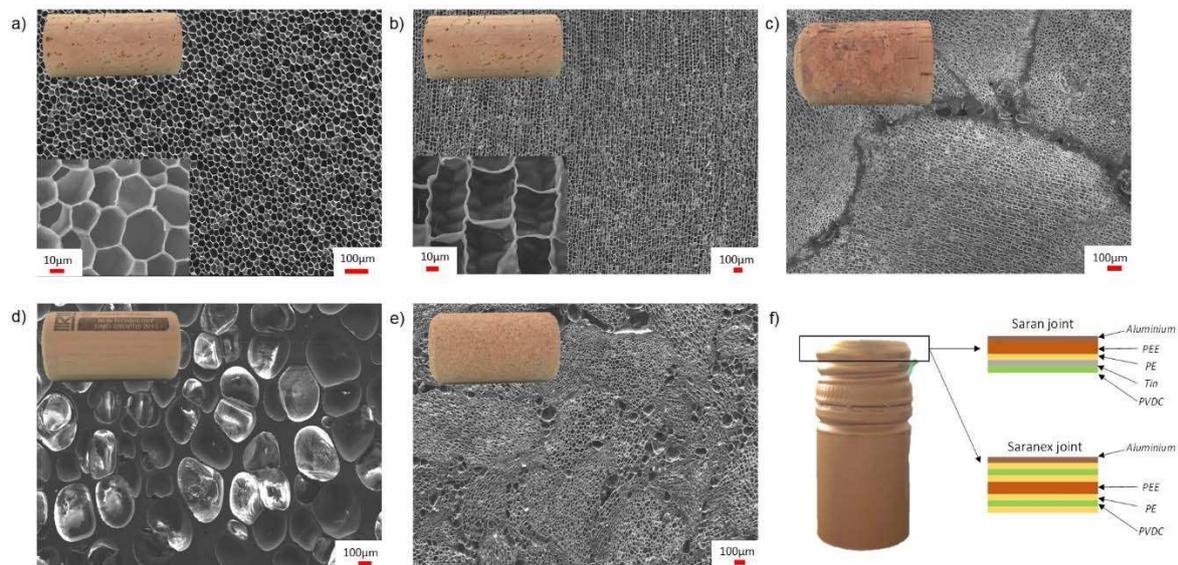


Figure 23: Structure and characteristics of stoppers used for still and sparkling wine: a) natural cork in radial section, b) natural cork in tangential section, c) agglomerated cork for sparkling wine, d) synthetic stoppers, e) technical stoppers and f) screwcaps composed of aluminium, expanded polyethylene (PEE), polyethylene (PE), tin, and polyvinylidene chloride (PVDC).



4.2 Gas transport in packaging

4.2.1 General background on gas transfer

One of the most useful properties of the materials used for packaging is their barrier property to gases, vapors or liquids, acting as a protection from the external environment and determining the shelf life of the packed product. The more the material is permeable to mass transfer, and the less efficient is its barrier property. The determination of the material permeability to mass transfer^{200,201} and especially to gases, such as oxygen, or to vapors, such as water, is crucial to assess the shelf life of the packaged food²⁰². Permeability (P_e) is defined by the following equation, and expressed in $\text{mol.Pa}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Eq. 6):

$$P_e = \frac{-J}{\nabla p} \approx \frac{-Je}{\Delta p} \quad (6)$$

Permeability represents a mass flow of a gas J ($\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) diffusing through a membrane of surface S (m^2) and thickness e (m) when a pressure gradient ∇p is applied (Figure 24). The molar surface flow is defined by the Fick's first law, in $\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, according to Eq. 7:

$$J = -D\nabla C = -D \frac{\Delta C}{e} \quad (7)$$

with D the diffusion coefficient ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) and ΔC the concentration difference from both sides of the material.

Permeability results from the solubility of the gas in the packaging material and from the presence of porosity. Depending on the structure of the barrier material, three mass transfer mechanisms can occur, relying on Darcy's law for macroporous materials (when the diffusing molecules mean free path is lower than the pore diameter), Knudsen's law for mesoporous materials, around 100 nm, (when the diffusing molecules mean free path is higher than the pore diameter) and surface diffusion for microporous materials and/or molecular diffusion through the dense polymer matrix (Figure 24).

²⁰⁰ Crank J., (1975) The mathematics of diffusion (2nd Edition).

²⁰¹ Cussler EL., (1986). Diffusion, mass transfer in fluid system.

²⁰² Robertson GL., (2013). Food Packaging: Principles and practice (Third edition).

In the case of macroporous and mesoporous materials, the gas flow is essentially driven by the presence of pores and gas adsorption on the material surface can be considered as negligible (Figure 24). In that case, the gas flow is expressed according to Eq. 8:

$$J = -D\nabla C^g = -\frac{D}{RTe} \Delta p \quad (8)$$

with T the temperature (K) and R the ideal gas constant (8.134 J.mol⁻¹.K⁻¹)

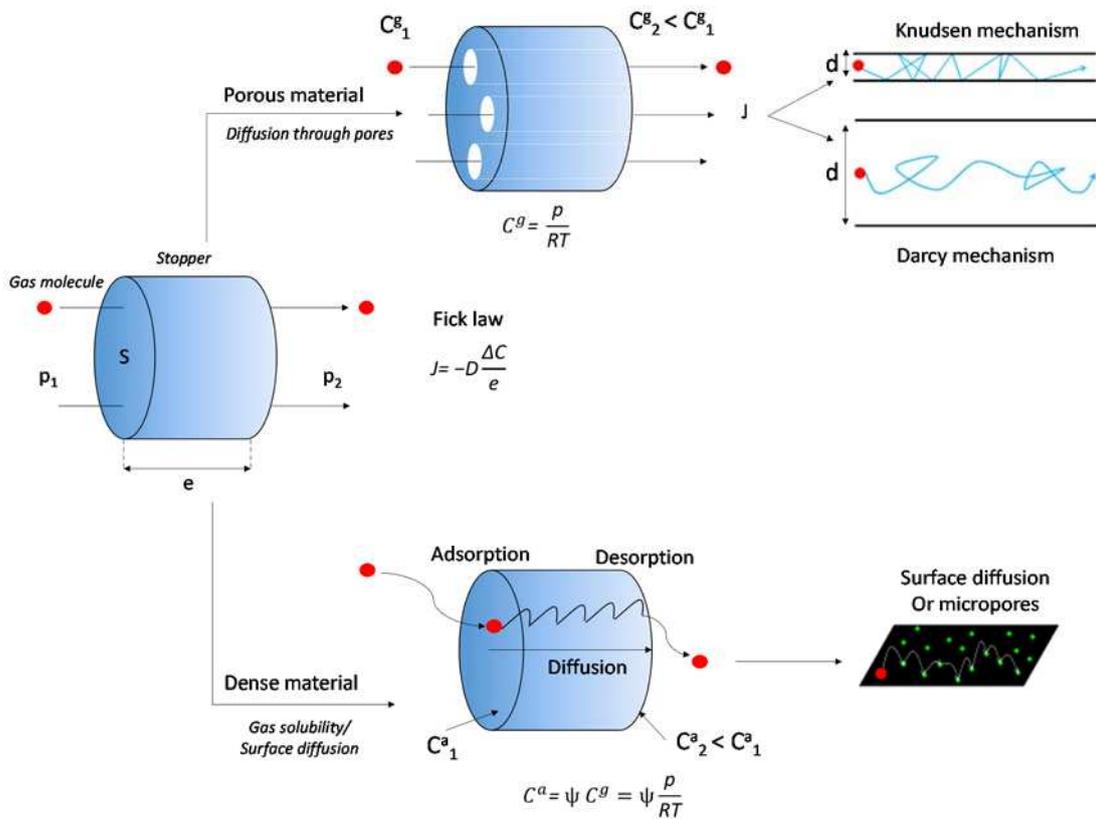


Figure 24: Schematic representation of gas transfer mechanism through stoppers with p the pressure, S the section area, e the thickness, d the pores diameter, C^a the gas concentration sorbed at the surface and C^g the gas concentration at equilibrium.

However, for surface diffusion (Figure 24), the gas flow is dependent on the gas concentration sorbed at the material surface (C^a in mol.m⁻³) and is expressed as follows (Eq. 9 and 10):

$$J = -D\nabla C^a \quad (9)$$

$$\text{with } C^a = f(p) = \psi C^g \quad (10)$$

ψ represents the separation factor between the sorbate present in the dense packaging material and the gas phase at equilibrium C^g (mol.m⁻³). It is determined from the gas sorption isotherm on the packaging material. It is often referred to as “Henry’s constant” when the sorption isotherm is linear. When the permeability measurement is realized by applying a pressure gradient, the gas flow can be expressed according to the following equation (Eq. 11):

$$J = -D\nabla C^a = -D \frac{\psi \Delta p}{RTe} \quad (11)$$

Thus, in the case of surface diffusion, permeability is given by the following relationship (Eq 12):

$$P_e = \frac{-J_e}{\Delta p} = D \frac{\psi}{RT} \quad (12)$$

Whatever the mechanism occurring for gas transfer, a mass flow can, in any case, be experimentally determined. This gas flow is usually called the gas transmission rate (GTR) and often referred to as oxygen transmission rate (OTR) in the case of oxygen, and expressed in mol.m⁻².s⁻¹. From the GTR value, the permeance (mol.Pa⁻¹.m⁻².s⁻¹) can also be given, taking into account the pressure difference Δp (Eq. 13). Permeance represents the inverse of a resistance to gas transfer.

$$Permeance = \frac{GTR}{\Delta p} \quad (13)$$

In order to define a gas transfer through a packaging material, the gas flow, the permeability, the GTR or the permeance can be used. Nevertheless, these values are strongly dependent on the experimental conditions used for measurement, which should be specified along with the result. This often makes difficult the comparison between results derived from different studies. On the contrary, the diffusion coefficient D (m².s⁻¹) is independent of the thickness and of the pressure difference. It is an intrinsic parameter of the material, which is more relevant to evaluate and to compare the gas barrier properties of different materials.



4.2.2 Gas transfer applied to wine stoppers

Dealing with gas transfer through cork-based wine stoppers, the three previously cited mechanisms may occur. Therefore, it is essential to identify which of them governs the overall kinetics of the transfer in order to better understand why some cork qualities might be better barrier to gases than others and to find relevant discriminating parameters. Cork quality is defined according to the number of millimeter-size channels oriented in the radial direction, so-called lenticels²⁰³. Cork is thus a macroporous alveolar material, composed of empty cells (Figure 23). It has been recently shown by neutron and X-Ray tomography that these lenticular channels are not interconnected throughout the entire length of the closure^{204,205}. This obviously excludes Darcy's mechanism as a limiting step to gas transfer. Therefore the kinetic is controlled by the transfer through cork cell walls. There are some other channels that exist, called plasmodesmata, which are approximately 100 nm diameter, crossing the cell walls in the living cells. Provided they are not obstructed after suberization these channels could be in favor of a Knudsen's mechanism as a limiting step to gas transfer, as suggested in recent studies^{206,207}. Nevertheless, considering cork as empty cells with dense cell walls made of intricate polymer chains in which plasmodesmata are obstructed, other studies are more in favor of a transfer governed by surface diffusion^{208,209,210}.

Considering the other types of wine closures, studies related to the diffusion mechanism of gas are scarce compared to cork stoppers. However, regarding the composition and structure of synthetic stoppers, as well as the joints used for screw caps or the polyurethane binders used for agglomerated cork stoppers, all of them are dense polymer networks. Thus, a surface diffusion mechanism can be considered as the limiting step to gas transfer. It is noteworthy that these polymers which ensure the barrier properties of various types of stoppers display a rather broad range of diffusion coefficient to gases. Considering oxygen, the most efficient barrier remains PVDC with an OTR ranging between 6.4×10^{-7} and 1.2×10^{-6} mmol m⁻².s⁻¹,

²⁰³ Pereira H., (2007) Cork: Biology, production and uses.

²⁰⁴ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) The cork viewed from the inside. *Journal of Food Engineering*, 149(0), 214-221.

²⁰⁵ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) Caractérisation de la structure poreuse du liège par imagerie. Voyage au coeur du bouchon. *Revue des Oenologues*, 158, 51-54.

²⁰⁶ Faria DP. & al, (2011) Permeability of cork to gases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8), 3590-3597.

²⁰⁷ Brazinha C. & al, (2013) Gas transport through cork: Modelling gas permeation based on the morphology of a natural polymer material. *Journal of Membrane Science*, 428, 52-62.

²⁰⁸ Liger-Belair G. & al, (2011) Losses of dissolved CO₂ through the cork stopper during Champagne aging: toward a multiparameter modeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8), 4051-4056.

²⁰⁹ Lequin S. & al, (2012) Diffusion of oxygen in cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(13), 3348-3356.

²¹⁰ Lagorce-Tachon A. & al, (2014) Diffusion of oxygen through cork stopper: Is it a Knudsen or a Fickian mechanism? *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(37), 9180-9185.



followed by PE with an OTR around 1×10^{-3} mmol m⁻².s⁻¹ and then PEE and LDPE with an OTR around 4×10^{-3} mmol m⁻².s⁻¹ (these values were obtained on polymer films of 25 μm thickness, with a pressure difference of 1000 hPa at 23 °C²¹¹). Polyurethane exhibit values of OTR between 1.1×10^{-2} and 8.6×10^{-2} mmol.m⁻².s⁻¹ (for polyurethane film of 350 μm thickness, at 25 °C) and a diffusion coefficient around 10^{-10} m².s⁻¹ ²¹². These values can thus be used as references to compare and explain the differences of permeability observed through the stoppers composed of these polymers.

4.3 Experimental methods used for measuring gas transfer through wine stoppers

Since the 90's, various methods have been developed to determine gas transfer through stoppers. It has particularly been focused on oxygen transfer because this is the main factor limiting the shelf life of wine. These different techniques are briefly described subsequently in order to bring a clear view of what is experimentally measured before giving pros and cons of the different methods.

4.3.1 Free SO₂ titration

Oxygen transfer through stoppers can be roughly estimated by free SO₂ titration in wine^{213,214,215,216,217,218}. This method was the first to be used for indirectly evaluating the ingress of oxygen through stoppers, by following the SO₂ concentration decrease in wine. For SO₂ titration, the most commonly used method is the one developed by Rankine and Pocock, also called aspiration method²¹⁹, which is the reference method for the Organisation Internationale de la Vigne et du vin (OIV). The Ripper method can also be used²²⁰. The authors generally expressed the results as mg of SO₂ lost per liter of wine. But, the O₂ consumption rate can also be given in mL O₂.years⁻¹, based on the strong hypothesis that the SO₂ loss is proportional to the O₂ consumption. Actually, with this method, the reactions between SO₂

²¹¹ Kuraray, Gas barrier properties of resins. *Technical Bulletin, No. 110*, http://www.eval-americas.com/media/36916/tb_no_36110.pdf.

²¹² Matsunaga K. & al, (2005) Gas permeability of thermoplastic polyurethane elastomers. *Polymer Journal*, 37(6), 413-417.

²¹³ Waters EJ. & al, (1996) The role of corks in oxidative spoilage of white wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2(3), 191-197.

²¹⁴ Caloghiris M. & al, (1997) An industry trial provides further evidence for the role of corks in oxidative spoilage of bottled wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 3(1), 9-17.

²¹⁵ Keenan CP. & al, (1999) Oxygen permeability of macrocrystalline paraffin wax and relevance to wax coatings on natural corks used as wine bottle closures. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 5, 66-70.

²¹⁶ Godden P. & al, (2001) Wine bottle closures: physical characteristics and effect on composition and sensory properties of a Semillon wine 1. Performance up to 20 months post-bottling. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 64(7), 64-105.

²¹⁷ Chatonnet P. & al, (2003) Caractéristiques physiques et comportement vis à vis de l'oxydation du vin de différents types de bouchons chevilles. *Revue des Oenologues*, 106, 13-20.

²¹⁸ Brajkovich M. & al, (2005) Effect of screwcap and cork closures on SO₂ levels and aromas in Sauvignon blanc wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(26), 10006-10011.

²¹⁹ Rankine BC. & al, (1970) Alkalimetric determination of sulphur dioxide in wine. *Australian Wine Brews and Spirit Review*, 88(8), 40-44.

²²⁰ Ripper, M. (1892). Die schweflige säure im weine und deren bestimmung. *Journal für Praktische Chemie*, 46(1), 482-473.

and other compounds such as aldehydes, quinones or some other phenolic compounds (ethanal or pyruvic acid)²²¹ are neglected, whereas it is now acknowledged that after bottling, distinct wines can exhibit distinct O₂/SO₂ reaction stoichiometry²²².

OTR is deduced according to Eq 14²²³, based on the reaction stoichiometry of Eq 15:

$$OTR = O_2 \text{ consumption} = \frac{(SO_2 \text{ loss}) \times (\text{wine volume})}{(\text{time in bottle}) \times (5.3 \text{ mg } SO_2 \text{ per mL } O_2)} \quad (14)$$



This method is quite easy to settle, with a rather fast titration. However, the time of experimentation can spread over several month to a few years to observe a significant decrease of SO₂ in wine. Moreover, titration is destructive both for the cork and for the wine. Therefore, it requires a lot of samples, initially stored, to provide statistical information about the kinetics of SO₂ consumption. An overestimation of the OTR through the stopper may also be induced by the initial hypothesis that SO₂ only reacts with oxygen. A variation corresponding to an oxygen quantity around 0.07 mmol O₂ can be detected with this method²²⁴, considering a wine volume of 0.75 L^{225,226}.

4.3.2 Coulometric detection

The experimental conditions of this conventional method to determine the oxygen permeability at 0 % relative humidity (RH) through packaging as thin sheet layers are fixed by an ASTM standard ²²⁷ and can be adapted to determine oxygen transfer through stoppers^{228,229,230,231,232}. The principle rests on the oxygen transfer through the stopper carried

²²¹ Boulton RB. & al, (1996) The role of sulfur dioxide in wine. *Principles and Practices of Winemaking*.

²²² Waterhouse AL. & al, (2016) Sulfur dioxide-oxygen consumption ratio reveals differences in bottle wine oxidation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 67, 449-459.

²²³ Casey JA., (1992) Sulfur dioxide levels in bottled wine. *Australian and New Zealand Grapegrower and Winemaker*, 348, 20-24.

²²⁴ Vahl JM. & al, (1980) Ripper procedure for determining sulfur dioxide in wine : collaborative study. *Journal Association of Official Analytical Chemists*, 63(2), 194-199.

²²⁵ Chatonnet P. & al, (2003) Caractéristiques physiques et comportement vis à vis de l'oxydation du vin de différents types de bouchons chevilles. *Revue des Oenologues*, 106, 13-20.

²²⁶ Brajkovich M. & al, (2005) Effect of screwcap and cork closures on SO₂ levels and aromas in Sauvignon blanc wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(26), 10006-10011.

²²⁷ ASTM-Standard-F1307-14, (2014) Standard test method for oxygen transmission rate through dry packages using a coulometric sensor.

²²⁸ Silva A. & al, (2003) Evaluation of the performances of synthetic and cork stoppers up to 24 months post-bottling. *European Food Research and Technology*, 216, 529-534.

²²⁹ Godden P. & al, (2005) Towards offering wine to the consumer in optimal condition-The wine, the closures and other packaging variables: A review of AWRI research examining the changes that occur in wine after bottling. *The Australian and New Zealand Wine Industry Journal*, 20(4), 20-30.

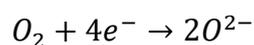
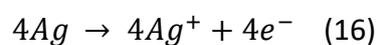
²³⁰ Hart A. & al, (2005) The role of oxygen in the aging of bottled wine. *Wine Press Club New South Wales INC.*, 1-14.

²³¹ Peck J., (2005) Science of closures, oxygen transmission, measurement, variability. Personal communication.

²³² He J. & al, (2013) The effect of wine closures on volatile sulfur and other compounds during post-bottle ageing. *Flavour and Fragrance Journal*, 28(2) 118-128.



by an inert gas. The gas is then detected thanks to a coulometric sensor composed of a silver cathode and a lead anode. Oxygen is reduced when it comes in contact with the cathode according to the following redox reaction (Eq 16):



This reaction leads to the production of electrons detected by the sensor as a variation in the electric current intensity and proportional to the quantity of oxygen. For measurements performed on stoppers, a cork is inserted inside a bottleneck placed between two compartments. The first compartment is maintained under ambient air (which provides a constant oxygen partial pressure of 212 hPa) whereas the second one is flushed out with a pure nitrogen gas at atmospheric pressure. Isobaric conditions are thus maintained between both sides of the sample. Measurements are usually carried out at 23 °C and at a relative humidity of 0%. The oxygen passing through the stopper is conveyed by the nitrogen flow and measured by the coulometric sensor where the redox reaction occurs. Thus, using this value, the OTR can be calculated. This method is therefore destructive and rather far from the real conditions because stoppers are maintained under dry conditions. Moreover, the shelf life of the sensor is limited due to the redox reaction. However, the OTR value obtained by the method is very accurate with a detection limit of 4.8×10^{-6} mmol O₂²³³. But it requires several months of analysis in the case of stoppers.

4.3.3 Colorimetric method

This method is a chemical non-invasive method settled to closely match the real conditions of wine bottle conservation, but without the high complexity of the wine

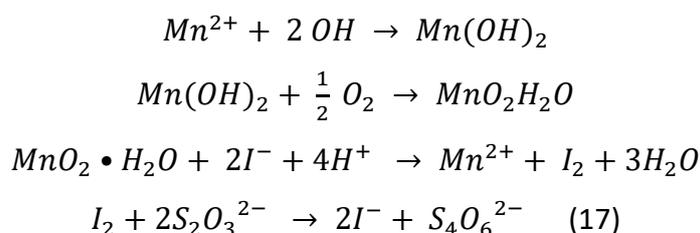
²³³ Mayer DW. & al, (2008) Coulometric analyte sensing instrument with an analyte-consuming sensor in a closed cell. Patent *US 8691071B2*.

medium^{234,235,236,237,238,239,240}. It is based on the use of a carmin indigo solution as a color indicator, instead of wine. Carmin indigo changes from yellow in a reduced state to indigo when oxidized. The solution is introduced in the reduced state in a transparent glass bottle corked with the stopper. Based on a L*a*b* colorimetric measurement of the solution through the glass bottle, the ingress of oxygen through the stopper/bottleneck system can be evaluated providing a previous calibration based on lightness (L) and oxygen concentration, in order to calculate an OTR

This method was recently developed in 2005²⁴¹ to follow the kinetics of oxygen ingress in bottles without sample destruction to limit the number of samples stored. This technique is also rather accurate with a detection threshold of 0.01 mmol O₂. The measurement performed is close to real conditions even if the liquid in contact with cork is not wine. The method is based on a fast colorimetric measurement, but the time of experimentation can spread from several months up to several years to reach the steady state.

4.3.4 O₂ titration

This technique consists of the titration of oxygen in a liquid phase based on the Winkler reaction²⁴². This indirect titration is based on the oxidation of alkaline manganous hydroxide by oxygen in manganic salt, which is then oxidized by iodide ions to iodine. Iodine is finally titrated by thiosulfate to determine the quantity of oxygen (Eq 17):



²³⁴ Lopes P. & al, (2005) Non-destructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in wine making. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(18), 6967-6973.

²³⁵ Lopes P. & al, (2006) Impact of storage position on oxygen ingress through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(18), 6741-6750.

²³⁶ Lopes P. & al, (2007) Main routes of oxygen ingress through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(13), 5167-5170.

²³⁷ Lopes P. & al, (2009) Impact of oxygen dissolved at bottling and transmitted through closures on the composition and sensory properties of a Sauvignon blanc wine during bottle storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 10261-10270.

²³⁸ Brotto L. & al, (2010) Modified nondestructive colorimetric method to evaluate the variability of oxygen diffusion rate through wine bottle closures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(6), 3567-3572.

²³⁹ Oliveira V. & al, (2013) Kinetics of oxygen ingress into wine bottles closed with natural cork stoppers of different qualities. *American Journal of Enology and Viticulture*, 64(3), 395-399.

²⁴⁰ Oliveira V. & al, (2015) Influence of cork defects in the oxygen ingress through wine stoppers: Insights with X-ray tomography. *Journal of Food Engineering*, 165, 66-73.

²⁴¹ Lopes P. & al, (2005) Non-destructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in wine making. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(18), 6967-6973.

²⁴² Winkler LW., (1888) Die bestimmung des im wasser gelösten sauerstoffes. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 21(2), 2843-2854.



This method allows to quantify the concentration of dissolved oxygen in a manganic solution with an oxygen detection threshold of 0.04 mmol O₂²⁴³. This technique was applied only one time to study oxygen ingress through stoppers using manganous hydroxide solution²⁴⁴.

4.3.5 Chemiluminescence

This non-invasive method was adapted for cork stoppers by the Nomacorc[®] company. This technique is based on the use of a luminophor sensitive to oxygen in order to determine the oxygen concentration in the liquid or gas phase^{245,246,247}. The luminophor is included in a matrix excited with a blue sinusoidal intensity-modulated monochromatic light delivered by an optical fiber. Then, a red sinusoidal emission signal from the luminophor is detected by the same optical fiber with a phase delay inversely proportional to the amount of oxygen, and expressed as oxygen partial pressure upon a calibration performed by the supplier. For permeability measurements, two alternative luminescent matrices (PreSens Precision Sensing GmbH), with different ranges of sensitivity can be used and glued onto the inner surface of transparent glass bottles. These sensors can detect a range of oxygen partial pressures from 0 to 41.4 hPa with a detection threshold of 2.69×10⁻⁵ mmol O₂ in the headspace. In solution the range of measurement goes from 0 to 1.8 ppm, with a detection threshold of 3.42×10⁻⁵ mmol O₂. From the oxygen partial pressure value measured during the time of experiment an OTR can be thus determined.

The main advantage of this method is the possibility to introduce the luminophor in the bottle in contact with the liquid phase in order to follow the dissolved oxygen concentration, as well as in the bottleneck in order to determine the oxygen concentration in the headspace (gas phase). The kinetics of oxygen ingress in a bottle can thus be measured without sample destruction. It therefore allows limiting the number of stored samples. However, even if this technique can truly represent real conditions, when implemented on bottled wine, the measurement concentration only reflects an instantaneous equilibrium between O₂ that has been transferred through stoppers, the dissolved oxygen and the amount that has been

²⁴³ Mancy KH. & al, (1966) Analysis of dissolved oxygen natural and waste waters. Publ. No. 99-WP-37. US public Health Service: Washington DC.

²⁴⁴ Kontoudakis N. & al, (2008) Impact of stopper type on oxygen ingress during wine bottling when using an inert gas cover. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 14(2), 116-122.

²⁴⁵ Vidal JC. & al, (2006) Monitoring of oxygen in the gas and liquid phases of bottles of wine at bottling and during storage. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 40(1), 35-45.

²⁴⁶ Caillé S. & al, (2010). Sensory characteristics changes of red Grenache wines submitted to different oxygen exposures pre and post bottling. *Analytica Chimica Acta*, 660(1-2), 35-42.

²⁴⁷ Vidal JC. & al, (2011) Oxygen transmission rate of screwcaps by chemoluminescence and air/capsule/headspace/acidified water system. *Bulletin de l'OIV*, 962-964, 189-198.



consumed by wine. Therefore, such a matrix dependent measurement can hardly provide an intrinsic property of the stopper. Furthermore, measurements are quite fast but the system of chemiluminescence is rather expensive and the experimentation time can spread from several weeks up to several months

4.3.6 Manometric method

This method is based on the pressure measurement in two compartments separated by the stopper. To determine the gas transfer, the change in pressure in one compartment is followed over time with a manometer. After outgassing, oxygen is introduced into the first compartment (at a pressure of 212 or 1000 hPa) whereas the second one is primarily placed under static vacuum. The pressure increase in the second compartment is correlated to the gas transfer through the sample^{248,249}. In order to reduce the experimentation time, the stopper can be replaced by a thin cork membrane and the second compartment can be maintained under dynamic vacuum. The OTR is determined from the decrease of oxygen pressure recorded in the first compartment^{250,251,252,253,254}. It has been shown that the thickness of the sample can be reduced down to 3 mm for optimizing the experimentation time. The obtained results can then be extrapolated to a full length stopper provided that enough replicates are performed to obtain a fair statistical distribution. This allows reducing the experimentation time to a few days. Furthermore, although being destructive, the technique is well suited to all sample geometries. The gas transfer can be measured on stoppers, on compressed stoppers without taking into account the interface and on bottleneck/stopper systems in order to investigate the effect of compression and interface on the gas transfer²⁵⁴. Finally, whereas the first methods are dedicated to oxygen transfer only, this last one can be used for any other gases. According to the precision of pressure sensor and the volume of the measurement cell, the threshold detection limit is of 5.38×10^{-4} mmol

²⁴⁸ Rabiou D. & al, (1999) Study of the oxygen transfer through synthetic corks for wine conservation. In *Second European Congress of Chemical Engineering*.

²⁴⁹ Sanchez J. & al, (1998) Perméabilité gazeuse de différents obturateurs. *Bulletin de l'OIV*, 71, 279-283.

²⁵⁰ Faria DP. & al, (2011). Permeability of cork to gases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8), 3590-3597.

²⁵¹ Lequin S. & al, (2012) Diffusion of oxygen in cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(13), 3348-3356.

²⁵² Brazinha C. & al, (2013). Gas transport through cork: Modelling gas permeation based on the morphology of a natural polymer material. *Journal of Membrane Science*, 428, 52-62.

²⁵³ Lagorce-Tachon A. & al, (2014) Diffusion of oxygen through cork stopper: Is it a Knudsen or a Fickian mechanism? *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(37), 9180-9185.

²⁵⁴ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) About the role of the bottleneck/cork interface on oxygen transfer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(35), 6672-6675.



O₂²⁵⁵. However, this method is rather far from real conditions because it is often used at 0 % relative humidity.

4.3.7 Method comparison

Regarding the different characteristics of the previously detailed methods (Table 6), it firstly appears that the coulometric sensor has the lowest oxygen detection threshold compared to the others. However, this normalized technique for thin layer packaging is not so well suited for experiments performed on such thick material as stoppers. Indeed, in this case, experimentation time can spread from one to several months. The other drawback is the consumption of the redox sensor, especially when oxygen permeability of the studied material is rather high. Concerning the oxygen detection threshold, the other methods based on manometry and chemiluminescence display rather good sensitivity, contrarily to those based on colorimetry and chemical titration (SO₂ or O₂).

The second important requirement for oxygen transfer measurement is the experimentation time. It is noteworthy that it usually requires at least one month to determine the gas transfer through full stoppers. For some experiments, such as SO₂ titration and colorimetric measurement, the samples have to be stored for several years to obtain a relevant value of oxygen transfer. However, the manometric method offers an interesting alternative to reduce the experimentation time. Firstly, keeping one of the compartment under dynamic vacuum, experimentation time can be reduced to one month for a full-length stopper. Moreover, working on a slice of stopper of around 6 mm lead to decrease the measurement to 24 h. Providing that a statistical distribution is measured, permeability values obtained on 6 mm slices can be extrapolated to a full-length stopper. Considering the high variability of cork stoppers permeability, performing a statistical analysis requires a set of experimentations large enough and the manometric device allows it in a reduced time. Nowadays, only

²⁵⁵ Lequin S. & al, (2012) Diffusion of oxygen in cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(13), 3348-3356.



manometric and coulometric measurements rely on the use of cork slices whereas all other techniques have been designed for full length stoppers^{256,257,258,259,260,261,262}.

The last point, which is relevant for the comparison of the different methods, is the versatility and the adaptability to various experimental conditions. Indeed, O₂ or SO₂ titration allow studying the oxygen transfer in real conditions during the storage of wine in bottles. Colorimetric and chemiluminescence methods are rather close to the real conditions of storage. In the case of coulometric and manometric methods, they are commonly used in dry conditions. However, it can totally be envisaged to study the codiffusion of several components such as water and oxygen to be closer to real conditions with these last two methods. Furthermore, concerning the versatility, the manometric method is, nowadays, the most suitable to separately study the effect of various environmental factors or processing conditions, such as, recently, the impact of compression and the role of the stopper/bottle-neck interface on the gas transfer²⁶³. The other methods could be used in that way but no study has yet reported such adaptation.

²⁵⁶ Rabiot D. & al, (1999) Study of the oxygen transfer through synthetic corks for wine conservation. In *Second European Congress of Chemical Engineering*.

²⁵⁷ Poças. MF & al, (2009) Measurement of oxygen transmission rate through foamed materials for bottle closures. *Packaging Technology and Science*, 23(1), 27-33.

²⁵⁸ Faria DP. & al, (2011). Permeability of cork to gases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8), 3590-3597.

²⁵⁹ Lequin S. & al, (2012) Diffusion of oxygen in cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(13), 3348-3356.

²⁶⁰ Brazinha C. & al, (2013). Gas transport through cork: Modelling gas permeation based on the morphology of a natural polymer material. *Journal of Membrane Science*, 428, 52-62.

²⁶¹ Lagorce-Tachon A. & al, (2014) Diffusion of oxygen through cork stopper: Is it a Knudsen or a Fickian mechanism? *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(37), 9180-9185.

²⁶² Lagorce-Tachon A. & al, (2016) About the role of the bottleneck/cork interface on oxygen transfer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(35), 6672-6675.

²⁶³ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) About the role of the bottleneck/cork interface on oxygen transfer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(35), 6672-6675.

Table 6: Different methods used to determine gas transfer (especially oxygen) through wine stoppers, and their respective pros and cons. The accuracy was calculated based on the volume of the respective experiment devices and on the concentration values (in gas or liquid phase) in order to obtain the detection threshold expressed as a molar quantity of oxygen.

*Performed on only 24h by the author

** Only performed in a single study

	SO₂ titration	Coulometric	Colorimetric	O₂ titration	Chemiluminescence	Manometric
Principle	Reaction of SO ₂ with oxygen	Reduction of oxygen on a coulometric sensor	Oxidation of carmin indigo by oxygen	Titration of oxygen by Winkler method	Based on the answer of a luminophor sensitive to oxygen	Pressure measurement
Analyzed phase	Wine	Gas	Carmin indigo solution	Manganous solution	Water	Gas
Experimental time	Several years	Several months	From one month to several years	*	Several months	A few days to a month
Sample geometry	Stoppers in bottleneck					Few mm to full length stopper/ Compressed or not compressed/ Inserted or not into a bottleneck
Detection threshold (mmol O₂)	0.07	10 ⁻⁶	0.01	0.04	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴
Volume of the measurement cell/device	350 mL	3 mL	340 mL	740 mL	363 mL	150 mL
Gas studied	Oxygen					All gases
Pros and cons	Real condition of storage but overestimation of oxygen transfer	The most accurate technique and normalized for food packaging but rather long and used in dry condition	Non-invasive method, with rather fast measurement, but with a low accuracy	**	Non-invasive method which allows to determine oxygen content both in liquid medium and in head-space	The most versatile and adaptable method with rather good precision but used in dry conditions



Based on all of these observations, the manometric method, with a rather low oxygen threshold detection, a very good versatility and adaptability and an experiment time that can be reduced to a day, appears as currently the most appropriated one to study gas transfer through stoppers. Moreover, all gases can be analyzed with this method, contrarily to the others, which are only dedicated to oxygen. But the main drawback, as for coulometric method, is the dry conditions (0 % RH) for measurement. Coulometric and chemiluminescence can also be considered as very precise methods to determine gas transfer. Moreover, chemiluminescence offers the advantage to be a non-destructive method and allows to simultaneously measure oxygen contents in headspace and dissolved in liquid medium. However, these measurements only relate to the properties of stoppers when used in model conditions. In this measurement, the transferred oxygen is not consumed by the solution, contrarily to wine. The colorimetric method, as a non-destructive one, can also be interesting, but the oxygen detection threshold is lower. Finally, SO₂ titration, due to the possible overestimation implied by reaction of SO₂ with other compounds in wine, is not the most appropriate to determine oxygen transfer through stoppers but still remains a good indicator of their evolution.

4.4 How to assess and to compare gas transfer data through wine stoppers

The main objective of this review was to collect all data available in the literature related to gas transfer through wine stoppers and to use them for calculating the diffusion coefficient D (in $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), which is the most relevant parameter to characterize the intrinsic gas transfer property of the material. When the calculation of D was not possible, the GTR (in $\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) and/or the permeability (in $\text{mol}.\text{Pa}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) were reported after conversion of the data into the same units. In order to clearly compare these results, a condensed version of this overview is given in Annex B, focusing only on oxygen transfer. The full synthesis with all gases and detailed experimental conditions (required for converting data units) is provided as Annex B. First, it is very important to note that, in most of the cases, the values given in the literature cannot be used to recalculate a diffusion coefficient, or even a gas flow or a permeability, due to a lack of information about experimental conditions. As a few selected examples, in order to calculate a diffusion coefficient from an OTR, the pressure gradient between the two sides of the stopper has to be mentioned. In order to convert permeance in permeability, the sample thickness is required. In order to determine a gas flow, the surface exposed to gas



transfer must be known. All of these parameters are not always well reported by authors, as shown in the full synthesis provided as Annex B. Unfortunately, this lack of scientific precision makes difficult or even impossible to compare them with those of different studies. Moreover, in order to compare values from the literature, all data has to be converted in the same unit. This may be one of the more crucial points, because it is noteworthy that the gas flow can be expressed in so many different units such as $\text{cm}^3.\text{stopper}^{-1}.\text{an}^{-1}$ ²⁶⁴, barrer²⁶⁵ or even $\mu\text{mol}.\text{cm}^{-1}.\text{atm}^{-1}.\text{day}^{-1}$ ²⁶⁶ to only cite a few examples. Even between studies from the same author, the gas flow can sometimes be expressed in different units, such as $\text{mg}.\text{L}^{-1}.\text{month}^{-1}$ ²⁶⁷ and $\mu\text{L}.\text{stopper}^{-1}.\text{day}^{-1}$ ²⁶⁸. Even though the diffusion coefficient remains the most suitable for defining gas transfer through the material (in $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), some other units are widely used to express barrier properties of wine stoppers. Indeed, apart from the most usual expression of permeability (in $\text{mol}.\text{Pa}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$), it is common to find, for practical reasons, gas transfer rate (GTR) expressed in quantity of gas through the stopper surface per unit of time (in $\text{mol}.\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) or even in quantity of gas per stopper per unit of time ($\text{mol}.\text{stopper}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Since the gas transfer through the full stopper is very slow compared to thin sheet plastic materials, other units of time also commonly used are day, month or even year instead of second. In the present work, the international system of units is used for the expression of gas transfer.

For OTR calculation reported in the present work, the values obtained for the first month, in the case of stoppers compressed inside a bottleneck, were not taken into account. During this period, the measured oxygen flow is essentially due to the oxygen release from the stopper consecutively to its compression and not to permeability through the stopper²⁶⁹. All values that were calculated from the literature data are summarized in Figure 25, with indication of the corresponding references listed in Annex B along with detailed experimental conditions. As the sample thickness is a very important parameter which directly impacts the gas flow value, only OTR calculated from full length stoppers are compared in this figure. Therefore, references 88, 89, 90, 91, 92, 93, 95 and 96 were discarded from this comparative representation. Moreover, values displaying a standard deviation superior or equal to the

²⁶⁴ Hart A. & al, (2005) The role of oxygen in the aging of bottled wine. *Wine Press Club New South Wales INC.*, 1-14.

²⁶⁵ Sanchez J. & al, (1998) Perméabilité gazeuse de différents obturateurs. *Bulletin de l'OIV*, 71, 279-283.

²⁶⁶ Faria DP. & al, (2011) Permeability of cork to gases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8), 3590-3597.

²⁶⁷ Lopes P. & al, (2005) Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in wine making. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(18), 6967-6973.

²⁶⁸ Lopes P. & al, (2006) Impact of storage position on oxygen ingress through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(18), 6741-6750.

²⁶⁹ Casey JA., (1989) Closures for wine bottles - a user's viewpoint. *Australian & New Zealand Grapegrower Winemaker*, 4, 99-107.

mean value were also excluded (references 28, 31 and 57) as well as values lower than the detection threshold of the method used (references 7,22, 43 and 44).

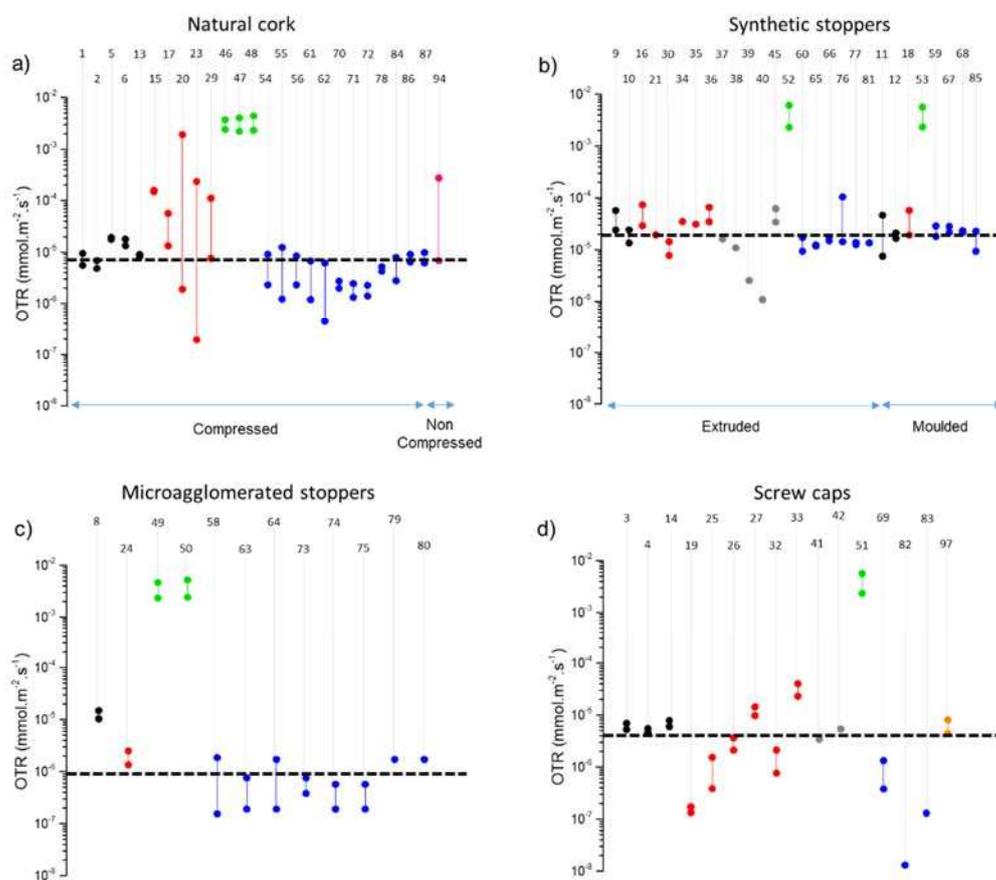


Figure 25: Oxygen Transmission Rate values obtained for a) natural cork, (b) synthetic stoppers, c) micro-agglomerated stoppers and d) screwcaps. Data are sorted according to the technique used: SO₂ loss (●), coulometric method (●), chemiluminescence (●) O₂ titration (●), colorimetric method (●) and manometric method (●). All measurements were realized on full length stoppers. The dot line indicates the median value for each category of stopper. The numbers corresponds to the literature reference that can also be found in Annex B for related detailed experimental conditions.

4.4.1 Comparison between the different methods

Looking first at the different methods used to determine the OTR through stoppers (and previously described in section 4.3), it is noteworthy that the values lie in the same order of magnitude when considering the values obtained from different methods for a same type of stopper. Only the values obtained with oxygen titration appear as outliers. This method gives



higher OTR values compared to others. However, this could rely on the protocol used²⁷⁰. As the oxygen titration is realized after only 24 h of bottling, the oxygen ingress is essentially due to oxygen release from the stopper as a result of the compression and not only to the oxygen diffusion through the stopper. This highlights the fact that the experimental time range considered as the steady state for the calculation of OTR is an important issue considering alveolar materials that can release gas upon compression. Depending on the thickness of the material and on the environmental conditions applied (especially the pressure difference), the time to reach the steady state may vary. Considering the SO₂ titration method, it seems that this does not overestimate too much the OTR value, as it could be first hypothesized due to the possible reactivity of sulfites with other compounds than oxygen present in wine. However, a slight overestimation is likely to appear for this method considering the closures with the lowest mean OTR (screwcaps and technical stoppers) (Figure 21c and 21d). This could imply other SO₂ combination mechanisms in a more reduced medium²⁷¹, which could increase the sulfite consumption and consequently the OTR value.

According to these observations, no strong differences arise between the different methods used to determine the OTR values. This implies that the different detection thresholds corresponding to each method are not limiting for the OTR determination through wine stoppers, especially because of the long experimental time considered in most of the studies. Nevertheless, a versatile and adaptable method could be very useful in order to deeply study the oxygen transfer mechanisms involved during wine conservation. It is of particular interest to adapt the sample geometry and the thickness, in order to reduce the experimental time and thus to increase the number of repetitions to obtain an accurate OTR values distribution. However, the number of replicates performed in the studies is often insufficient, especially in the case where heterogeneous material such as natural cork is considered. The manometric method is currently the most versatile and therefore well appropriated to measure gas flow through closures in these conditions. However, as previously discussed, the other techniques could be adapted to this purpose.

²⁷⁰ Kontoudakis N. & al, (2008). Impact of stopper type on oxygen ingress during wine bottling when using an inert gas cover. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 14(2), 116-122.

²⁷¹ Waterhouse AL. & al, (2016) Sulfur dioxide-oxygen consumption ratio reveals differences in bottle wine oxidation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 67, 449-459.

On the basis of these results compared together (Annex B), no strong difference between the techniques could be highlighted. It is worthy to note that the comparison is still rather complicated due to the diversity in the protocols and the samples used. An experimental comparative study of all techniques using controlled parameters and closures is still missing. Only a few authors^{272,273} have already compared a standard method (coulometry) to a newly developed method (chemiluminescence) in order to validate it.

4.4.2 Comparison between the different wine stoppers

Based on their OTR value, a ranking of the different wine stoppers can be realized by taking into account all values from the literature that could have been converted in the same unit (Figure 25), except for the values obtained with O₂ titration. According to the median value from each type of closure (Table 7), it clearly appears that synthetic stoppers, either extruded or molded, exhibit the lowest barrier to gas transfer. Then, the barrier properties are better for natural cork stoppers and to a greater extent for screwcaps and technical stoppers. However, it is rather complicated to establish such comparison since the measurements performed to obtain these data did not rely on the same experimental conditions (length of the sample, time, stopper compressed or not, with or without considering bottleneck interface, sample hydrated or not ...). Regarding the variation in OTR values, it is noteworthy that for synthetic, micro-agglomerated stoppers and screwcaps, OTR values are distributed over one decade, whereas the OTR values for natural cork spread over 4 decades, considering the same method. This is clearly due to the heterogeneity of cork which is a biologic material with different qualities defined visually by the concentration of lenticels at the surface of the stopper²⁷⁴. The other stoppers are more homogeneous materials since they are composed of synthetic polymers, either pure or in mixture.

Table 7 : Median value calculated for each stopper. -: not determined in literature

Type of closure	Median value of OTR (mmol O ₂ .m ⁻² .s ⁻¹)	Median value of diffusion coefficient (m ² .s ⁻¹)
Natural cork	7.55 x 10 ⁻⁶	3.59 x 10 ⁻⁹
Synthetic stopper	1.90 x 10 ⁻⁵	-
Micro-agglomerated stopper	9.80 x 10 ⁻⁷	1.70 x 10 ⁻⁸
Screwcaps	3.43 x 10 ⁻⁶	-

²⁷² Diéval JB. & al, (2011) Measurement of the oxygen transmission rate of co-extruded win bottle closures using a luminescence-based technique. *Packaging Technology and Science*, 24(7), 375-385.

²⁷³ Vidal JC. & al, (2011) Oxygen transmission rate of screwcaps by chemoluminescence and air/capsule/headspace/acidified water system. *Bulletin de l'OIV*, 962-964, 189-198.

²⁷⁴ Pereira H. & al, (1996) The evaluation of the quality of cork planks by image analysis. *Holzforchung*, 50, 111-115.



It has been previously shown that conducting permeability measurements on stopper slices, in order to mathematically extrapolate to a permeability value for a full-length stopper, saves time. Thus a larger number of measurements can be achieved to get a distribution of OTR values, which is especially interesting for heterogeneous material such as cork. However, for the extrapolation it is essential to consider the structure of the sample. Indeed, for a homogeneous material (such as synthetic stopper) the extrapolation of the data obtained on slices to a full stopper is additive, like for electrical resistances connected in series²⁷⁵. On the contrary, for a material such as natural cork, the heterogeneity within the material does not allow a linear extrapolation. In that case, the transfer of gas through a full-length stopper is proportional to the inverse of the resistance to the transfer determined for each slice²⁷⁶. It is therefore essential to take into account the internal structure of the stopper in order to realize such extrapolation.

4.4.3 Factors affecting the gas transfer rate value

Concerning gas transfer measurements, the two main factors influencing the GTR are the thickness and the pressure gradient applied on each side of the sample. To overcome these parameters, it is recommended to express the gas transfer using the diffusion coefficient (Figure 26), which is directly related to the intrinsic properties of the material. Considering studies that express the gas transfer using the diffusion coefficient, it is noteworthy that only the manometric technique is used (except one study based only on modeling), even if it could also be determined with the other methods. Furthermore, the diffusion coefficients have also been determined almost exclusively on natural cork, with a median value of $8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and a distribution, which can extend over 4 decades due to the high heterogeneity of cork. Based on the current literature, it is thus unfortunately impossible to compare the different methods and stoppers on the basis of the diffusion coefficient values

²⁷⁵ Poças MF & al, (2009) Measurement of oxygen transmission rate through foamed materials for bottle closures. *Packaging Technology and Science*, 23, 27-33.

²⁷⁶ Lequin S & al, (2012). Diffusion of oxygen in cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 3348-3356.

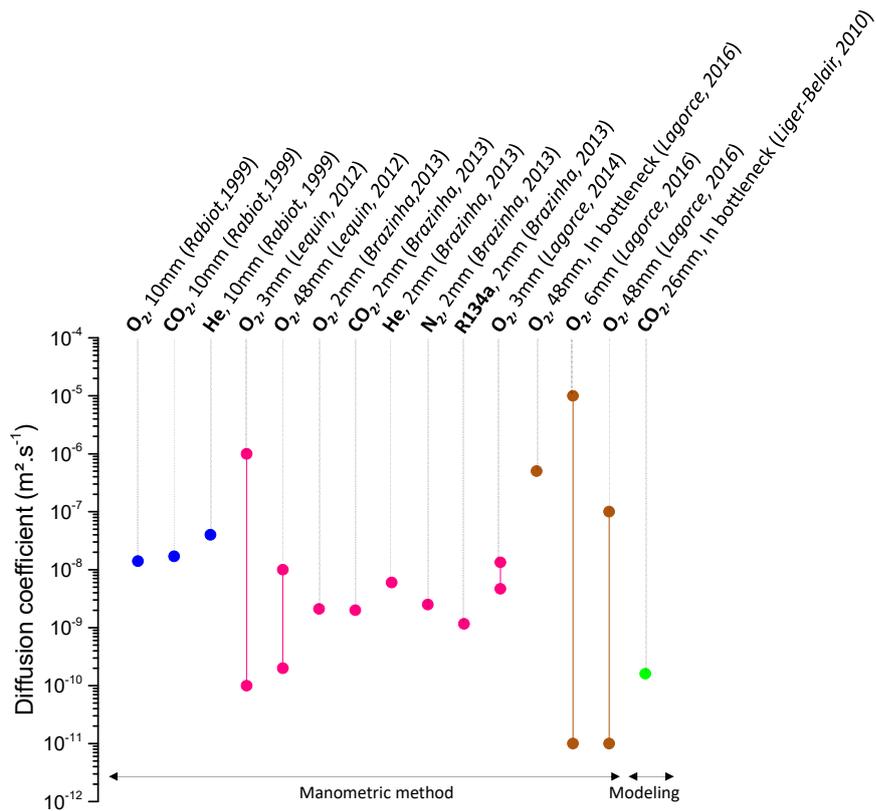


Figure 26: Coefficient diffusion values of various gas obtained for non-compressed micro-agglomerated cork (•), non-compressed natural cork (•), compressed natural cork (•) and compressed macro-agglomerated cork stopper (•).

Another factor that can affect the gas transfer rate is the compression of the stopper. Indeed, the insertion of the stopper in a glass bottleneck could affect the transfer properties (by reducing the internal porosity). In the case of the natural cork stopper, it is noteworthy that the compression seems to have no significant effect on the transfer, whether expressed as OTR (Figure 25) or as diffusion coefficient (Figure 26). Indeed, in the bottleneck, the compression applied to cork leads to a reduction of the cell volume and the macroporosity without any damage on the cell wall, and especially no changes in their thickness. Since the limiting step to gas transfer assumed in cork is the diffusion through the cell wall, the compression does not have a significant impact on the gas transfer. However, the interface seems to be an important factor to take into account when the transfer is studied in a bottleneck system. In that case, the value of the diffusion coefficient for a stopper inserted in a bottleneck is higher than for a stopper with interface glued, either uncompressed or compressed (Figure 26). This seems to indicate that the interface could represent a



preferential pathway for gases. However, only a few studies have discussed this phenomenon^{277,278} and the transfer at interface is still a field to be explored.

Finally, other factors can be considered for the study of gas transfer through stoppers. Firstly, the nature of the gas studied can be different from oxygen. This is possible when the manometric method is used. A few studies have already been devoted to the transfer of different gas (O₂, CO₂, He, N₂, R134a) through stoppers^{279,280,281,282,283} but no significant difference on the diffusion coefficient was observed (Figure 26). This is mainly due to the nature of selected gases that have rather similar properties (size, mass, reactivity). Secondly, the presence of other compounds such as water or ethanol could be taken into account to study their co-diffusion with oxygen through the stopper. Although of high importance, this aspect is not yet studied in the literature.

4.5 Conclusion

This paper reports a full overview of gas transfer through stoppers with application to wine conservation. It highlights the difficulty to establish a relevant comparison between both the different methods and the stoppers used because each study often relies on very specific conditions (in terms of interface, compression, thickness, pressure gradient ...) and lack of experimental details. To make comparison between the closures easier, it is necessary to clearly indicate all the information concerning the stopper (quality, supplier, diameter, thickness, presence or absence of any treatment), but also the characteristics of the medium in contact (gas, vapor or liquid, volume, concentration, wine or model medium composition) as well as the storage conditions (vertical or horizontal storage, temperature, relative humidity, time). Finally, it is essential to provide the experimental conditions such as the pressure difference on each side of the stopper, the surface exposed to the gas transfer and the number of replicates. Above all, wine itself is a complex chemical matrix, the bottle ageing behavior of which being governed by numerous interplays related to both vineyard and wine

²⁷⁷ Lopes P. & al, (2007) Main routes of oxygen ingress through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(13), 5167-5170.

²⁷⁸ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) About the role of the bottleneck/cork interface on oxygen transfer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(35), 6672-6675.

²⁷⁹ Sanchez J. & al, (1998) Perméabilité gazeuse de différents obturateurs. *Bulletin de l'OIV*, 71, 279-283.

²⁸⁰ Rabiot D. & al, (1999) Study of the oxygen transfer through synthetic corks for wine conservation. In *Second European Congress of Chemical Engineering*.

²⁸¹ Vasserot Y. & al, (2001) Effect of bottle capacity and bottle-cap permeability to oxygen on dimethylsulfide formation in Champagne wines during aging on the lees. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52(1), 54-55.

²⁸² Faria DP. & al, (2011) Permeability of cork to gases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8), 3590-3597.

²⁸³ Brazinha. C & al, (2013) Gas transport through cork: Modelling gas permeation based on the morphology of a natural polymer material. *Journal of Membrane Science*, 428, 52-62.



making practices involved in its elaboration^{284,285,286,287}. Besides the obvious influence of cellar ageing conditions^{288,289}, it is indeed known that, during bottle ageing, similar amounts of consumed oxygen can lead to different amounts of oxygen-related compounds, which are subsequently responsible for bottle-aged sensory properties²⁹⁰.

To conclude, for further work, any study relevant to the comparison of stoppers properties should definitively rely on the characterization of an intrinsic property of the material. This is the diffusion coefficient when dealing with mass transfer. Also, the effect of the compression ratio and, above all, the effect of the interface including the role of surface treatment on the transfer can be studied in order to better understand the transfer occurring through stoppers during wine ageing. Other phenomena such as co-diffusion (oxygen and water, oxygen and ethanol, oxygen and carbon dioxide ...) are not yet studied. This could lead to a better understanding of gas transfer during wine conservation. Such work on stopper/bottleneck system could then be used directly for oenological applications in order to allow wine/stopper association and thus ultimately define an optimum wine shelf-life.

²⁸⁴ Gougeon RD. & al, (2009) The chemodiversity of wines can reveal a metabo-geographic expression of cooperage oak wood. *Proceeding of the National Academy of Sciences USA*, 106(23), 9174-9179.

²⁸⁵ Roullier-Gall C. & al, (2014) How subtle is the "terroir" effect ? Chemistry-related signatures of two "Climats de Bourgogne". *Plos One*, 9(5), e97615.

²⁸⁶ Roullier-Gall C. & al, (2017) Sulfites and the wine metabolome. *Food Chemistry*, 237, 106-113.

²⁸⁷ Grangeteau C. & al, (2017) Wine microbiology is driven by vineyard and winery anthropogenic factors. *Microbial Biotechnology*, 10(2), 354-370.

²⁸⁸ Arapitsas P. & al, (2014) The influence of storage on the chemical age of red wine. *Metabolomics*, 10, 816-832.

²⁸⁹ Arapitsas P. & al, (2016) Wine metabolomics reveals new sulfonated products in bottled white wines, promoted by small amounts of oxygen. *Journal of Chromatography A*, 1429, 155-165.

²⁹⁰ Ferreira V. & al, (2014) Key changes in wine aroma active compounds during bottle storage of Spanish red wine under different oxygen levels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 10015-10027.



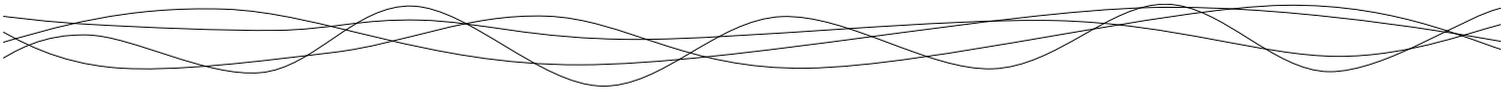
Conclusions sur les propriétés de transferts du liège naturel :

A ce jour, le mécanisme de transfert de l'oxygène au travers des parois cellulaires est encore sujet à controverse. Ces parois représentent l'étape limitante au transfert des gaz mais le mécanisme de diffusion suit, selon certains auteurs, la loi de Knudsen, au travers des plasmodesmes alors que pour d'autres ces plasmodesmes sont obstrués et le transfert ne peut s'effectuer que selon une diffusion de surface entre les fibres de polymères. Le débat est donc toujours ouvert à ce sujet et ne pourra être tranché sans une caractérisation approfondie des plasmodesmes.

De plus, l'impact de l'environnement sur les propriétés de transfert reste encore à étudier en approfondissant le rôle de l'hydratation du matériau ou du contact avec l'éthanol. Seules quelques études sur les conditions de stockage (bouteilles couchées ou debout) ont été réalisées. Sur ce point également aucun consensus n'existe et deux positions sont défendues. Certains scientifiques identifient un impact positif de la conservation horizontale sur le vieillissement des vins en terme de transfert (position qui ralentirait l'apport d'oxygène) alors que d'autres chercheurs défendent le point de vue que la position de conservation n'a pas d'influence sur les transferts de gaz. Le procédé d'embouteillage est aussi responsable de l'apport d'oxygène au temps initial dans l'espace de tête lors de sa compression. En effet, lors du bouchage, la pression exercée par la compression va mettre en place un gradient de pression entre l'intérieur du bouchon et l'extérieur ce qui va entraîner la sortie de l'air présent dans la structure alvéolaire du liège. Ce phénomène représente un apport non négligeable d'oxygène lors de la mise en bouteille mais n'a pas encore été étudié de manière approfondie.

Le rôle de l'interface verre/liège commence également à être discuté dans la littérature car cette interface représente également une voie d'accès possible de l'oxygène à l'espace de tête. Sur ce point également tous les mécanismes ne sont pas totalement élucidés. Des études montrent un impact fort de cette interface qui serait la voie principale d'entrée d'oxygène tandis que d'autres études présentent un effet négligeable de cette dernière. Dans le cas de l'interface, les données sur l'impact des traitements de surface restent encore actuellement manquantes même si ces derniers semblent diminuer la perméabilité.

Pour résumer, les mécanismes liés au transfert des gaz dans le liège naturel ne sont pas encore entièrement compris. L'effet de nombreux facteurs, allant de la structure cellulaire à



l'environnement du matériau reste encore à étudier afin de caractériser au mieux ces transferts en vue de pouvoir contrôler et ainsi proposer une gamme de bouchons de diverses perméabilités.

5. LES BOUCHONS POUR VINS EFFERVESCENTS A2R

5.1 Elaboration des vins effervescents

Le procédé d'élaboration des vins effervescents est présenté dans la Figure 27.

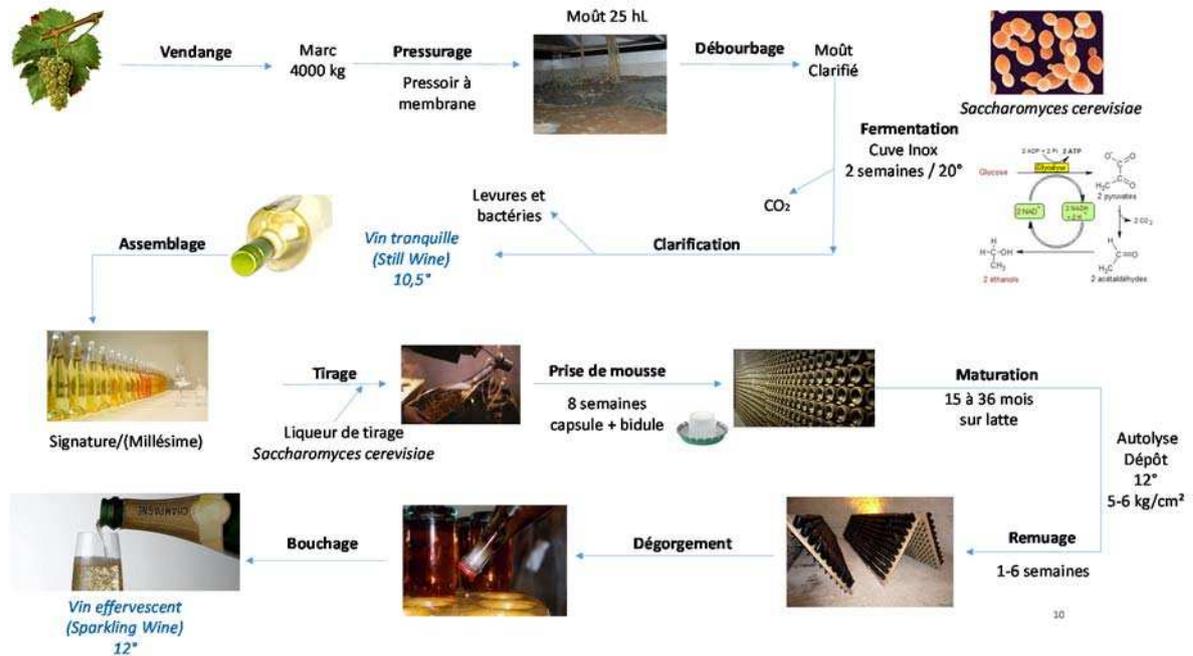
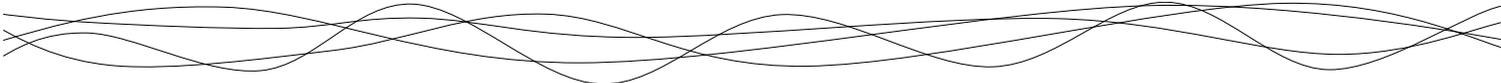


Figure 27 : Procédé d'élaboration des vins effervescents. Exemple des vins de Champagne.

L'élaboration des vins effervescents repose sur la transformation du raisin qui subit une étape de pressurage afin d'obtenir un moût clarifié. Ce moût subit ensuite une fermentation alcoolique qui permet d'aboutir à un vin tranquille après clarification. Une étape de fermentation malo-lactique peut aussi être ajoutée selon le vin recherché. Pour les vins effervescents, un assemblage de différents vins tranquilles est réalisé afin d'obtenir une signature de maison. En Champagne, ces vins peuvent être issus de différents terroirs, de différents cépages (Chardonnay, Pinot noir ou Meunier), et de différents millésimes. Ces derniers, qui sont une particularité Champenoise sont appelés des vins de réserve. Les années exceptionnelles peuvent conduire à la commercialisation d'un vin millésimé. L'assemblage est ensuite mis en bouteille, avec ajout d'une liqueur de tirage (levures et nutriments) afin de relancer une seconde fermentation alcoolique, appelée prise de mousse. Contrairement à la première fermentation, il n'existe pas d'étape de clarification et le vin est alors laissé en maturation, et bouché avec une capsule couronne pendant une période qui peut aller de 15 mois minimum en Champagne, jusqu'à plusieurs années, pendant laquelle l'autolyse des



levures se produit. Les levures autolysées seront ensuite décantées par remuages successifs puis évacuées par dégorgement. Après ajustement éventuel de la teneur en sucre (dosage en Champagne), le vin peut ensuite être bouché et conditionné avec des bouchons en liège de type A2R ou micro-agglomérés.

Les vins effervescents sont définis par leur capacité à dégager des bulles de gaz carbonique qui sont le résultat de la deuxième fermentation alcoolique. Cette production de CO₂ non évacué est à l'origine d'une augmentation de pression dans la bouteille pouvant aller jusqu'à 0,7 MPa lors de la prise de mousse^{291,292}. La réglementation communautaire en vigueur²⁹³ permet de définir huit catégories de vins effervescents :

- Les vins mousseux (v.m)
- Les vins mousseux de qualité (v.m.q)
- Les vins mousseux de qualité produits dans des régions déterminées (v.m.q.p.r.d), dont le Champagne et les Crémants.
- Les vins mousseux de qualité de type aromatiques (v.m.q aromatiques)
- Les vins mousseux de qualité produits dans des régions déterminées aromatiques (v.m.q.p.r.d aromatiques)
- Les vins mousseux gazéifiés
- Les vins pétillants
- Les vins pétillants gazéifiés

La teneur en sucre résiduel de ces vins varie en fonction de la liqueur de tirage utilisée et définit les appellations extra brut (0 à 6 g.L⁻¹), brut (17 g.L⁻¹), sec (17 à 32 g.L⁻¹), demi-sec (32 à 50 g.L⁻¹) et doux (> 50 g.L⁻¹).

La production de vins effervescents représente un volume de vente mondial de 8,6 millions d'hectolitres. Cette production représente 19 % du marché des vins en valeur et 8 % en volume²⁹⁴. La France reste le premier producteur de vins effervescent en valeurs financières mais l'Italie est aujourd'hui le plus gros producteur en volume avec 18 % de la production

²⁹¹ Valade M. & al, (2011) Le gaz carbonique et l'oxygène lors de l'élaboration du champagne. *Revue des Oenologues*, 246, 1-10.

²⁹² Liger-Belair G. & al, (2017) Unveiling CO₂ heterogeneous freezing plumes during champagne cork popping. *Scientific Reports*, 7(10938), 1-12.

²⁹³ Commission européenne., (1999) Règlement CE n° 1493/1999 du conseil portant organisation commune du marché viticole.

²⁹⁴ Organisation Internationale de la Vigne et du Vin, (2018) *State of the viticulture world market*.

contre 13 % pour la France. Cette tendance s'explique par l'émergence de produits italiens, tels que le Prosecco, vendus moins chers sur le marché mondial²⁹².

5.2 Procédé de fabrication des bouchons A2R

De son nom aggloméré deux rondelles (A2R), les bouchons utilisés pour l'obturation des vins effervescents sont constitués d'un manche en liège aggloméré sur lequel est assemblé deux rondelles de liège naturel.

5.2.1 Fabrication des rondelles (Figure 28)

Les plaques de liège après réception à l'usine vont être stockées à l'air libre et sur des bâches perméables à l'eau afin de favoriser l'aération, empêcher la stagnation de l'eau et ainsi limiter le développement des microorganismes. Le séchage à l'air libre permet également de lessiver le liège (pluie, vent, soleil ...) pour éliminer les tannins et la sève. À la suite de ce stockage, les planches de liège vont subir deux étapes de bouillage afin de les ramollir pour pouvoir les aplanir et éliminer les composés hydrosolubles et volatils. Ces planches bouillies vont ensuite être laissées au repos avant leur découpe (élimination du ventre (partie interne) et de l'écorce) et le poinçonnage des rondelles sera alors effectué dans ces planches découpées. Les rondelles vont ensuite subir un premier tri physique basé sur la non-conformité de forme (élimination des rondelles en demi lune ...). Les rondelles sont ensuite traitées à la vapeur d'eau et un deuxième tri optique, basé sur les défauts visuels (quantité de lenticelles en surface) au niveau de la tranche et des deux faces, est réalisé. Ce tri permet ainsi de définir plusieurs standards de qualité pour ces rondelles. Avant d'être assemblées sur les manches, une étape supplémentaire de tri par imagerie aux rayons X est possible pour rendre compte des défauts internes et ainsi affiner le tri de ces rondelles.

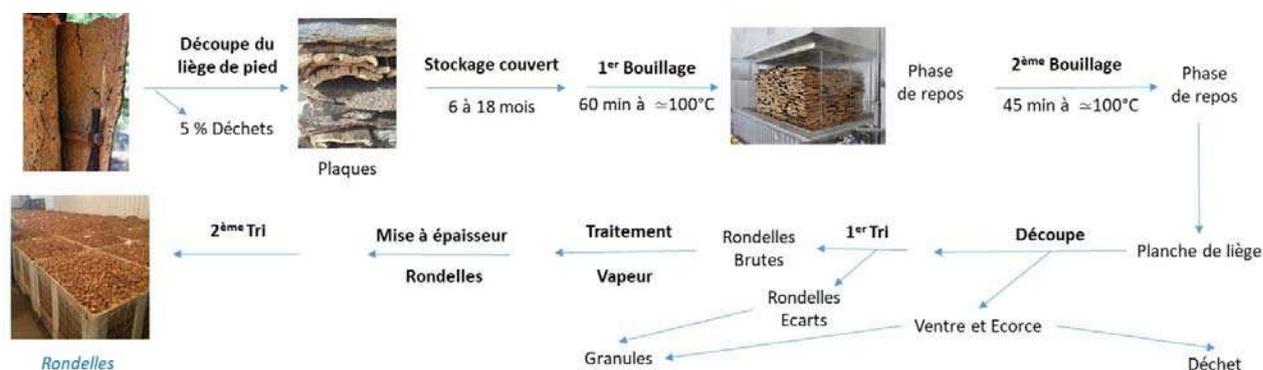


Figure 28 : Procédé d'élaboration des rondelles de bouchons A2R.

5.2.2 Fabrication des manches (Figure 29)

Les manches en liège agglomérés sont obtenus à partir de toutes les chutes et co-produits générés lors du procédé d'obtention des rondelles de liège hormis le liège de pied (en contact avec le sol lors de la levée) et l'écorce. Tout ces co-produits sont broyés afin d'obtenir les granulés de liège. Ces granulés sont triés par densité grâce à une table inclinée vibrante puis sont séparés par taille (granulométrie). Avant stabilisation, les granulés sont soumis à un procédé vapeur pour améliorer la neutralité organoleptique. Les granulés sont ensuite stabilisés à une teneur en eau de 6 % massique nécessaire pour assurer une bonne agglomération. En effet, la réticulation des colles polyuréthanes nécessite la présence d'eau pour se produire. Les granulés vont ensuite être mélangés avec le liant (colles polyuréthanes) et divers adjuvants (souvent de la paraffine) pour faciliter l'homogénéisation du mélange et le démoulage. Le mélange va ensuite être introduit dans des moules, dans lesquels il sera chauffé, puis refroidi pour obtenir les manches bruts.

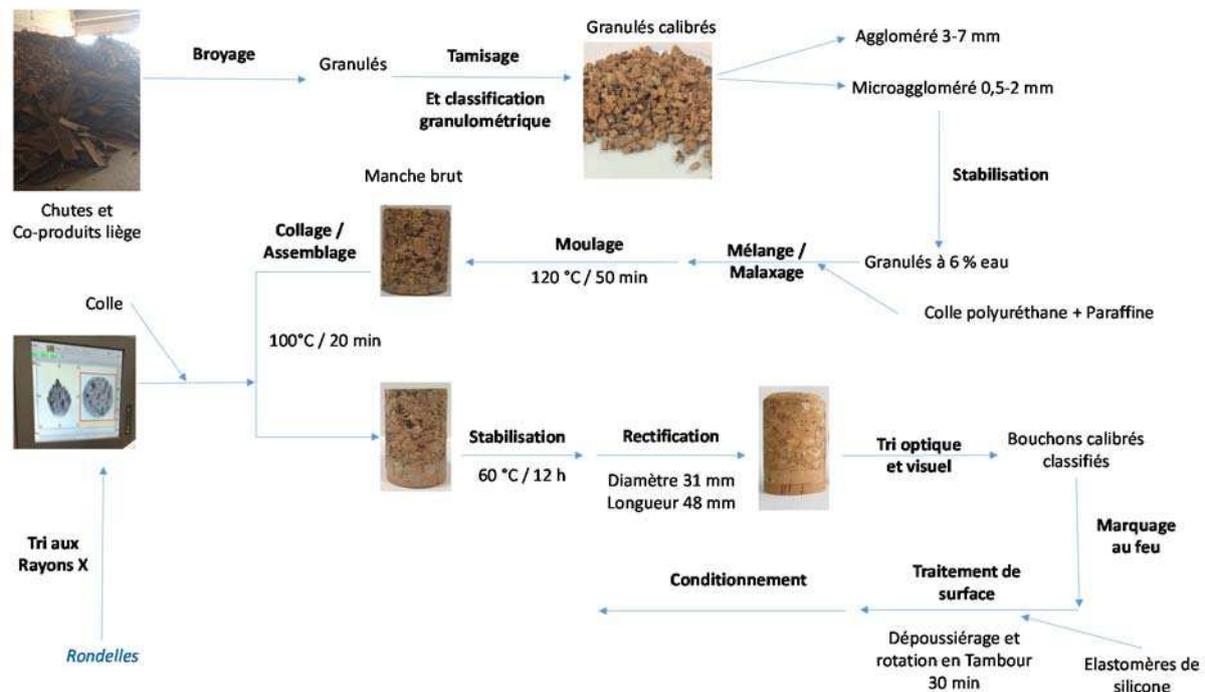


Figure 29 : Procédé d'élaboration des manches et bouchons A2R.

5.2.3 Obtention des bouchons A2R

Par la suite, les rondelles vont être collées sur le manche après qu'une compression soit appliquée sur l'ensemble. Les A2R vont ensuite passer en four pour polymérisation. La polymérisation complète des colles utilisées se termine par une étape de stabilisation contrôlée. Les bouchons A2R seront ensuite rectifiés au diamètre désiré, chanfreinés puis triés visuellement par des opérateurs en fonction de leur aspect visuel. Plusieurs traitements peuvent ensuite être appliqués au bouchon final :

- Marquage au feu qui nécessite une nouvelle étape de tri visuel ;
- Application d'une bande de paraffine pour faciliter le bouchage et surtout l'extraction ;
- Traitement de surface pour améliorer l'extraction.

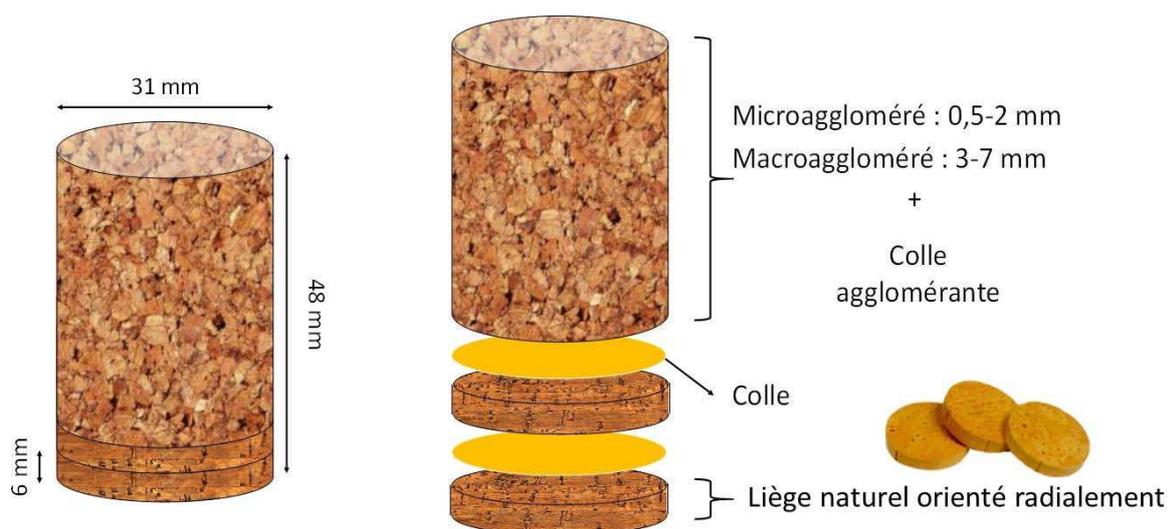


Figure 30 : Représentation d'un bouchon A2R avec ses dimensions caractéristiques. La vue éclatée permet de mettre en avant les différents éléments du bouchon à savoir, le manche aggloméré avec différentes tailles de particules de liège possible et les deux rondelles en liège naturel séparées par une couche de colle.

5.3 Structure et propriétés des bouchons A2R

5.3.1 Structure

L'agglomération du liège dans les bouchons A2R est réalisée à l'aide de colle polyuréthane. Les prépolymères des polyuréthanes sont obtenus par la réaction d'un polyol avec un polyisocyanate. Ce mécanisme de polyaddition a été découvert par Adolphe Wurtz en 1849 (Eq. 18) et est rappelé ci-après.



Selon la nature chimique du groupement R₂ (Figure 31) les colles obtenues seront :

- Aromatiques, comme les colles MDI (Diphénylméthane diisocyanate) et TDI (Toluène diisocyanate)
- Aliphatiques avec des chaînes carbonées linéaires, comme pour les colles HDI (Hexaméthylène diisocyanate) et IPDI (Diisocyanate d'isophorone).

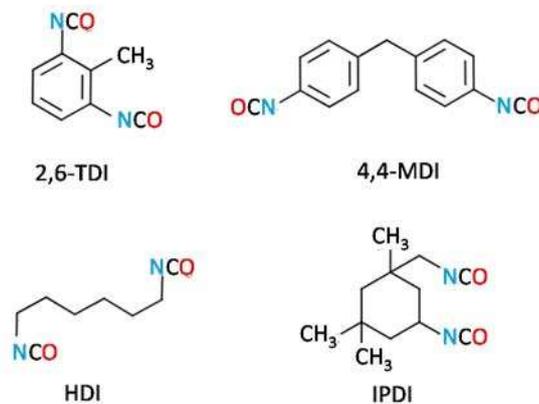


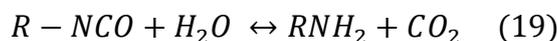
Figure 31 : Diisocyanates utilisés pour les colles polyuréthanes aromatiques et aliphatiques.

La fonctionnalité de ces colles dépend essentiellement de la structure de la chaîne carbonée, du nombre de groupements NCO disponibles, de la viscosité... On retrouve des polymères de ce type avec ajout de catalyseurs dans l'élaboration d'autres matériaux comme les mousses expansées (bâtiment, ameublement...) pour leur qualité isolante, leur forte adhérence sur tout type de surface, leur légèreté ou encore dans les colles à bois.

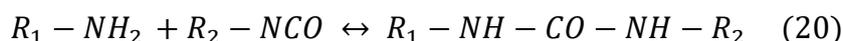


Le mécanisme de polymérisation des colles se déroule en deux étapes comme décrit ci-dessous^{295,296,297} :

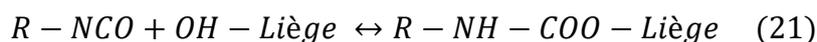
1. Décarboxylation du groupement isocyanate avec l'eau entraînant la formation d'une amine sous l'effet du chauffage (Eq. 19).



2. Réaction de cette amine avec un groupement isocyanate d'une autre chaîne de prépolymère permettant la formation du réseau (Eq. 20).



Ce réseau possède également la capacité de se lier à des groupements hydroxyles en accord avec la réaction de polyaddition de Wurtz. Cette réaction survient entre le réseau de polyuréthane et les groupements hydroxyles de la cellulose du liège²⁹⁸ comme décrit ci-dessous (Eq. 21) :



Cette réaction conduit donc à la formation d'un groupement uréthane ou parfois appelé carbamate. La distinction du réseau de colle polyuréthane et des particules de liège est possible une fois la polymérisation terminée par observation au microscope électronique à balayage (Figure 32) sur des manches agglomérés de liège^{299,300}. C'est également cette réaction qui se produit lors du collage des rondelles de liège naturel sur les manches agglomérés.

²⁹⁵ Dusek K., (1991) Polymer network : A challenge to theorist and technologist. *Journal of Macromolecules and Chemistry*, A28(9), 843-863.

²⁹⁶ Henry I., (1998). Synthèse et polymérisation de polyuréthanes acrylates à base de polybutadiène hydroxytelechelique : Morphologie et propriétés. *Thèse de doctorat*.

²⁹⁷ Lhomme J., (2013). Nouveaux catalyseurs et systèmes catalytiques appliqués à la synthèse du polyuréthane via la réaction isocyanate-alcool. *Thèse de doctorat*

²⁹⁸ Morack AJ., (1970) Application of blocked diisocyanates. *Tappi*, Part 4, 2278-2283.

²⁹⁹ Pereira H. & al, (1989) Scanning electron microscopy observations of insulation cork agglomerates. *Materials Science and Engineering A*, 111, 217-225.

³⁰⁰ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

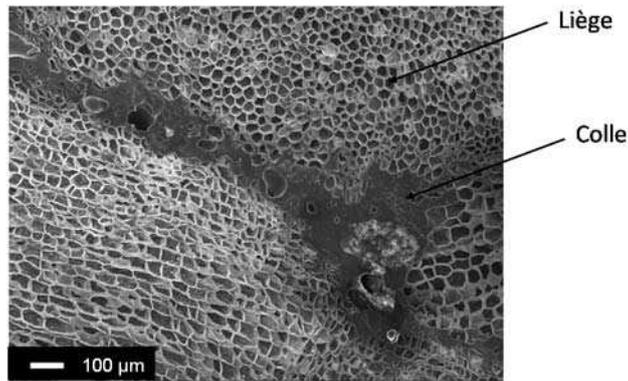


Figure 32 : Observation par microscopie électronique à balayage de liège aggloméré³⁰¹

5.3.2 Les propriétés mécaniques des bouchons de liège aggloméré

Les propriétés mécaniques des bouchons ont surtout été étudiées sur le liège naturel. Cependant, de plus en plus d'études s'intéressent aux agglomérés de liège et aux bouchons dits techniques. En effet, comme il a été décrit précédemment, les particules de liège formées à partir des co-produits de liège peuvent être recyclées dans différents domaines pour lesquels les propriétés mécaniques du liège sont recherchées pour renforcer des matériaux.

Le rôle des colles

Les propriétés mécaniques du liège aggloméré reposent sur un point essentiel : l'affinité entre le liège et le liant utilisé pour l'agglomération des particules de liège. La présence de cette colle va conférer au liège aggloméré des propriétés mécaniques différentes de celle du liège naturel (Figure 33).

³⁰¹ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

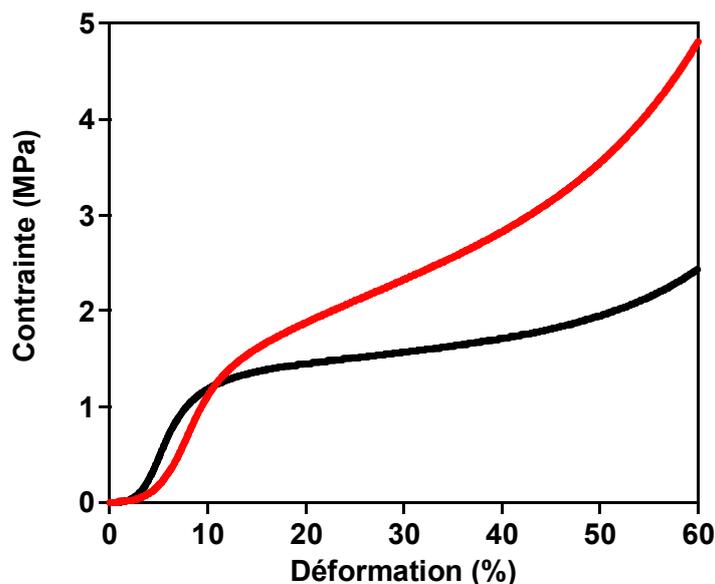


Figure 33 : Courbe contrainte-déformation en compression pour un échantillon de liège micro-aggloméré (-) et de liège naturel (-)³⁰².

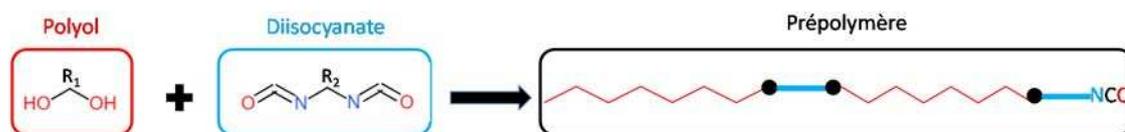
À ce jour, les colles polyuréthanes sont les plus utilisées car elles confèrent une meilleure résistance au matériau par rapport à d'autres adhésifs comme la caséine, qui n'est plus utilisée depuis quelques années. L'étude de l'affinité entre le liège et le liant peut être abordée de différentes manières. Les mesures de résistance mécanique en traction ou en flexion 3 points permettent de déterminer la force nécessaire pour rompre le matériau. Ces études de résistance mécanique peuvent être couplées à des études de caractérisation physique et chimique de l'adhésion entre le liège et la colle par étude des propriétés de surface du liège (mesure d'angle de contact) et tensioactive de la colle (mouillabilité et adhésion)³⁰³.

Les propriétés des adhésifs reposent sur la nature des fonctions chimiques portées par les chaînes de polymères qui les compose (fonctions aliphatiques, aromatiques ...) mais aussi sur leurs tailles (Figure 34). Au sein du pré-polymère de polyuréthane, la partie composée par le polyol va représenter le segment « mou » du polymère alors que le diisocyanate représentera le segment « dur ». La rigidité du système va donc être définie par la nature chimique du diisocyanate.

³⁰² Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

³⁰³ Teixeira MJ. & al, (1996) Influence of the wetting properties of polymeric adhesives on the mechanical behaviour of cork agglomerates. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 10(11), 1111-1127.

1^{ère} étape



2^{ème} étape

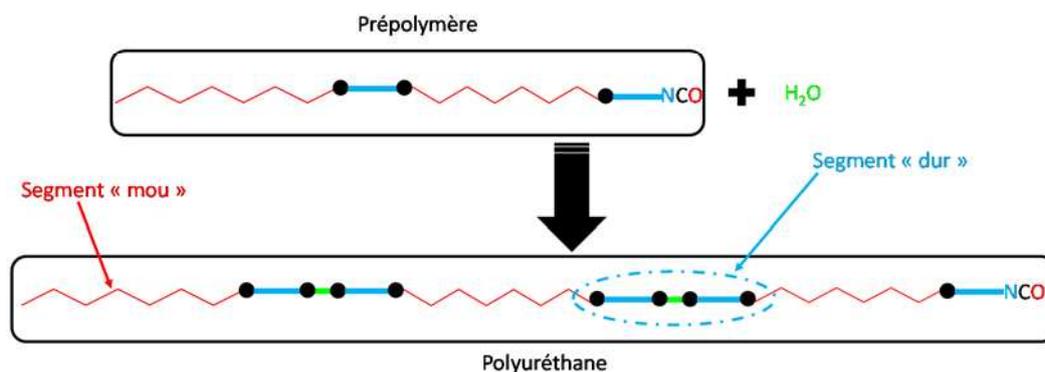


Figure 34 : Polymérisation des polyuréthanes et structure des adhésifs.

Le rôle des granulés

Dans le cas des bouchons en liège aggloméré, l'anisotropie du matériau est négligeable comparée à celle observée dans le cas du liège naturel. Cependant, même si les granulés de liège sont supposés être répartis de façon aléatoire, une certaine orientation cellulaire peut être observée à cause du procédé d'obtention du liège aggloméré. En effet, le remplissage des moules se fait par vibration puis compaction ce qui peut favoriser une orientation préférentielle des granulés dans le sens de compaction. Cette orientation peut être à l'origine d'une légère anisotropie dans le matériau d'un point de vue des propriétés mécaniques³⁰⁴.

Lorsque les propriétés mécaniques sont étudiées en traction, il a été mis en évidence que les zones de fracture apparaissaient toujours au sein des granulés ou à l'interface granulés/liant mais jamais au sein du réseau de colle (Figure 35). La force de résistance à la rupture est dépendante du type de colle et est favorisée par des polymères à chaînes courtes³⁰⁴.

³⁰⁴ Teixeira MJ. & al, (1996) Influence of the wetting properties of polymeric adhesives on the mechanical behaviour of cork agglomerates. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 10(11), 1111-1127.

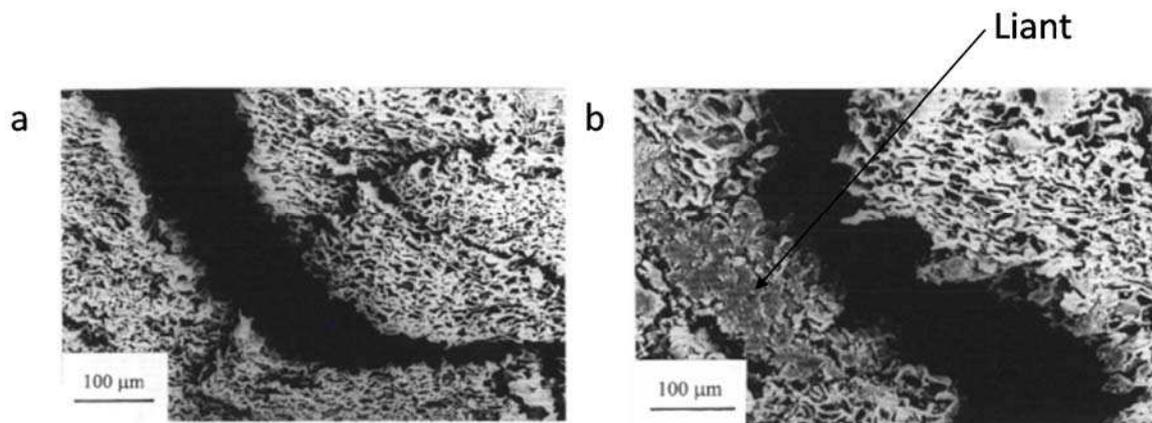


Figure 35 : Image MEB de liège aggloméré soumis à un test de traction. (a) Fracture au sein d'une particule de liège et (b) à l'interface liège/liant³⁰⁵.

D'autres facteurs peuvent altérer les propriétés mécaniques des agglomérés de liège comme la masse volumique et la taille des particules³⁰⁶. En effet pour des masses volumiques plus élevées, les agglomérés de liège présentent des modules de Young plus élevés, signe d'une résistance à la contrainte plus importante.

Facteurs environnementaux

Les conditions de stockage sont d'autres facteurs pouvant influencer ces propriétés, notamment l'humidité relative³⁰⁷. Il a été mis en évidence que, tout comme pour le liège naturel, les propriétés mécaniques en compression sont affectées par l'humidité relative lorsque celle-ci est supérieure à 50 %, avec une diminution du module de Young d'un facteur 3 pour les deux matériaux. Cependant, il a été démontré que cet impact est plus limité dans le cas des bouchons agglomérés A2R et micro-agglomérés en raison de la présence de liant hydrophobe qui va diminuer l'affinité du matériau composite pour l'eau et ainsi limiter son impact sur les propriétés mécaniques. Ce phénomène est accentué pour les bouchons techniques dans lesquels les concentrations en colle et en additifs sont plus élevées (Figure 36)

³⁰⁵ Teixeira MJ. & al, (1996) Influence of the wetting properties of polymeric adhesives on the mechanical behaviour of cork agglomerates. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 10(11), 1111-1127.

³⁰⁶ Jardin RT. & al, (2015) Static and dynamic mechanical response of different cork agglomerates. *Materials and Design*, 68, 121-126.

³⁰⁷ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

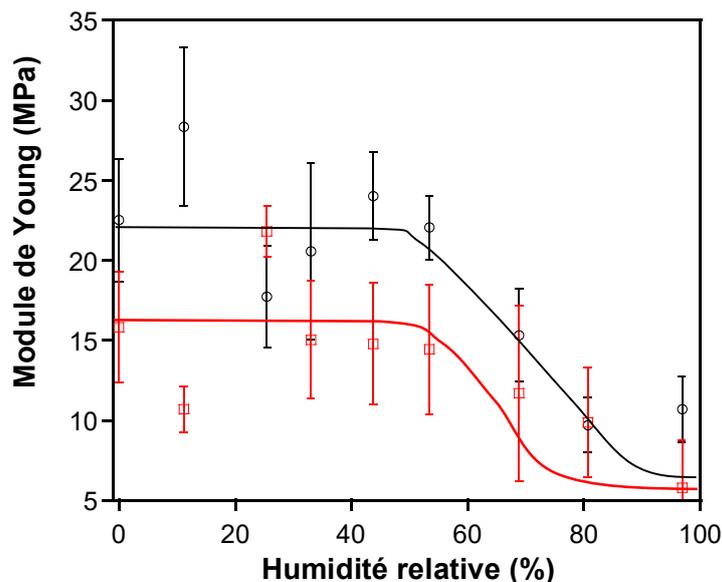


Figure 36 : Effet de l'hydratation sur le module de Young en compression uniaxiale pour le liège naturel (○), et le liège micro-aggloméré (□)³⁰⁸.

Propriétés mécaniques en dynamique

L'étude de la réponse du liège aggloméré par DMTA a également été réalisée³⁰⁸. Ces dernières études ont notamment permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes au sein des agglomérés de liège (Figure 37). En effet, tout comme pour le liège naturel, lorsque la température augmente, le module de conservation E' diminue ce qui rend compte d'une augmentation de mobilité moléculaire et donc d'une plus grande souplesse du matériau. Cependant, la valeur de E' reste supérieure pour le liège aggloméré (100 MPa à -100 °C) en comparaison au liège naturel (90 MPa), en raison de la présence de liant. De plus, des variations de $\tan \delta$ sont observables. En effet, les deux pics observés pour le liège naturel ne sont plus clairement identifiables dans le cas du liège aggloméré et seul le pic à 10 °C semble présent pour la relaxation α du liège (la relaxation secondaire liée à la mobilité des groupements hydroxyles du liège n'est plus détectable). Un deuxième pic apparaît à -45 °C dans le cas des agglomérés. Il correspond à la relaxation α des polyuréthanes associé à leur transition vitreuse qui se produit à cette température³⁰⁹.

³⁰⁸ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

³⁰⁹ Mark JE., (1999). Polymer data handbook.

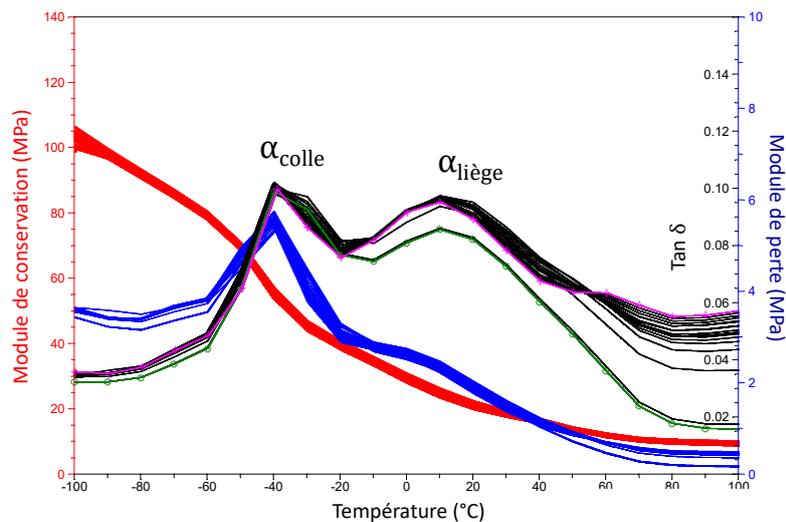


Figure 37 : Spectre DMTA obtenu pour un bouchon en liège micro-aggloméré équilibré à 53 % HR et stimulé à des fréquences allant de 1,2 Hz (-) à 18 Hz (-)³¹⁰

Il est également important de noter que les applications du liège aggloméré ne se limitent pas essentiellement aux bouchons. En effet le liège aggloméré est parfois utilisé comme renfort dans des systèmes de sandwich pour la construction. Ces applications nécessitent également d'évaluer la réponse du liège lorsqu'il est soumis à différentes contraintes ce qui nous permet d'avoir accès à d'autres données concernant les propriétés mécaniques du liège aggloméré ³¹¹ , ³¹² . Les principales données bibliographiques concernant les propriétés mécaniques des agglomérés de liège sont récapitulées dans le Tableau 8.

³¹⁰ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

³¹¹ Reis L. & al, (2009) Mechanical behavior of sandwich structures using natural cork agglomerates as core materials *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 11(6), 487-500.

³¹² Sargianis J. & al, (2012) Natural cork agglomerate employed as an environmentally friendly solution for quiet sandwich composites. *Scientific Reports*, 2(403), 1-6.

Tableau 8 : Données de la littérature relatives aux propriétés mécaniques en compression et traction uniaxial pour différents liège agglomérés.

Echantillon	Liant (polyuréthane)	Taille particules (mm)	Densité particules (kg.m ⁻³)	HR	Plan de compression	E _{compression} (MPa)	E _{traction} (MPa)	ε _{rupture} (%)	Référence
Cube 20 mm	Chaîne courte (8%)				Compaction	41 ± 3	109 ± 8	7,7 ± 0,8	Teixera ³¹³
Plaque 200x20X20 mm	Chaîne longue (8%)	-	-	Amb	Transverse	74 ± 6	93 ± 5	8,3 ± 0,2	
					Compaction	35 ± 1			
					Transverse	43 ± 7			
Cube 15 mm	-	-	-	33%	-	15 ± 3,7	-	-	Lagorce- Tachon ³¹⁴
				100%		5,8 ± 3,4			
Cube 60 mm	-	-	216,2	-	-	6	-	-	Jardin ³¹⁵ , 2015
			157,0			2,5			
Cylindre 946 mm ³ (diamètre 10,65 mm)	-	-	-	-	-	2,8	-	-	Sargianis ³¹⁶
Cube 50 mm	-	2-3	125	-	-	16,47	-	-	Carvahlo ³¹⁷
		2-4	216			29,56			
Plaque 50x50x40 mm	-	1-5	280	-	-	1,27	-	-	Lakreb ³¹⁸

- : Non renseigné, Amb : ambient, E : Module de Young, ε : déformation

Nb : Seul le premier auteur des références est mentionné dans ce tableau

Les études réalisées en compression et/ou traction uniaxiale sur des bouchons agglomérés sont peu présentes dans la littérature. En effet, l'étude des propriétés mécaniques du liège aggloméré est principalement réservée pour des applications autres, tels que la construction ou l'absorption de choc. Les tests appliqués pour caractériser ces propriétés mécaniques sont souvent peu représentatifs de l'utilisation faite en œnologie. En effet, on privilégiera plutôt

³¹³ Teixeira MJ. & al, (1996) Influence of the wetting properties of polymeric adhesives on the mechanical behaviour of cork agglomerates. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 10(11), 1111-1127.

³¹⁴ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

³¹⁵ Jardin RT. & al, (2015) Static and dynamic mechanical response of different cork agglomerates. *Materials and Design*, 68, 121-126.

³¹⁶ Sargianis J. & al, (2012) Natural cork agglomerate employed as an environmentally friendly solution for quiet sandwich composites. *Scientific Reports*, 2(403), 1-6.

³¹⁷ Carvahlo P., Analysis of the mechanical behavior and identification of failure in sandwich structures with cork cores. *Department of Mechanical Engineering IST Lisbon*

³¹⁸ Lakreb N. & al, (2015) Mechanical behavior of multilayered sandwich panels of wood veneer and a core of cork agglomerates. *Materials and Design*, 65, 627-636.



des tests en flexion 3 ou 4 points^{319,320,321,322} ou des tests d'impact^{323,324,325}. L'effet de la formulation des manches agglomérés sur les propriétés mécaniques du liège aggloméré reste donc à explorer notamment sur la réponse à la compression. Ceci est d'autant plus vrai que dans les différentes études, les informations relatives à la formulation du liège aggloméré (nature de la colle, taille des granulés ...) utilisés sont souvent incomplètes.

5.3.3 Les propriétés de transfert des bouchons de liège aggloméré

À ce jour, les propriétés de transfert aux gaz des bouchons A2R n'ont été que très peu étudiées. En effet, même si le liège aggloméré est actuellement utilisé et étudié pour le développement des bouchons techniques, peu d'études se sont intéressées au transfert de gaz pour des applications aux vins effervescents. Pourtant Liger-Belair *et al.* souligne l'importance du rôle des transferts de gaz dans le vieillissement des vins effervescents, notamment le rôle du transfert de dioxyde de carbone^{326,327}. En effet, au vu de leur procédé d'élaboration, après la prise de mousse, les vins effervescents peuvent être assimilés à des solutions hydro-alcooliques sursaturées en CO₂ avec l'instauration d'un équilibre entre le CO₂ dissous dans le liquide et le CO₂ présent dans l'espace de tête. Cet équilibre repose sur la loi de Henry décrite ci-dessous (Eq. 22) :

$$[CO_2]_{dissous} = H \times p_{CO_2} \quad (22)$$

où H représente la constante de Henry (mol.m⁻³.Pa⁻¹), dépendante de la nature du gaz et de celle du liquide, de la température et de la pression de CO₂ (p_{CO_2}) dans l'espace de tête à l'équilibre.

³¹⁹ Castro O. & al, (2010) Cork agglomerates as an ideal core material in lightweight structures. *Materials and Design*, 31,425-432

³²⁰ Lakreb N. & al, (2015) Mechanical behavior of multilayered sandwich panels of wood veneer and a core of cork agglomerates. *Materials and Design*, 65, 627-636.

³²¹ Reis L. & al, (2009) Mechanical behavior of sandwich structures using natural cork agglomerates as core materials *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 11(6), 487-500.

³²² Diaz-Parralejo A, & al. (2003) Bending strength of black and composite agglomerates of cork. *Materials Letters*, 57, 4004-4008

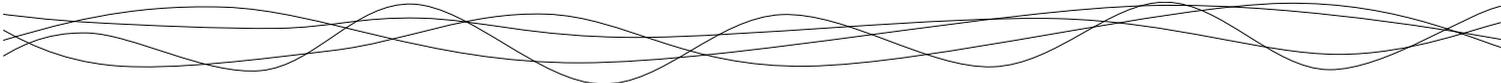
³²³ Jardin RT. & al, (2015) Static and dynamic mechanical response of different cork agglomerates. *Materials and Design*, 68, 121-126.

³²⁴ Fernandes FAO. & al, (2015) Comparing the mechanical performance of synthetic and natural cellular materials. *Materials and Design*, 82, 335-341

³²⁵ Sanchez-Saez S. & al, (2015) Experimental response of agglomerated cork under multi-impact loads. *Materials Letters*, 160, 327-330

³²⁶ Liger-Belair G. & al, (2011) Losses of dissolved CO₂ through the cork stopper during Champagne aging: toward a multiparameter modeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8), 4051-4056.

³²⁷ Liger-Belair G. & al, (2018) Evidence for moderate losses of dissolved CO₂ during aging on lees of a champagne prestige cuvee. *Journal of Food Engineering*, 233, 40-48.



Lors du bouchage des vins effervescents (après le dégorgement) la concentration en CO₂ dissous avoisine les 11,5 g.L⁻¹ à température ambiante^{328,329,330}. Cependant après 75 mois de vieillissement, une diminution de la concentration en CO₂ dissous (mesurée par dosage enzymatique avec une anhydrase carbonique) est observable (8,2 g.L⁻¹). Cette perte de CO₂ lors de la conservation peut être à l'origine des modifications organoleptiques du « bouquet »^{331,332} et des modifications des propriétés physiques des bulles^{333,334,335}. Tout comme dans le cas des transferts d'oxygène dans les bouchons en liège pour vin tranquille, il est essentiel de comprendre les mécanismes de transfert du CO₂ au travers des bouchons A2R pour vins effervescents (Figure 38). C'est dans cette optique que Liger-Belair *et al* (2011) ont proposé un modèle de transfert du CO₂ du vin effervescent vers l'extérieur au travers d'un bouchon A2R. Ce modèle repose sur deux lois : celle de Henry et celle de Fick. En effet, un gradient de pression de CO₂ existant de part et d'autre du bouchon (0,6 MPa au niveau de l'espace de tête contre 0,00004 MPa à l'extérieur) la diffusion de gaz vers l'extérieur se produit au travers de l'obturateur (ou de l'interface verre/obturateur). Cette diminution de pression dans l'espace de tête induit donc une perte en gaz dissous (Figure 38).

³²⁸ Liger-Belair G. & al, (2009) Kinetics of CO₂ fluxes outgassing from Champagne glasses in tasting conditions: The role of temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 1997-2003.

³²⁹ Liger-Belair G. & al, (2009) CO₂ volume fluxes outgassing from champagne glasses in tasting conditions: flute versus coupe. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 4939-4947.

³³⁰ Liger-Belair G. & al, (2010) On the losses of dissolved CO₂ during champagne serving. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 8768-8775.

³³¹ Priser C. & al, (1997) Representative Champagne wine extracts for gas chromatography olfactometry analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 3511-3514.

³³² Tominaga T. & al, (2003) Role of certain volatile thiols in the bouquet of aged Champagne wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 1016-1020.

³³³ Liger-Belair G. & al, (1999) Study of effervescence in a glass of champagne: frequencies of bubble formation, growth rates and velocities of rising bubbles. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 317-323.

³³⁴ Liger-Belair G. & al, (2006) Modeling the kinetics of bubble nucleation in champagne and carbonated beverages. *Journal of Physics and Chemistry B*, 110, 21145-21151.

³³⁵ Liger-Belair G., (2006) Nucléation, ascension et éclatement d'une bulle de champagne. *Annales de Physique*, 31, 1-133.

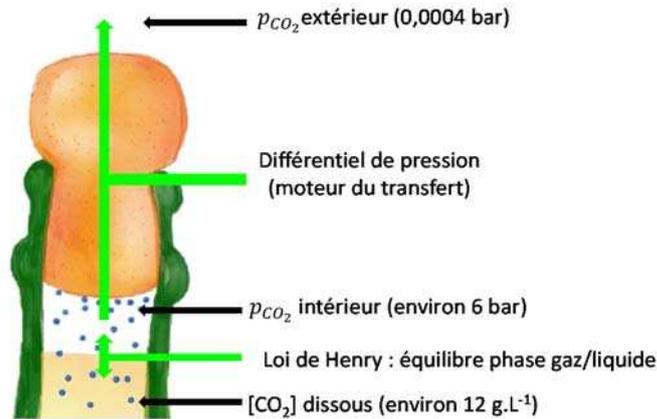


Figure 38 : Conditions initiales pour les transferts de CO₂ au travers des bouchons A2R pour la conservation des vins effervescents.

Cependant le bouchon A2R ayant une structure complexe, un manche aggloméré et deux rondelles en liège brut comportant des lenticelles orientées dans le sens du transfert, les auteurs ont donc décidé de simplifier leur modèle d'étude en considérant l'obturateur comme un matériau non hermétique permettant les transferts sans prendre en compte les chemins de diffusion à l'échelle moléculaire. Sur la base de ces hypothèses, et en simplifiant le système obturateur, les auteurs ont pu établir le système d'équations suivant (Eq. 23) :

$$\begin{cases} p_{CO_2}(t) = p_{CO_2}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \\ \tau = \frac{\delta(V_H + V_C \times HRT)}{DS} \end{cases} \quad (23)$$

τ	Temps caractéristique de l'exponentielle	s
V_H	Volume espace de tête	m ³
V_C	Volume phase liquide	m ³
T	Température	K
R	Constante des gaz parfait	8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
t	Temps	s
D	Coefficient de diffusion	m ² .s ⁻¹
S	Aire du col	m ²
δ	Longueur du bouchon dans le col	m

La résolution de ce système (23) en s'appuyant sur les deux valeurs de concentration obtenue pour un champagne jeune (YC) et un champagne âgé (OC) permet ainsi d'établir un modèle décrivant la perte de CO₂ au cours du temps lors de la conservation des vins effervescents (Figure 39).

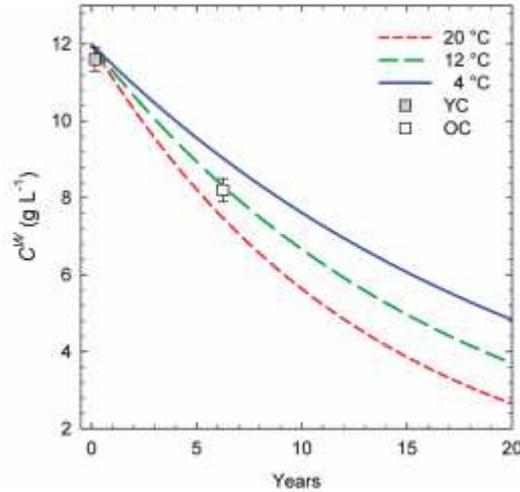


Figure 39 : Modélisation de la perte exponentielle de CO₂ en fonction du temps et de la température (YC : Young Champagne, OC : Old Champagne) basée sur une simplification du système bouchon A2R³³⁶.

Au vu du système d'Equation 23, il est établi que la température et le volume du contenant utilisé vont avoir un impact sur les propriétés de transfert aux gaz même si ce modèle peut-être éloigné de la réalité compte tenu des simplifications effectuées sur le système d'obturation A2R. Ce modèle a été appliqué à différentes séries d'échantillons afin d'établir des valeurs de coefficients de diffusion pour les bouchons A2R³³⁷ (Tableau 9).

Tableau 9 : Données de la littérature relatives aux propriétés de transfert des A2R.

Echantillon	Cuvée	Coefficient de diffusion D (m ² .s ⁻¹)	Référence
Champagne	2 et 75 mois	1,6 x 10 ⁻¹⁰	Liger-Belair, 2011
Champagne millésimé	1, 5, 12, 15, 20, 25 et 35 ans	5,2 à 8,8 x 10 ⁻¹¹	Liger-Belair, 2018
Champagne	1 à 12 ans	1,06 à 2,95 x 10 ⁻¹⁰	

³³⁶ Liger-Belair G. & al, (2011) Losses of dissolved CO₂ through the cork stopper during Champagne aging: toward a multiparameter modeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8), 4051-4056.

³³⁷ Liger-Belair G. & al, (2018) Evidence for moderate losses of dissolved CO₂ during aging on lees of a champagne prestige cuvee. *Journal of Food Engineering*, 233, 40-48.



Le modèle mis en place par ces auteurs³³⁸ permet également de prédire la durée de conservation du vin effervescent, en considérant le temps nécessaire pour que la concentration minimale en CO₂ soit inférieure à la concentration nécessaire pour l'effervescence.

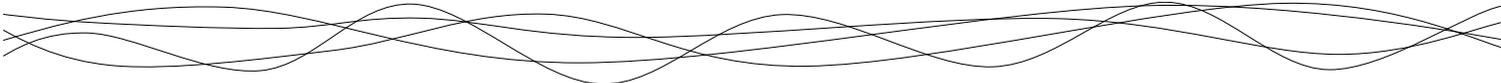
Cependant, les connaissances réelles sur le transfert du CO₂ au travers des bouchons A2R, dans des applications liées à la conservation des vins effervescent, restent à ce jour limitées (avec parfois peu d'informations sur la formulation des bouchons) et nécessitent une étude expérimentale approfondie, notamment concernant les transferts aux travers des différents éléments composant le bouchon A2R.

5.4 Conclusions et problématique de la thèse

À ce jour, de nombreuses études ont été réalisées sur le liège naturel afin de caractériser ses propriétés mécaniques et de transfert aux gaz, avec des applications se rapportant à l'obturation des vins tranquilles. En revanche, en ce qui concerne l'obturation des vins effervescents, les études sur le liège aggloméré sont plus rares et de nombreuses questions scientifiques restent ouvertes, notamment à propos des propriétés mécaniques et barrières des bouchons A2R.

Bien que plusieurs études aient permis d'obtenir des grandeurs concernant les propriétés mécaniques du liège aggloméré, les données dans la littérature ne permettent pas de comprendre de façon approfondie le comportement du matériau lors de son utilisation en œnologie. En effet, il est essentiel de comprendre l'impact de l'adhésif présent dans le liège aggloméré sur les propriétés mécaniques et de transfert aux gaz des bouchons A2R, comparé à celles du liège naturel. Il est donc nécessaire de déterminer comment la quantité mais également la nature chimique de la colle peut avoir un impact sur ces propriétés. La granulométrie du liège utilisée est également un facteur qu'il est nécessaire d'étudier pour comprendre les propriétés des bouchons A2R. L'impact de l'hydratation du matériau reste un point à éclaircir ainsi que l'évolution du matériau dans le temps lorsque ce dernier est soumis à un test de vieillissement à des températures variables. En effet, l'interaction entre le liège et certaines molécules du vin comme l'éthanol est encore un phénomène mal appréhendé actuellement.

³³⁸ Liger-Belair G. & al, (2018) Evidence for moderate losses of dissolved CO₂ during aging on lees of a champagne prestige cuvee. *Journal of Food Engineering*, 233, 40-48.



Concernant les propriétés de diffusion des gaz, un modèle de transfert du CO₂ a été établi mais ce modèle reste à approfondir. Par ailleurs, ce modèle nécessite de connaître le coefficient de diffusion du gaz au travers de l'obturateur. Or, très peu de données fiables sont connues à ce sujet. Il s'avère donc nécessaire de connaître de manière approfondie les phénomènes de transfert au sein des bouchons A2R et leurs relations avec les propriétés mécaniques et chimiques. Pour ce faire, il est indispensable d'aborder le problème en étudiant le rôle de chaque constituant du bouchon A2R à savoir la colle utilisée, le type de rondelles, la taille des particules du manche... afin d'aboutir à un modèle le plus proche possible de la réalité. Cette étude compartimentée permettra également de déterminer l'implication de chaque composant dans le transfert total de gaz et d'identifier les paramètres limitant les transferts.

Il est essentiel pour la caractérisation des propriétés mécaniques et de transfert des bouchons A2R de s'attarder sur chaque constituant en contrôlant au mieux les procédés de fabrication, les intrants et la matière première. Ainsi dans ce travail de thèse une seule et même origine de liège sera utilisée pour les deux tailles de granulés afin de s'affranchir au maximum de la variabilité apportée par le liège naturel. Les différents lièges agglomérés sont également obtenus à partir d'un unique lot de colle. Ceci implique de travailler en collaboration avec un partenaire industriel capable de fournir en quantité suffisante un échantillonnage calibré et produit à l'échelle industrielle (afin notamment de s'affranchir de la variabilité liée à la production d'échantillon à la paillasse). Cette collaboration permet de travailler avec des échantillons au plus proche des conditions réelles de fabrication des obturateurs. Ce sujet est donc totalement adapté pour un partenariat CIFRE permettant à la fois de répondre à des questions fondamentales sur le matériau et appliquées pour la profession.

Les travaux de cette thèse ont pour but de caractériser de façon approfondie les propriétés mécaniques et de transfert aux gaz des bouchons A2R, en étudiant séparément les différents composants des obturateurs (manches, rondelles, colles...) ainsi que différentes formulations possibles (nature et quantité de colle, taille de particules...). La compréhension des phénomènes de transfert mis en jeu, les relations établies entre propriétés, structure, formulation et mise en œuvre ainsi que l'étude de l'évolution des propriétés au cours du vieillissement du matériau permettront certainement de mieux répondre aux questions se posant au sein de la profession, en allant du fabricant vers l'utilisateur. Au niveau de la

fabrication, les résultats obtenus permettront d'améliorer la qualité et la performance des procédés d'élaboration en modifiant les procédures de fabrication et les spécifications, voire en développer de nouvelles. Au niveau œnologique, la connaissance acquise dans cette thèse permettra, d'une part, de définir de meilleurs critères pour le classement et le choix des obturateurs pour une application visée et, d'autre part, de mieux comprendre l'évolution des vins effervescents au cours de leur vieillissement en bouteille.

Ce travail de thèse développera 4 axes principaux autour de problématiques liées au liège naturel ou aggloméré (Figure 40). Un premier chapitre sera consacré à la structure du liège et à la caractérisation des propriétés physico chimiques des différents intrants (liège et adhésifs). Un deuxième chapitre détaillera l'impact des intrants sur les propriétés mécaniques du liège aggloméré. Le troisième chapitre sera consacré à l'étude des transferts de gaz au travers des bouchons A2R. Enfin, un dernier chapitre sera dédié à l'étude du vieillissement du liège aggloméré en contact avec différents milieux simulants et l'évolution des propriétés barrières et mécaniques du matériau vieilli.

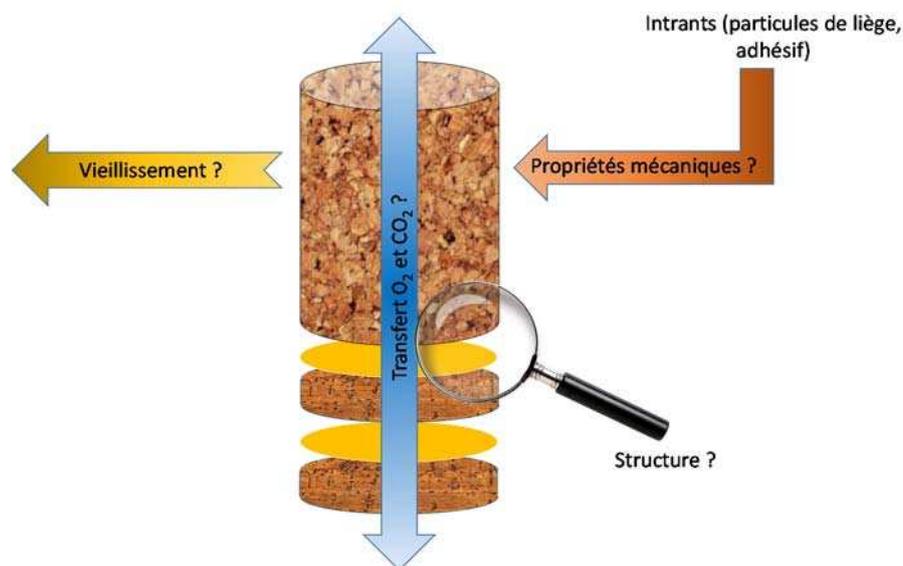


Figure 40 : Schéma bilan regroupant les 4 axes développés dans ce travail de thèse



CHAPITRE 2 :

*STRUCTURE ET CARACTÉRISTIQUES
PHYSICO-CHIMIQUES DU LIÈGE
NATUREL ET DES BOUCHONS
AGGLOMÉRÉS*



1. STRUCTURE DU LIÈGE NATUREL

Différentes techniques d'imagerie ont été utilisées pour caractériser la structure du liège, de l'échelle macroscopique (porosité interne du bouchon entier) à l'échelle nanoscopique (dizaine de nanomètre correspondant au diamètre des plasmodesmes). L'article intitulé "*Four hundred years of cork imaging: bulk vs pores investigated from the first microscope up to now*" joint ci-dessous présente les techniques d'imagerie utilisées jusqu'à ce jour pour décrire le liège naturel à différents niveaux d'échelles. Par cette approche structurale, il s'intéresse en particulier aux différences existantes entre les cellules composant le "*bulk*" et celles composant les lenticelles, en partant du bouchon entier (connectivité des lenticelles, porosité) jusqu'aux caractéristiques des cellules (dimension, structure et composition chimique).

La porosité interne des obturateurs entiers a été caractérisée par tomographie aux rayons X. Puis la structure alvéolaire des cellules du liège a été observée par microscopie optique, par microscopie électronique à balayage et pour la première fois par microscopie biphotonique. Les cellules du "*bulk*" se présentent sous la forme de tubes de section hexagonale alignés de manière assez bien organisés parallèlement à la direction radiale. En revanche, les cellules bordant les lenticelles sont désorganisées et leurs parois cellulaires sont dix fois plus épaisses. Cette densification des parois est due à un phénomène de lignification, qui conduit à une différence de composition chimique entre le "*bulk*" et les lenticelles. La présence de matière plus dense autour des lenticelles pourrait expliquer pourquoi le liège présente une plus forte rigidité dans la direction radiale que dans les directions axiale et tangentielle. A l'échelle nanoscopique, les plasmodesmes, petits canaux traversant les parois cellulaires, ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission. La structure de ces plasmodesmes, et notamment leur obstruction, est un point crucial qui fait encore débat à ce jour pour expliquer les mécanismes de transferts de gaz au travers des parois du liège. En effet, des plasmodesmes ouverts seraient en faveur d'un mécanisme de transfert de gaz dans des canaux selon un régime de diffusion de Knudsen alors que des plasmodesmes obstrués seraient en faveur d'un mécanisme de diffusion de surface entre les chaînes de polymère constituant la paroi. Les observations réalisées semblent montrer que les plasmodesmes sont obstrués, ce qui serait en faveur d'un mécanisme de transfert des gaz limité par la diffusion de surface au sein des parois cellulaires du liège.

Four hundred years of cork imaging: New advances in the characterization of the cork structure
Kevin Crouvisier-Urion, Julie Chanut, Aurélie Lagorce-Tachon, Pascale Winckler, Zi Wang, Pieter Verboven, Bart Nicolai, Jeannine Lherminier, Eric Ferret, Régis D. Gougeon, Jean-Pierre Bellat, and Thomas Karbowiak

Submitted in Scientific Reports

Abstract:

In 1665, Robert Hooke was the first to observe cork cells and their characteristic hexagonal shape using the first optical microscope, which was invented by him at that time. With the evolution of imaging techniques, the structure of cork has been analysed with greater accuracy over time. This work presents the latest advances in the characterization of this unique material through a multiscale approach. Such investigation brings new insight into the architecture of cork, particularly the differences between the cells of the bulk and those of lenticels. Cell differentiation from the bulk was restricted to one cell layer, which leads to a cell wall that is 10 times thicker for lenticels. They also displayed a different chemical composition because of unsuberization and a high lignin content in lenticels. Such advances in the knowledge of the structure and composition of cork cells contributes to a better understanding of the macroporosity of cork, down to the nanoscale.

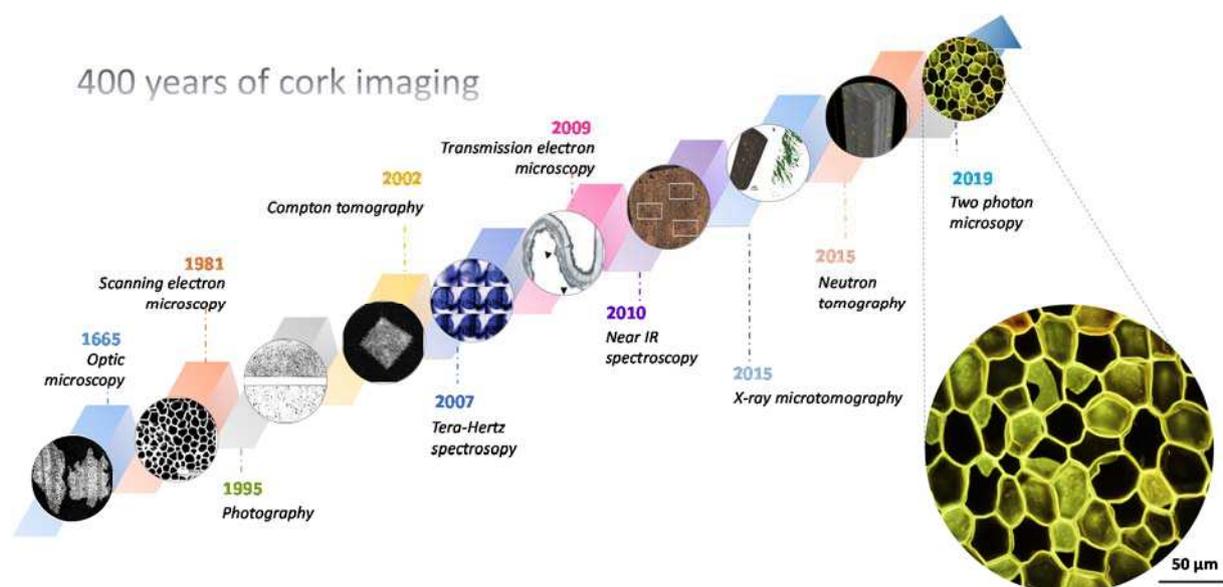


Figure 41: Evolution of the imagery on cork from 1665 up to now



1.1 Introduction

Robert Hooke, inventor of the first microscope, published a collection of his hand-drawn observations of biological samples in 1665 in a book entitled *Micrographia*³³⁹. Among the study of different plants or animals by Hooke, one of the most famous remains the first observation of cork cells from *Quercus suber* (Figure 42d). Optical microscopy allowed this first representation of the basic biological unit by Hooke, which was then defined as a “cell”³⁴⁰. Cork was described as an alveolar material composed of hexagonal dead and empty cells, referred to as “bulk” in the present work, and with an intercellular macroporosity, corresponding to lenticels. A finer description was only reported in 1981 by Gibson *et al*³⁴¹ using scanning electron microscopy (SEM). While Hooke only reported the orientation of cork cells in two directions, Gibson highlighted their specific 3D structure, which is at the origin of the anisotropy of the material. In fact, the structure of cork cells varies according to the observation plane (Figure 42e). In the plane perpendicular to the radial direction, cells appear as hexagons that are arranged according to a honeycomb structure. In the two other planes, either perpendicular to the tangential or to the axial directions, they exhibit a rectangular shape and are stacked up, similar to a brick wall. Furthermore, in the plane perpendicular to the tangential direction, the cell walls are corrugated. Gibson was also the first to point out the relationship between the cork cell structure and the mechanical properties of the material^{341,342}. Its remarkable near-zero Poisson’s ratio along the axial direction still makes cork an unique reference for the design of new advanced materials³⁴³. A model of the cork architecture³⁴⁴, as an alveolar system composed of closed porosity and with characteristic dimensions, was proposed based on SEM observations^{341,345}. However, no 3D imaging of cork cells was available at that time.

³³⁹ Hooke R., (1665) *Micrographia*. *Royal Society*.

³⁴⁰ Mazzaello P. & al, (1999) A unifying concept: the history of cell theory. *Nature Cell Biology*, 1, E13-E15.

³⁴¹ Gibson L.J. & al, (1981) The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377, 99-117.

³⁴² Gibson L.J., (2005) Biomechanics of cellular solids. *Journal of Biomechanics*, 38(3), 377-399.

³⁴³ Wu Y. & al, (2015) Three-dimensionnal bonded spongy graphene material with super compressive elasticity and near-zero Poisson’s ratio, *Nature Communications*, 6, article 6141.

³⁴⁴ Pullar R.C. & al, (2017) Ecoceramics : Cork-based biomimetic ceramic 3-DOM foams. *Materials Today*, 20, 1, 45-46.

³⁴⁵ Lagorce-Tachon A. & al, (2017) Contribution of image processing for analyzing the cellular structure of cork: Microscopy image morphological analysis. *Journal of Chemometrics*, 32(1).

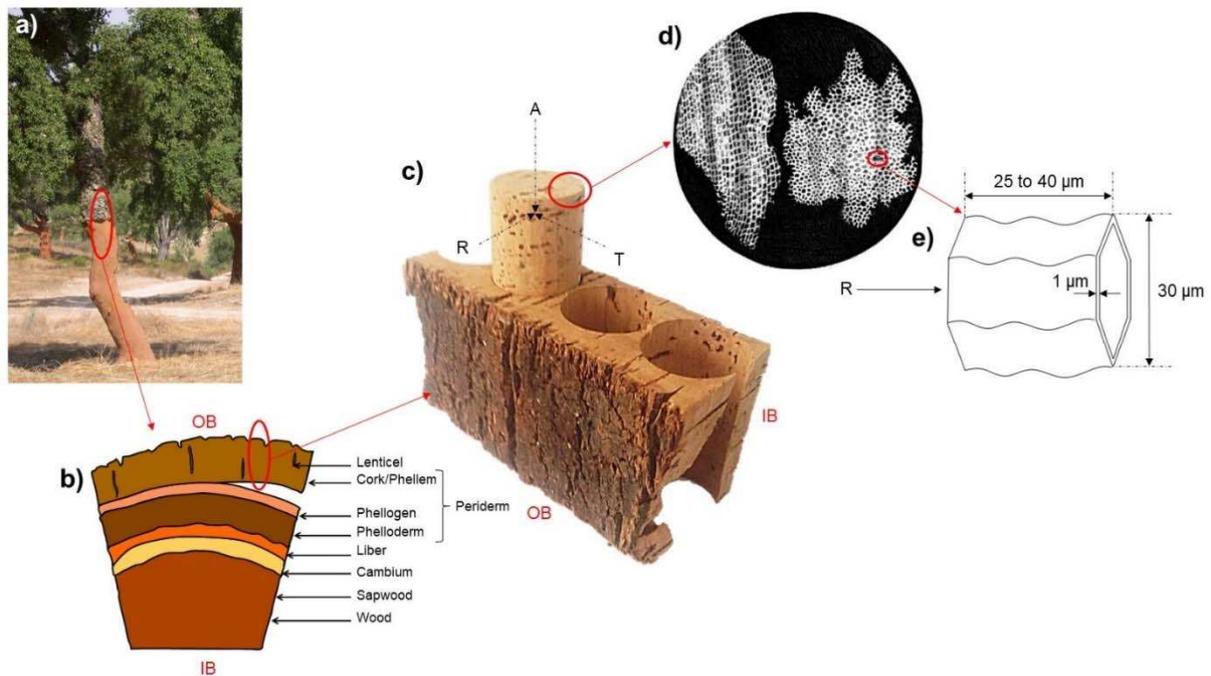


Figure 42: a) *Quercus suber* L. tree after cork bark harvesting. b) Representation of the axial section of cork tree (OB: outer bark; IB: inner bark). Letters A, R and T refers to the axial, radial and tangential directions, respectively. c) Tubbing of cork stopper from the cork bark. d) First observation of cork cells by Robert Hooke in 1665³⁴⁶. e) Characteristic shape and dimensions of a cork cell.

The typical anisotropic structure of cork cells is attributed to the biological development of *Quercus suber* L. tree. Cork results from the cell differentiation of the phellogen, which is restricted to one cell layer (Figure 42b). After the division from the phellogen cell, a limited thickening of the primary cell wall, which is rich in lignin, occurs. Cork cells are then subjected to a very rapid suberization as the consequence of an important metabolic activity with an increase in smooth endoplasmic reticulum and the production of vesicles by dictyosomes³⁴⁷. The genes that are responsible for this metabolic activity have been identified and are known to lead to the synthesis and linkages of the aromatic and aliphatic precursors of suberin³⁴⁸. Thus, the thick secondary cork cell wall is a result of this fast suberization. During this phenomenon, the protoplasmic layer also tends to be detached from the cell wall. Suberin deposition is immediately followed by the formation of the tertiary wall, which is mainly composed of polysaccharides and extractable compounds. Therefore, the development of

³⁴⁶ Hooke R., (1665) *Micrographia*. Royal Society.

³⁴⁷ Watterdorff J., (1973) The formation of cork cells in the periderm of *Acacia senegal* Willd. and their ultrastructure during suberin deposition. *Zeitschrift für Pflanzenphysiologie*, 72(2), 119-134.

³⁴⁸ Soler M. & al, (2007) A genomic approach to suberin biosynthesis and cork differentiation. *Plant Physiology*, 144, 419-431.



cork cells gives rise to a cell wall that is divided into three layers, which are mainly composed of suberin (45 wt %), lignin (22 wt %), polysaccharides (18 wt %) and extractable compounds, such as lipids³⁴⁹, terpenoids and phenolic compounds (15 wt %) ^{350,351}. Crossing the cell walls, thin channels with a diameter of ~100 nm, called plasmodesmata, were recently identified using transmission electron microscopy (TEM)³⁵². Plasmodesmata act as intercellular channels that mediate the cell-to-cell transport of signalling molecules, such as non-cell autonomous proteins or RNAs, in the living cells³⁵³. After their development, cork cells are autolyzed and undergo programmed cell death in response to environmental cues³⁵⁴. Thus, the resulting layer of cork, which is composed of dead cells, is an efficient insulator, either acting as a barrier to dehydration or as protection against fire for the oak tree in the Mediterranean peninsula.

Nevertheless, to ensure the gaseous exchanges between the oak tree and the environment, the phellem is sprinkled with lenticular phellogen (higher meristematic activity), which leads to the formation of lenticels^{355,356}. Lenticels are channels with a diameter in the millimeter scale that represent an open macroporosity across the cork bark. In the cork industry, cork stoppers are punched out from the tree bark perpendicularly to lenticels (Figure 42c). The quality and price of naturel cork stoppers are defined according to the external apparent surface porosity constituted by these lenticels, which is often visually determined by qualified workers. However, imaging coupled with image analysis is being used more frequently in this setting to classify cork quality. In that case, the sorting of cork is based on the surface density of lenticels, as determined by the 2D analysis of photographs^{357,358}. This sorting is sometimes also performed by probing the inner structure of the cork using X-ray radiography³⁵⁷. A higher number of lenticels indicates a lower quality of the cork. Several other imaging techniques have been developed to study cork, such as terahertz millimetre wave³⁵⁹ and near-infrared

³⁴⁹ Murray Scott F., (1964) Lipid deposition in intercellular space. *Nature*, 203, 164-165.

³⁵⁰ Silva SP. & al, (2005) Cork: properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews*, 50, 345-365.

³⁵¹ Teixeira RT. & al, (2010) Suberized cell walls of cork from cork oak differ from other species. *Microscopy and Microanalysis*, 16, 569-575.

³⁵² Teixeira RT. & al, (2009). Ultrastructural observations reveal the presence of channels between cork cells. *Microscopy and Microanalysis*, 15(06), 539-544.

³⁵³ Lucas WJ. & al, (2009) Plasmodesmata bridging the gap between neighboring plant cells. *Trends in Cell Biology*, 19(10), 495-503.

³⁵⁴ Greenberg JT., (1996) Programmed cell death. A way of life for plants. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 93(22), 12094-12097.

³⁵⁵ Lenzian KJ., (2006) Survival strategies of plants during secondary growth: barrier properties of phellemes and lenticels towards water, oxygen, and carbon dioxide. *Journal of Experimental Biology*, 57(11), 2535-2546.

³⁵⁶ Pereira H., (2007) Cork: Biology, production and uses.

³⁵⁷ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) The cork viewed from the inside. *Journal of Food Engineering*, 149(0), 214-221.

³⁵⁸ Pereira H. & al, (1996) The evaluation of the quality of cork planks by image analysis. *Holzforschung*, 50(2), 111-115.

³⁵⁹ Hor YL. & al, (2008) Non-destructive evaluation of cork enclosures using terahertz millimeter wave spectroscopy and imaging. *Applied Optics*, 47(1), 72-78.



spectroscopies³⁶⁰. X-ray^{361,362} and neutron tomographies³⁶³ were also used recently, showing that lenticels are not interconnected within a cork stopper. This implies that the limiting step in gas transfer is the crossing of cell walls. However, the mechanism of diffusion through the cork cell wall has not been fully identified³⁶⁴, as it can occur via surface diffusion through the polymers composing the cell wall^{365, 366} and/or via Knudsen diffusion through the plasmodesmata^{367,368}. The use of more recent and powerful imaging techniques can be an effective mean to investigate further the cell wall structure of cork.

From the invention of the first microscope to the present day, imaging has been used to describe the structure of cork, the arrangement of its cells and their characteristic dimensions and the spatial distribution of lenticels. However, the information available in the literature concerning the difference between the bulk cells and the lenticel cells in terms of structure and composition is scarce. The objective of this paper was to investigate this aspect based on multiscale imaging. First, at the mesoscale, X-ray computed tomography was used to characterize the structure and porosity of natural cork stoppers. Second, at the cellular scale, structural differences between the cells composing the bulk and lenticels were highlighted based on the development of a new method that employs two-photon microscopy. Finally, at the nanoscale, TEM was performed to observe the structure of the plasmodesmata that cross the cell walls.

³⁶⁰ Prades C. & al, (2010) Methodology for cork plank characterization (*Quercus suber* L.) by near-infrared spectroscopy and image analysis. *Measurement Science and Technology*, 21(6).

³⁶¹ Oliveira V. & al, (2016) Cork structural discontinuities studied with X-ray microtomography. *Holzforschung*, 70(1), 87-94.

³⁶² Brunetti A. & al, (2002) Cork quality estimation by using Compton tomography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 196(1-2), 161-168.

³⁶³ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) The cork viewed from the inside. *Journal of Food Engineering*, 149(0), 214-221.

³⁶⁴ Crouvisier Urion K. & al, (2018) Gas transfer through wine closures: A critical review. *Trends in Food Science and Technology*, 78, 255-269.

³⁶⁵ Lequin S. & al, (2012) Diffusion of oxygen in cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(13), 3348-3356.

³⁶⁶ Lagorce-Tachon A. & al, (2014) Diffusion of oxygen through cork stopper: Is it a Knudsen or a Fickian mechanism? *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(37), 9180-9185.

³⁶⁷ Brazinha C. & al, (2013) Gas transport through cork: Modelling gas permeation based on the morphology of a natural polymer material. *Journal of Membrane Science*, 428, 52-62.

³⁶⁸ Faria DP. & al, (2011) Permeability of cork to gases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8), 3590-3597.



1.2 Materials and Methods

1.2.1 Cork stoppers

Raw natural cork stoppers from *Quercus suber* were supplied from Bouchons Trescases S.A. (France). All experiments were performed on high-quality cork stoppers (class 0; diameter, 24 mm; length, 49 mm) without any washing or surface treatment. Lower quality cork stopper (class 4; diameter, 24 mm; length, 49 mm) was used for X-ray tomography.

1.2.2 Imaging

Optical microscopy

Optical microscopy images of thin cork slices were obtained in transmission mode using a Nikon TE 2000 microscope equipped with a Plan Fluor 40x objective (NA, 0.6; Nikon) and a DS-2M colour camera (Nikon). Image acquisition was performed in three observation planes.

Scanning electron microscopy

Cork cells were observed by SEM using a Jeol JSM 7600F microscope (15 kV). Prior to imaging, cork samples were cut with a razor blade, and coated with carbon (15–20 nm). Image acquisition was performed in three observation planes.

Transmission electron microscopy

Cork samples were high-pressure frozen in a Leica HPM 100 high-pressure freezer. Freeze substitution was performed subsequently using a Leica EM AFS 2 apparatus. Samples were substituted at -90 °C for 48 h with 2 % osmium tetroxide in acetone. The temperature was gradually increased to -60 °C for 46 h, then to -30 °C for 10 h using the same fluid (slope, 3 °C/h). Samples were rinsed with pure acetone at -30 °C, and then gradually infiltrated with mixtures of acetone/Epon resin, with increasing concentration of resin and temperature, up to 20 °C. Polymerization was performed at 60 °C. The blocks of Epon-embedded cork samples were thin-sectioned and sections were collected onto carbon/collodion-coated copper grids. Grids were stained with UranylLess for 8 min and lead citrate for 2 min (EMS). Sections were observed on a Hitachi H7500 transmission electron microscope operating at 80 kV and equipped with an AMT camera driven by the AMT software (Hitachi).



Two-photon microscopy

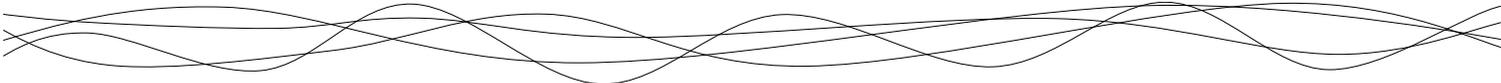
Two-photon imaging microscopy was performed to achieve 3D representations of the cell structure of cork based on lignin and suberin autofluorescence³⁶. Images were collected on a Nikon A1-MP scanning microscope equipped with a Plan APO IR 60x objective (NA, 1.27; Water Immersion; Nikon) at a scanning speed of 1 frame.s⁻¹. An IR laser (Chameleon, Coherent) was used to provide excitation at 800 nm. The autofluorescence emission of cork was collected on four detection channels: FF01-492/SP (400-492 nm), FF03-525/50 (500-550 nm), FF01-575/25 (563-588 nm) and FF01-629/56 (601-657 nm) (Semrock).

Prior to observation, cork was immersed in distilled water at 25 °C for 1 month to reach a high level of humidity, which improves image acquisition (as the objective used is not designed for dry samples). The 3D representation was obtained via the superposition of images scanned along the depth of the samples (with a step of 140 μm). Observations were performed along the plane perpendicular to the radial and axial directions of cork.

X-ray tomography

High- and low-quality cork samples were subject to micro-computed tomography scans using a Phoenix Nanotom micro-CT system (General Electric). The X-ray tube was tuned down to 45 kV and 445 μA to accommodate the low density of the material. As the height of the cork samples exceeded the height of the detector, the scans were completed in a series by scanning 1/3 of the cork at a time (heightwise). Projection images (2400) were captured with an exposure time of 500 ms over a 360 ° rotation with a 12 μm pixel resolution, resulting in a total acquisition time of 20 min per 1/3 of sample (and 1 h per whole cork sample). Octopus Reconstruction 8.9.2 (XRE) was used to produce reconstruction images via the filtered back projection algorithm, with the ring artefact correction and noise suppression modules enabled. Reconstructed images were then down sampled to 8 bits to reduce computational requirements during processing and analysis.

Reconstructed images were imported into Avizo for stitching and image processing. Each of the three image stacks obtained per cork sample was first trimmed and then subsequently registered to align the stacks for resampling/stitching. The stitched and therefore completely reconstructed cork samples were then subjected to further analysis.



Reconstructed 3D objects were analysed using Aviso software (Thermo Fischer Scientific). As cork is composed of atoms with a similar X-ray absorption factor, the very dense part of the matter inside the material will absorb a large amount of X-rays and appear in white on the reconstruction. By contrast, the pores will appear in black. Based on these considerations, it was possible to analyse the images obtained from stoppers. Each voxel in this 3D representation had a specific grey value (on a scale from 0 to 250), on which thresholding was based. Two thresholding were applied to isolate the lenticels (from 1 to 10 on the greyscale) and the densified matter (from 130 to 250 on the greyscale). The number of voxels corresponding to these two distinct thresholding was then determined to calculate the volume occupied by the pores and by the densified matter, respectively. It was also possible to represent the voxels associated with each thresholding within the full cork stopper and to observe their interconnection (interconnected voxels appear in the same colour in Figure 43).

1.2.3 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

For XPS analysis, cork was used as a powder and collected separately from the bulk and from the lenticels. It was sieved to obtain a powder granulometry $< 50 \mu\text{m}$ (corresponding to the size of a single cork cell) to determine its chemical composition.

XPS analysis was performed using a PHI Versaprobe 5000 apparatus. A monochromatic 50 W Al K α radiation (1486.7 eV) was used as the X-ray source. Measurements were carried out at room temperature inside an ultrahigh vacuum compartment. A spot with a diameter of $\sim 200 \mu\text{m}$ was analysed. High-resolution (pass energy, 58 eV) 45° emission angle integrated scans were acquired. XPS spectra were normalized according to C-C/C-H bonds (carbon 1s line at 284.6 eV). A quantification aimed at determining the percentage of carbon, oxygen and nitrogen was carried out on four replicates. Statistical analysis was performed to compare the two sets of samples using the Student's test ($p < 0.005$).



1.3 Results and discussion

1.3.1 Structural differences related to cork quality

Lenticel content is the main criterion defining cork quality. The quantification of lenticel density is made visually by qualified workers or by 2D imaging. However, this does not allow the characterization of the internal porosity of cork stoppers, as the sorting is based exclusively on the surface density of lenticels. To assess the inner porosity that is attributed to lenticels, X-ray tomography was performed on high-quality and low-quality cork stoppers. Figure 43 displays the results obtained upon image reconstruction. The observation of the cork stopper in the plane perpendicular to the axial direction (Figure 43a) showed that empty tube shapes, corresponding to lenticels, are surrounded by dense matter. Some growth rings that crossed lenticels perpendicularly appeared as dense matter (Figure 43a).

First, the porous volume of lenticels was evaluated using thresholding on black pixels on each slice of the stopper. The same image treatment was applied to achieve a 3D representation of the macroporous network of lenticels within the reconstructed cork stoppers of high (Figure 43b) or low (Figure 43c) quality. In both cases, lenticels were not interconnected within the stoppers. Moreover, a significant difference in porous volume was noticeable: ~ 2 % (v/v) for the higher grade and 6.1 % (v/v) for the lower grade stoppers. A few studies based on neutron or X-ray tomography have reported porous volumes ranging from 2 to 5.9 % (v/v) for high-quality stoppers and from 2.6 to 20.5 % (v/v) for low-quality stoppers^{369,370}. Despite the heterogeneity of this natural material, such variability is also dependent on the thresholding. Nevertheless, the internal porosity values determined here remain in accordance with the sorting that is performed in this industry, which is based on surface porosity³⁶⁹.

Second, the proportion of dense matter surrounding lenticels was calculated considering white pixels but without taking into account growth rings. The volume fraction of this dense matter bordering lenticels is more important for the lower grade (2.5 %) than for the higher grade (1.2 %) stoppers. On the one hand, it has been shown that a higher amount of lenticels increases the rigidity of the material^{371,372,373}. Thus, such increase is attributed to this

³⁶⁹ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) The cork viewed from the inside. *Journal of Food Engineering*, 149(0), 214-221.

³⁷⁰ Oliveira V. & al, (2016) Cork structural discontinuities studied with X-ray microtomography. *Holzforschung*, 70(1), 87-94.

³⁷¹ Pereira H., (2007) Cork: Biology, production and uses.

³⁷² Anjos O. & al, (2008) Effect of quality, porosity and density on the compression properties of cork. *European Journal of Wood and Wood Products*, 66(4), 295-301.

³⁷³ Dehane B. & al, (2014) Relationship between visual appearance and mechanical behavior of cork. *Asian Academic Research Journal of Multidisciplinary*, 1(23).

densification, which rigidifies the cork structure at the nanoscale. Unfortunately, on the other hand, no clear relationship between the presence of lenticels and the permeability of cork to gases has been established³⁷⁴. A better characterization of their structure at a lower scale will certainly help to understand better the role played by these densified pores in the gas barrier properties of cork.

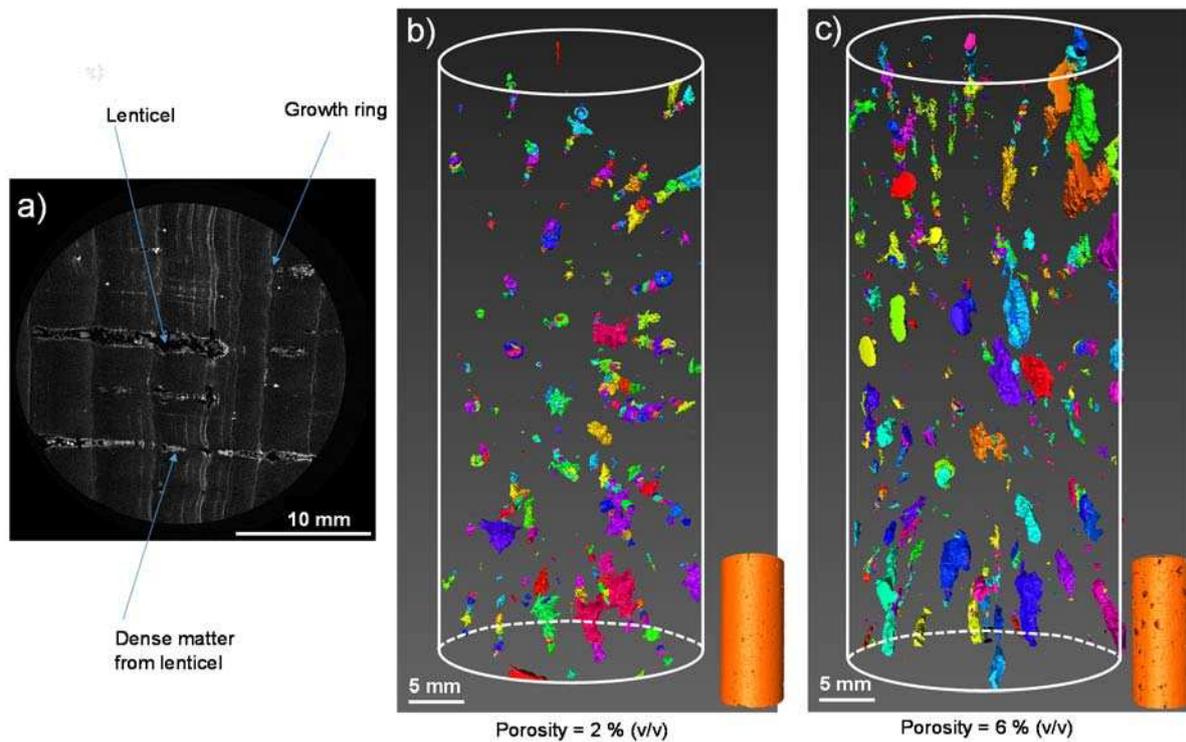


Figure 43: a) Cross section of a cork stopper, from X-ray tomography, illustrating the lenticels as holes (black pixels) with densified matter all-around (white pixels). Thresholding on black pixels was applied to determine the porosity of full cork stoppers of b) high-quality and c) low-quality grade.

X-ray tomography is a high-performance technique that can be used to investigate the inner structure of cork stoppers in a non-destructive way. Although, it is time consuming when high resolution is required, it is noteworthy that there has been progress in X-ray tomography toward faster and in-line applications³⁷⁵. Even if the cell structure can also be assessed using this technique (limited to the hundred micrometre scale), other imaging techniques are used to study more accurately the cells that compose the bulk and lenticels.

³⁷⁴ Oliveira V. & al, (2016) Cork structural discontinuities studied with X-ray microtomography. *Holzforschung*, 70(1), 87-94.

³⁷⁵ De Schryver T. & al, (2016) In-line NDT with X-Ray CT combining sample rotation and translation. *NDT & E International*, 84, 89-98.

1.3.2 Cork bulk and lenticels: investigation of the cell structure

It is preferable to observe cork cells via optical microscopy using very thin cork samples (with a thickness close to the size of a cell) to distinguish the cellular pattern clearly. Using this experimental precaution, the specific geometry of cork cells can be discerned: a hexagonal shape along the plane perpendicular to the radial direction and a rectangular shape along the planes perpendicular to the tangential and axial directions (Figure 44). The cells that border lenticels seem to be densified (Figure 44f), as observed previously using X-ray tomography.

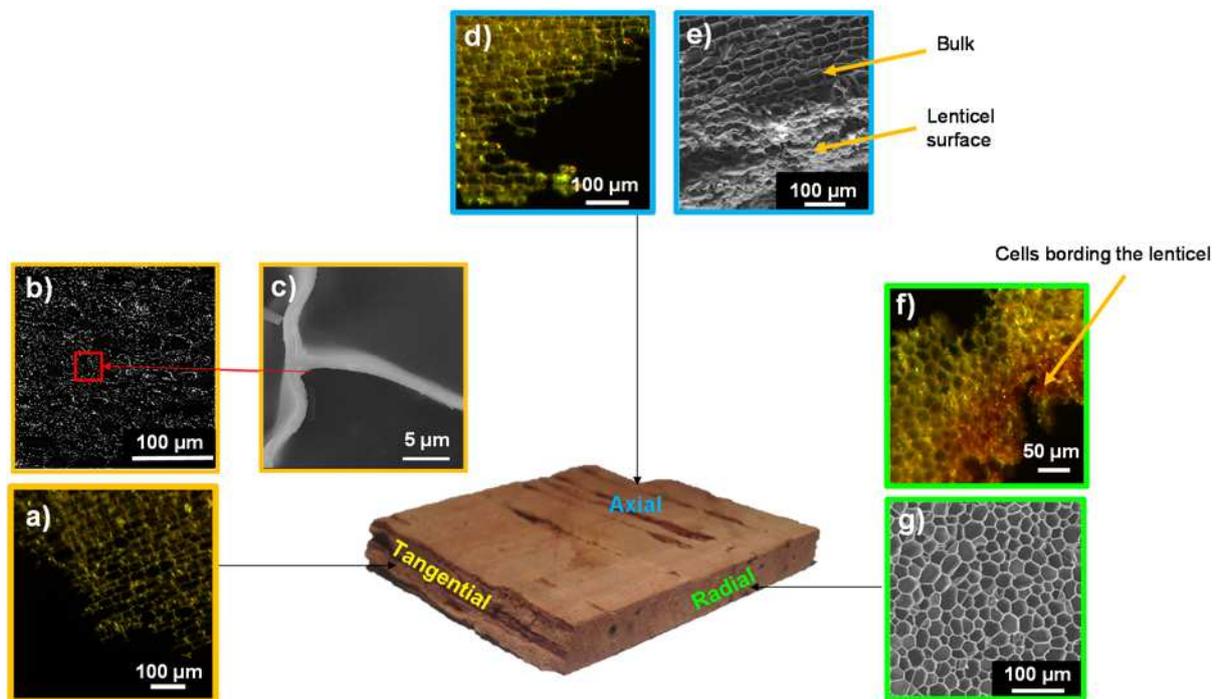


Figure 44: Cork structure observed from optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). **Tangential direction.** **a)** Cork bulk, from OM. **b)** Cork bulk, from SEM. **c)** Zoom in the cork cell wall. **Axial direction.** **d)** Cork bulk, from OM. **e)** Cork bulk and lenticel surface, from SEM. **Radial direction.** **f)** Cork bulk and lenticel, from OM. **g)** Cork bulk, from SEM.

The observation of cork cells is largely improved by the used of SEM. It then becomes possible to determine better the geometry of cells and their dimensions with a resolution lower than the micrometre, which approximately corresponds to the thickness of the cell wall³⁷⁶. Furthermore, the development of image analysis allowed a more accurate description of the geometry of cork cells. It is worth noting that the geometry of cork cells is not a perfect

³⁷⁶ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) Mechanical properties of cork: Effect of hydration. *Materials & Design*, 82,148-154



hexagon³⁷⁷ in the plane perpendicular to the radial direction; rather, deformed hexagons or pentagons are observed³⁷⁸ (Figure 44f and 44g). In the planes perpendicular to the axial and tangential directions, the cork bulk displays a brick-wall pattern, with larger cells in the tangential direction (~40 μm in size) compared with the axial direction. The geometry of the cells that comprise lenticels was not regular, as observed for the cells of the bulk, and they appeared to be densified (Figure 44e and 44f).

Even if SEM is a powerful tool for the analysis of the structure of cork cells, observations are performed on samples coated with carbon or gold and maintained under vacuum. These experimental conditions might alter the surface by masking defects because of the coating or by modifying the material, which undergo dehydration during image acquisition. Furthermore, although the resolution of SEM is rather good, better than 1 μm, it does not allow the observation of plasmodesmata crossing the cell wall. Thus, it was interesting to shift toward a method that allows the 3D observation of cork cells and provides more information about cork structure and cell wall composition in environmental conditions.

Two-photon microscopy is commonly used to perform 3D representations of plant or animal cells³⁷⁹. This technique is based on cell autofluorescence, which occurs in many plants. Lignin and, to a lesser extent, suberin, are two natural fluorophores, that display a range of emission from 440 to 540 nm and from 460 to 500 nm, respectively^{380,381}. They provide a natural autofluorescence to the cork cell wall that can easily be observed by two-photon microscopy. This imaging method is particularly interesting because it can provide not only 2D images of cork cells³⁸², but also 3D representations, as described for the first time in this work, without any previous sample preparation or vacuum treatment. This technique allowed us to obtain a 3D map of the top cork cell layers (Figure 45a and 45d). Unfortunately, because of the alveolar structure of the material (~80 % of the material is filled with air) and the air space between cell walls, it was not possible to penetrate deeply into the material without optical aberrations.

³⁷⁷ Lewis FT., (1928) The shape of cork cells: A simple demonstration that they are tetrakaidegahedral. *Science*, 68, 625-626.

³⁷⁸ Lagorce-Tachon A. & al, (2017) Contribution of image processing for analyzing the cellular structure of cork: Microscopy image morphological analysis. *Journal of Chemometrics*, 32(1).

³⁷⁹ So PTC. & al, (2000) Two-photon excitation fluorescence microscopy. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2, 399-429.

³⁸⁰ Berg RH. & al, (2008) Fluorescent protein applications in plants. *Methods in Cell Biology*, 85, 153-177.

³⁸¹ Rost FWD., (1995) Fluorescence microscopy, Volume II.

³⁸² Crouvisier Orion K. & al, (2017) Interaction between cork and yeast: Application to sparkling wine processing. *American Journal of Enology and Viticulture*, 69(2), 182-187.

The most important contribution of this technique was a better understanding of the structural differences between cells from the cork bulk and from lenticels.

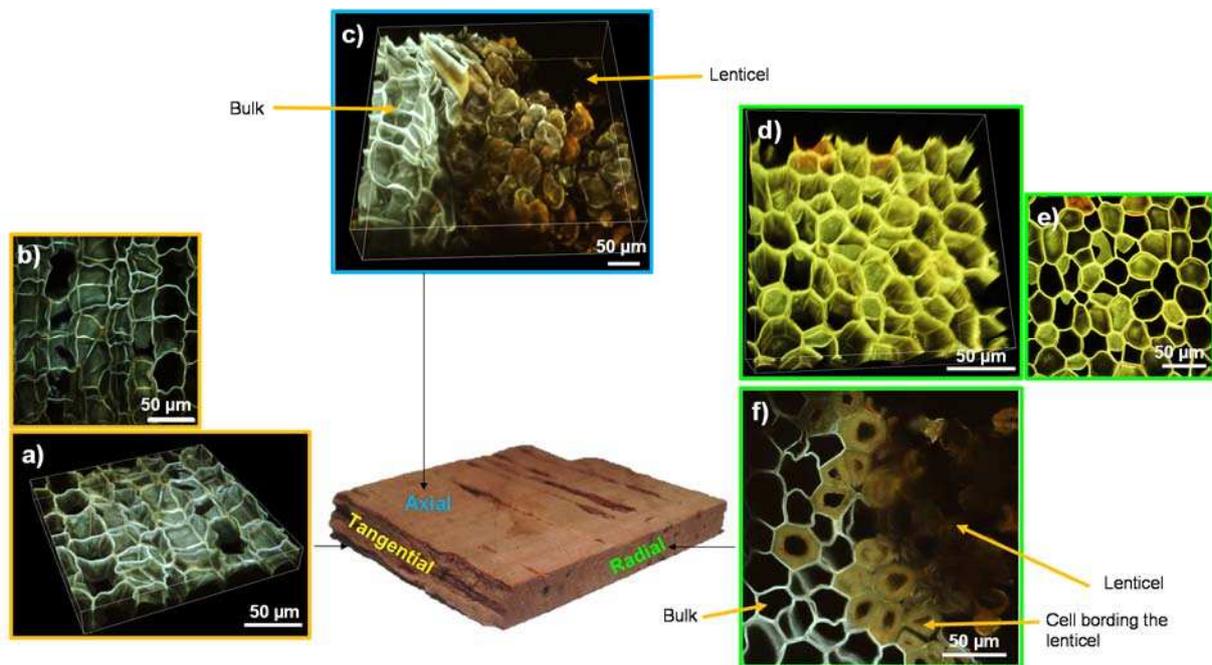


Figure 45: Cork structure observed from two-photon microscopy. **Tangential direction.** **a)** 3D representation of cork bulk. **b)** Maximum intensity projection stack obtained from the previous 3D representation. **Axial direction.** **c)** 3D representation of cork bulk including a lenticel. **Radial direction.** **d)** 3D representation of cork bulk. **e)** Maximum intensity projection obtained from the previous 3D representation. **f)** 2D representation of cork bulk including a lenticel and highlighting the densification in cork cells bordering the lenticel.

First, in the plane perpendicular to radial direction, cells at the bulk/lenticel boundary had a thicker wall. They displayed a characteristic thickness of $\sim 10 \mu\text{m}$, compared with $1 \mu\text{m}$ for the bulk cell wall (Figure 45f). In addition, it is noteworthy that this cell differentiation in cork was restricted to one cell layer. This observation is in accordance with the previous X-ray tomography reconstruction showing densified matter at the edge of lenticels (Figure 45f). Moreover, the fluorescence emission was different between these densified cell walls near lenticels and those from the bulk. This might be attributed to a different chemical composition³⁸³. To analyse this phenomenon further, imaging was coupled with a chemical composition analysis of the cell wall, using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

³⁸³ Burton RA. & al, Heterogeneity in the chemistry, structure and function of plant cell walls. *Nature Chemical Biology*, 6, 724-732.

XPS analysis clearly revealed a significant difference between the bulk and the lenticels (Table 10). The cell walls near lenticels displayed a higher carbon content (C/O ratio of 4.28 ± 0.16) compared with those from the bulk (C/O ratio of 3.79 ± 0.09). This indicated a change in the chemical composition caused by cell differentiation. Regarding the major components of the cork cell wall (45 wt% of suberin and 22 wt% of lignin), it was noticeable that these compounds also presented a difference in their C/O ratio (3.29 and 4.5 for suberin and lignin, respectively)^{384,385}. The comparison of the C/O ratios obtained by XPS for the cork bulk and lenticels with those of lignin and suberin revealed that the cells bordering lenticels were mostly densified with lignin, while cork bulk cells were mainly composed of suberin. This is also in complete agreement with the cork histological development. Lenticular phellogen differentiation leads to the development of unsuberized cells, which are mainly composed of lignin^{385,386}.

Table 10 : C/O ratio determined on cork bulk and lenticels from XPS analysis (n=4), and compared to C/O ratio of lignin and suberin, from literature. Superscript letters indicate significant difference for C/O ratio between the bulk and the lenticels (Student test, $p < 0.05$).

Area or sample analyzed	C/O ratio	References
Cork bulk	3.79 ± 0.09^a	Present work
Lenticels	4.28 ± 0.16^b	Present work
Suberin	3.29	Cordeiro ³⁸⁴
Lignin	4.50	Pereira ³⁸⁵

In conclusion, the cork bulk and lenticels did not exhibit a similar structure or chemical composition. Lignification occurred in the cells located at the periphery of lenticular channels. This phenomenon only concerned one cell layer. From a mechanical point of view, this confers more rigidity to the material. However, regarding gas transfer, lenticels could, at first glance, be considered as macropores, in which Darcy's diffusion can take place. Nevertheless, as they are not interconnected in the axial direction, the limiting step in gas transfer within a cork stopper is the diffusion at the cellular scale through the cell wall. Therefore, as lenticels are

³⁸⁴ Cordeiro N. & al, (1998) Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *International Journal of Biological Macromolecules*, 22, 71-80.

³⁸⁵ Pereira H., (2007) Cork: Biology, production and uses.

³⁸⁶ Graça J. & al, (2004) The periderm development in *Quercus suber*. *IAWA Journal*, 25(3), 325-335.

composed of cells with thicker cell walls, these thicker structures might also be regarded as a better barrier to gas transfer in cork stoppers.

1.3.3 Cork cell wall at the nanoscale

The mechanism underlying the diffusion of gas across cork cells remains mostly unknown, in particular because of the incomplete knowledge of the structure of the plasmodesmata that cross cork cell walls. On the one hand, open plasmodesmata (as in living plants cells), with a diameter of ~100 nm would allow gas exchange via Knudsen diffusion. On the other hand, densified plasmodesmata (after cell death) would constitute a barrier to gas transfer, which implies that gas diffusion would be governed by surface diffusion through the cell walls. Therefore, the structure of plasmodesmata is a key point in the understanding of the phenomenon of molecular diffusion in cork. TEM appears to be a tool of interest for studying such structure at the nanoscale. Figure 46 displays TEM observations of the cork cell wall. Prior to this analysis, cryofixation and freeze substitution allowed the preservation of the native structure of plasmodesmata. This physical treatment also allowed the avoidance of the use of chemicals for the fixation of the sample, as the infiltration of such chemical fixative solutions into dead tissues is difficult.

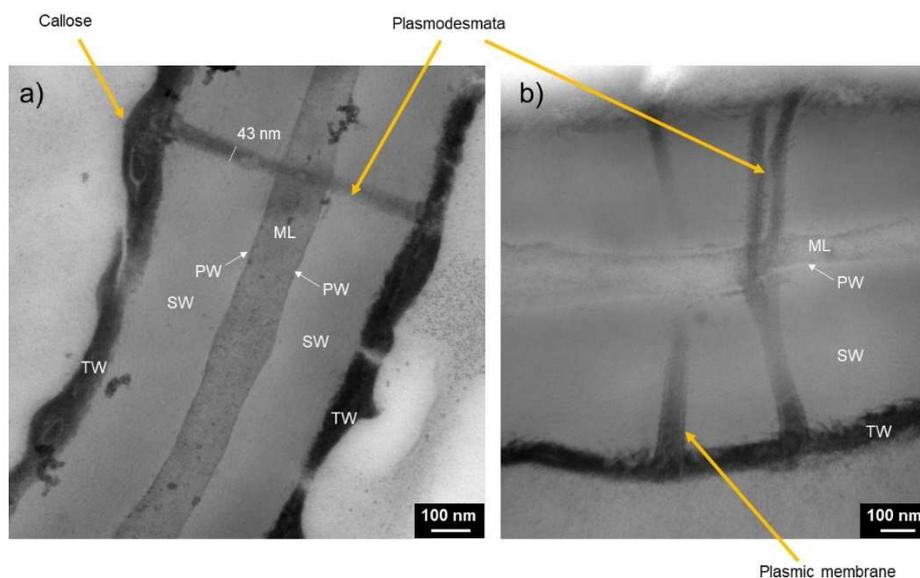
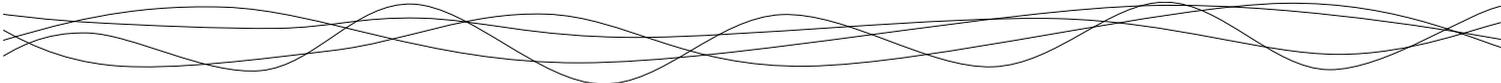


Figure 46: Cell walls observed from Transmission Electron Microscopy (TEM). The cell wall is composed of the four successive layers: Middle Lamella (ML), Primary Wall (PW), Secondary Wall (SW) and Tertiary Wall (TW). The selected TEM pictures highlight a plasmodesmata crossing the cell wall. a) A callose deposition can be seen at the extremities of the plasmodesmata. b) The plasmic membrane is visible inside the plasmodesmata.



First, it was noticeable that plasmodesmata crossed the four layers that constitute the cork cell wall, namely the middle lamella, the primary wall, the secondary wall and the tertiary wall, as shown in Figure 46. The structure of these layers is in agreement with previous descriptions^{387,388}. It was difficult to distinguish the primary wall, which is very thin, at the periphery of the middle lamella. Moreover, both the structure and the chemical composition of these constituting layers appeared to be different, considering the range of contrasts obtained from TEM (Figure 46). Even if the polymers composing the cell walls are interconnected, it has been shown that lignin is mainly located in the middle lamella, whereas suberin is mostly present in the secondary and tertiary walls³⁸⁷.

Regarding the shape and structure of plasmodesmata, they were mostly unbranched, with a diameter of 50 ± 10 nm, and were not distributed uniformly along the cork cell wall. However, plasmodesmata were sometimes be branched, with characteristic V-shaped channels (Figure 46b). Furthermore, the plasmodesmata channels appeared to be completely filled by dense matter. Although cork cells are a dead material, the residual plasmic membrane was preserved and was visible at the periphery of plasmodesmata (Figure 46b). However, the desmotubules (which allow exchanges between cells in the living tissue) were not functional, as they were obstructed at their extremities by the tertiary wall. In some cases, callose deposition of dense cytoplasmic residues was observed, in addition to the tertiary wall, at the end of plasmodesmata and desmotubules (Figure 46a). Callose deposition at the ends of plasmodesmata is a well-known mechanism in plant cells after a stressor, as it regulates the diffusion of metabolites between living cells or is related to programmed cell death^{389,390}. Such plasmodesmata obstruction was previously observed in cork cells³⁹¹. However, even if plasmodesmata densification has been noted in other suberized plants, such as potatoes³⁹², the total obstruction of these nanochannels seems to be specific to cork. The loss of cytoplasm

³⁸⁷ Pereira H., (2007) Cork: Biology, production and uses.

³⁸⁸ Song X. & al, (2017) Ultrastructural study of plasmodesmata in cork cells from *Quercus variabilis* Blume (Fagaceae). *Industrial Crops and Products*, 97, 275-280.

³⁸⁹ Zavaliev R. & al, (2011) Biology of callose (β -1,3-glucan) turnover at plasmodesmata. *Protoplasma*, 248, 117-130.

³⁹⁰ Radford J. & al, (1998) Callose deposition at plasmodesmata. *Protoplasma*, 201, 30-37.

³⁹¹ Teixeira RT. & al, (2009) Ultrastructural observations reveal the presence of channels between cork cells. *Microscopy and Microanalysis*, 15(06), 539-544.

³⁹² Vogt E. & al, (1983) Water permeability of periderm membranes isolated enzymatically from potato tubers (*Solanum tuberosum* L.). *Planta*, 158(4), 294-301.



after programmed cell death leads to the rapid suberization of the phellem³⁹³, which is followed by the obstruction of plasmodesmata in the case of cork cells.

According to these TEM observations, and based on the biological plant development, it seems that plasmodesmata in cork cell walls are suberized and totally obstructed. Regarding the mechanism of gas transfer through cork, this would be in favour of a limiting step that is mainly governed by the surface diffusion of gas through the intricated polymers of the cell wall³⁹⁴.

1.4 Conclusions

In conclusion, a multiscale analysis of the cork structure by coupling different imaging techniques was performed. X-ray tomography was well suited for the analysis of the macroporosity of cork stoppers, and for determining the volume fraction of lenticels within the material. The apparent quality of cork, as estimated from the density of lenticels from the outer surface, was fairly representative of the inner porosity of the cork. In addition, X-ray tomography also showed a material densification at the boundary of lenticels.

The characterization of the cell structure of cork was first achieved using optical microscopy and SEM. To deepen the understanding of the densification phenomenon, a more in-depth study performed at the cellular scale using two-photon microscopy revealed differences in structure and chemical composition between the cells of the bulk and those of lenticels. Cells of lenticels exhibited a cell wall that was 10 times thicker than that of the bulk cells. This cell differentiation occurred over one cell layer. Based on XPS measurements, it appeared that such thicker cell walls at the lenticel boundary were mainly composed of lignin, which originates from lenticular phellogen differentiation, while the cell walls of the bulk were mostly composed of suberin.

At the nanoscale, the structural characteristics of the plasmodesmata that cross the cell walls were investigated by TEM. Plasmodesmata, which are open nanometric channels that allow exchanges between living cells, underwent a phenomenon of suberization and seemed to be obstructed after programmed cell death during the development of the cork bark.

³⁹³ Zambryski P. & al, (2000) Plasmodesmata: gatekeepers for cell-to-cell transport of developmental signals in plants. *Annual Review of Cell Developmental Biology*, 16, 393-421.

³⁹⁴ Lagorce-Tachon A. & al, (2014) Diffusion of oxygen through cork stopper: Is it a Knudsen or a Fickian mechanism? *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(37), 9180-9185.



Therefore, the multiscale imaging approach reported here brought new insights into the characterization of the cork structure. This provides the basis for the further development of more accurate structural models to establish relationships with the mechanical and diffusional properties of the material.

2. STRUCTURE DES BOUCHONS EN LIÈGE AGGLOMÉRÉ

Pour mieux connaître les propriétés mécaniques et barrières aux gaz des bouchons en liège aggloméré de type A2R utilisés pour les vins effervescents, il est indispensable de décomposer leur structure et d'étudier un par un les divers composants qui les constituent. Comme le montre la Figure 47, un bouchon A2R est constitué d'un manche, formé de particules de liège agglomérées à l'aide d'une colle, au bout duquel sont collées deux rondelles de liège naturel découpées dans le plan axial.

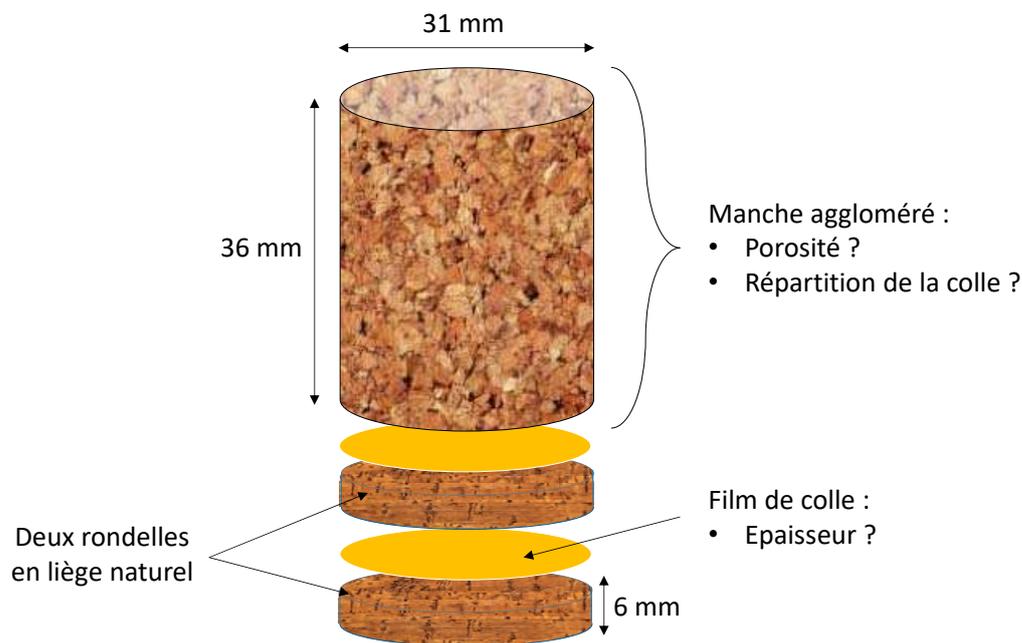


Figure 47 : Structure d'un bouchon A2R.

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte dans la caractérisation de ces bouchons : la porosité intergranulaire du manche, qui joue un rôle essentiel dans les transferts de gaz, la taille des particules, la teneur en colle et sa répartition au sein du manche, l'épaisseur du film de colle au niveau des rondelles... La partie qui suit est donc dédiée à la caractérisation de la structure des bouchons de type A2R à l'aide de différentes techniques expérimentales comme la tomographie aux rayons X et la pycnométrie à l'hélium.

2.1 Etude de la porosité des manches en liège aggloméré

2.1.1 Etude de la porosité par tomographie aux rayons X

La tomographie aux rayons X est une technique d'imagerie non destructive permettant d'obtenir une représentation tridimensionnelle de la structure interne d'un objet à partir d'une série de radiographies réalisées dans un espace en deux dimensions. La transmission des rayons X dans la matière permet d'obtenir une image 2D d'un objet présentant différents contrastes, correspondant à différents niveaux d'absorption des rayons X. Cette adsorption des photons X dépend de l'épaisseur, de la densité et de la composition chimique des différentes parties de l'objet traversé. Le contraste est quantifié à l'aide d'une échelle de niveaux de gris. Ainsi, le niveau de gris d'un pixel est défini sur une échelle allant de 0 à 250, le 0 correspondant à la teinte la plus noire (matière qui n'absorbe pas les photons X) et le 250 à la teinte la plus blanche (matière qui absorbe les photons X).

La rotation de l'objet lors de l'acquisition permet d'obtenir des radiographies sous différents angles. A partir de cette série de clichés, il est possible par traitement informatique de reconstruire l'image de l'objet final en 3D. L'imagerie médicale est le domaine utilisant le plus cette technique. Dans ce cas, l'absorption des rayons X sera élevée pour les os (teinte de gris la plus faible), moyenne pour les tissus mous et faible pour la graisse (teinte de gris la plus élevée). Il est ainsi possible d'observer des phénomènes tels que des fractures au travers de la peau, de la graisse et des muscles du corps (Figure 48).



Figure 48 : Radiographie en 2D obtenues aux rayons X pour un examen post-opératoire d'une fracture du métatarse (os du pied)³⁹⁵.

³⁹⁵ Bertuglia A. & al, (2014) Minimally invasive metatarsal fracture repair with locking plates in a guanaco (*Lama guanicoe*). *Journal of zoo and wildlife medicine*. 45(4), 757-760.

Dans le cas des bouchons en liège aggloméré, la technique d'imagerie par absorption des rayons X est déjà utilisée au niveau industriel pour le tri des rondelles par analyse d'images 2D. La tomographie en 3D pourrait être envisagée pour étudier la porosité au sein du manche aggloméré (l'air n'absorbant pas les rayons X, la porosité ressortira avec les teintes de gris les plus foncées). Toutefois, même si les outils sont de plus en plus performants³⁹⁶, cette technique peut difficilement être appliquée à l'échelle industrielle car elle reste encore assez lourde à mettre en œuvre, relativement lente et onéreuse.

La caractérisation de la porosité interne d'un manche de bouchon A2R macro-aggloméré (teneur en adhésif TDI de 8% m/m) a été réalisée par tomographie aux rayons X. Après l'acquisition et la reconstruction des images, le volume poreux ($V_{\text{pore}}/V_{\text{total apparent}}$) du matériau a été déterminé grâce au logiciel Avizo. Pour cela, un seuillage a été appliqué sur la distribution des niveaux de gris afin d'isoler les pixels liés à la porosité du matériau (Figure 49a). Pour cela, la zone de seuillage choisie pour l'analyse des images correspond à la plage 0-20. Ce traitement est ainsi appliqué sur toutes les « tranches » (Figure 49b) afin de quantifier la porosité de l'ensemble du manche aggloméré (Figure 49c).

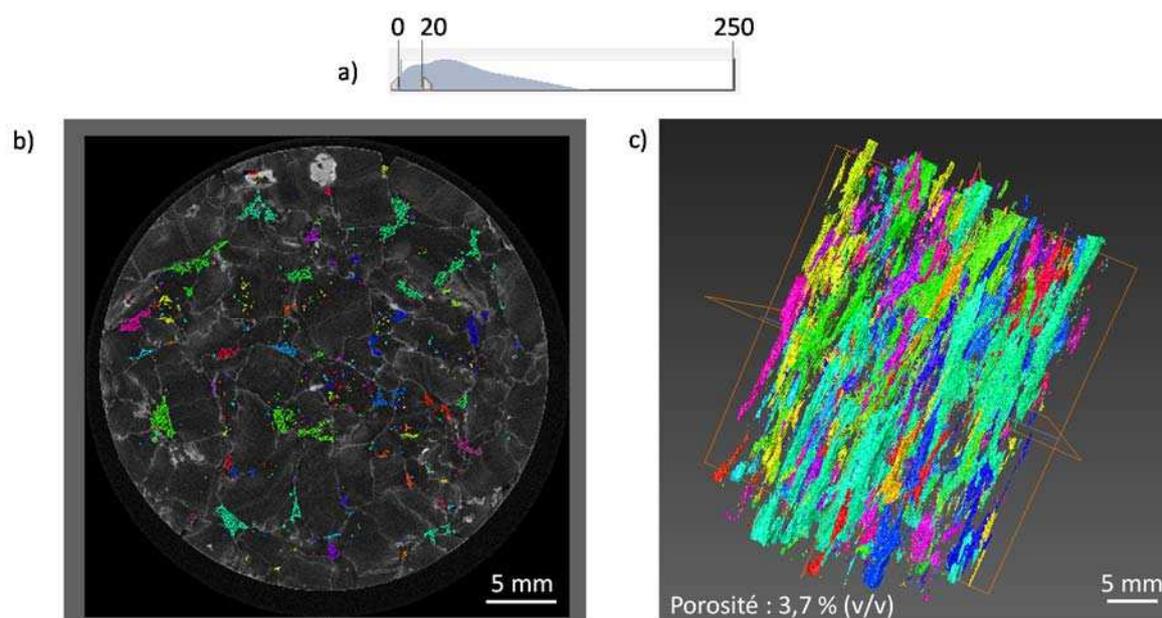


Figure 49 : Analyse des images obtenues par tomographie de rayons X d'un manche macro-aggloméré (teneur en adhésif TDI de 8% m/m) avec a) la distribution des niveaux de gris (0 à 250) et la zone considérée pour le seuillage (0-20), b) l'identification de la porosité dans une « tranche » après application de ce seuillage et c) la représentation du volume poreux dans l'ensemble du manche.

³⁹⁶ De Schryver T. & al, (2016) In-line NDT with X-Ray CT combining sample rotation and translation. *NDT & E International*, 84, 89-98.



Dans l'ensemble du manche, un volume poreux intergranulaire de 3,7 % (v/v) a ainsi pu être déterminé. On peut comparer cette valeur de porosité aux valeurs issues de la littérature pour le liège naturel (bien qu'il soit difficile d'établir de telles comparaisons car les seuillages utilisés dans les diverses études sont différents et impactent fortement les valeurs). La porosité volumique du liège macro-aggloméré est du même ordre de grandeur que pour la porosité d'un liège naturel de bonne qualité (2 à 5,9 % v/v)^{397,398,399}.

Cependant, l'orientation et la répartition de la porosité dans les manches agglomérés est totalement différente de celle des bouchons en liège naturel. En effet, dans le liège naturel, la porosité est composée de canaux non interconnectés entre eux, tandis que pour le liège macro-aggloméré cette porosité peut être interconnectée dans certains cas (voxels représentés de la même couleur sur la Figure 49c) et ne se présente pas sous la forme de canaux bien définis.

En outre, l'orientation de la porosité, est différente. Dans les bouchons en liège naturel, les pores (lenticelles) sont orientés dans la direction radiale qui est perpendiculaire à la direction axiale selon laquelle s'effectuent les transferts de gaz. Pour les manches en liège aggloméré, les pores sont non seulement interconnectés mais orientés dans la direction axiale c'est-à-dire parallèlement au sens des transferts. Ainsi, pour un même volume poreux, les répercussions sur les transferts de gaz seront différentes, ces derniers étant favorisés dans le cas du liège macro-aggloméré. L'une des causes de cette orientation préférentielle de la porosité pourrait être la géométrie initiale des particules de liège utilisées. En effet, le procédé de trituration du liège en industrie donne lieu à des particules de liège ayant des formes de parallélépipèdes avec une forte angularité (Figure 50). Or, l'utilisation de particules parallélépipédiques donnera lieu à des matériaux composites de plus grande porosité intergranulaire que l'utilisation de particules sphériques^{400,401}. De plus, il semblerait que ces particules tendent à s'aligner lors du processus d'agglomération, ce qui serait à l'origine de cette orientation de la porosité. Ceci est d'autant plus prononcé que l'on applique une contrainte élevée au moment du moulage du manche. Une forte pression d'injection tend à renforcer l'orientation et l'alignement des particules⁴⁰².

³⁹⁷ Four hundred years of cork imaging: New advances in the characterization of the cork structure

³⁹⁸ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) The cork viewed from the inside. *Journal of Food Engineering*, 149(0), 214-221.

³⁹⁹ Oliveira V. & al, (2016) Cork structural discontinuities studied with X-ray microtomography. *Holzforchung*, 70(1), 87-94.

⁴⁰⁰ Santamarina JC. & al, (2004) Soil behavior: The role of particle shape, *Advances in geotechnical engineering: The Skempton Conference*

⁴⁰¹ Miura K. & al, (1998) Mechanical characteristics of sands with different primary properties. *Soils and Foundations*, 38(4), 159-172.

⁴⁰² Le Barbenchon L. & al, (2019) Multi-scale foam : 3D structure/compressive behaviour relationship of agglomerated cork. *Materialia*, 5, 100219



Figure 50 : Macro-granulés obtenus après trituration du liège et utilisés pour la fabrication des manches agglomérés.

La porosité intergranulaire du liège aggloméré est donc un paramètre à prendre en compte dans l'étude des transferts de matière au sein des manches, d'autant plus lorsqu'elle est orientée dans une direction favorable aux transferts. Il pourrait être intéressant pour la profession de réduire la porosité intergranulaire et son orientation au sein du manche. Pour cela, plusieurs stratégies peuvent être envisagées : l'utilisation de particules donnant lieu à une porosité plus faible (particules de plus petites tailles et plus sphériques) ou la modification du procédé de fabrication afin de favoriser une orientation de la porosité dans la direction radiale (et/ou tangentielle) et non axiale au sein du manche, par exemple, en changeant l'orientation des moules.

La tomographie aux rayons X apparaît donc comme une technique non destructive intéressante qui donne accès à la porosité intergranulaire du liège aggloméré, avant sa compression au sein du goulot. Cette analyse permet non seulement de quantifier la porosité mais aussi de mettre en évidence son interconnectivité au sein du manche, ainsi que son orientation préférentielle. Cette technique donne accès à la porosité totale du matériau, qu'elle soit ouverte ou fermée. Si on considère les transferts de matière au sein d'un matériau, on privilégiera alors l'étude de la porosité ouverte (qui est directement accessible) car c'est cette dernière qui impactera directement la cinétique de transfert des gaz au travers du manche aggloméré.

2.1.2 Etude de la porosité ouverte par pycnométrie à l'hélium

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la porosité accessible d'un matériau :

- L'intrusion de mercure qui permet de déterminer la porosité d'un matériau en fonction de la quantité de mercure qui a pénétré dans les pores du matériau à différentes pressions et à température ambiante.
- L'adsorption d'azote (à $T = 77 \text{ K}$) qui permet de déterminer la surface spécifique et le volume poreux d'un matériau en fonction de la quantité d'azote adsorbée.
- La pycnométrie à l'hélium qui permet de déterminer la porosité d'un matériau grâce à la détermination précise des volumes réel et apparent à température ambiante.

Ces trois techniques sont communément utilisées pour déterminer la porosité accessible des solides poreux. Cependant dans le cas du liège, l'intrusion de mercure n'est pas envisageable car le matériau étant trop élastique, il se déforme sous l'effet de la pression exercée par le mercure. Pour ce qui concerne l'adsorption d'azote, cette dernière est trop faible sur le liège pour être mesurée avec précision afin d'en déterminer une surface spécifique ou un volume poreux accessible. Dans ce travail, c'est donc la pycnométrie à l'hélium qui a été retenue pour estimer la porosité ouverte du liège aggloméré.

La pycnométrie, utilisant des gaz de taille moléculaire suffisamment petite (l'hélium par exemple), est une technique qui permet de facilement remonter à la porosité accessible d'un matériau en déterminant précisément le volume réel occupé par le solide (sans sa porosité). La Figure 51 montre le schéma de principe d'un appareillage de pycnométrie.

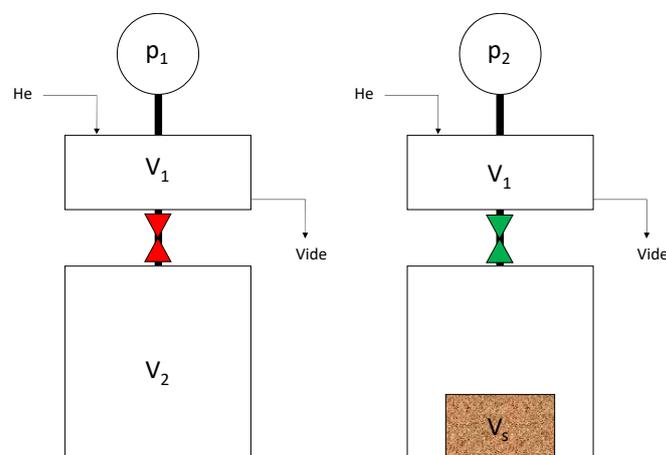


Figure 51 : Schéma de principe d'un appareillage de pycnométrie



Le principe de cette technique est le suivant : le gaz contenu sous une pression connue (p_1) dans une enceinte de référence, dont le volume (V_1) est connu, est détendu dans une enceinte de mesure dont le volume sans échantillon (V_2) est lui aussi connu, et qui contient l'échantillon à étudier de volume V_s . Après la détente, le gaz va occuper l'ensemble de l'espace de l'enceinte mais également la porosité ouverte et accessible de l'échantillon. La pression du gaz dans l'enceinte de mesure après la détente (p_2) permet donc de remonter au volume occupé par le solide (V_s) à l'aide l'Equation 24 :

$$V_s (m^3) = V_2 - V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} - 1 \right) \quad (24)$$

Le gaz utilisé est généralement l'hélium en raison de son inertie chimique et de son faible diamètre atomique (0,26 nm) qui lui permet de pénétrer de très petites cavités.

Connaissant le volume apparent de l'échantillon (V_{app}), mesuré au pied à coulisse, on peut alors mesurer le volume poreux (V_p) (Eq. 25).

$$V_p (\% v/v) = 100 - \left(\frac{V_s}{V_{app}} \times 100 \right) \quad (25)$$

La porosité du liège macro-aggloméré (teneur en adhésif TDI de 8% m/m) a été mesurée sur 10 manches agglomérés entiers (dont le diamètre apparent est de $3 \pm 0,01$ cm et la hauteur de $4,8 \pm 0,02$ cm pour un volume apparent de $34,4 \pm 0,3$ cm³). Le volume poreux moyen accessible à l'hélium obtenu pour ces échantillons est de $1,8 \pm 1,2$ % (v/v). La comparaison des volumes poreux totaux déterminés par tomographie (3,7 %) et ouverts déterminés par pycnométrie (1,8 %), montrent que la totalité de la porosité n'est pas directement accessible malgré l'interconnectivité partielle des pores au sein du manche. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette porosité fermée avec notamment le procédé d'obtention des manches par moulage qui crée de la porosité fermée et inaccessible. Le ponçage en surface de l'obturateur (lors du procédé industriel) peut aussi entraîner l'obstruction d'une partie de la porosité et ainsi la rendre plus difficilement accessible pour les transferts de matière.

Conclusions sur l'étude de la porosité des manches en liège aggloméré

Dans ce travail de thèse, deux techniques ont été utilisées pour déterminer la porosité du liège macro-aggloméré, donnant chacune accès à une porosité différente. En effet, la tomographie aux rayons X nous donne accès à la porosité totale du matériau alors que la pycnométrie à l'hélium nous donne accès uniquement à la porosité ouverte du système. Ces deux techniques ont permis de mettre en évidence une orientation préférentielle de la porosité (essentiellement due à la géométrie initiale des particules et au procédé de fabrication) et de montrer que cette dernière n'est cependant pas totalement ouverte (Figure 52). Ce dernier point est essentiel à considérer pour l'étude des transferts de gaz au travers des bouchons. Cependant n'est sondé avec ces techniques que la porosité intergranulaire (ou la porosité intragranulaire tels que des résidus de lenticelles dans les particules de liège si elles sont encore présentes). Il est important de rappeler que le liège est un matériau alvéolaire, cette structure particulière conduisant à un volume intracellulaire de l'ordre de 80 % du volume de liège⁴⁰³.

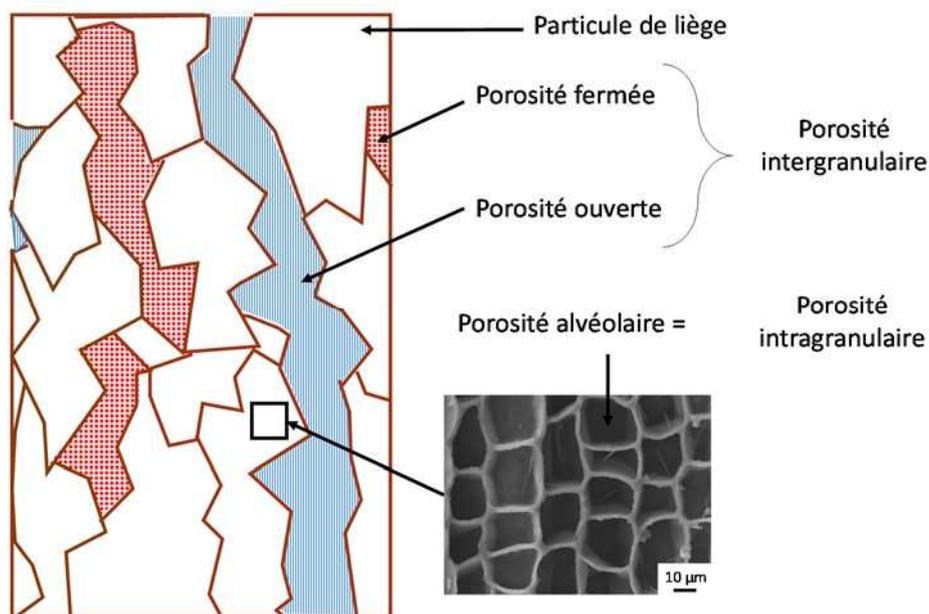


Figure 52 : Représentation schématique de la porosité intergranulaire (ouverte ou fermée) et intragranulaire (ou alvéolaire) du liège macro-aggloméré.

Pour l'étude des transferts de gaz présentée dans la suite du manuscrit (Chapitre 4), la porosité ouverte du liège micro-aggloméré (teneur en adhésif TDI de 20 % m/m) a également

⁴⁰³ Pintor AMA. & al, (2012) Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. *Water Research*, 46(10), 3152-3166.

été mesurée par pycnométrie à l'hélium. Cependant, cette méthode ne permet pas de déterminer un volume poreux ouvert. Ce dernier est soit trop faible, soit la méthode n'est pas assez précise pour sonder la porosité ouverte de ce matériau. Néanmoins, il semble que la porosité du liège micro-aggloméré est plus faible que celle du liège macro-aggloméré. Cela est probablement lié aux différences de géométrie et de taille des particules utilisées (Figure 53).



Figure 53 : Micro-granulés obtenus après trituration du liège et utilisés pour la fabrication des manches agglomérés.

2.2 Etude de la répartition de l'adhésif au sein du manche aggloméré

Après avoir caractérisé la structure poreuse des manches du bouchon A2R, un autre point important à aborder, est celui de la structure et de la répartition de l'adhésif au sein du manche. En effet, il est important de savoir si le réseau d'adhésif est continu et uniforme au sein du manche. La qualité du film de colle formé autour des particules de liège lors du procédé d'enrobage et d'agglomération peut influencer les propriétés de transfert au sein des manches. Les informations recueillies à ce sujet pourraient permettre d'optimiser le procédé d'agglomération en vue d'obtenir des propriétés barrières mieux maîtrisées si nécessaire. Comme pour l'étude de la porosité, la tomographie aux rayons X a été utilisée pour quantifier la proportion d'adhésif ainsi que sa répartition au sein du manche. A l'inverse de l'air qui n'absorbe pas les rayons X (pixels les plus sombres), ces derniers vont être fortement absorbés par le réseau polymérique (et ainsi correspondre aux pixels les plus clairs). Un seuillage a été réalisé sur la distribution des niveaux de gris (62-157) (Figure 54a) et appliqué aux

radiographies réalisées (Figure 54b) afin d'obtenir une représentation 3D du réseau polymérique au sein du manche (Figure 54c).

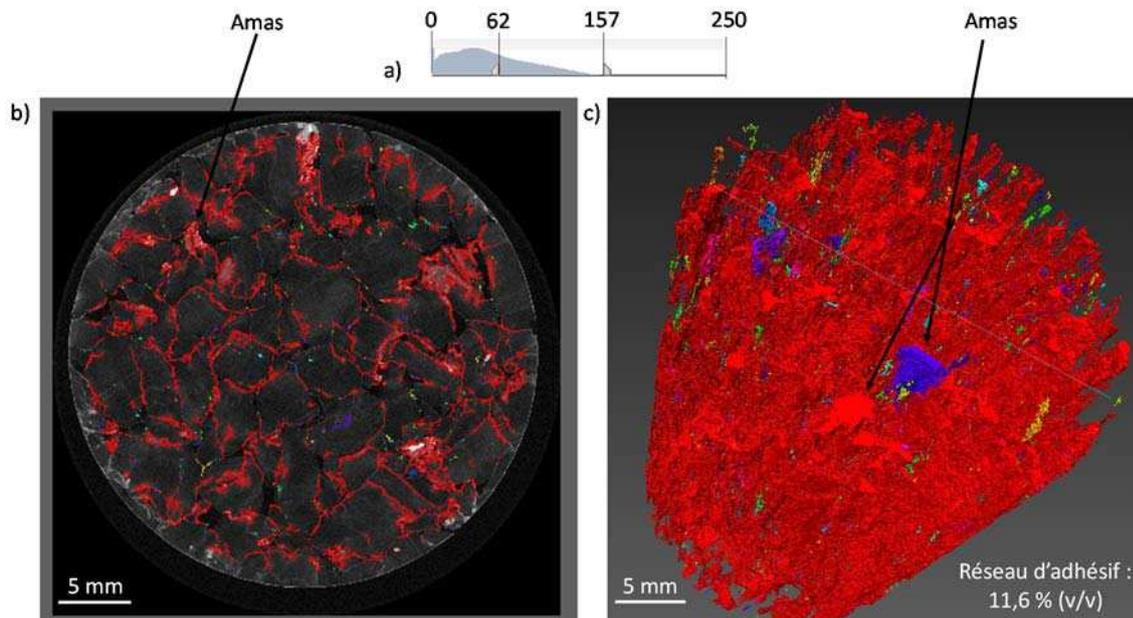


Figure 54 : Analyse des images obtenues par tomographie de rayons X d'un manche macro-aggloméré (teneur en adhésif TDI de 8 % m/m) avec a) la distribution des niveaux de gris (0 à 250) et la zone considérée pour le seuillage (62-157), b) l'identification de la répartition de l'adhésif dans une « tranche » après application de ce seuillage et c) la représentation du réseau d'adhésif dans l'ensemble du manche.

Tout comme avec la porosité, il est possible de déterminer la concentration volumique de colle au sein du manche macro-aggloméré. Avec le niveau de seuillage défini visuellement sur Avizo (correspondant aux pixels les plus blancs), la part associée au réseau d'adhésif représente environ 12 % v/v de l'échantillon. La masse volumique de l'adhésif (après réticulation à 120 °C pendant 30 min) étant de 1438 kg.m⁻³ et celle du liège aggloméré étant de 277 kg.m⁻³, il est possible de recalculer un pourcentage massique de colle au sein du manche. La valeur de pourcentage massique en adhésif recalculé à partir de ces données est de 62 % (contre les 8 % ajouté dans le mélange et attendus en théorie). Ce calcul permet de mettre en avant une très large surestimation du pourcentage volumique déterminé par analyse d'images. Il semble donc que la technique et le seuillage appliqué ne soient pas assez discriminant pour pouvoir quantifier précisément la quantité de colle dans le manche aggloméré. Une des raisons pouvant contribuer à cette surestimation est la prise en compte



de matière densifiée présente en surface ou dans les particules de liège, correspondant aux résidus de lenticelles⁴⁰⁴ (Figure 50).

Cependant si l'on observe la structure obtenue par ce seuillage, on remarque que cette dernière semble répartie de façon homogène dans l'ensemble du bouchon. De plus, sur une coupe en 2D (Figure 54b), on remarque une répartition en surface des particules de liège (avec quelques amas visibles de façon éparse, pouvant correspondre à de la porosité intergranulaire obstruée par l'adhésif). Malgré l'homogénéité et la bonne répartition de l'adhésif, il existe cependant des discontinuités éparse pouvant s'expliquer par l'absence de colle ou un film de colle trop fin pour être détecté par cette méthode et ce niveau de seuillage (Figure 54b).

Conclusions sur l'étude du réseau de colle des manches en liège aggloméré

Contrairement à l'étude de la porosité, la tomographie aux rayons X n'est pas une technique adaptée pour étudier le réseau d'adhésif au sein des manches agglomérés. En effet, il est difficile de réaliser un seuillage pertinent à ce niveau d'échelle pour discriminer le réseau d'adhésif. Cependant, malgré la surestimation liée à ce niveau de seuillage, il est intéressant de noter que dans le liège macro-aggloméré les particules ne sont pas entièrement recouvertes d'adhésif, ce qui ne permettrait pas de créer une barrière efficace aux transferts de gaz. La répartition de la colle semble cependant être homogène au sein de l'échantillon, il serait donc possible de réaliser une acquisition en tomographie aux rayons X sur un échantillon de plus petite taille et ainsi augmenter la sensibilité du seuillage et isoler le pourcentage volumique lié uniquement à la colle.

2.3 Structure des rondelles du bouchon A2R

Le dernier élément d'un bouchon A2R à considérer est la partie au contact du vin qui est constituée de deux rondelles de liège naturel. Ces dernières sont découpées radialement dans la masse du liège de telle sorte que les lenticelles sont orientées dans le sens du transfert de gaz. De prime abord, ces rondelles ne représentent donc pas une barrière efficace au transfert. Cependant, elles sont assemblées par un film de colle qui pourrait par contre représenter une barrière aux gaz performante si celui-ci est homogène et d'épaisseur suffisante. Pour aborder ce point, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour caractériser la structure du film de colle se trouvant entre les deux rondelles. Pour cela une coupe axiale a

⁴⁰⁴ Four hundred years of cork imaging: New advances in the characterization of the cork structure

été réalisée dans un bouchon A2R et la partie composée de deux rondelles séparées par le film de colle a été observée par MEB.

Avant l'observation, les échantillons de liège sont métallisés (une couche de carbone de 15-20 nm d'épaisseur est déposée en surface). Lors d'une observation MEB, l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons accélérés (15 kV) qui vont interagir avec le matériau. Les électrons secondaires de plus faible énergie sont détectés et convertis afin d'obtenir une image de l'échantillon (Figure 55). Sur la Figure 55a, on peut distinguer le film d'adhésif séparant les deux rondelles. On remarque également sur la rondelle supérieure, une lenticelle dont la base semble obstruée par l'adhésif (Figure 55b). La colle étant ajoutée en excès lors de l'étape de collage, le surplus de colle sera évacué sur les bords de la rondelle ou bien vers l'intérieur des lenticelles. Si l'on s'intéresse maintenant au film de colle séparant les rondelles, ce dernier n'est pas d'épaisseur homogène sur toute la surface des rondelles. Il est en moyenne assez fin et mesure moins de 10 μm d'épaisseur (Figure 55c). Cependant il semble plus épais en certains endroits, pouvant être jusqu'à trois fois plus épais (Figure 55d). L'imagerie MEB permet donc d'avoir une meilleure idée de l'épaisseur de ce film de colle séparant les rondelles.

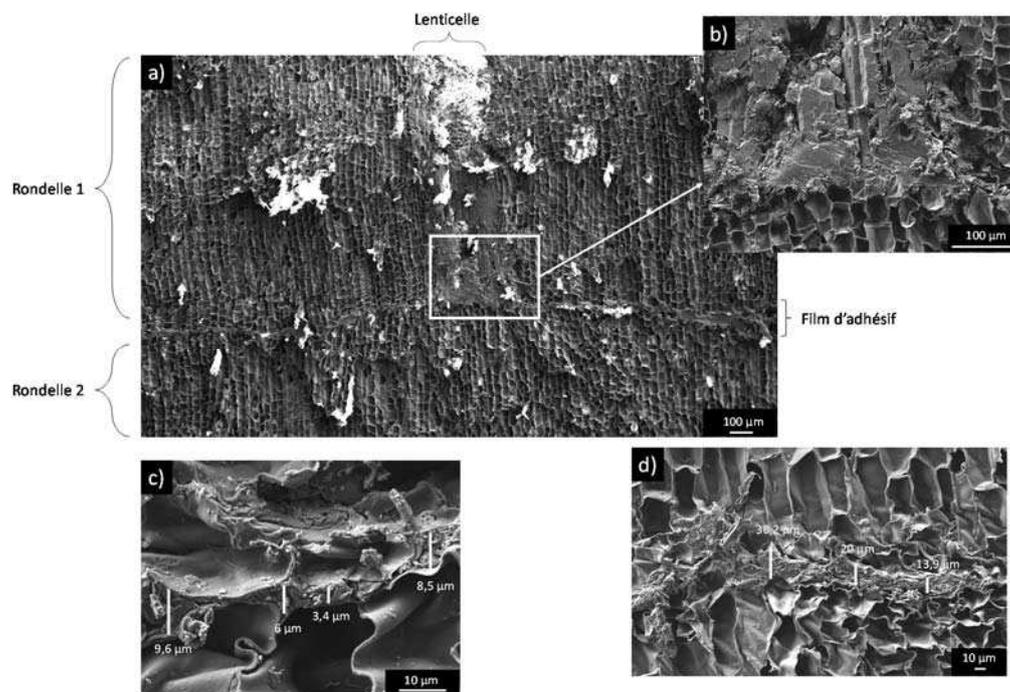


Figure 55 : a) Observation par MEB du film de colle (dispersion aqueuse de polyuréthanes) séparant deux rondelles de liège dans un bouchon A2R avec b) un zoom réalisé à la base d'une lenticelle. c) et d) sections de films présentant des épaisseurs caractéristiques différentes.

Les observations MEB permettent de visualiser l'obstruction partielle des lenticelles lorsque le collage est réalisé en excès. A priori, les rondelles ayant une porosité orientée dans le sens du transfert, elles ne représentent pas une barrière au transfert. En revanche leur obstruction après collage, aurait pour conséquence la réduction de la porosité et l'amélioration des propriétés barrières.

Des observations de ces rondelles collées ont également été réalisées par tomographie aux rayons X. Comme pour le liège aggloméré, il est possible d'appliquer un seuillage (identique à celui appliqué au liège naturel)⁴⁰⁵ afin d'isoler la porosité des rondelles ainsi que la proportion liée à la matière dense ou à l'adhésif (Figure 56).

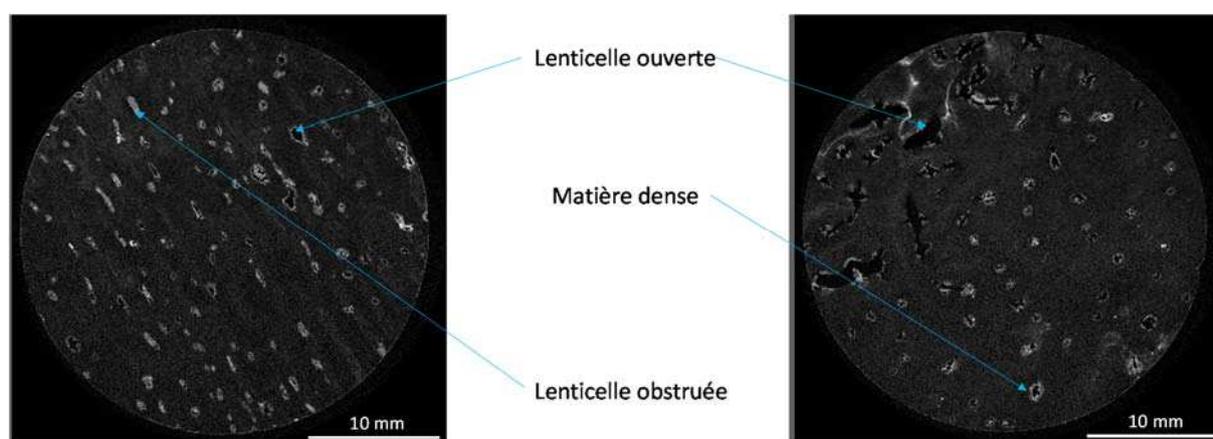


Figure 56 : Radiographies aux rayons X obtenues sur des rondelles collées dans un bouchon A2R.

Un volume poreux a ainsi pu être mesuré sur un couple des deux rondelles collées. On obtient un volume poreux de 1,5 % (v/v). Il a pu aussi être mesuré un volume correspondant à la fois à la matière dense en périphérie des lenticelles et à l'adhésif utilisé pour coller les rondelles. Ce volume est de 3,5 % (v/v). Il est cependant impossible, tout comme au sein des manches de liège aggloméré, de séparer la matière dense du réseau d'adhésif. Cependant, pour un même traitement d'image appliqué sur le liège naturel (sans colle), on se rend compte que le volume de la matière dense est toujours inférieur au volume poreux (quelle que soit la qualité du liège)⁴⁰³. Dans le cas des rondelles, cette tendance est inversée, ce qui nous laisse penser que le volume de 3,5 % déterminé est majoritairement dû à la présence d'adhésif et moins à la matière dense en bordure des lenticelles.

⁴⁰⁵ Four hundred years of cork imaging: New advances in the characterization of the cork structure



De plus, il pourrait également être intéressant de confirmer la valeur obtenue en imagerie MEB concernant l'épaisseur du film séparant les deux rondelles. Il est cependant impossible de déterminer précisément cette épaisseur. En effet si l'on considère une échelle d'observation englobant un bouchon entier, le film de colle séparant les deux rondelles n'est pas caractérisable, l'épaisseur étant trop faible pour la résolution obtenue. Pour cela il serait nécessaire de faire de la microtomographie aux rayons X sur la zone séparant les deux rondelles ce qui permettrait d'augmenter la résolution (de l'ordre du micromètre) en réduisant l'échelle d'observation.

Concernant la structure de ces deux rondelles, la tomographie aux rayons X permet de quantifier la porosité des rondelles (au même titre que le liège naturel et aggloméré) et la microscopie électronique à balayage permet d'évaluer l'épaisseur du film de colle séparant ces deux rondelles. Ces informations seront très utiles lorsque seront évoquées les propriétés de transfert des bouchons A2R.

2.4 Modification de la porosité lors de la compression

Le bouchon en liège macro-aggloméré présente une forte porosité susceptible de favoriser les transferts de gaz au sein du matériau. Cependant, on peut supposer que lors de son utilisation, après insertion dans le goulot, sa structure et sa porosité seront modifiées. En effet, lors de la conservation des vins effervescents, le matériau est maintenu sous un taux de compression important qui entraîne une réduction du volume de 70 % pour la partie insérée dans le goulot. Afin de connaître l'influence de la compression du matériau sur sa porosité, des mesures de pycnométrie à l'hélium ont été réalisées sur des bouchons A2R non comprimés puis sur ces mêmes bouchons insérés dans un goulot de bouteille dont le col a ensuite été découpé (Figure 57). Les volumes apparents des échantillons ont été déterminés au préalable au pied à coulisse pour les bouchons seuls et par immersion pour les systèmes goulot/bouchon.



Figure 57 : Echantillon utilisé pour évaluer la diminution de porosité du bouchon inséré dans un goulot par pycnométrie à l'hélium.

Les mesures de pycnométrie ont été réalisées sur les mêmes échantillons avant et après compression ($n=10$). Il est ainsi possible de calculer la réduction de porosité après insertion dans un goulot d'après l'Equation 26 :

$$\text{Réduction de la porosité (\%)} = 100 - \left(\frac{\text{Volume poreux ouvert après compression}}{\text{Volume poreux ouvert avant compression}} \right) * 100 \quad (26)$$

La réduction de porosité observée pour le liège macro-aggloméré est de 58 ± 19 %. En considérant une réduction de volume lorsque l'obturateur est inséré dans le goulot de 64 % (Figure 13), on remarque que la réduction de volume mesurée par pycnométrie est cohérente avec la valeur attendue. La valeur de réduction de porosité mesurée par pycnométrie dans le cas du bouchon inséré dans le goulot, peut être légèrement sous-évaluée car la porosité mesurée dans ce cas prend également en compte la porosité pouvant exister sous la plaque du muselet, par exemple. Il apparait donc clairement par mesure de pycnométrie à l'hélium que la compression au sein du goulot tend à réduire fortement la porosité ouverte.

Afin de quantifier de manière plus approfondie l'effet de la compression sur la porosité, des observations en imagerie 3D ont également été réalisées sur l'échantillon comprimé dans un goulot. Dans ce cas, l'analyse par tomographie aux rayons X est malheureusement impossible. Le verre absorbe les rayons X ce qui rend l'acquisition d'image impossible. Pour contourner ce problème, une autre technique d'imagerie a été utilisée : la tomographie aux neutrons. Cette technique repose sur le même principe que la tomographie aux rayons X. Elle consiste à

bombarder l'échantillon avec un faisceau de neutrons, l'adsorption plus ou moins grande du faisceau de neutron se traduira par un contraste sur l'image. Les mesures d'imagerie ont été réalisées sur un bouchon A2R (Figure 58a) ainsi que sur un bouchon A2R inséré dans un goulot de bouteille en verre (Figure 58b). Sur le bouchon non comprimé, on peut distinguer les différentes particules de liège séparées par de l'adhésif (qui ressort en plus clair sur l'image), ainsi que la porosité (plus foncée). Malheureusement, on remarque avec cette technique que le contraste n'est pas assez marqué pour réaliser un seuillage efficace permettant de quantifier la porosité du matériau. Ceci est d'autant plus vrai que le faisceau est atténué lorsque l'on pénètre au sein du matériau. Cependant, si l'on observe l'image obtenue au sein du goulot, on distingue nettement le verre ainsi que le liège aggloméré totalement comprimé dans le goulot, et où on ne discerne plus la porosité.

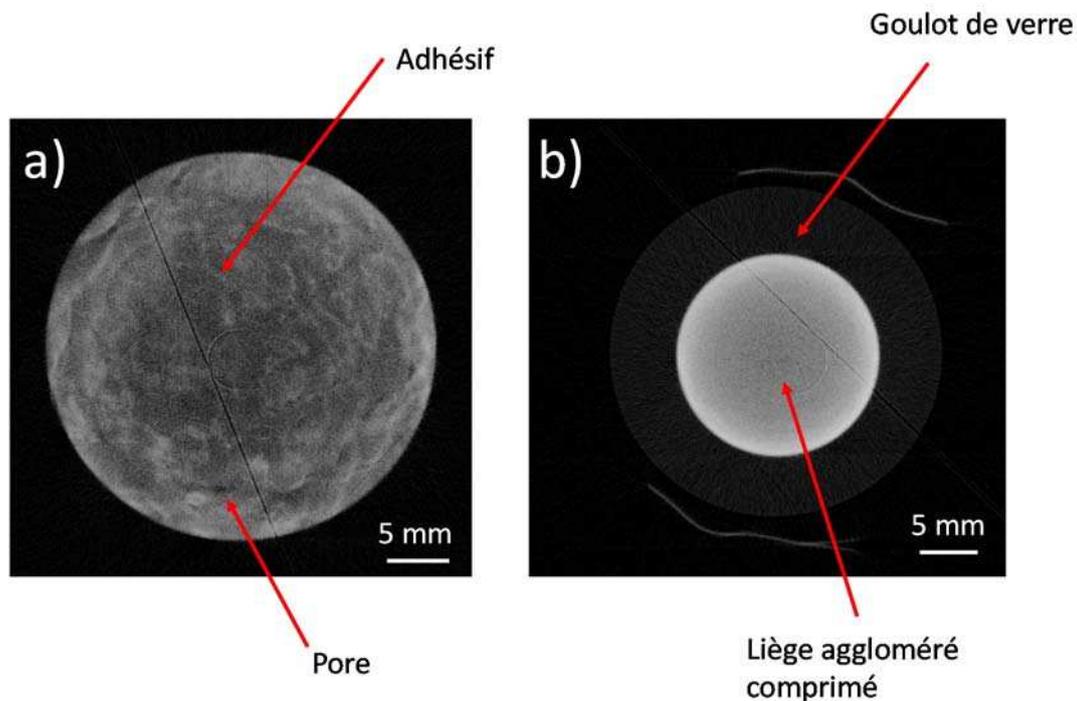


Figure 58 : Radiographie neutronique de liège macro-aggloméré (8 % m/m adhésif TDI)
 a) avant compression et b) après compression dans le goulot.

L'effet de la compression sur la porosité ouverte du liège macro-aggloméré a donc pu être quantifiée par pycnométrie à l'hélium. Il serait également intéressant de visualiser si la compression au sein du goulot réduit la porosité totale du liège aggloméré, à la fois dans le manche mais également au niveau des lenticelles dans les rondelles. Pour cela, il serait nécessaire de réaliser des expériences d'imagerie en tomographie aux neutrons avec une



meilleure résolution. Une autre stratégie serait de comprimer les échantillons dans un autre matériau que le verre et qui n'absorbe pas les rayons X. Par exemple, la compression dans un goulot en PVC pourrait être envisageable pour réaliser de la tomographie aux rayons X et ainsi quantifier par analyse d'image la réduction de la porosité totale dans les bouchons A2R. Ces analyses nécessitent cependant d'avoir accès aux grands instruments dont les analyses sont relativement coûteuses et avec des temps d'analyses souvent très longs. De plus, il est nécessaire de faire appel à des spécialistes du traitement d'image afin de pousser plus loin l'étude de la structure de ces bouchons.

Conclusions sur la structure des bouchons A2R

Des techniques d'imagerie (microscopie électronique à balayage et tomographies des rayons X ou des neutrons) et des mesures de pycnométrie à l'hélium ont été utilisées afin de caractériser la structure des bouchons A2R (principalement macro-agglomérés). Il apparaît clairement que la porosité totale du manche macro-aggloméré est orientée dans la direction axiale du bouchon et qu'elle n'est pas totalement accessible. Pour ce qui est du réseau formé par l'adhésif, il est assez difficile d'observer sa structure par tomographie aux rayons X, le seuillage en échelle de gris ne permettant pas de le différencier de la matière dense (résidus de lenticelles) des particules. Cependant, il apparaît que la répartition de la colle semble assez homogène dans l'ensemble du manche. Pour aller plus loin dans l'analyse de ce réseau de colle, il pourrait être intéressant de travailler sur un plus petit échantillon (la répartition étant homogène au sein du manche), afin de pouvoir augmenter la résolution d'acquisition (autour du micromètre) pour observer plus en détails le réseau de polyuréthanes en surface des particules.

Pour le liège micro-aggloméré, la pycnométrie à l'hélium suggère que la porosité ouverte est quasi nulle au sein du matériau. Pour ce qui est de la porosité totale du liège micro-aggloméré on peut émettre l'hypothèse d'une réduction de la porosité, les particules de liège utilisées ayant une géométrie en faveur d'une meilleure compaction lors du moulage des manches agglomérés.

Pour la partie composée des deux rondelles, l'épaisseur caractéristique du film de colle séparant les deux rondelles a pu être déterminée (inférieure à 10 μm). Cependant ce film d'adhésif ne semble pas homogène et continu sur l'ensemble de la rondelle, et peut partiellement obstruer la porosité créée par les lenticelles.



Le dernier point détaillé dans cette section concerne l'effet de la compression sur la structure du liège aggloméré. Des mesures de pycnométrie à l'hélium ont permis d'estimer la réduction de porosité au sein du bouchon quand celui-ci est inséré dans le goulot. Cette réduction de porosité ouverte peut provenir d'une obstruction partielle des lenticelles au niveau des rondelles et d'une diminution de la porosité intergranulaire dans le manche. Le développement d'une technique d'imagerie afin de visualiser cette réduction de porosité serait donc intéressant à mettre en place afin de visualiser clairement l'effet de la compression. Ce travail nécessite notamment d'avoir accès à des grands instruments plus performant que pour l'étude du liège aggloméré non comprimés ainsi que des compétences dans le traitement de l'image plus poussées. Même si il n'est pas possible de quantifier l'effet de la compression sur la structure du liège aggloméré, l'effet de la compression sur les transferts de gaz permettra d'établir des hypothèses sur les changements structuraux du matériau en s'affranchissant des techniques d'imagerie.



3. CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

Après avoir étudié les structures des lièges naturel et aggloméré, et afin de mieux comprendre les propriétés du liège aggloméré exposées dans les chapitres suivants, il est essentiel d'étudier les propriétés physico-chimiques du liège, des adhésifs utilisés et du liège aggloméré obtenu à partir de ces deux composants.

3.1 Propriétés adhésives des colles et interactions liège-polyuréthanes

Lors du procédé de fabrication des bouchons en liège aggloméré, les particules de liège sont mélangées avec un pourcentage défini de colle polyuréthane. Dans la section précédente, lors de l'étude de la structure du liège aggloméré, il a été constaté que l'adhésif était réparti de façon relativement homogène dans l'ensemble du manche. Pour obtenir un mélange homogène, il est nécessaire que le pouvoir mouillant des colles sur le liège soit optimal afin de garantir l'enrobage total des particules et ainsi une agglomération efficace. Dans un premier temps, les propriétés de surface du liège ont été caractérisées par goniométrie, et dans un second temps les propriétés des adhésifs ont été évaluées par tensiométrie.

3.1.1 Propriétés de surface du liège

La tension superficielle d'un solide (σ_s) est la résultante des deux composantes polaire (σ^p) et dispersive (σ^d). Ces deux composantes peuvent être déterminées grâce à la mesure de l'angle de contact de différents liquides avec cette surface. Les liquides utilisés ne doivent, bien évidemment, pas être solvants du solide et doivent couvrir une gamme assez large de composantes superficielles polaires (σ^p) et dispersives (σ^d) (Figure 59).

Une goutte de chaque liquide (environ 2 μ L) est déposée à la surface du solide et l'angle de contact est mesuré (Figure 59a). L'évolution de cet angle de contact est enregistré au cours du temps jusqu'à atteindre un équilibre (dépendant à la fois du solide et du liquide). Pour déterminer la composante polaire et dispersive, l'équation d'Owens et Wendt est utilisée (Figure 59b). Cette équation peut être résolue simplement par régression linéaire de la courbe

$$\frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^d}} = f \left(\frac{\sqrt{\sigma_L^p}}{\sqrt{\sigma_L^d}} \right),$$

la pente de cette courbe permettant d'accéder à la composante polaire du solide (σ_s^p) et l'ordonnée à l'origine à la composante dispersive (σ_s^d) (Figure 59c).

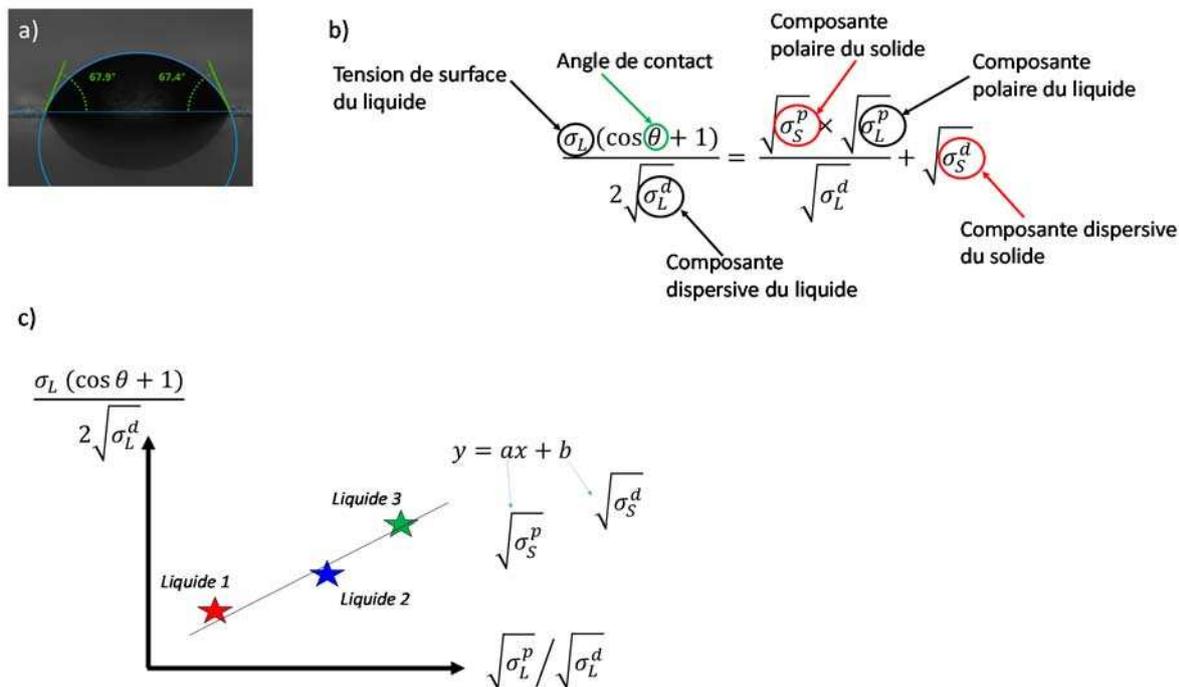


Figure 59 : Méthode de calcul des propriétés de surface avec a) la mesure optique de l'angle de contact (θ), b) l'équation d'Owens et Wendt et c) la régression linéaire utilisée pour déterminer les composantes polaires (σ_s^p) et dispersives (σ_s^d) du solide.

Pour déterminer la tension superficielle du liège (dépôt de la goutte sur une zone dépourvue de lenticelles), trois liquides ont été utilisés : l'éthylène glycol, le diiodo-méthane et le cyclopentanol, dont les composantes polaires et dispersives sont données dans le Tableau 11.

Tableau 11: Tensions superficielles des liquides utilisés pour la détermination de la tension superficielle du liège. L'angle de contact mesuré sur la surface du liège est indiqué dans la dernière colonne (n=5).

Liquide	Tension superficielle σ_L (mN.m ⁻¹)	Composante polaire σ_L^p (mN.m ⁻¹)	Composant dispersive σ_L^d (mN.m ⁻¹)	$\sqrt{\sigma_L^p} / \sqrt{\sigma_L^d}$	Angle de contact θ (°)
Ethylène-glycol	47,7	16,8	30,9	4,32	42,6 ± 5,8
Diiodo-méthane	50,8	0	50,8	0	68,9 ± 5,0
Cyclopentanol	32,7	5,5	27,2	0,45	27,1 ± 8,9



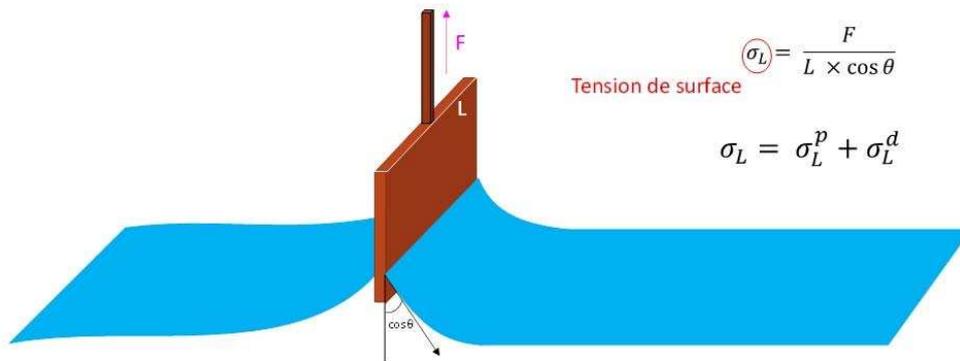
Les valeurs d'angle de contact mesurées permettent de déterminer la tension superficielle du liège ($33,7 \pm 9,8 \text{ mN.m}^{-1}$) ainsi que ses composantes polaires ($12,4 \pm 5,8 \text{ mN.m}^{-1}$) et dispersives ($21,3 \pm 4,1 \text{ mN.m}^{-1}$), en s'appuyant sur l'équation d'Owens et Wendt ($R^2 = 0,96$). Dans la littérature, à notre connaissance, une seule étude fait référence aux propriétés de surface du liège déterminées par goniométrie (avec seulement 2 liquides utilisés) avec une valeur de tension de surface du même ordre de grandeur que celle obtenue dans ce travail (32 mN.m^{-1})⁴⁰⁶.

3.1.2 Propriétés de surface des colles polyuréthanes utilisées

En parallèle des mesures d'angle de contact à la surface du liège, les propriétés de tension superficielle de colles polyuréthanes du commerce ont été déterminées. Pour cela, deux colles aromatiques ont été choisies (TDI et MDI), ainsi qu'une colle aliphatique (HDI/IPDI) et une dispersion aqueuse de polyuréthane (Disp PU) utilisée pour le collage des rondelles. Tout comme pour les solides, la tension superficielle d'un liquide (σ_L) est la résultante d'une composante polaire (σ^p) et d'une composante dispersive (σ^d). La tension superficielle d'un liquide est mesurée en utilisant la méthode de la lame de Wilhelmy. Cette méthode consiste à mesurer la force nécessaire pour extraire une lame mince plongée dans le liquide ainsi que l'angle de contact formé par le liquide à la surface de la lame (Figure 60a). Dans le cas de la lame de Wilhelmy, l'angle formé avec le liquide est égale à 0 ($\cos \theta = 1$). Il est ensuite possible de déterminer la composante dispersive du liquide en utilisant une sonde en Teflon qui a la particularité de présenter une composante polaire (σ_S^p) nulle (et une composante dispersive σ_S^d égale à 18 mN.m^{-1}), ce qui permet de simplifier l'équation d'Owens et Wendt (Figure 60b). La composante polaire est alors obtenue par différence entre la tension superficielle totale et la composante dispersive.

⁴⁰⁶ Gomes CMCPS. & al, (1993) The surface tension of cork from contact angle measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 156, 195-201.

a) Utilisation de la lame de Wilhelmy (Platine)



b) Utilisation de la lame en teflon

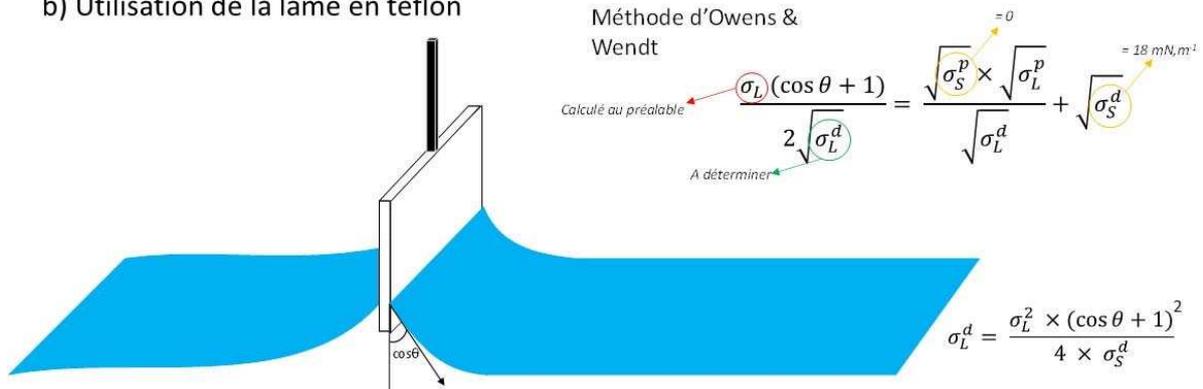


Figure 60 : a) Détermination de la tension superficielle d'un liquide par la méthode de la lame de Wilhelmy (sonde en platine). b) Mesure de la composante dispersive (sonde en Téflon).

Les résultats obtenus pour les colles polyuréthanes sont résumés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Tension superficielle, composantes polaire et dispersive des colles polyuréthanes utilisées pour l'agglomération du liège (n=3).

	Tension superficielle σ_L (mN.m ⁻¹)	Composante polaire σ_L^p (mN.m ⁻¹)	Composante dispersive σ_L^d (mN.m ⁻¹)
Aromatique (TDI)	33,7 ± 3,0	8,3 ± 3,0	25,4 ± 3,0
Aromatique (MDI)	33,2 ± 0,5	18,7 ± 0,5	14,5 ± 0,5
Aliphatique (HDI/IPDI)	32,6 ± 4,0	9,0 ± 4,0	23,6 ± 4,0
Disp PU	37,3 ± 4,7	8,9 ± 4,7	28,4 ± 4,7



3.1.3 Mouillabilité du liège par les colles polyuréthanes

La mouillabilité représente la capacité d'un liquide à s'étaler à la surface d'un solide. Plus le liquide s'étale, plus l'affinité entre le liquide et le solide est grande, et plus l'angle de contact entre le liquide et le solide est faible. Ainsi, un liquide s'étalant complètement à la surface d'un solide aura un angle de contact nul et une mouillabilité optimale. Cette mouillabilité sera dépendante à la fois de la tension superficielle du solide et du liquide considéré. Connaissant les propriétés de surface du liège, il est alors possible de déterminer les enveloppes de mouillabilité du matériau.

Une enveloppe de mouillabilité est définie pour un angle de contact donné θ . Elle permet de représenter graphiquement l'ensemble des couples (σ_L^p, σ_L^D) pour lesquels le liquide forme l'angle de contact θ à la surface du solide. Des enveloppes de mouillabilité peuvent ainsi être définies pour toutes les valeurs d'angle de contact comprises entre 0 et 180°. Conventionnellement, on représente les enveloppes de mouillabilité pour un angle de 0° (mouillabilité optimale) et pour un angle de 90° (angle à partir duquel on considère une incompatibilité chimique entre le solide et le liquide). Dans cette étude, l'enveloppe de mouillabilité pour un angle de 20° a également été représentée, cette enveloppe correspondant à une mouillabilité du solide relativement importante. En connaissant les composantes polaires et dispersives des colles polyuréthanes, il est possible de placer ces dernières par rapport aux différentes enveloppes de mouillabilité et ainsi discriminer les pouvoirs mouillants de ces différentes colles.

Les enveloppes de mouillabilité du liège pour des angles de 0, 20 et 90° ont été représentées sur la Figure 61, et les différentes colles utilisées ont été disposées sur le diagramme en fonction de leur valeur de tension superficielle et de leur composante polaire respectives.

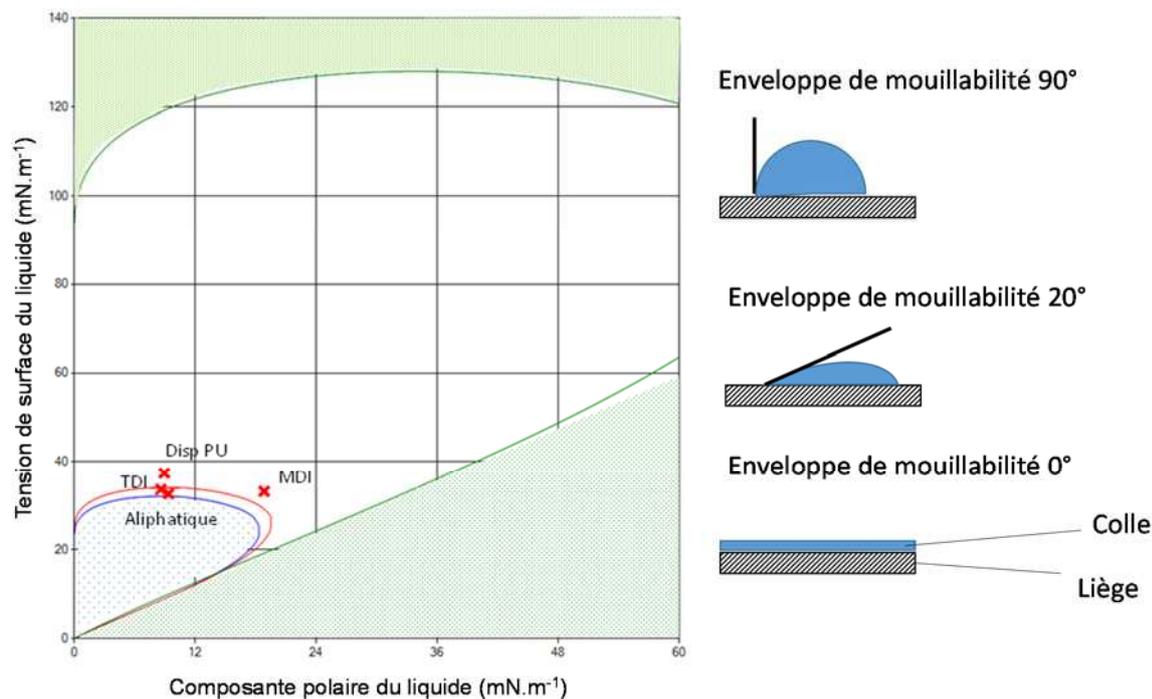


Figure 61 : Enveloppes de mouillabilité du liège naturel pour des angles de 0° (-), 20° (-) et 90° (-) représentées en fonction de la tension de surface du liquide et de sa composante polaire.

Si l'on regarde les différentes colles polyuréthanes utilisés, on remarque que la colle aromatique à base de TDI et la colle aliphatique à base d'HDI possèdent des mouillabilités similaires, et forment des angles compris entre 0 et 20° à la surface du liège. En revanche, la colle aromatique à base de MDI et la dispersion aqueuse ont un pouvoir mouillant à la surface du liège moins élevé (angle > 20°) comparé aux deux autres formulations de colle. Pour comprendre cette différence de mouillabilité, on peut s'intéresser plus en détails aux valeurs de composantes polaires et dispersives des différentes colles et du liège (Figure 62).

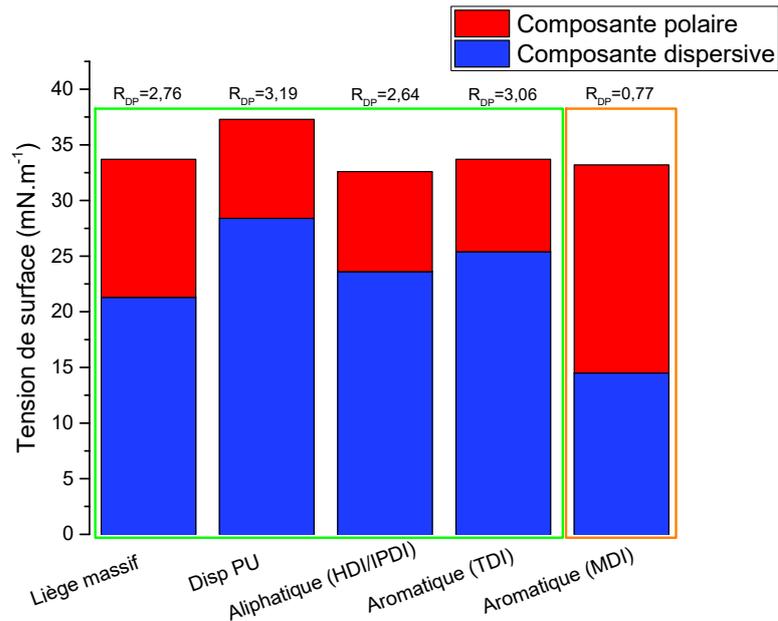


Figure 62 : Composantes polaire et dispersive du liège naturel et des différentes colles polyuréthanes. La valeur du ratio composante dispersive/composante polaire (R_{DP}) est indiquée pour chaque échantillon.

Si l'on observe les valeurs de composantes polaire et dispersive du liège (Figure 62), on remarque que le ratio $R_{DP} = \sigma_L^d / \sigma_L^p$ est supérieur à 1 ce qui signifie que la surface du liège naturel est peu polaire. Elle sera majoritairement hydrophobe car les interactions avec des molécules très polaires comme l'eau seront faibles. De la même façon, on remarque que les colles polyuréthanes possèdent, elles aussi, des valeurs de R_{DP} supérieures à 1 ce qui signifie que ces colles seront également majoritairement hydrophobes. Cependant on remarque une exception avec la colle aromatique à base de MDI. En effet, cette dernière possède un ratio $R_{DP} < 1$ ce qui signifie que cette colle est majoritairement hydrophile. Ceci indique qu'il y aura moins d'interactions entre cette colle plutôt polaire et la surface du liège qui est apolaire. A l'échelle industrielle cela peut se traduire par un mauvais enrobage du liège par cette colle lors de l'étape de mélange. Si l'enrobage des particules n'est pas optimal, cela peut entraîner une altération de l'agglomération et donc de la tenue mécanique du liège aggloméré.

Pour conclure, cette étude fondamentale sur les interactions entre le liège et les différentes colles apporte des informations utiles d'un point de vue pratique. La détermination de l'enveloppe optimale de mouillabilité des colles avec le liège montre qu'il est plutôt judicieux d'utiliser la colle aromatique TDI et la colle aliphatique pour élaborer des bouchons en liège aggloméré. En effet, comme ces colles présentent le même pouvoir mouillant avec le liège,



elles permettent d'assurer un meilleur enrobage des particules de liège ce qui devrait conférer aux matériaux de meilleures propriétés mécaniques et une porosité intergranulaire plus réduite. Pour la profession, la mesure de la tension superficielle des colles peut s'avérer être une technique simple et efficace pour sélectionner l'adhésif qui donnera lieu au meilleur enrobage des granulés et donc à la meilleure agglomération.

3.2 Stabilités thermiques et mécaniques des adhésifs et du liège aggloméré.

Afin de mieux comprendre le comportement des bouchons A2R dans un environnement donné, leurs stabilités thermiques et mécaniques ont été étudiées en fonction de la température. Pour cela, deux techniques ont été utilisées afin de caractériser à la fois les adhésifs utilisés mais également le liège aggloméré :

- L'analyse enthalpique différentielle (AED) a été réalisée sur les différents adhésifs et sur le liège macro-aggloméré et micro-aggloméré,
- L'analyse mécanique dynamique en température (AMDT) qui a été utilisée uniquement sur le liège macro-aggloméré et micro-aggloméré.

3.2.1 Analyse enthalpique différentielle

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC), est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer les différences d'échanges de chaleurs entre une cellule calorimétrique contenant l'échantillon à analyser et une même cellule de référence vide, lors d'un balayage en température. Par cette méthode, il est possible de mettre en évidence les transitions de phase d'un matériau lors de son chauffage ou de son refroidissement.

Les mesures ont été réalisées avec un calorimètre sur des plages de températures allant de -80 à 350 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹ (Q20, TA Instruments). L'échantillon (environ 5 mg de poudre) est placé dans une capsule d'aluminium scellée. Une capsule vide est utilisée comme référence. Deux cycles de température ont été appliqués, le premier pour observer et effacer l'histoire thermique du matériau (liée aux différents changements structuraux du matériau au cours de son vieillissement et des variations de températures) et le deuxième chauffage pour identifier les transitions de phase.



Etude des colles :

Les colles aliphatique (HDI/IPDI) et aromatique (TDI) utilisées pour les manches ainsi que la colle utilisée pour les rondelles (DispPU) ont été analysées par AED. Deux protocoles ont été appliqués :

- Un chauffage de -80 à 350 °C pour mettre en avant tous les évènements thermiques jusqu'à la fusion des colles.
- Deux cycles de chauffage de -80 à 100 °C pour effacer l'histoire thermique du matériau et identifier les transitions de phase réversibles.

Les échantillons de colle utilisés ont été obtenus par réticulation à température et hygrométrie ambiante (25 °C, 54 % HR) pendant 72h pour obtenir des films de colle homogènes sans défauts afin de pouvoir par la suite étudier les propriétés mécaniques (Chapitre 3) et de transfert (Chapitre 4). Cependant, il est important de noter que lors du procédé industriel, un traitement thermique (120 °C pendant 30 min) est appliqué pour la polymérisation. Ce traitement thermique accélérant la cinétique de polymérisation, peut avoir un effet sur la structure des polyuréthanes et notamment sur la valeur du taux de cristallinité du polymère, le système ayant plus ou moins de temps pour s'organiser^{407,408}. Les résultats obtenus sur des polyuréthanes ayant polymérisés en conditions ambiantes ne sont donc pas caractéristiques du matériau produit en industrie mais ils permettent d'identifier des différences entre les adhésifs pour un même protocole de polymérisation.

Les thermogrammes obtenus pour les différentes colles sont présentés dans la Figure 63. Différents évènements thermiques sont observés au cours du chauffage des échantillons (Figure 63a).

⁴⁰⁷ Li S. & al, (2000) Curing kinetics and glass-transition temperature of hexamethylene diisocyanate based polyurethane. *Journal of Polymer Science*, 38, 2213-2220.

⁴⁰⁸ Scheider NS. & al, (1975) Thermal transition behavior of polyurethanes based on toluene diisocyanate. *Macromolecules*, 8(1), 62-67.

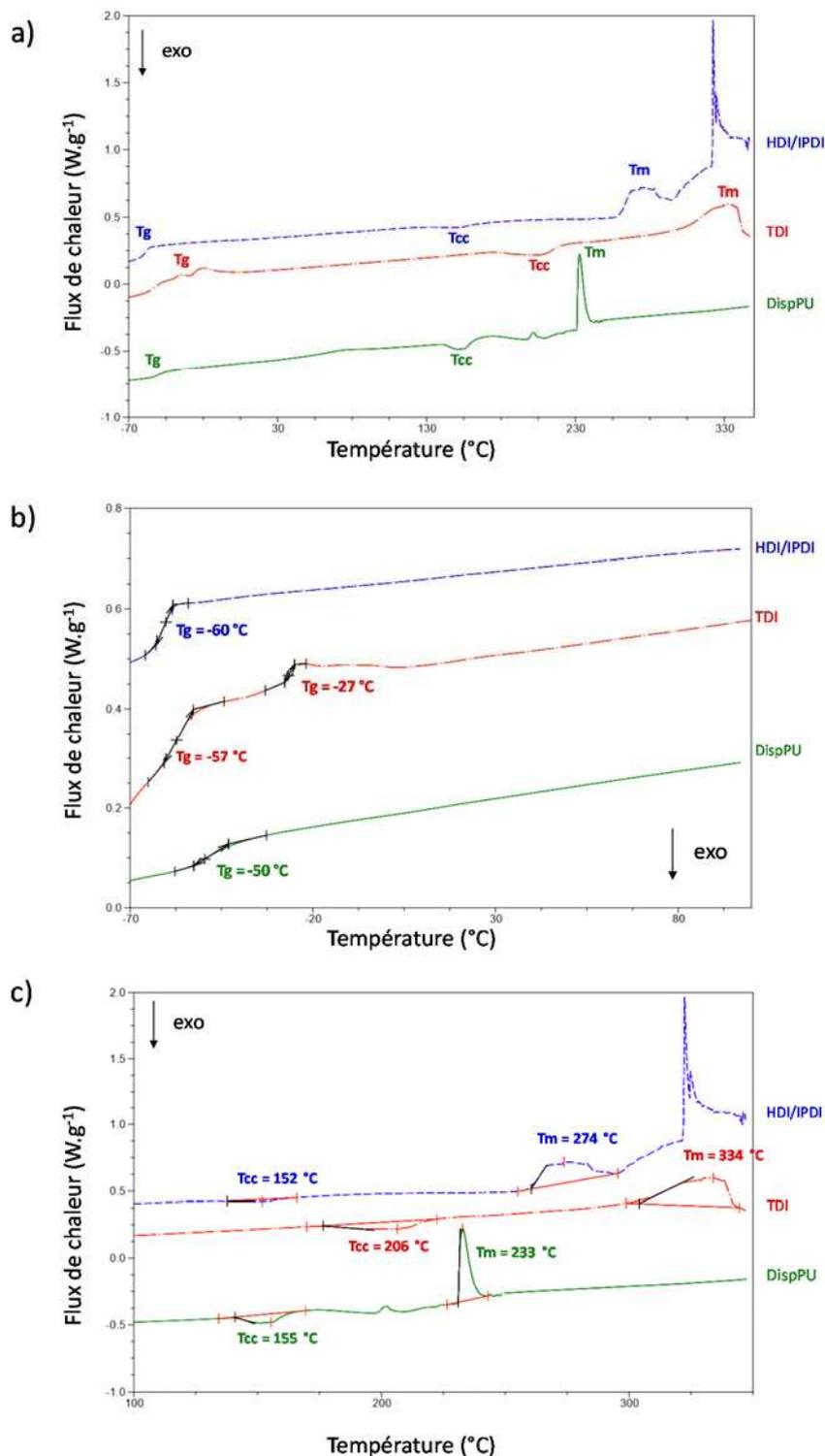


Figure 63 : Thermogrammes obtenus à $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$ sur de la poudre d'adhésif (-) aliphatique, (-) aromatique et (-) de dispersion aqueuse de polyuréthane. a) Thermogrammes obtenus sur une plage de température de -70 à 350 $^{\circ}C$ permettant d'identifier les températures de transitions vitreuse (T_g), cristallisation froide (T_{cc}) et de fusion (T_m). b) Thermogrammes obtenus sur une plage de -70 à 100 $^{\circ}C$ pour l'étude des transitions vitreuses (2^{ème} chauffage). c) Thermogrammes obtenus sur une plage de 100 à 350 $^{\circ}C$ pour l'étude de la cristallisation froide et de la fusion.

Tableau 13 : Transitions thermiques des colles polyuréthanes déterminées par AED.
 (Tg : température de transition vitreuse et variation de capacité calorifique associée ΔC_p ; Tcc : température de cristallisation froide et variation d'enthalpie associée ΔH_{cc} ; Tm : température de fusion et variation d'enthalpie associée ΔH_m).

Colle polyuréthane	Tg (°C)	ΔC_p (J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)	Tcc (°C)	ΔH_{cc} (J.g ⁻¹)	Tm (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)
Aromatique (TDI)	2,6-TDI : -60 à -52	0,66	206	9,08	334	31,90
	2,4-TDI : -28 à -25	0,22				
Aliphatique (HDI/IPDI)	-63 à -58	0,49	152	1,33	274	19,75
Disp PU	-53 à -43	0,27	155	5,78	233	14,41

Dans un premier temps, on constate qu'au cours du chauffage, les trois polyuréthanes subissent d'abord une transition vitreuse à la température Tg (transition de 2nd ordre). La transition vitreuse affecte la phase amorphe d'un matériau et le fait passer d'un état vitreux à un état caoutchoutique en apportant de la mobilité à la structure polymérique. Lorsque la température continue d'augmenter, il apparaît un pic exothermique à la température Tcc correspondant à de la cristallisation froide (transition de 1^{er} ordre). La cristallisation froide correspond à une transition de phase de la partie amorphe qui va devenir partiellement cristalline. Cette transition de phase est possible après le passage de la transition vitreuse et avec l'augmentation de température qui favorise tous les deux la mobilité de la phase amorphe. Ainsi une partie de cette phase amorphe qui était contrainte va pouvoir se réorganiser spontanément sous une forme cristalline, qui est thermodynamiquement plus stable, à condition que la mobilité du système soit assez grande pour le permettre. Pour finir, le dernier évènement thermique visible est la fusion de la partie cristalline du polymère à la température Tm (transition de 1^{er} ordre). Les températures de fusion des phases cristallines des différentes colles peuvent ainsi être identifiées. Dans le cas de la colle aliphatique (HDI/IPDI) la dégradation thermique du matériau est observée au-delà de 300 °C. En considérant que les colles subissent successivement une transition vitreuse puis une cristallisation froide et enfin une fusion, on peut donc conclure sur la structure semi cristalline de ces matériaux si on les considère à température ambiante. Cette structure semi cristalline est essentielle pour l'étude des propriétés des polymères car la proportion de chaînes sous



forme cristalline va directement avoir un effet sur les différentes propriétés notamment mécaniques et barrières des colles utilisées⁴⁰⁹.

Ces différents phénomènes thermiques peuvent être étudiés en détail. Considérons dans un premier temps les transitions vitreuses de nos matériaux (Figure 63b) et leurs températures respectives (T_g) récapitulées dans le Tableau 13. Pour la colle aliphatique, une seule transition vitreuse est observée à -60 °C. Pour la colle aromatique, deux transitions vitreuses ont été identifiées à -57 et -27 °C. Enfin pour la dispersion aqueuse de polyuréthane, une seule transition vitreuse est identifiée à -50 °C.

Les colles polyuréthanes utilisées dans cette étude sont toutes des colles industrielles dont la composition n'est pas entièrement connue. La colle aliphatique utilisée est obtenue à partir d'un mélange d'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et d'isophore diisocyanate (IPDI). On pourrait donc s'attendre à l'identification de deux transitions vitreuses (une pour chaque isocyanate). Cependant il apparaît dans la littérature que ces deux isocyanates ont des températures T_g très proches aux alentours de -70 °C⁴¹⁰. Ces températures sont trop proches pour être distinguées en DSC ce qui explique pourquoi une seule transition de phase est observée lors de nos mesures. A l'inverse pour la colle aromatique on observe deux transitions vitreuses. Or, ces colles sont composées de deux isomères : le 2,4-toluène diisocyanate et le 2,6-toluène diisocyanate. Ces deux isomères sont donc à l'origine des deux transitions observées. Il est également possible d'assigner chaque température T_g à son isomère respectif⁴¹¹, la température T_g de la forme isomérique 2,6-TDI étant plus faible que celle du 2,4-TDI. Si l'on s'intéresse maintenant à la variation de capacité calorifique (ΔC_p) de ces transitions vitreuses (Tableau 13), on peut donc évaluer la proportion de chaque isomère utilisé dans la formulation d'après l'Equation 27 :

$$\% \text{ isomère } 1 = \frac{\Delta C_p \text{ isomère } 1}{\Delta C_p \text{ isomère } 1 + \Delta C_p \text{ isomère } 2} \times 100 \quad (27)$$

⁴⁰⁹ Szycher M., (2013) Szycher's handbook of polyurethanes.

⁴¹⁰ Lee D. & al, (2000) Properties of segmented polyurethanes derived from different diisocyanates. *Journal of Applied Polymer*, 75, 167-174.

⁴¹¹ Scheider NS. & al, (1975) Thermal transition behavior of polyurethanes based on toluene diisocyanate. *Macromolecules*, 8(1), 62-67



On obtient alors 75 et 25 % pour les isomères 2,6-TDI et 2,4-TDI, respectivement. Concernant la dispersion aqueuse de polyuréthane, une seule transition vitreuse est observée à $-49,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ mais cette dernière est étalée sur une dizaine de degrés (contre seulement quelques degrés dans le cas des autres transitions). Il est donc plutôt probable que plusieurs polyuréthanes soient utilisés dans cette dispersion. Ces résultats obtenus permettent d'extraire des informations sur la composition isomérique des colles et sont en accord avec les données de la littérature.

Dans un deuxième temps, on peut s'intéresser aux transitions de 1^{er} ordre retrouvées dans les polyuréthanes. Pour les trois colles on retrouve dans tous les cas des pics exothermiques de cristallisation froide et des pics endothermiques de fusion à des températures respectives T_{cc} et T_m données dans le Tableau 13. Les enthalpies associées à ces événements thermiques déterminées par intégration des pics sont aussi données dans le Tableau 13. Il est cependant très difficile de comparer ces données à celle de la littérature. En effet, les valeurs de T_{cc} , T_m , ΔH_{cc} et ΔH_m sont dépendant des paramètres d'obtention des polyuréthanes à savoir la masse molaire de l'isocyanate et du polyol utilisé, de l'histoire thermique du polymère⁴¹² (cinétique de polymérisation) et de la teneur en segment rigide au sein du polymère⁴¹³. La composition exacte des colles étant inconnu, il est impossible de calculer un taux de cristallinité précis de nos colles. Cependant, les colles aliphatiques sont connues pour être plus cristalline que les colles aromatiques. En effet, la cristallinité étant dépendant du segment dur (ici le groupement isocyanate), l'arrangement en structure cristalline de chaîne aliphatique est favorisée par rapport à des cycles aromatiques⁴¹⁴.

Les mesures d'AED permettent d'identifier les transitions vitreuses, pic de cristallisation froide ainsi que les pics de fusion dans les différentes colles utilisées. Ces éléments montrent donc que les colles polyuréthanes sont sous forme semi cristallines dans les conditions d'utilisation (à température ambiante). Le taux de cristallinité de ces polymères semi cristallins serait une information intéressante à calculer afin de mettre en évidence des différences structurales entre les différents adhésifs. N'étant pas en mesure de déterminer ce taux de cristallinité dû au manque d'information quant à la composition des colles, l'étude des propriétés barrières

⁴¹² Scheider NS. & al, (1975) Thermal transition behavior of polyurethanes based on toluene diisocyanate. *Macromolecules*, 8(1), 62-67

⁴¹³ Lee D. & al, (2000) Properties of segmented polyurethanes derived from different diisocyanates. *Journal of Applied Polymer*, 75, 167-174.

⁴¹⁴ Szycher M., (2013) Szycher's handbook of polyurethanes.



et mécaniques de ces colles nous permettront cependant de confirmer l'hypothèse concernant la cristallinité plus importante des colles aliphatiques. De plus, il est important de signaler que les valeurs obtenues ici sont valables pour une cinétique de refroidissement plus lente que celle rencontrées en industrie. Lors d'une polymérisation à plus forte température, la cinétique de cette dernière étant plus rapide, le système a moins de temps pour s'organiser. On obtiendra ainsi une proportion de phase amorphe plus importante au détriment de la phase cristalline. Après avoir étudié les propriétés thermiques des colles, il est important d'observer le comportement du liège aggloméré.

Etude du liège aggloméré :

Les différents échantillons de liège agglomérés (composés de colle aromatiques à différents niveaux de concentration) ont été étudiés par AED avec deux cycles de chauffage de -80 à 100 °C pour identifier les transitions de phase réversibles. Les échantillons ont été réduits en poudre avant de réaliser la mesure, afin d'être le plus représentatif et homogène. Les différents thermogrammes obtenus sont présentés en Figure 64a. Deux phénomènes thermiques sont observables pour ces échantillons, à savoir, des transitions vitreuses et des pics endothermiques de fusion.

Tout d'abord concernant les phénomènes de transitions vitreuses, on s'attend à retrouver les deux transitions vitreuses de la colle aromatique déterminées précédemment (Figure 63b) ainsi que celle du liège qui a déjà été identifiée dans la littérature aux alentours de 0 °C⁴¹⁵. On remarque dans un premier temps que dans les trois échantillons testés, il n'est pas possible de détecter la transition vitreuse du liège (Figure 64a). Les transitions vitreuses de la colle sont détectables dans le liège micro-aggloméré mais pas dans le liège macro-aggloméré (Figure 64b et Tableau 14). Les transitions vitreuses de la colle ne sont détectables que si la teneur en colle est suffisante dans le liège (teneur > 15 % m/m).

⁴¹⁵ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) Mechanical properties of cork: Effect of hydration. *Materials & Design*, 82(0), 148-154.

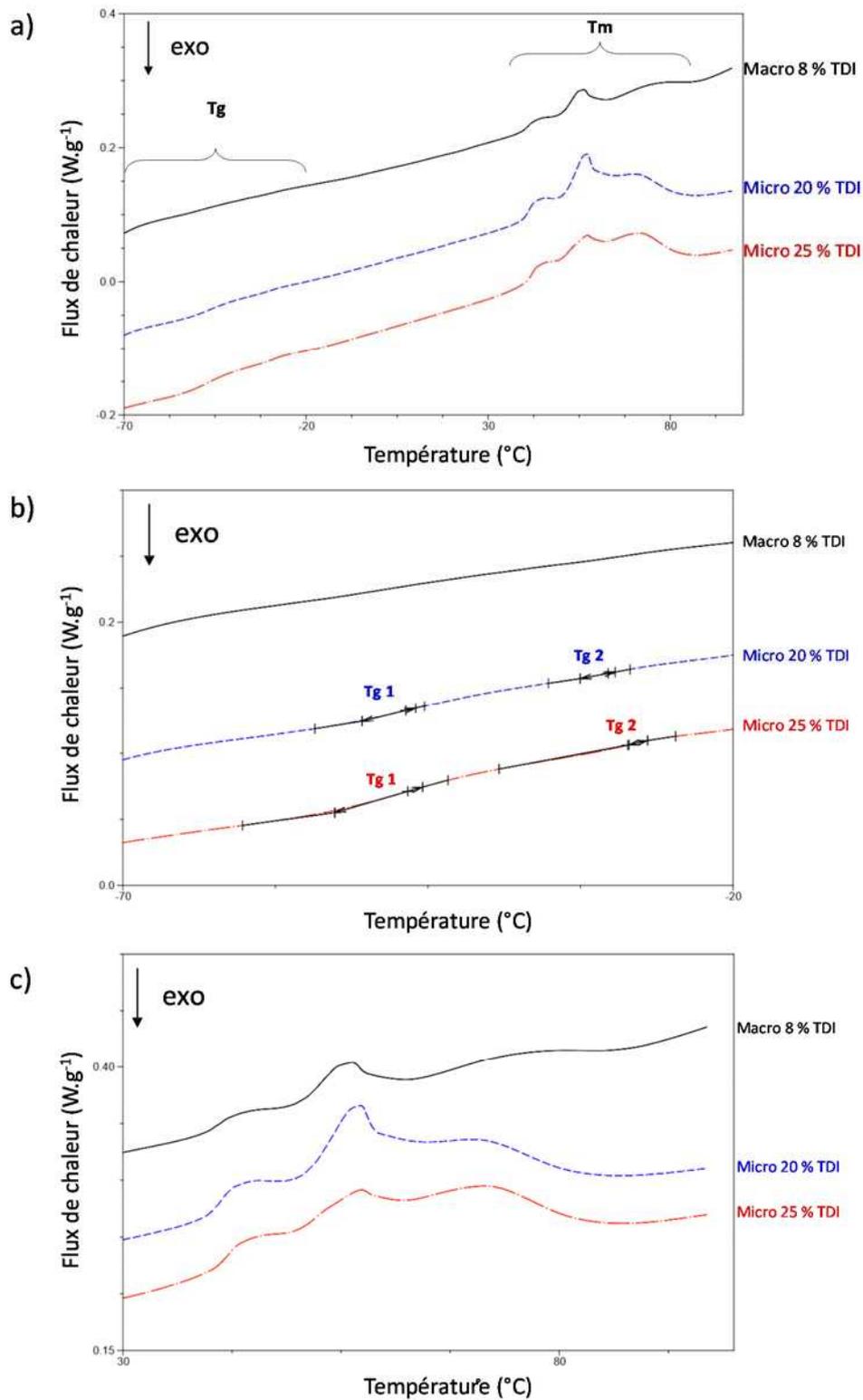


Figure 64 : a) Thermogrammes obtenus à 10 °C.min⁻¹ sur de la poudre de liège aggloméré pour une plage de température de -70 à 100 °C (2^{ème} chauffage) : (-) macro-aggloméré 8% TDI, (-) micro-aggloméré 20% TDI, (-) micro-aggloméré 25% TDI. b) Zoom sur la plage de température de -70 à -20 °C pour mettre en évidence les transitions vitreuse (Tg). c) Zoom sur la plage de température de 30 à 100 °C pour mettre en évidence les pics endothermiques de fusion.

Tableau 14 : Transitions thermiques du liège aggloméré par AED. (Tg : température de transition vitreuse et variation de capacité calorifique associée ΔC_p ; Tm : température de fusion).

Colle polyuréthane	Tg 1 (°C)	ΔC_p (J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)	Tg 2 (°C)	ΔC_p (J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)	Tm (°C)
Macro 8 %					
TDI	-	-	-	-	
Micro 20 %					
TDI	-50 à -46	0,06	-33 à -30	0.03	38 à 81 °C
Micro 25 %					
TDI	-53 à -45	0,12	-29 à -27	0.02	

Ces thermogrammes nous indiquent également un autre évènement thermique réversible s'étendant sur une plage de 38 à 81 °C et composé de 3 pics (Figure 64c). Cet évènement thermique est associé à la fusion partielle de la subérine qui est une macromolécule complexe, composant majoritaire des parois cellulaires du liège. La fusion partielle de la subérine a déjà été étudiée et les plages de température de fusion citées dans la littérature s'étalent de 30 à 50 °C^{416,417} pour de la subérine extraite et de 60 à 90 °C dans le liège naturel⁴¹⁸. Cependant, de par sa complexité chimique, la subérine est un composé difficile à étudier à l'état pur et les procédés d'extraction appliqués peuvent être responsables de modifications structurales importantes qui peuvent influencer les températures de transitions de phase. Cependant en se basant sur les thermogrammes, on peut observer un polymorphisme de la subérine du liège mis en évidence par les trois pics de fusion à 40, 55 et 70 °C.

Ces mesures expérimentales d'AED ont permis de mettre en évidence les différents évènements thermiques que subissent les différents composants d'un bouchon A2R au cours de leur chauffage. Les transitions vitreuses des colles ont ainsi pu être identifiées et retrouvées dans le matériau composite à condition que les teneurs en colle soient suffisamment élevées. Des transitions du 1^{er} ordre dans les colles ont été également identifiées avec des phénomènes de cristallisation froide et de fusion. Dans le matériau composite, on observe également la

⁴¹⁶ Cordeiro N. & al, (1998) Cork suberin as a new source of chemicals.: 2. Crystallinity, thermal and rheological properties. *Bioresource Technology*, 63, 153-158.

⁴¹⁷ Gandini A. & al, (2006) Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials. *Progress in Polymer Science*, 31, 878-892.

⁴¹⁸ Lagorce-Tachon A. & al, (2016). How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.



fusion partielle de la subérine. L'identification de ces évènements thermiques permet donc de dire que le liège aggloméré (de par ses composants) est un matériau semi-cristallin composé de phases amorphes et de phases cristallines. Cependant dans certains cas, il est assez difficile d'identifier certaines transitions notamment la transition vitreuse du liège lorsque l'on considère des échantillons de liège aggloméré. Pour cela une autre technique plus précise a été utilisée à savoir l'analyse mécanique dynamique en température.

3.2.2 Analyse mécanique dynamique en température (AMDT).

Les transitions de phase du liège aggloméré ont également été analysées par AMDT. Cette technique consiste à appliquer une déformation sinusoïdale de faible amplitude à l'échantillon. La réponse à cette stimulation est enregistrée avec un déphasage δ . Lorsque l'on est en présence d'un matériau élastique parfait (solide Hookien), l'angle de déphasage est nul, alors que si l'on est en présence d'un liquide newtonien, cet angle de déphasage aura une valeur de 90° (en opposition de phase). Les mesures ont été effectuées sur des plaques de liège de 6 mm d'épaisseur en single cantilever sur un rhéomètre DMA analyzer Q800 de TA instrument. L'analyse en single cantilever consiste à maintenir fixe une extrémité de l'échantillon et à stimuler ce dernier par l'autre extrémité à la fréquence et à l'amplitude choisie. Les analyses ont été réalisées sur une plage de température allant de -100 à 100°C tous les 10°C , ou 5°C quand une transition était suspectée. La déformation appliquée sur les échantillons est de $250\ \mu\text{m}$ pour des fréquences allant de 1,2 à 18 Hz. Les résultats obtenus sur les différents échantillons sont présentés en Figure 65.

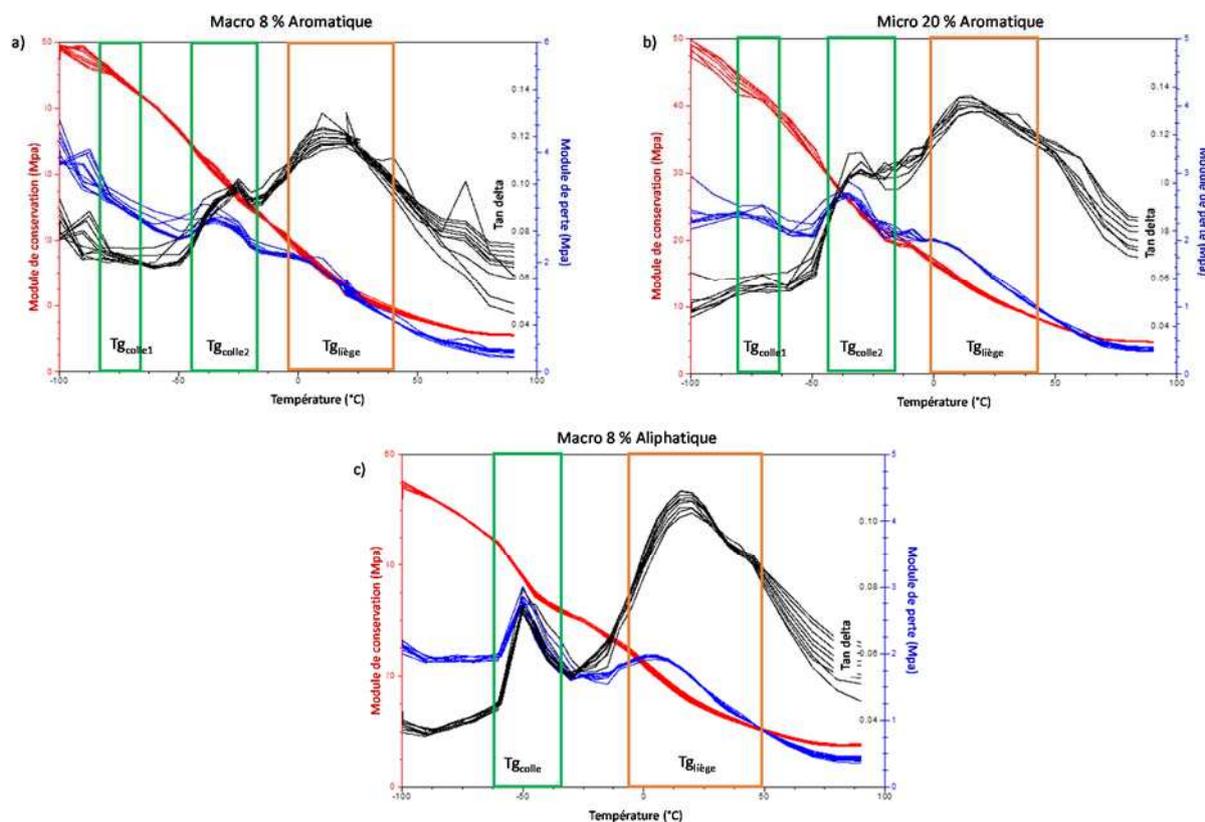


Figure 65 : Spectres AMDT obtenus pour différentes formulations de liège aggloméré : a) macro-aggloméré 8 % TDI, b) micro-aggloméré 20 % TDI et c) macro-aggloméré 8 % aliphatique. Les spectres ont été obtenus pour des températures allant de -100 à 100 °C et des fréquences de 1,2 à 18 Hz (une courbe par fréquence). Les courbes présentent l'évolution du (-) module de conservation, du (-) module de perte et de (-) tan delta en fonction de la température.

Pour tous les échantillons, on observe une diminution du module de conservation avec l'augmentation de la température, ce qui traduit une diminution de la rigidité du système. Avec cette diminution de la rigidité on observe également plusieurs pics pour le module de perte, qui dépendent de la fréquence. Ces pics sont révélateurs des transitions vitreuses du matériau. En effet, on retrouve les températures caractéristiques des colles polyuréthanes aromatique et aliphatique déterminées par DSC (entre -70 et -20 °C). De plus, on détecte également la température de transition vitreuse du liège (sur une plage de température allant de 0 à 40 °C). Ces transitions ont déjà été observées dans la littérature^{419,420}. L'AMDT permet

⁴¹⁹ Mano JF., (2002) The viscoelastic properties of cork. *Journal of Materials Science*, 37(2), 257-263.

⁴²⁰ Lagorce-Tachon A. & al, (2016). How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237



donc de mettre en évidence des transitions vitreuses au sein du matériau qui ne sont pas détectables par DSC.

Si l'on considère les différents échantillons de liège aggloméré utilisés dans cette étude, on retrouve les transitions vitreuses caractéristiques du liège et des colles agglomérantes, ainsi que la fusion partielle de la subérine. Si l'on considère maintenant le matériau dans ses conditions d'utilisation (25 °C), on se trouve donc en présence d'un solide semi-cristallin (avant la fusion de la subérine et des polyuréthanes) dont les phases amorphes sont à l'état caoutchoutique (après la transition vitreuse du liège et des colles). Ce passage de l'état vitreux à caoutchoutique est la conséquence d'une augmentation de la mobilité moléculaire au sein du matériau, ce qui va entraîner une diminution de la rigidité. En revanche, plus la proportion de phase cristalline sera importante, plus la rigidité du système sera élevée. Il est également nécessaire de prendre en considération que la cinétique de polymérisation peut avoir un impact sur ces différents phénomènes et notamment sur la cristallinité du matériau. En effet, le taux de cristallinité sera plus faible lorsque la cinétique de polymérisation est rapide (à forte température). Les informations apportées par l'étude des propriétés thermiques des différents constituants du liège aggloméré seront donc utiles pour expliquer les résultats obtenus lors de l'étude des propriétés des bouchons A2R.



4. CONCLUSION

Ce chapitre introductif permet de mettre en évidence et caractériser la structure du liège naturel et aggloméré. Pour la première fois, la structure du liège aggloméré a pu être étudiée de manière approfondie par des techniques d'imagerie sophistiquées et par simple pycnométrie à l'hélium. Ainsi, la porosité du liège aggloméré a pu être quantifiée. C'est un point essentiel pour mieux comprendre, par la suite, les propriétés de transfert des gaz. En effet, dans le cas du liège aggloméré, il apparaît que la porosité semble orientée dans la même direction que celle selon laquelle s'effectuent les transferts de gaz (direction axiale), ce qui pourrait accélérer la diffusion de gaz au sein de l'obturateur. Les facteurs jouant sur cette porosité sont la répartition et la structure du réseau d'adhésif dans l'ensemble du manche, la taille des granulés, le niveau de compression du matériau ainsi que la présence d'un film de colle au niveau des rondelles. Il est donc envisageable de jouer sur ces différents paramètres afin de moduler la vitesse de diffusion des gaz au sein des bouchons A2R. Il est cependant nécessaire de confirmer ces résultats par des mesures expérimentales en déterminant les coefficients de diffusion des gaz dans ces systèmes d'obturation.

Certaines caractéristiques physico-chimiques des colles et du liège aggloméré ont aussi pu être déterminées. La mesure des tensions superficielles du liège et des colles a permis de mettre en évidence des différences d'interactions colle/liège selon la nature chimique des colles, ce qui a un impact sur la mouillabilité des colles, leur répartition à la surface des granulés et par conséquent sur le procédé d'agglomération. Cela pourrait aussi avoir un effet sur les propriétés mécaniques et de transfert du liège aggloméré. Par ailleurs, la mesure des tensions superficielles des colles peut constituer, au niveau pratique, une méthode pertinente pouvant être utilisée pour le choix des colles. De plus, l'étude des propriétés thermiques du liège, des colles et du liège aggloméré permet de mettre en évidence la structure semi-cristalline du matériau, ce qui peut avoir un impact sur la réponse mécanique du matériau et sur ses propriétés barrières.



CHAPITRE 3 :

*ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS
MÉCANIQUES DU LIÈGE NATUREL
ET DU LIÈGE AGGLOMÉRÉ*



Le liège naturel est un matériau reconnu pour sa remarquable élasticité ce qui en a fait un matériau de choix pour le bouchage des vins tranquilles. Si les propriétés mécaniques du liège ont été largement étudiées en traction et compression, notamment en fonction de la densité, de la qualité, du traitement thermique ou encore de l'hydratation, celles du liège aggloméré sont encore à ce jour peu caractérisées. Les propriétés mécaniques du liège aggloméré sont souvent étudiées pour des applications d'adsorption de choc (casque, pare choc...) ou de renforcement pour la construction (structure en sandwich). Cependant, les propriétés des bouchons en liège aggloméré pour la conservation des vins effervescents sont à ce jour peu étudiées. L'objectif de cette partie est de comprendre l'impact des différents paramètres de formulation du liège aggloméré sur ses propriétés mécaniques. Les différents paramètres considérés pour cette étude sont la taille des particules, la nature chimique de la colle, la concentration en colle ainsi que le niveau d'hydratation.

Dans un premier temps, l'article "*Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesive and cork particle size*" permet d'exposer les résultats expérimentaux obtenus sur le liège aggloméré. Dans un deuxième temps, en se basant sur les propriétés mécaniques des systèmes alvéolaires, la relation entre propriétés mécaniques et structures du liège aggloméré mais également naturel est présentée.

1. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES BOUCHONS A2R

Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesive and cork particle size

Kevin Crouvisier-Urien, Jean-Pierre Bellat, Régis Gougeon, and Thomas Karbowskiak

Composite Structure (2018), 203(1), 789-796

Abstract:

The mechanics of agglomerated cork is a key issue for application to sparkling wine stoppers. Industrial samples were produced by varying the chemical nature of polyurethane adhesives (aliphatic and aromatic), the adhesive concentration and the size of the cork particles (macro- and micro-agglomerated). Uniaxial compression and traction were performed to fully understand the material behavior when submitted to stress. It is noteworthy that agglomerated cork is less rigid than natural cork. This implies that the agglomeration process increases the material elasticity. Moreover, this elasticity is mainly driven by the chemical nature of the adhesive, in the case of macro-agglomerated cork. However, it appears that the use of smaller particle sizes (< 3 mm) reduces, to a larger extent, the agglomerated cork rigidity. To conclude, this work gives a full view on the impact of the formulation parameters (particle size, adhesive nature and concentration) on the mechanical properties of agglomerated cork

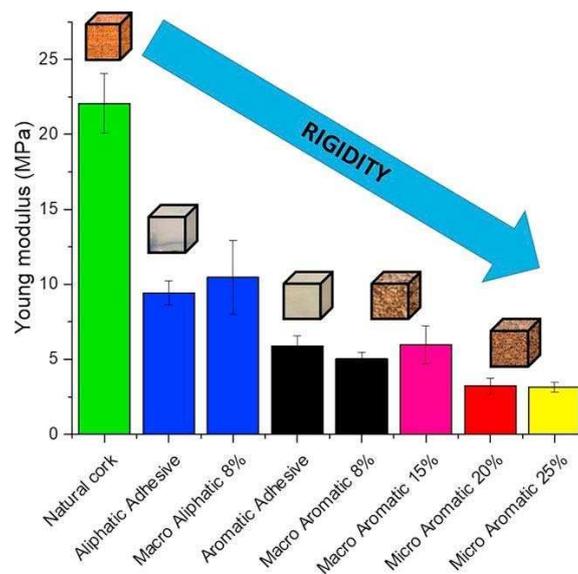


Figure 66: Young modulus values obtained for macro- and micro-agglomerated cork with aromatic and aliphatic adhesives at different level of concentration



1.1 Introduction

Cork is produced from *Quercus suber* L. for stopper industry in the southwest Europe and northwest Africa. Only 25 % of the harvested cork is used to manufacture natural cork stopper for still wine. Therefore, other new applications were progressively sought for cork industry to valorize the wastes⁴²¹. The production of agglomerated cork is one of the most promising ways of valorization for the remaining 75 % of cork that is unsuitable for natural stoppers, which represents annually 65 to 85 hundred tons in the world⁴²². In 1909, Charles McManus used natural glues to bind cork particles, giving rise to the first agglomerated cork stoppers. Agglomerated cork were then developed using different types of glue such as dextrin, casein, gelatin, urea-formaldehyde and since 1968, polyurethane adhesives⁴²³. In 1981, another application was developed with the creation of insulation corkboard also called black or expanded agglomerated cork⁴²⁴. This agglomerated cork is obtained by the thermodegradation of suberin (around 300 °C) and under pressure (40 kPa) without any external binding agent. Nowadays, various applications are also using agglomerated cork for floor covering (linoleum), construction with sandwich structures (sound and thermal insulator, vibration absorber), gasket, shoes industry and even in aeronautic and military industry (submarine lining, protective heat shields in missiles)⁴²¹. All of these applications are based on the cork properties brought by the alveolar honeycomb structure. Indeed, cork is lightweight and resistant to shear stress and impacts, with high elasticity. In addition cork is chemically inert and fire resistant.

In the cork industry, the cork particles are calibrated depending on their particles size and density and classified as macro (from 3 to 8 mm diameter) or micro (from 0.25 to 3 mm diameter) particles. These particles are then agglomerated together with food grade adhesives, which must comply under the requirements of the 1935/2004 Framework Directive related to materials and articles intended to come into contact with food⁴²⁵. Most adhesives used to agglomerate cork particles are polyurethane based pre-polymers possessing reactive isocyanate end groups in excess. These pre-polymers are obtained from the reaction of polyols with low molecular weight isocyanates. The properties of adhesion as well as the flexibility of

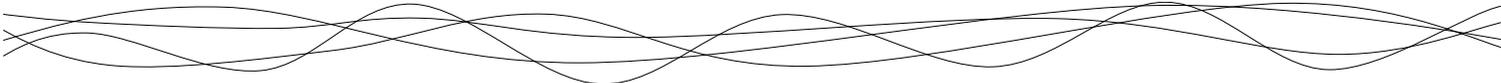
⁴²¹ Gil L., (2009) Cork composites: a review. *Materials*, 2, 776-789.

⁴²² Karade SR. & al, (2006) Influence of granule properties and concentration on cork-cement compatibility. *Holz Roh-Werkst*, 64, 281-286.

⁴²³ King RE. & al, (1968) Cork and foam product. *Patent US3549472 A*.

⁴²⁴ Smith JT., (1891) Process of treating cork. *Patent US456068 A*.

⁴²⁵ European Union., (2004) 1935/2004 Framework Directive on the approximation of the laws of the Member States relating to materials and articles intended to come into contact with food stuffs. *Official Journal of the European Community*, L40.



the resulting pre-polymer are due to the chemical nature of the initial polyol and isocyanate. Polyether polyols, mainly based on propylene and ethylene glycol, are the most used, as they provide both good flexibility and elasticity⁴²⁶. Isocyanates are usually aromatic, like toluene diisocyanate (TDI) or methylene diphenylisocyanate (MDI). But, some aliphatic isocyanates can also be found, such as hexamethylene diisocyanate (HDI) or isophorone diisocyanate (IPDI). In the case of cork agglomerates, the polymerization is induced by the initial moisture of cork (usually around 4 % $w_{\text{water}}/w_{\text{cork}}$)⁴²⁷, using temperatures ranging from 85 to 125 °C. The resulting agglomerated cork properties may depend on the cork particle size and on the nature of the adhesive chosen.

Agglomerated cork stoppers, and particularly those used for sparkling wine, are subjected to high strain during bottling and storage. A reduction of near 70 % in volume occurs when the cork stopper is inserted in the bottleneck. Thus, it is important to better characterize the mechanical properties of such stoppers and the main factors governing them. Most of the studies, dealing with agglomerated cork, were focused on building applications as core material in sandwich structures^{428,429,430} or as impact absorbers in cars or helmets⁴³¹. Only a few studies have reported on the mechanical properties of cork for wine application, either as natural or as agglomerated cork stoppers^{432,433}. In order to assess the mechanical properties of agglomerated cork, several tests can be used to analyze the material resistance to deformation. Static tests such as 3 bending points^{428,429,430,434}, compression^{430,431,435,436,437},

⁴²⁶ Six T. & al, (2003) Mechanism of migration from agglomerated cork stoppers. Part 2: Safety assessment criteria of agglomerated cork stoppers for champagne wine producers, for users and for control laboratories. *Food Additives and Contaminants*, 20(10), 960-971.

⁴²⁷ Moreira L. & al, (2015) Effect of moisture content on curing kinetics of agglomerate cork. *Materials and Design*, 82, 312-316.

⁴²⁸ Castro O. & al, (2010) Cork agglomerates as an ideal core material in lightweight structures. *Materials and Design*, 31, 425-432.

⁴²⁹ Reis L. & al, (2009) Mechanical behavior of sandwich structures using natural cork agglomerates as core materials. *Journal of Sandwich Structures and Materials*, 11, 487-500.

⁴³⁰ Lakreb N. & al, (2015) Mechanical behavior of multilayered sandwich panels of wood veneer and a core of cork agglomerates. *Material & Design*, 65, 627-636.

⁴³¹ Costas M. & al, (2013) Static and dynamic axial crushing analysis of car frontal impact hybrid absorbers. *International Journal of Impact Engineering*, 62, 166-181.

⁴³² Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

⁴³³ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) Mechanical properties of cork: Effect of hydration. *Materials and Design*, 82(0), 148-154.

⁴³⁴ Diaz-Parralejo A. & al, (2003) Bending strength of black and composite agglomerates of cork. *Materials Letters*, 57, 4004-4008.

⁴³⁵ Moreira RAS. & al, (2010) Static and dynamic characterization of composition cork for sandwich beam cores *Journal of Materials Science*, 45(12), 3350-3366.

⁴³⁶ Jardin RT. & al, (2015) Static and dynamic mechanical response of different cork agglomerates. *Materials and Design*, 68, 121-126.

⁴³⁷ Fernandes FAO. & al, (2015) Comparing the mechanical performance of synthetic and natural cellular materials. *Materials and Design*, 82, 335-341.



traction^{438, 439} or even torsion^{438, 440, 441} are representative of many deformations usually coming across cork agglomerates in various applications. Some other tests such as impact test^{442, 443, 444, 445} allows characterizing the response of the material to a local unique deformation. Dynamic mechanical tests are also used to quantify the cork agglomerates resistance to large deformations under cyclic loads⁴⁴⁶, or to study the intrinsic mechanical and thermal properties of cork when small deformations are applied⁴⁴⁷.

The present work focused on the investigation of the mechanical properties of agglomerated cork for sparkling wine stopper application, using uniaxial compression and traction tests. First, characterizations of the mechanical properties of cork and adhesives, separately, were performed and used as standards. Secondly, the mechanical properties of agglomerated cork were investigated using several formulations. The impact of the cork particles size, the chemical nature and the concentration of adhesives, and the hydration state were studied. This work allows an in-depth knowledge of the impact of the formulation on the mechanical properties of agglomerate cork for sparkling wine.

1.2 Materials and methods

1.2.1 Materials

The agglomerated cork part of stoppers, made from *Quercus suber* L., were supplied by the Relvas/Prats & Bonany company (Portugal/France). Two particle size distributions were used (Figure 67) to formulate macro-agglomerated (2.5–8 mm diameter) and micro-agglomerated (0.5–2.8 mm diameter) cork. All cork particles came from the same batch of raw cork in order to ensure the homogeneity and to allow comparing the different formulations. These particles size distributions were determined according to the standard NP ISO 2031:2015⁴⁴⁸ using 50 g cork particles. Two different polyurethane pre-polymers were used as binders. An aliphatic

⁴³⁸ Lakreb N. & al, (2015) Mechanical behavior of multilayered sandwich panels of wood veneer and a core of cork agglomerates. *Material & Design*, 65, 627-636.

⁴³⁹ Moreira RAS. & al, (2010) Static and dynamic characterization of composition cork for sandwich beam cores *Journal of Materials Science*, 45(12), 3350-3366.

⁴⁴⁰ Reis L. & al, (2009) Mechanical behavior of sandwich structures using natural cork agglomerates as core materials. *Journal of Sandwich Structures and Materials*, 11, 487-500.

⁴⁴¹ Mir A. & al, (2012) Study of mechanical and hygrothermal properties of agglomerated cork. *Mechanika*, 18(1), 40-45.

⁴⁴² Castro O. & al, (2010) Cork agglomerates as an ideal core material in lightweight structures. *Materials and Design*, 31, 425-432.

⁴⁴³ Jardin RT. & al, (2015) Static and dynamic mechanical response of different cork agglomerates. *Materials and Design*, 68, 121-126.

⁴⁴⁴ Fernandes FAO. & al, (2015) Comparing the mechanical performance of synthetic and natural cellular materials. *Materials and Design*, 82, 335-341.

⁴⁴⁵ Sanchez-Saez S. & al, (2015) Experimental response of agglomerated cork under multi-impact loads. *Materials Letters*, 160, 327-330.

⁴⁴⁶ Sousa-Martins J. & al, (2013) Behaviour of sandwich structures with cork compound cores subjected to blast waves. *Engineering Structures*, 46, 140-146.

⁴⁴⁷ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

⁴⁴⁸ International Organization for Standardization (2015). ISO 2031:2015 Granulated cork - Determination of apparent bulk density.

glue composed of an isocyanate mixture (HDI/IPDI), will be referred to as “aliphatic”. A classical aromatic glue composed of TDI isomers, will be referred to as “aromatic”. Aliphatic glue was added to reach 8 % ($w_{\text{glue}}/w_{\text{cork}}$) concentration in the production mix for molding macro-agglomerated cork stoppers. Aromatic adhesive was incorporated at two different levels of concentration to the cork particles: 8 and 15 % ($w_{\text{glue}}/w_{\text{cork}}$) for macro-agglomerated, 20 and 25 % ($w_{\text{glue}}/w_{\text{cork}}$) for micro-agglomerated. The lowest levels of concentration corresponds to the usual one used in the related manufacturing process of macro- and micro-agglomerated cork stoppers. The highest levels of concentration were chosen according to the glue supplier recommendations. The agglomerated cork body was obtained after polymerization at 120 °C for 45 to 65 min by using an industrial scale processing with a high quality control of the production parameters.

The composition of the different samples produced for this study are given in Table 15. The final dimensions of the agglomerated cork cylinder composing the body of the stopper were of 35 mm diameter and 38 mm length after the molding process

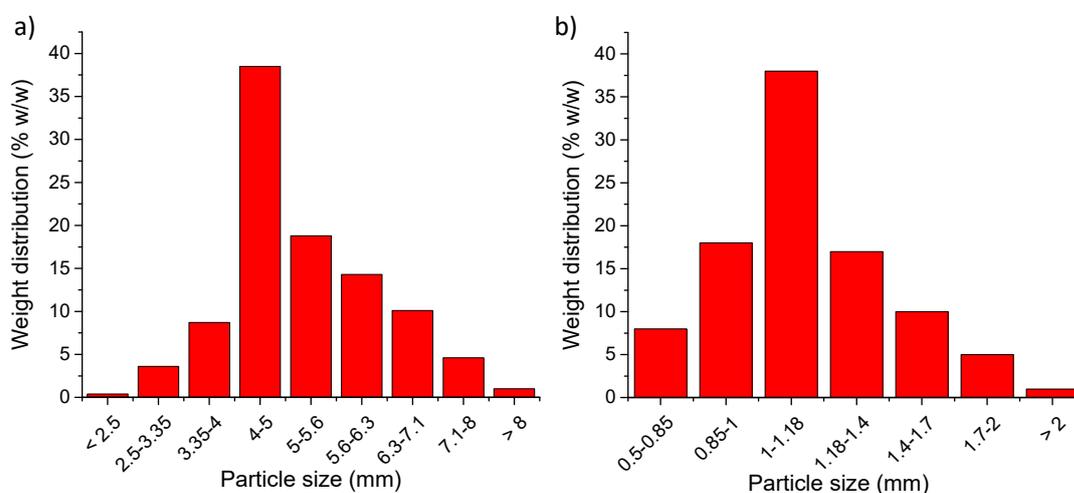


Figure 67: Particle size distribution of cork particles used for: a) macro-agglomerated and b) micro-agglomerated cork stoppers.

Table 15: Composition of agglomerated cork stoppers used in this study.

Name	Particle size	Adhesives	Concentration of adhesive (% w/wcork)
MAT8	Macro-agglomerated	Aromatic	8 %
MAT15		(TDI)	15 %
MAA8	Micro-agglomerated	Aliphatic	8 %
MIT20		(HDI/IPDI)	20 %
MIT25		Aromatic	25 %
		(TDI)	

1.2.2 Sample preparation

All agglomerated cork stoppers were manually cut with a cutter, in two different shapes according to the mechanical test performed. Only the inside of the agglomerate cork body was selected in order to avoid any surface defect and to obtain the most homogeneous structure as possible. For unidirectional compression test, the stoppers were cut into cubes having edges of 15 mm. For tension test, plates of 5 mm thickness, 38 mm length and 30 mm height were used.

Adhesives samples were let to polymerize, for at least 1 week, at 20 °C and 50 % RH in order to obtain cylindrical blocks of polyurethane without bubble formation. Cubes were then cut inside these blocks using the same shape than for agglomerated cork (edge of 15 mm).

1.2.3 Water vapor sorption isotherm

Samples were stored at 25 °C in climatic chambers, under controlled relative humidity conditions using saturated salt solutions (0 % RH with P₂O₅, 23 % RH with CK₂H₃O₂, 54 % RH with MgNO₃, 65 % RH with KI, 81 % RH with KBr and 96 % RH with K₂SO₄). Equilibrium was considered to be reached when the weight variation did not exceed 0.05 % over 2 weeks, as followed by samples weighing on an analytical precision balance (10–2 mg). The quantity of water sorbed is expressed in % wt ($w_{\text{water}}/w_{\text{anhydrous cork}}$). Experimentation was performed on 5 replicates.



1.2.4 Uniaxial compression

Stopper cubes were submitted to a compression test using a texture analyzer TAHD⁺ (Swantech, France) with a 980 N load cell and a P50 probe. The test was performed under room conditions by using a crosshead speed of 1 mm.s⁻¹ up to 65 % strain. Measurements were performed immediately on samples coming from the climatic chamber in such a way that their hydration state is considered unchanged. Stress-strain curves were obtained and Young's modulus (E) was calculated from the slope corresponding to the elastic region. In this work, since cork was manually cut, the sample surface was not perfectly flat. This induced an artefact in the stress-strain curve from compression test, with the first points corresponding to the probe coming in contact with a non-perfectly flat surface. Thus, they were not considered to determine the Young modulus. It was calculated after this first step. Stress values at 50 % strain (σ_{50}) was also determined. This stress value corresponds to the compression of cork in the bottling machine (reduction in diameter from 31 to 15.5 mm) (Figure 68a). Experimentation was performed on 5 replicates.

1.2.5 Uniaxial traction

Stopper plates were submitted to a traction test using a texture analyzer TAHD⁺ (Swantech, France) with a 980 N load cell and tensile grip probe. The test was performed using a crosshead speed of 4 mm.min⁻¹ up to sample breaking. Grips were fixed in each side of the plates at 10 mm from the edges. Stress-strain curves were obtained and Young's modulus was calculated from the slope corresponding to the elastic region. Elongation at break (EB) and tensile strength (TS) were also determined (Figure 68b and c). Experimentation was performed on 5 replicates.

1.2.6 Scanning electron microscopy

Cork structure after breaking was observed using SEM microscopy (Jeol JSM 76000F, USA). Samples were previously metallized with a fine layer of carbon and was observed with an accelerating voltage of 15 kV.

1.2.7 Statistical analysis

Data were analyzed performing an ANOVA test on each set of data (using Hartley conditions and $n = 5$). A Newman-Keuls test was then applied to establish significant difference ($p < 0.05$). In the case of comparison between agglomerated cork and pure adhesives, as the data did not follow a normal law, a Mann Whitney test was used for statistical analysis.

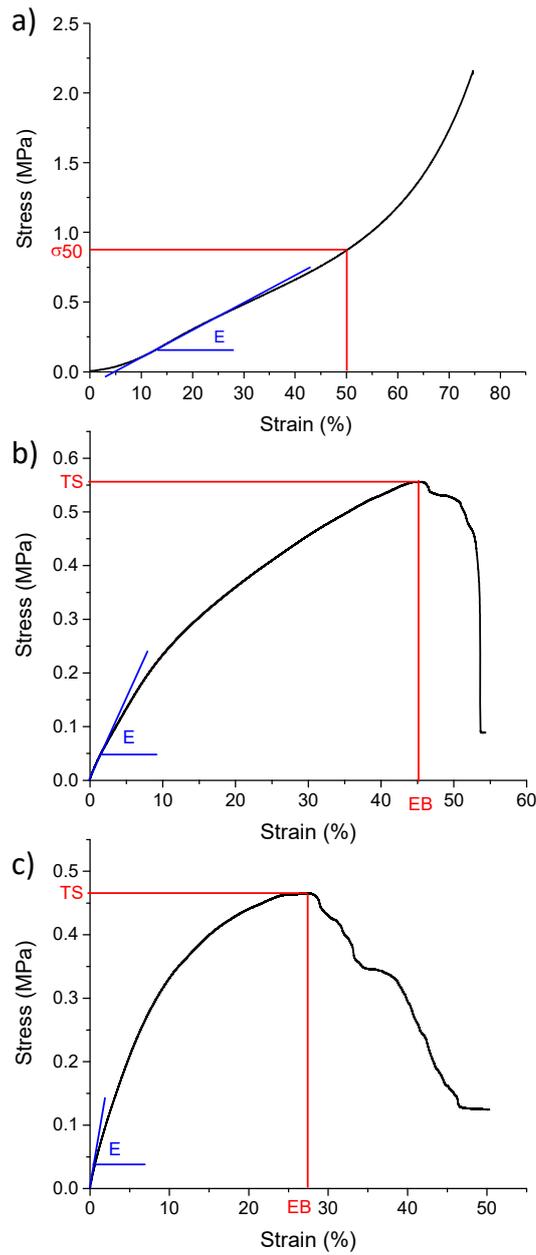


Figure 68 : Typical strain-stress curves obtained with samples after equilibrium at 25 °C under 96 % RH for a) compression test of MAT8, b) tensile test of MIT20 and c) tensile test of MAT8. On each curves, the Young modulus (E), tensile strength (TS), elongation at break (EB) and σ_{50} are indicated.

1.3 Results and discussion

1.3.1 Water sorption on agglomerated cork

Sorption isotherms of water vapor on agglomerated cork cubes at 25 °C are shown in Figure 69. The isotherms display a type II shape of the IUPAC classification⁴⁴⁹, corresponding to a nonporous or macroporous solid. The GAB model was used to fit the sorption isotherms, as already used for cork^{450,451,452}, and according to the following Equation 28:

$$\frac{m_a}{m_m} = \frac{CK(p/p_s)}{[1 - K(p/p_s)][1 - K(p/p_s) + CK(p/p_s)]} \quad (28)$$

where m_a is the amount of water adsorbed by the dry cork (% wt), m_m is the amount of water adsorbed on the equivalent monolayer (% wt), p/p_s is the relative pressure (RH/100), C and K are constants related to the adsorption energies of first and subsequent layers, respectively. Parameters for each sample are summarized in Table 16.

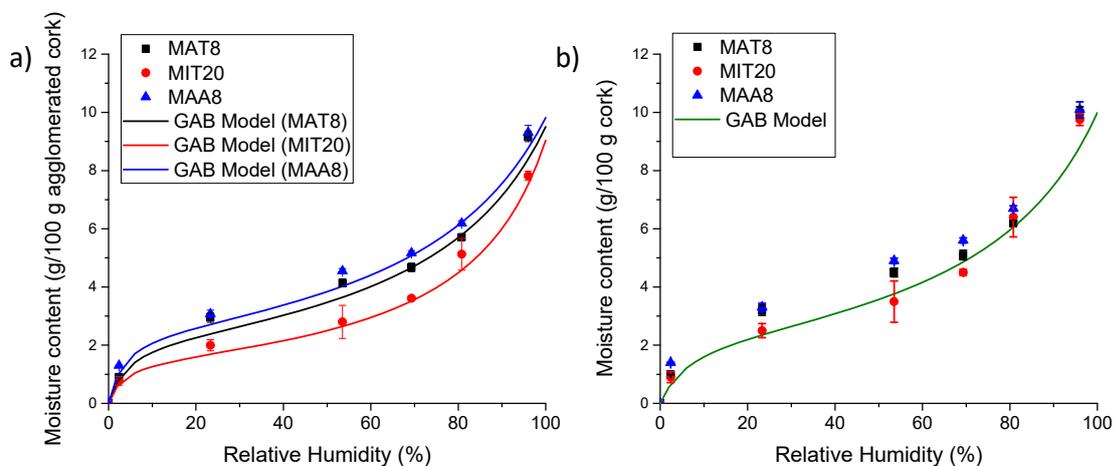


Figure 69 : Water vapour sorption isotherms at 25 °C on: a) agglomerated cork samples: MAT8 (macro-agglomerated 8 % aromatic adhesive); MIT20 (micro-agglomerated 20 % aromatic adhesive); MAA8 (macro-agglomerated 8 % aliphatic adhesive) and b) corresponding sorption isotherm considering only the cork fraction (data are recalculated from $g_{\text{water}}/g_{\text{agglomerated cork}}$ to $g_{\text{water}}/g_{\text{cork}}$), ($n=5$). The bar on each points represent the standard deviation.

⁴⁴⁹ Sing KSW. & al, (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure & Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.

⁴⁵⁰ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

⁴⁵¹ Abdulla G. & al, (2009) Impact of instant controlled pressure drop treatment on moisture adsorption isotherm of cork granules. *Drying Technology*, 27, 237-247.

⁴⁵² Lequin S. & al, (2010) Adsorption equilibria of water vapor on cork. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 58(6), 3438-3445.

Table 16 : GAB model parameters for water vapor sorption on agglomerated cork at 25 °C.

	m_m (%wt)	C	K
MAT8	2.26	30.46	0.77
MAA8	2.51	39.39	0.75
MIT20	1.52	35.63	0.83
Sorption on cork fraction	2.39	19.38	0.76

The sorption isotherms for both macro-agglomerated cork (MAT8 and MAA8) displayed the same amount of water sorbed with a maximum of around 9.2 % wt when the relative pressure is approaching saturation. For micro-agglomerated cork (MIT20), the amount of water sorbed was significantly lower compared to the macro-agglomerated cork, with a maximum of around 7.8 % wt. Since agglomerated cork is a material essentially made of cork, it can be interesting to correlate the amount of sorbed water to the quantity of cork present in the stopper (Figure 4b). This gave similar sorption isotherms for the three samples tested. Thus, it means that water is essentially sorbed by the cork inside the material. As expected, the contribution of adhesives in water sorption is negligible due to their hydrophobic character. It has already been reported that polyurethanes based adhesives only display a very low sorption capacity for water (1.6 to 3.5 % wt close to saturation at 25 and 40 °C, respectively)^{453,454}. Moreover, the parameters of GAB model obtained for water sorption isotherm on cork fraction are rather close to the one determined on cork powder by Lagorce-Tachon et al.⁴⁵⁵ (Table 16).

These water sorption isotherms were then used to express the results obtained from mechanical measurements as a function of the hydration state of the samples according to their respective relative humidity of storage.

1.3.2 Effect of hydration on stopper mechanical properties

Figure 68a displays a strain-stress curve obtained for agglomerated cork from uniaxial compression test. Usually, typical strain-stress curves for natural cork are characterized by

⁴⁵³ Wimmer R. & al, (2013) Water sorption mechanisms of commercial wood adhesive films. *Wood Science and Technology*, 47(4), 763-775.

⁴⁵⁴ Pissis P. & al, (1996) Water effects in polyurethane block copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34(9), 1529-1539.

⁴⁵⁵ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) Mechanical properties of cork: Effect of hydration. *Materials and Design*, 82(0), 148-154.



three different regions, as reported in the literature^{456,457,458}. The first part, where the stress increases sharply, is described as the elastic region of the material. The second one, where the stress varies slightly, corresponds to the progressive cell buckling. Lastly, the third one, where the stress increases brutally, is attributed to the collapse of the alveolar structure. For agglomerated cork, the strain-stress curve is similar except for the second part attributed to cell buckling^{459,460,461,462,463}. In that case, no plateau is observed. The stress continuously increases with the strain (Fig. 68a), while it remains almost constant for natural cork. This behavior is obviously consecutive to the presence of adhesive in the stopper. The step of cell buckling seems to be masked by the elastic deformation of the adhesive.

Fig. 68b and 68c also show typical strain-stress curves obtained for agglomerated cork from tensile tests. These curves can be divided into two regions: first an elongation, followed by a rupture^{352,353,464}. For both samples (macro- and micro-agglomerated cork), the first part of the curve is almost the same with a progressive increase of the stress until breaking of the material. However, the rupture propagation inside the material differs depending on the cork particle size. For micro-agglomerated cork, the rupture is sudden, as observed for a homogeneous material. On the contrary, for macro-agglomerated cork, the rupture is progressive, with a breaking phenomenon occurring by successive steps. This behavior was associated to a more heterogeneous material, and was observed whatever the type of adhesive used. It seems that the rupture of the material occurs particle by particle. Obviously, these experimental conditions are far from the oenological use of agglomerated cork. However, they are interesting to better investigate their mechanical behavior according to the formulation parameters.

⁴⁵⁶ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

⁴⁵⁷ Gibson LJ. & al, (1981) The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377, 99-117.

⁴⁵⁸ Anjos O. & al, (2014) Effect of density on the compression behaviour of cork. *Materials and Design*, 53, 1089-1096.

⁴⁵⁹ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

⁴⁶⁰ Lakreb N. & al, (2015) Mechanical behavior of multilayered sandwich panels of wood veneer and a core of cork agglomerates. *Material & Design*, 65, 627-636.

⁴⁶¹ Moreira RAS. & al, (2010) Static and dynamic characterization of composition cork for sandwich beam cores *Journal of Materials Science*, 45(12), 3350-3366.

⁴⁶² Jardin RT. & al, (2015) Static and dynamic mechanical response of different cork agglomerates. *Materials and Design*, 68, 121-126.

⁴⁶³ Santos PT. & al, (2017) Agglomerated cork: A way to tailor its mechanical properties. *Composite Structures*, 178, 277-287.

⁴⁶⁴ Teixeira MJ. & al, (1996) Influence of the wetting properties of polymeric adhesives on the mechanical behaviour of cork agglomerates. *Journal of Adhesive Science and Technology*, 10(11), 1111-1127.

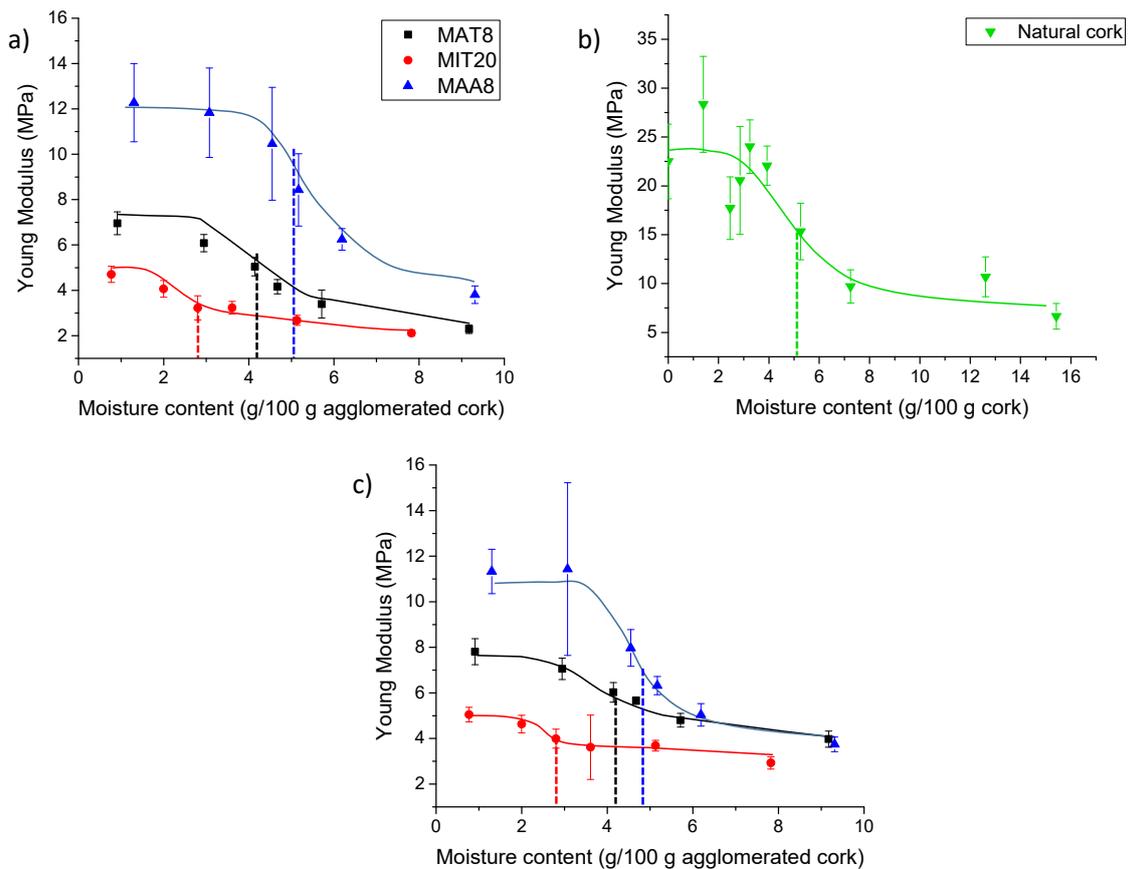


Figure 70 : Dependence of moisture content on Young's modulus: a) compression test for MAT8 (■), MIT20 (●), MAA8 (▲); b) compression test for natural cork (▼) from Lagorce-Tachon & al, 2015 and c) tensile test for MAT8 (■), MIT20 (●), MAA8 (▲). Moisture content is expressed in g of water per 100 g of dry material. Vertical dot line indicates the inflexion point, obtained from the first derivative (n = 5). The bar on each points represent the standard deviation.

The effect of moisture content on the mechanical properties of agglomerated cork is illustrated in Figure 70. Both for compression and tensile tests, the Young modulus was calculated from the slope of the strain-stress curve in the elastic region (as shown in Figure 68). The evolution of Young's modulus according to the moisture content of agglomerated cork was the same whatever the test used to measure it and is always characterized by two regions (Figure 70a and 70c). All samples are characterized by an inflexion point, from which the Young modulus decreases. This inflexion point appears at around 3, 4 and 5 % wt moisture content for MIT20, MAT8 and MAA8, respectively. This phenomenon has already been observed for high quality natural cork, with an inflexion point at around 5 % wt moisture content as



reported by Lagorce-Tachon et al. (Figure 70b for comparison with agglomerated cork)^{465,466}. This decrease in rigidity, when moisture content is up to this inflexion point, is attributed to the formation of water clusters between polymer chains in cork^{465,467}. It is also noteworthy that Young's modulus for agglomerated cork is lower than that for natural cork. This is particularly noticeable with the micro-agglomerated cork. However, the impact of water on micro-agglomerated cork is less significant, since the cork proportion is the lowest and the water sorption is governed by cork and not by polyurethane. Furthermore, some differences are also observed between agglomerated cork according to the adhesive used. Cork agglomerated with aliphatic polyurethane adhesive appears to be slightly more rigid than cork agglomerated with aromatic polyurethane adhesive.

Young's modulus is not the only parameter which can be used to describe and to understand the mechanical properties of cork stoppers. During the bottling process, stoppers are compressed in a bottling machine before being inserted in the bottleneck. These operations lead to a diameter reduction of 50 %. Stress at this strain is displayed in Figure 71a, according to the moisture content of agglomerated cork. For all samples, an inflexion point appears for the same moisture content as previously determined for Young's modulus value. These values are in the same range that the one observed by Lagorce-Tachon et al. (2016). As for Young's modulus values, for a similar water content, micro-agglomerated cork appears to be less rigid than macro-agglomerated cork. Similarly, cork agglomerated with aliphatic polyurethane is more rigid (higher value of stress) than cork agglomerated with aromatic polyurethane. Considering tensile strength (Figure 71b), cork agglomerated with aliphatic adhesive is more resistant against traction compared to aromatic adhesive for which values are lower and in the same range. However, micro-agglomerated cork are significantly more extensible (around twice) compared to macro-agglomerated cork according to elongation values (Figure 71c). It is also noteworthy that for all samples, the elongation values increase about twice when cork goes from dry state to hydrated state.

⁴⁶⁵ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237.

⁴⁶⁶ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) Mechanical properties of cork: Effect of hydration. *Materials and Design*, 82(0), 148-154.

⁴⁶⁷ Lequin S. & al, (2010) Adsorption equilibria of water vapor on cork. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 58(6), 3438-3445.

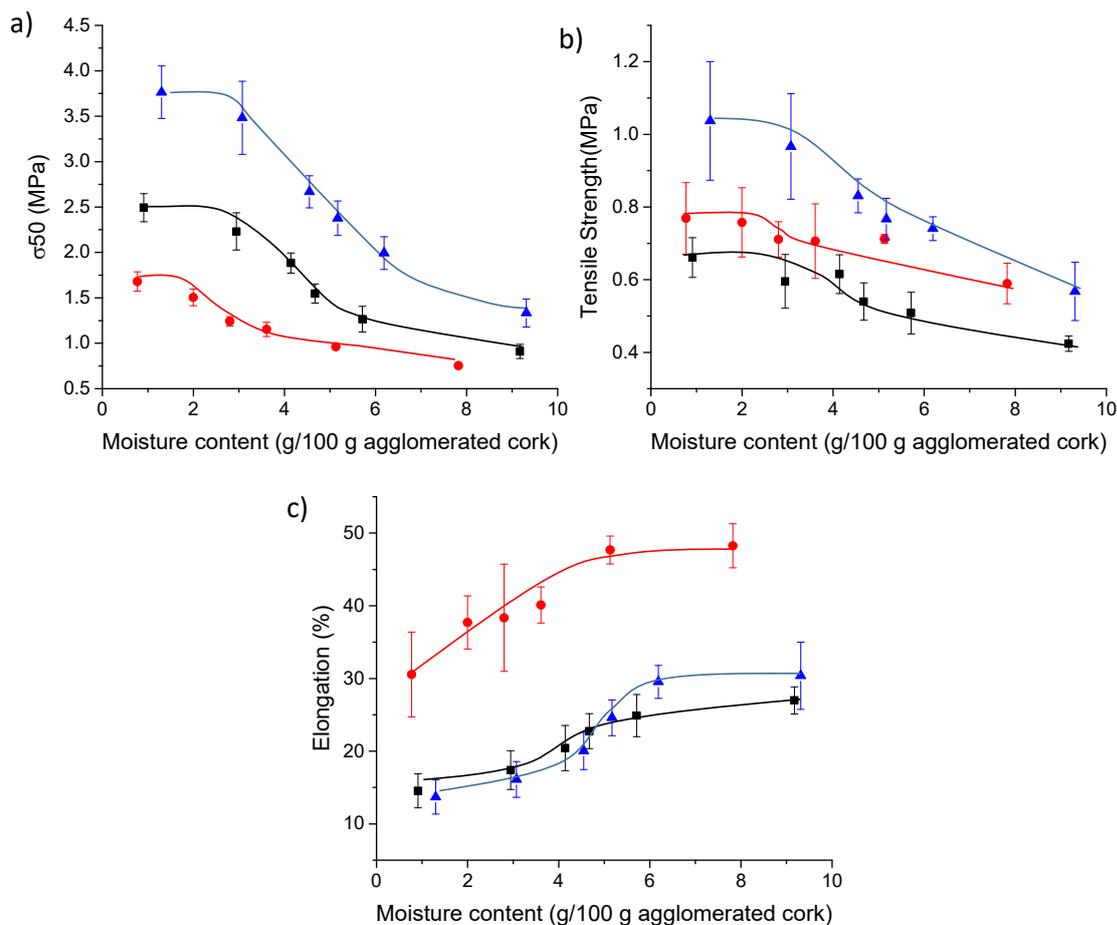


Figure 71 : Characteristics values for mechanical properties of agglomerated cork stoppers MAT8 (■), MIT20 (●), MAA8 (▲): a) σ_{50} ; b) tensile strength and c) elongation. Moisture content is expressed in g of water per 100 g of dry material. (n = 5). The bar on each point represents the standard deviation.

In order to go further, it can be interesting to observe the rupture phenomenon on the fracture surface of the material thanks to SEM microscopy (Figure 72). Both for micro- and macro-agglomerated cork, it is worthy to note that the rupture appeared preferentially inside the cork particles as already noticed by Teixeira et al.⁴⁶⁸. To a much lower extent, it can also occur at the interface between cork particles and within the polyurethane network. Therefore, based on these SEM observations and on the previous results obtained from tensile tests, it clearly appears that the polyurethane adhesive chosen will confer the mechanical resistance to rupture to the full agglomerated system.

⁴⁶⁸ Teixeira MJ. & al, (1996) Influence of the wetting properties of polymeric adhesives on the mechanical behaviour of cork agglomerates. *Journal of Adhesive Science and Technology*, 10(11), 1111-1127.

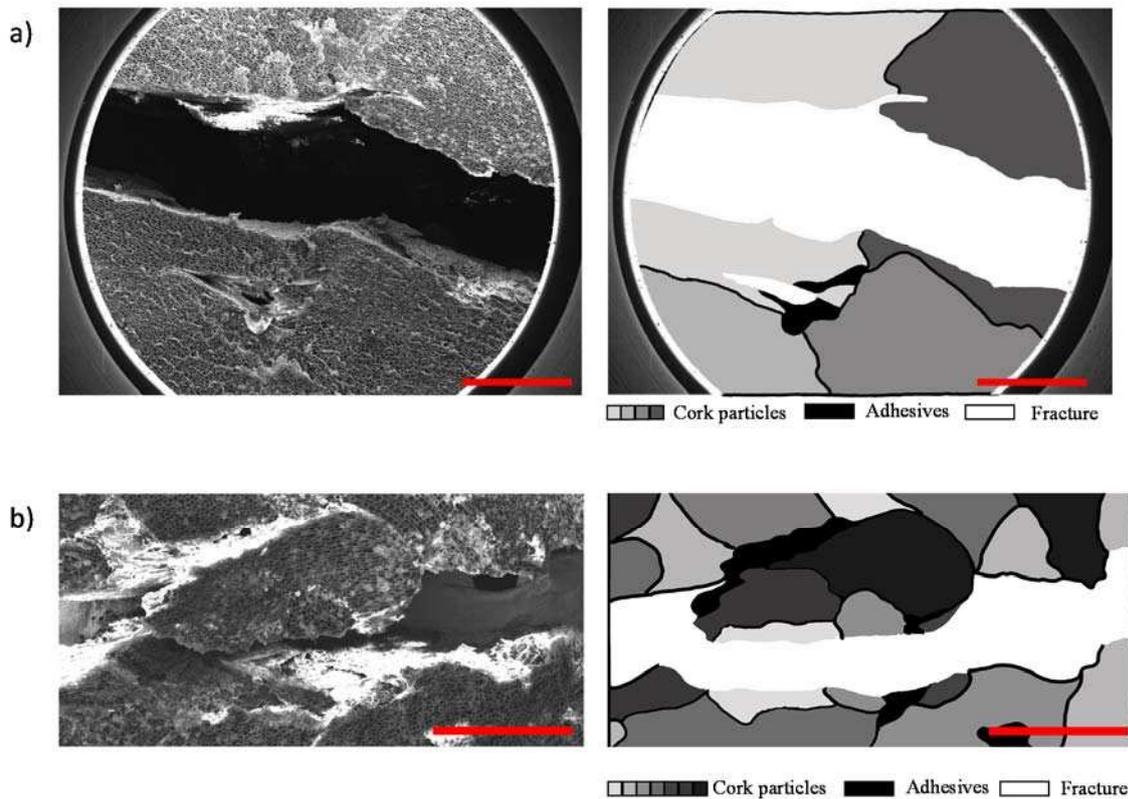


Figure 72 : SEM observations of fracture zones occurring in a) macro-agglomerated cork and b) micro-agglomerated cork. For each case a corresponding schematic representation of the granular structure is redrawn in order to better identify each particles with the fracture zones. The red scale bar represents 1 mm.

In conclusion, the static uniaxial compression and the tensile tests performed on agglomerated cork stoppers reveal a noticeable effect of water on the mechanical properties. In this context, the increase of the water content leads to a decrease of agglomerated cork rigidity, tensile stress value and stress at 50 % strain. It also leads to an increase of the agglomerated cork elongation. Moreover, it also appears that the chemical composition of the adhesives, the particle size of cork and their respective proportion are an important factors governing the mechanical resistance to rupture of the agglomerated system

1.3.3 Effect of particle size, concentration and chemical nature of adhesive on mechanical properties of agglomerated cork.

Since agglomerated cork is composed of cork and adhesive, it is of relevant interest to unravel the parameters which highly impact the mechanical properties. For that purpose, the results were compared for the same relative humidity of storage. Figure 73 displays the Young modulus values related to mechanical properties for all agglomerated cork formulations at 54

% RH, close to the environmental condition as recommended for the storage of cork stoppers before bottling⁴⁶⁹.

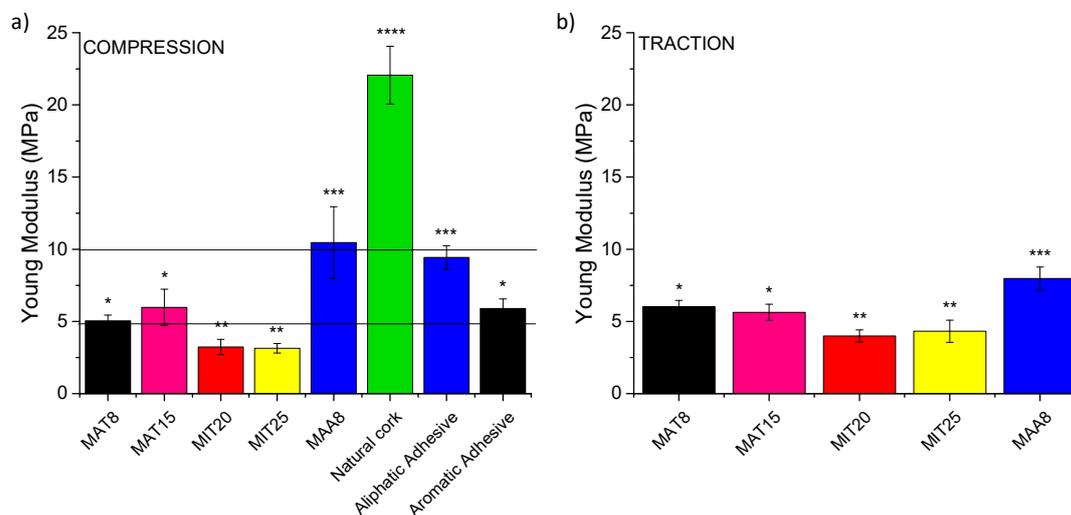


Figure 73 : Young modulus values for mechanical properties of cork based stoppers: a) Young's modulus in compression and b) in traction. These data have been obtained for samples equilibrated at 54 RH % and 25 °C. * refers to ANOVA statistical test performed on the different sets of data for each parameter ($p < 0.05$) ($n = 5$). For adhesives, Mann Whitney test has been used for statistical analysis ($p < 0.05$) ($n=3$). The bar on each columns represent the standard deviation.

Firstly, for all mechanical parameters, a significant difference is noticeable between samples formulated with aliphatic and with aromatic adhesives. Concerning the impact of the chemical nature of isocyanates on mechanical properties, such phenomenon was already noticed by Santos et al. who compared two aromatic isocyanates⁴⁷⁰. In this study, differences in mechanical performance of cork agglomerated with a MDI and TDI isocyanate were highlighted. These authors showed that adhesive based on TDI were more flexible because of the high number of aromatic rings present in the isocyanate. On the contrary, MDI adhesives lead to more rigid agglomerated materials. It has been shown that this can be due to a higher content of hard segments (composed of terminal NCO groups of polyurethanes and chain extender, used for polymerization of pre-polymer) which induces a denser crosslinked structure⁴⁷¹. In the present work, a significant difference between adhesives was observed for

⁴⁶⁹ Fédération française des syndicats du liège, (2006) Charte des bouchonniers liégeurs.

⁴⁷⁰ Santos PT. & al, (2017) Agglomerated cork: A way to tailor its mechanical properties. *Composite Structures*, 178, 277-287.

⁴⁷¹ Sáenz-Pérez M. & al, (2016) Methylene diphenyl diisocyanate (MDI) and toluene diisocyanate (TDI) based polyurethanes: thermal, shape-memory and mechanical behavior. *RSC Advances*, 6(73), 69094-69102.



agglomerated cork mechanical performances. Mechanical properties of pure adhesives were also determined (Figure 73a). Significant differences were noticeable between aromatic and aliphatic adhesives. Aromatic adhesive is composed of amorphous polyurethane (asymmetrical cyclic structure) whereas aliphatic adhesive is composed of an amorphous phase and a crystalline phase due to the presence of linear chains (HDI). The crystalline phase present in the aliphatic polymer leads to enhance the Young modulus value. On the contrary, the presence of amorphous materials leads to a reduction of the Young modulus and gives the material a rubber-like behavior^{472,473}. Moreover, it is noteworthy that Young's modulus value for the highest particle size agglomerated corks (MAT8 and MAA8 samples) are similar to the values obtained for corresponding pure adhesives. In that case, the rigidity of agglomerated cork is thus essentially governed by the nature of adhesive used.

Secondly, as the aromatic adhesive (TDI) is the most used adhesive in the agglomerated cork industry, it has been chosen to study the impact of other parameters. The impact of adhesive concentration in agglomerated cork, regardless of the size of the particle, showed no significant differences, regarding aromatic adhesive (MAT8 vs MAT15 and MIT20 vs MIT25). An overconcentration of adhesive polymer in cork particles does not lead to an increase of the rigidity of the agglomerated cork in the range of concentration investigated. This result has already been observed in another study for the concentration range from 5 to 10 % wt of adhesive⁴⁷⁴.

Finally, the impact of cork particle size on mechanical properties of agglomerated cork can be studied considering that the adhesive concentration (in the range studied) has no significant effect, as previously shown. For aromatic based samples, there is a slight difference observed from the effect of the size of cork particles. Indeed, for agglomerated cork material having small particles, a decrease of Young's modulus is observed. The value falls below the value obtained for pure adhesives (MIT20 and MIT25 samples). Therefore, the particle size also plays a role and leads to an increase of the elasticity of the agglomerated cork. This effect of the particle size on the mechanical performance of agglomerated cork is known. The decrease in cork particles size has already been shown to decrease the Young modulus values from 6 to 4

⁴⁷² Panwiriyarat W. & al, (2013) Effect of the diisocyanate structure and the molecular weight of diols on bio-based polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(1), 453-462.

⁴⁷³ Prisacariu C., (2011) Polyurethane elastomers from morphology to mechanical aspects.

⁴⁷⁴ Santos PT. & al, (2017) Agglomerated cork: A way to tailor its mechanical properties. *Composite Structures*, 178, 277-287.

MPa (for the same range of sample density)⁴⁷⁵, to increase the shear modulus by a factor of two⁴⁷⁶ and to increase the resistance to impacts⁴⁷⁷. This means that the agglomerated material is more elastic with small particles. Moreover, another study showed that the modulus of rupture can be three times higher by using big particles owing to a better adhesion and a more rigid material⁴⁷⁸. To explain this increase of elasticity when the particle size of cork is decreasing, SEM observations at the surface of particles used for micro-agglomerated cork were carried out (Figure 74). It is noteworthy that the cells on the particles surface are highly damaged with dangling and flexible open cell walls. In this case, the more the particle size is reduced, the more the amount of external broken cells increases. That confers more flexibility once agglomerated together with adhesives. Motte *et al.*, have recently established a modelling relation between mechanical properties of cork particles and the amount of damaged cells. Indeed, for small particles, the ratio damaged cells/non-damaged cells increases and can explain the increase of elasticity of smaller particles⁴⁷⁹. According to our results, even after agglomeration, the higher elasticity of smaller particles is conserved when cork agglomerated stoppers are made.

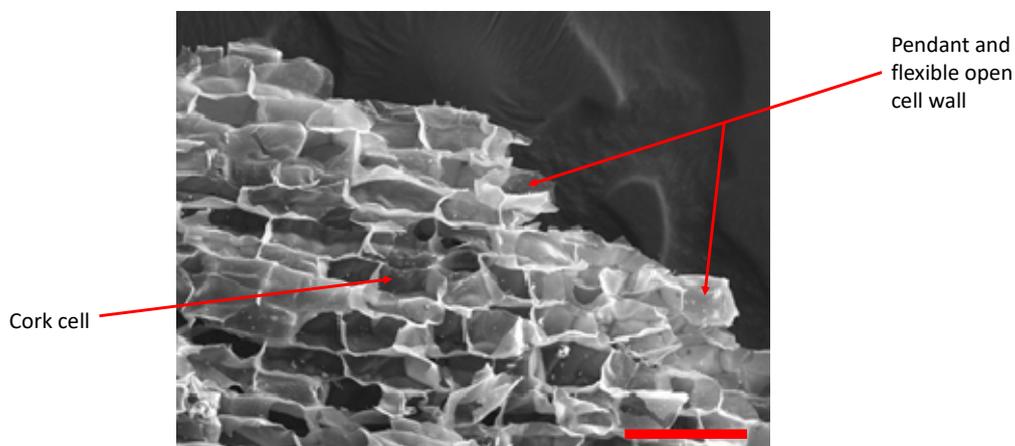


Figure 74 : SEM images obtained at the cork particles surface used for micro-agglomerated stoppers. The red scale bar represents 100 μm .

⁴⁷⁵ Jardin RT. & al, (2015) Static and dynamic mechanical response of different cork agglomerates. *Materials and Design*, 68, 121-126.

⁴⁷⁶ Reis L. & al, (2009) Mechanical behavior of sandwich structures using natural cork agglomerates as core materials. *Journal of Sandwich Structures and Materials*, 11, 487-500.

⁴⁷⁷ Jardin RT. & al, (2015) Static and dynamic mechanical response of different cork agglomerates. *Materials and Design*, 68, 121-126.

⁴⁷⁸ Diaz-Parralejo A. & al, (2003) Bending strength of black and composite agglomerates of cork. *Materials Letters*, 57, 4004-4008.

⁴⁷⁹ Motte JC. & al, (2017) Elastic properties of packing in granulated cork: Effect of particle size. *Industrial Crops and Products*, 99, 126-134.

It is noteworthy that the impact of adhesive chemical nature and particle size is also observed on the other mechanical parameters (Figure 75). Similarities between σ_{50} values and Young's modulus can be observed. This leads to the same conclusions: the use of aliphatic adhesives increases the rigidity of the material compared to aromatic adhesives, whereas small particles decrease its rigidity compared to big particles (Figure 75a and 75b). Moreover, the elongation of agglomerated cork is increased when the particle size decreases (Figure 75c). This agrees with the hypothesis concerning flexibility brought by open cell walls on the surface of the particles. However, for tensile strength, the difference between samples is less significant at this relative humidity of storage confirms that agglomerated cork using aliphatic glue are more rigid (Figure 75b).

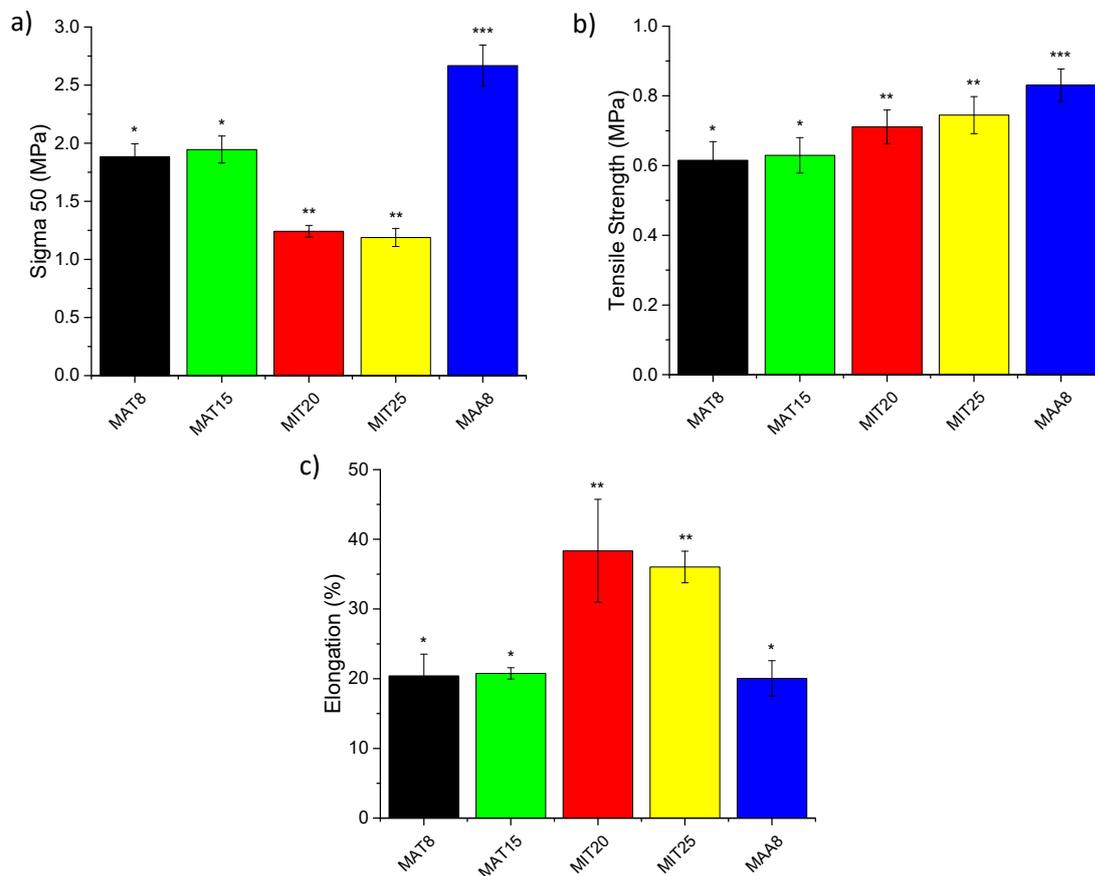


Figure 75 : Characteristics values for mechanical properties of agglomerated cork stoppers: a) σ_{50} ; b) tensile strength and c) elongation. These data have been obtained for samples equilibrated at 54 RH % and 25 °C. * refers to ANOVA statistical test performed on the different sets of data for each parameter ($p < 0.05$) ($n = 5$). The bar on each column represents the standard deviation.



1.4 Conclusion

It is clearly shown in this work that the mechanical properties of the agglomerated cork part for sparkling wine stoppers essentially depends on the hydration state, the cork particle size and the nature of polyurethane adhesive.

Regarding the impact of the hydration state, it is noteworthy that above a certain amount of water content in the agglomerated material, a decrease of rigidity is observed. This effect is essentially due to the interaction of water with the cork polymeric chains, since polyurethane binders are fully hydrophobic. This is the reason why it is particularly noticeable in the case of agglomerated cork which have the lowest amount of polyurethane (macro-agglomerated cork).

The chemical nature of the adhesive used for agglomeration has also a significant impact on the mechanical properties of agglomerated cork. The rigidity of the material is essentially governed by the adhesive. However, the content of polyurethane inside the agglomerated cork does not have an effect on the mechanical properties in the concentration range investigated in the present work.

Finally, concerning the effect of the cork particle, the rigidity of agglomerated cork can be reduced by a factor of two when micro-agglomerated cork is considered (particle size below 2 mm). This increase of elasticity is probably due to the presence of dangling cell walls on the surface of particles. This last point is related to the ratio of damaged cells on the surface/non-damaged cells in the total particle volume which is obviously higher when the particle size decreases.

2. RELATION ENTRE STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU LIÈGE NATUREL ET DU LIÈGE AGGLOMÉRÉ.

Cette partie permet, en se basant sur la mécanique des systèmes alvéolaires (Annexe C), d'établir un lien entre la réponse mécanique des lièges naturels et agglomérés et leur structure selon leur état de compression. Elle permet ainsi de confirmer les résultats obtenus dans l'article "*Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesive and cork particle size*".

2.1 Application de la théorie des systèmes alvéolaires au cas du liège naturel

L'Annexe C expose les propriétés mécaniques des systèmes alvéolaires. L'objectif de cette partie est donc de comparer les données expérimentales avec les valeurs théoriques obtenues à partir des équations de l'Annexe C.

Gibson *et al*⁴⁸⁰ furent les premiers à établir, en 1981, un modèle structural des alvéoles de liège (Figure 76a) et à déterminer des propriétés structurales du liège (Tableau 17). En s'appuyant sur ces données expérimentales, la comparaison avec le modèle théorique est alors possible en considérant les cellules de liège comme des hexagones réguliers.

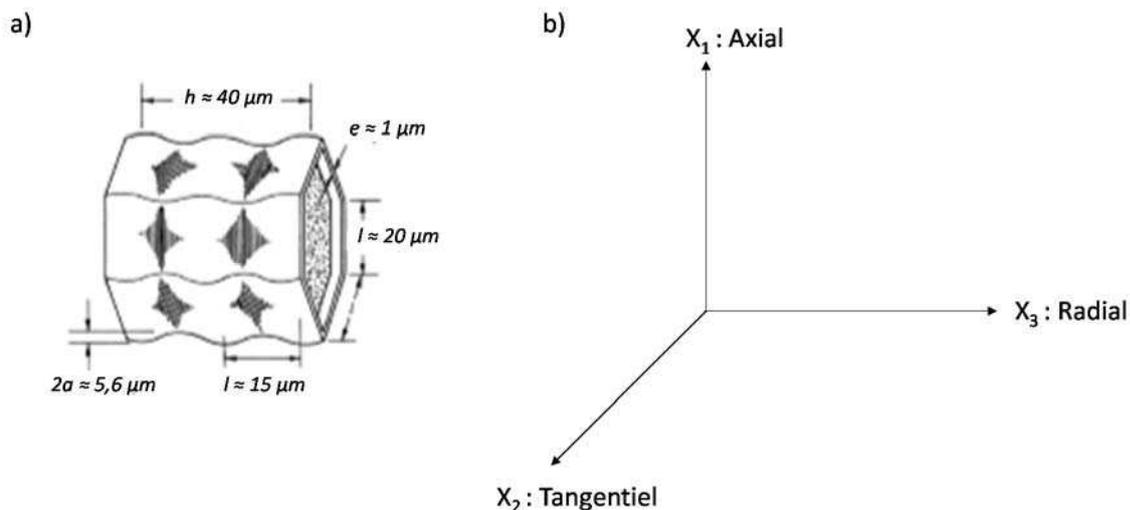


Figure 76 : a) Structure d'une cellule de liège et ses dimensions caractéristiques⁴⁸⁰. b) Directions de sollicitation pour l'analyse mécanique du matériau.

⁴⁸⁰ Gibson L.J. & al, (1981) The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377, 99-117.

Tableau 17: Caractéristiques structurales du liège naturel⁴⁸¹ .

Epaisseur des parois t	1 μm
Hauteur et largeur des parois l	21 μm
Profondeur des cellules h	43 μm
Angle θ	30 °
Module de Young de la paroi cellulaire (obtenu à partir des valeurs de module de Young des composants de la paroi) E_s	9 GPa
Masse volumique des parois cellulaire ρ_s	1150 kg.m^{-3}
Masse volumique apparente du liège ρ^*	170 kg.m^{-3}
Densité apparent du liège ρ^*/ρ_s	0,15

2.1.1 Densité relative du matériau

En se basant sur l'équation C.2 (Annexe C), il est possible de déterminer une valeur théorique de densité relative du liège $\frac{\rho^*}{\rho_s} = 0,06$.

Si l'on compare cette valeur théorique de densité relative (ρ^*/ρ_s) à la valeur expérimentale de 0,15, on remarque un écart entre la valeur expérimentale et la valeur théorique. Une des explications pour expliquer cette différence est la présence de corrugations dans les parois cellulaires. De plus, la matière dense (les lenticelles) n'est pas prise en compte dans le calcul de densité relative théorique.

2.1.2 Compression dans le plan (X1, X2)

A partir des équations présentées dans le Tableau C.1, on peut évaluer les valeurs théoriques de module de Young, coefficient de Poisson et de seuil de collapse élastique. On obtient :

$$E_1 = E_2 = 2,3 \times E_s \times \left(\frac{t}{l}\right)^3 = 2 \text{ MPa} \quad (28)$$

$$\nu_{12} = \nu_{21} = 1 \quad (29)$$

$$\sigma_1^* = \sigma_2^* = 0,22 \times E_s \times \left(\frac{t}{l}\right)^3 = 0,2 \text{ MPa} \quad (30)$$

⁴⁸¹ Gibson LJ. & al, (1981) The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377, 99-117.

2.1.3 Compression hors du plan (X3)

A partir des équations présentées dans le Tableau C.1 on peut également calculer les paramètres mécaniques hors du plan. On obtient :

$$E_3 = 2,3 \times E_s \times \left(\frac{t}{l}\right) = 989 \text{ MPa} \quad (31)$$

$$\nu_{31} = \nu_{32} = \nu_{13} = \nu_{23} = 0 \quad (32)$$

$$\sigma_3^* = 4,6 \times E_s \times \left(\frac{t}{l}\right)^3 = 4,5 \text{ MPa} \quad (33)$$

Si l'on compare les valeurs calculées théoriquement (Equations 28 à 33) et les valeurs expérimentales issues de la littérature (Tableau 18), on remarque que le modèle mécanique des systèmes alvéolaire n'est pas applicable dans le cas du liège. Dans ce modèle, on ne considère que les propriétés mécaniques de la charpente du matériau (alvéoles considérées en deux dimensions). Or, le liège est un système fermé avec des alvéoles remplies d'air. Chaque alvéole représente donc un « coussin d'air » qui possède une compressibilité propre qui n'est pas prise en compte dans ce modèle. De plus, ce modèle ne prend pas en compte la présence des corrugations dans la direction radiale qui participe à la diminution de valeur de E_3 (989 MPa dans le modèle théorique contre 19 MPa mesuré expérimentalement) ainsi que la présence de matière densifiée au sein du matériau (lenticelles) avec de grandes variations d'épaisseur des parois cellulaires (facteur 10)⁴⁸².

Tableau 18 : Valeurs expérimentales obtenues pour les propriétés mécaniques du liège naturel⁴⁸³.

Module de Young dans le plan $E_1 = E_2$	14 MPa
Module de Young hors du plan E_3	19 MPa
Coefficient de Poisson dans le plan $\nu_{12} = \nu_{21}$	0,15
Coefficient de Poisson hors du plan $\nu_{31} = \nu_{32} = \nu_{13} = \nu_{23}$	0,3
Seuil de collapsus dans le plan $\sigma_1^* = \sigma_2^*$	0,7 MPa
Seuil de collapsus hors du plan σ_3^*	0,8 MPa

⁴⁸² Four hundred years of cork imaging: New advances in the characterization of the cork structure

⁴⁸³ Gibson L.J. & al, (1981) The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377, 99-117.



Conclusion sur les propriétés mécaniques des systèmes alvéolaires et l'application au cas du liège naturel

Gibson *et al* ont été les premiers à étudier les propriétés mécaniques du liège et à confronter leurs résultats au comportement mécanique des systèmes alvéolaires. Dans leurs travaux, les auteurs mettent en avant une corrélation plutôt satisfaisante entre le modèle théorique et les valeurs expérimentales. Cependant pour établir cette corrélation, les auteurs ont utilisé les valeurs de densité relative expérimentale et non théorique pour mettre en place cette corrélation. En faisant cette hypothèse, les auteurs ont instauré un biais dans leur modèle comparatif.

Dans ce travail de thèse, les valeurs théoriques recalculées avec la bonne valeur de densité relative montrent clairement que la réponse mécanique du liège lorsqu'il est soumis à une compression diffère de la réponse mécanique d'un système alvéolaire modèle comprimé dans un plan. En effet, plusieurs paramètres ne sont pas pris en compte dans ce modèle comme :

- La variation de l'épaisseur des parois au cours du développement cellulaire en fonction des saisons⁴⁸⁴.
- La valeur de module de Young des parois cellulaire est encore à l'heure actuelle inconnue (seule une valeur théorique, calculée à partir des valeurs de module de Young des polymères de la paroi, existe⁴⁸⁵). Pour cela il serait intéressant de vérifier cette valeur de 9 GPa en utilisant par exemple l'AFM⁴⁸⁶. De plus, il a été montré que l'élasticité des parois cellulaires pouvait être affectée par la sorption de molécules telles que l'eau (qui vient former des clusters et écarte les chaînes de polymères de la paroi)⁴⁸⁷.
- Le modèle établi par Gibson *et al*. n'est valable qu'à une petite échelle. Il ne prend pas en compte notamment la présence de lenticelles dont la densité relative est plus importante (paroi 10 fois plus épaisses) et qui apportent de la rigidité au système et renforcent l'anisotropie du matériau.

⁴⁸⁴ Pereira H., (2007) Cork: Biology, production and uses.

⁴⁸⁵ Gibson LJ. & al, (1997) Cellular solids: Structure and properties. 2nd edn

⁴⁸⁶ Braybrook SA., (2015) Measuring the elasticity of plant cells with atomic force microscopy. *Biophysical Methods in Cell Biology*, 125, 237-254.

⁴⁸⁷ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science*, 51(9), 4227-4237

- Le modèle n'est valable que si l'on considère les cellules de liège en 2D. Or, le liège est un système alvéolaire dont les cellules fermées sont remplies de gaz (80 % d'air). La compression du matériau revient donc à comprimer un « coussin d'air ». Des études mécaniques en relaxation permettent de caractériser plus finement ce phénomène.

Tous ces phénomènes sont notamment responsables de la gamme assez large de module de Young que l'on peut retrouver sur le liège, allant de 3,1 à 36,7 MPa (Annexe A).

2.2. Relaxation de contrainte et retour dimensionnel du liège naturel.

Etudier la relaxation de contrainte d'un matériau revient à appliquer une déformation à un échantillon et à la maintenir dans le temps. On mesure alors la contrainte résultante appliquée par l'échantillon sur le module de mesure (Figure 77).

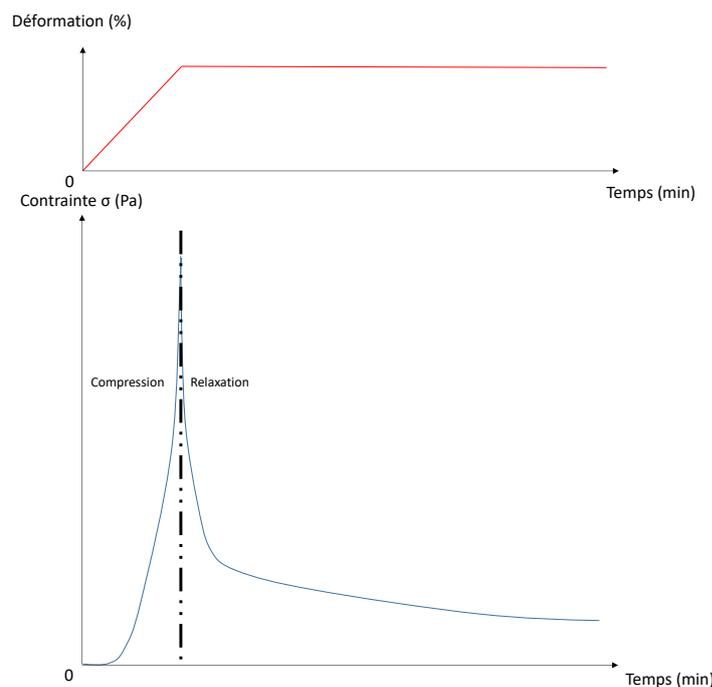


Figure 77 : Etude de la relaxation de contrainte d'un matériau (-) lorsque ce dernier est maintenu sous une déformation constante (-).

Dans cette étude, des cubes de liège naturel de 15 mm d'arête ont été comprimés à une déformation de 45 %. Ce taux de déformation se situe, sur la courbe contrainte-déformation du liège naturel, au milieu du plateau de la zone 2 correspondant à la déformation élastique non linéaire du matériau (Annexe C). La déformation est maintenue pendant 30 min. Des

courbes de relaxation de contrainte ont ainsi pu être obtenues (Figure 78). Cinq répétitions ont été effectuées dans les directions radiale et tangentielle.

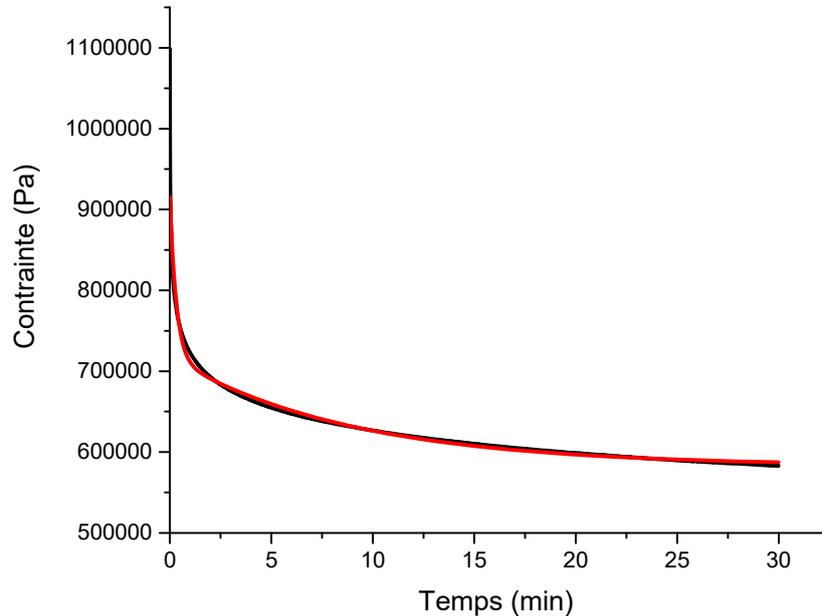


Figure 78 : Exemple de courbe de relaxation de contrainte expérimentale (-) obtenue pour du liège naturel maintenu comprimé dans la direction radiale à un taux de déformation de 45 % pendant 30 min et modélisation (-) de cette courbe de relaxation (Eq. 35).

On remarque que lorsque l'on impose une déformation constante au liège naturel, la contrainte exercée par le liège sur le module de compression diminue au cours du temps. Cette diminution de contrainte au cours du temps a été modélisée par l'Equation 34 :

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^{\infty} A_i \times \exp\left(-t/\tau_i\right) \right) + \sigma_0 \quad (34)$$

Dans ce modèle, i représente le nombre de phénomènes de relaxation dans le matériau, τ le temps caractéristique associé au phénomène i et σ_0 la contrainte à l'équilibre. Pour une valeur de i égale à 1 ce modèle ne s'ajuste pas correctement aux données expérimentales ($R^2 = 0,91$). Cependant pour i égal à 2, on obtient une assez bonne corrélation entre le modèle prédictif et les données expérimentales ($R^2 = 0,99$). On peut donc considérer au minimum deux phénomènes de relaxation dans ce matériau (Eq. 35).

$$\sigma = \left(A_1 \times \exp\left(-t/\tau_1\right) \right) + \left(A_2 \times \exp\left(-t/\tau_2\right) \right) + \sigma_0 \quad (35)$$

avec τ_1 et τ_2 les temps caractéristiques des phénomènes de relaxation, σ_0 la contrainte à l'équilibre et A_1 et A_2 , le poids accordé à chaque phénomène de relaxation. Ce modèle est utilisé dans la Figure 78. Les valeurs obtenues en moyenne pour chaque composante et chaque plan de compression sont données dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Paramètres du modèle utilisé pour l'étude de la relaxation du liège naturel (n = 5). Les lettres en exposant font référence aux tests statistiques appliqués (Anova/Newman-Keuls p < 0,05).

Paramètres	Tangentiel	Radial
A₁	186975 ± 15367 ^a	215128 ± 26353 ^a
A₂	118181 ± 10827 ^b	142269 ± 19767 ^b
A₁/ A₂	1,59 ± 0.08 ^c	1,52 ± 0.13 ^c
τ₁ (min)	0,26 ± 0,02 ^d	0,29 ± 0,04 ^d
τ₂ (min)	8,72 ± 0,25 ^e	8,63 ± 0,29 ^e
σ₀ (MPa)	0,55 ± 0,06 ^f	0,64 ± 0,05 ^f

Dans un premier temps, on remarque que le comportement du liège est quasiment le même pour une compression radiale ou tangentielle. Le liège a donc une réponse isotrope lorsque l'on étudie sa relaxation (dans et hors du plan). Pour les différents phénomènes de relaxation, on remarque un premier phénomène majoritaire ($A_1 > A_2$) apparaissant dans les premières secondes (≈ 20 sec). Le deuxième phénomène présente un temps caractéristique plus long (≈ 9 min). Afin d'identifier ces différents phénomènes, on peut s'intéresser au comportement du liège lors de la mesure de relaxation (Figure 79).

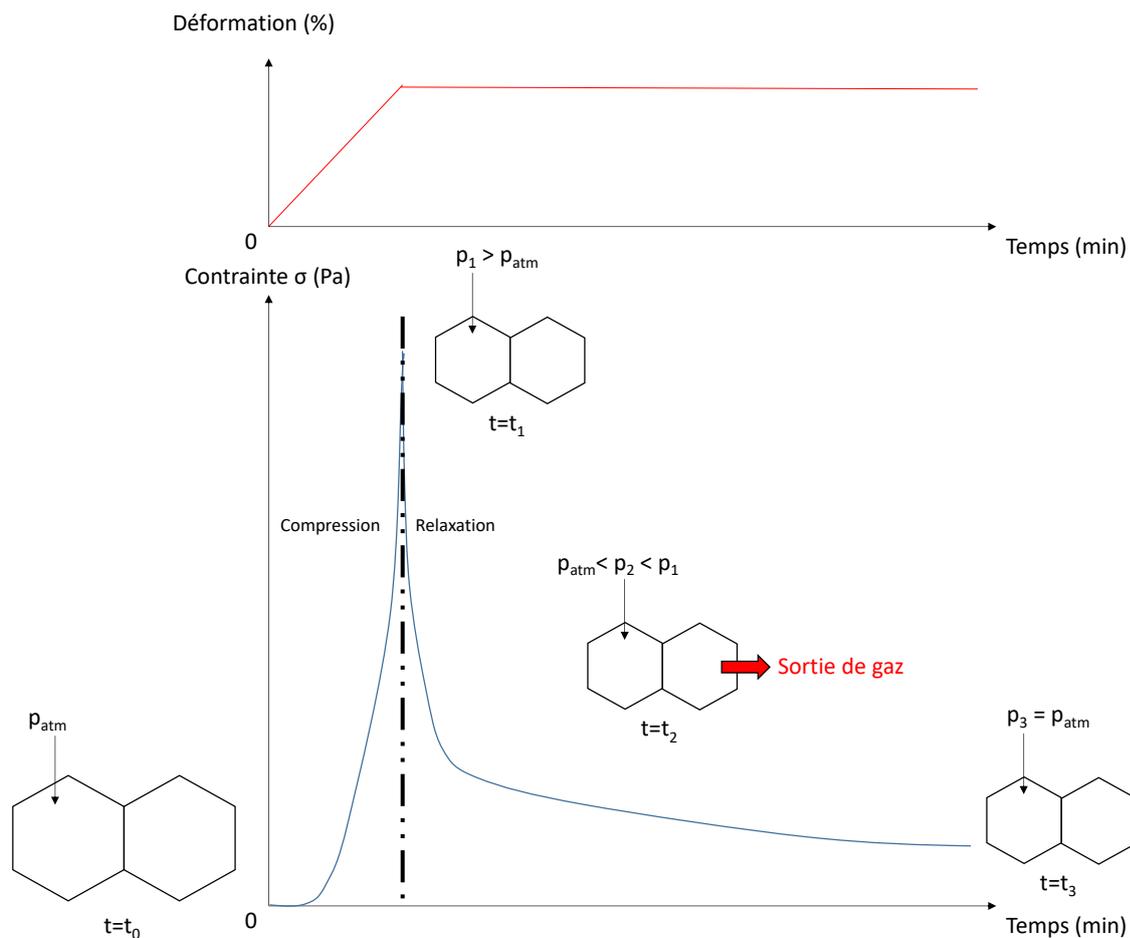


Figure 79 : Représentation schématique du comportement poro-mécanique des alvéoles de liège lors d'un test de relaxation.

A l'état initial ($t=t_0$), les cellules de liège sont remplies de gaz (air, vapeur d'eau, dioxyde de carbone, oxygène ...) sous une pression en équilibre avec la pression atmosphérique p_{atm} . Lorsque l'on comprime le liège jusqu'au taux de déformation souhaité le volume alvéolaire est réduit. Cette réduction de volume entraîne donc une augmentation de pression au sein des cellules de liège qui sont des alvéoles fermées ($t=t_1$). C'est pourquoi la contrainte exercée par le liège sur le module de compression augmente. Il apparaît alors un gradient de pression entre la cellule et le milieu extérieur, ce qui entraîne la sortie progressive de gaz par diffusion au travers des parois cellulaires qui ne sont pas totalement imperméables ($t=t_2$). Cette diffusion de gaz (et donc le dégonflement des cellules de liège) persiste jusqu'au retour à l'équilibre de pression entre l'intérieur des cellules et la pression extérieure ($t=t_3$)⁴⁸⁸.

⁴⁸⁸ Biron M., (2003) Polymères alvéolaires – Présentation et propriétés. *Techniques de l'ingénieur*, AM3550 (1).



On peut donc émettre l'hypothèse que le premier phénomène de relaxation qui survient rapidement est dû à la relaxation des polymères de la paroi sous l'effet de la contrainte. Le deuxième phénomène de relaxation est quant à lui dû au dégonflement progressif des alvéoles de liège quand une contrainte est appliquée et maintenue. Ce phénomène de double relaxation a déjà été identifié dans des caoutchoucs⁴⁸⁹, des polymères⁴⁹⁰ et des mousses alvéolaires⁴⁹¹.

Une deuxième information peut être extraite des courbes de relaxation de contrainte : l'indice de résilience (IR). Cet indice de résilience est un indicateur de la viscoélasticité d'un matériau (Figure 80) et est calculé à partir de l'Equation 36. Cette indice de résilience est le rapport de l'aire comprise entre la courbe expérimentale de relaxation de contrainte et la courbe théorique de relaxation d'un élastique parfait (appelé ici aire élastique) et l'aire comprise entre la courbe expérimentale de relaxation de contrainte et l'axe des abscisses (appelé ici aire de relaxation).

$$\text{Indice de résilience} = \frac{\text{Aire élastique}}{\text{Aire de relaxation}} \quad (36)$$

⁴⁸⁹ Amin AFMS. & al, (2006) Nonlinear dependence of viscosity in modeling the rate-dependent response of natural and high damping rubbers in compression and shear: Experimental identification and numerical verification. *International Journal of Plasticity*; 22(9), 1610-1657.

⁴⁹⁰ Khan AS. & al, (2002) Time and temperature dependant response and relaxation of a soft polymer. *International Journal of Plasticity*; 18(10), 1359-1372.

⁴⁹¹ Biron M., (2003) Polymères alvéolaires : Présentation et propriétés. *Techniques de l'ingénieur*, AM3550 v1, 1-23

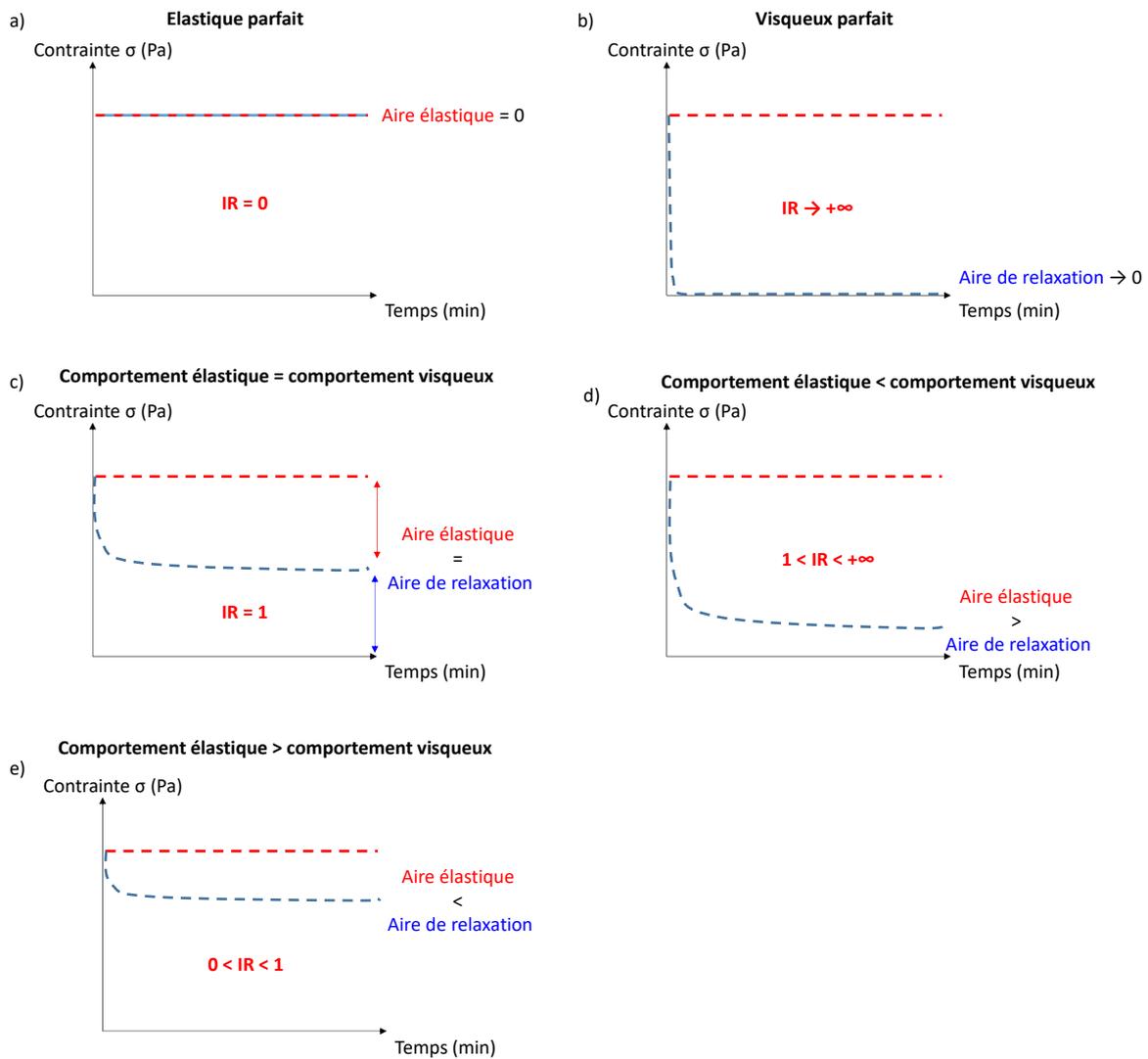


Figure 80 : Courbes de relaxation de contrainte pour les cinq catégories de matériaux, et leurs valeurs d'indice de résilience (IR) calculé à partir de l'Equation 36. **L'aire élastique** est obtenue entre la courbe expérimentale de relaxation de contrainte (---) et la courbe de relaxation d'un élastique parfait (---). **L'aire de relaxation** est obtenue entre la courbe expérimentale de relaxation de contrainte (---) et l'axe des abscisses.

a) Cas d'un élastique parfait : le matériau ne relaxe pas sous l'effet de la contrainte (aire de compression nulle) et son IR est égal à 0. b) Cas d'un visqueux parfait qui relaxe totalement sous l'effet de la contrainte (aire de relaxation $\rightarrow 0$) et son IR $\rightarrow +\infty$.

c) Cas d'un matériau dont le comportement élastique est égal au comportement visqueux (aire de compression et de relaxation égales) et son IR est égal à 1. d) Cas d'un matériau dont le comportement visqueux est prédominant sur le comportement élastique (aire de compression $>$ aire de relaxation) avec $1 < IR < +\infty$. e) Cas d'un matériau dont le comportement élastique est prédominant sur le comportement visqueux (aire de relaxation $>$ aire de compression) avec $0 < IR < 1$.

Dans le cas du liège naturel on obtient des valeurs d'IR de $0,79 \pm 0,10$ et $0,73 \pm 0,04$ pour les directions tangentielle et radiale, respectivement. On remarque donc que le liège est un matériau dont la composante élastique est plus importante que la composante visqueuse (Figure 80e). Cependant le liège n'a pas un comportement élastique parfait comme décrit par Gibson *et al.* Il possède également une composante visqueuse. Une hypothèse pour expliquer cette viscosité apparente serait le dégonflement progressif des alvéoles du liège. Pour cela, le comportement du liège lorsque l'on relâche la compression a été étudié en mesurant le retour dimensionnel ((hauteur après compression/hauteur initiale) x 100).

Dix cycles de compression-décompression successifs ont été appliqués à des cubes de liège d'arête 15 mm dans le plan tangential afin d'étudier la fatigue mécanique du matériau. La hauteur des échantillons a été mesurée à la suite des 10 cycles de compression, après 7 jours puis après 1 an à l'aide d'un pied à coulisse, afin de mesurer leur retour dimensionnel. Les échantillons ont été stockés pendant cette période à 25 °C et 54 % d'humidité relative. Les échantillons ont été comprimés à des taux de déformation de 5% (dans la zone élastique linéaire), 15, 30, 45 et 65 % (dans la zone élastique non linéaire), à une vitesse de compression de 1 mm.s^{-1} . Les pourcentages de recouvrance obtenus sont présentés dans la Figure 81.

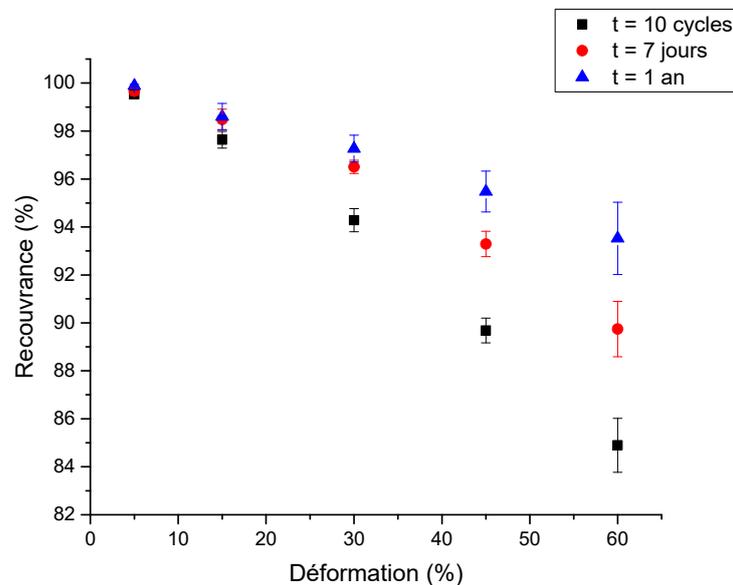


Figure 81 : Evolution du retour dimensionnel du liège naturel dans le temps après 10 cycles de compression dans le plan tangential et à des taux de déformations différents. Le retour dimensionnel a été mesuré immédiatement à la suite des 10 cycles (■), puis après 7 jours (●) et 1 an (▲) (n = 5).

On remarque dans un premier temps que le liège possède une capacité de retour dimensionnel instantané très importante avec une valeur minimale de 85 % pour le plus fort taux de compression (60 %). Pour le point se situant dans la zone élastique linéaire (5 % de déformation), le retour dimensionnel instantané est de 99 %. Plus le taux de déformation appliqué sera grand, plus le retour dimensionnel sera incomplet.

Si l'on s'intéresse à l'évolution du retour dimensionnel au cours du temps (Figure 82), on remarque que la majorité de cette recouvrance est instantanée (plus de 90 % de la recouvrance totale) et ce quel que soit le taux de déformation initial. Une deuxième partie de la recouvrance se produit à une cinétique beaucoup plus lente. On peut alors supposer, comme dans le cas de la relaxation, la présence de deux phénomènes. Un premier retour élastique rapide dû aux propriétés élastiques de certains composés de la paroi des cellules puis un retour dimensionnel plus lent provoqué par une deuxième partie du matériau.

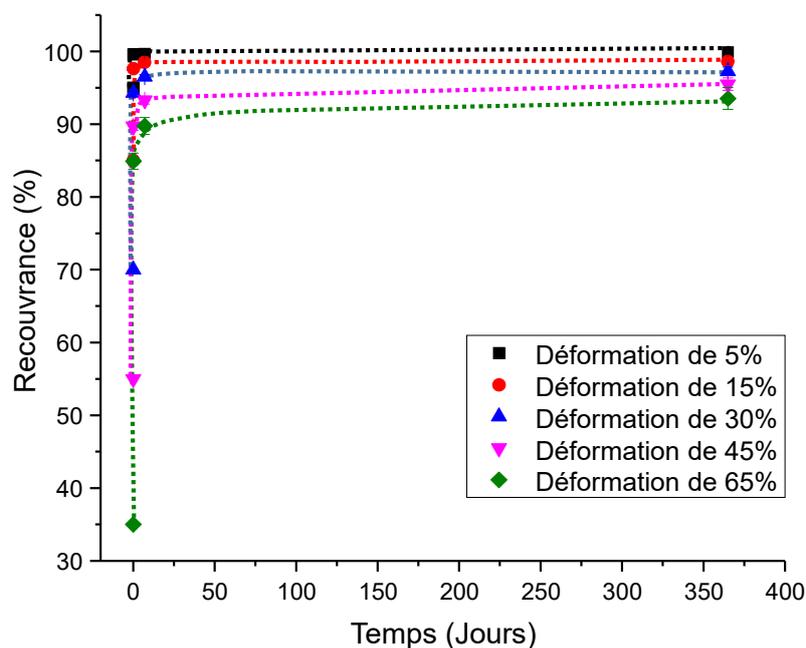


Figure 82 : Cinétique de retour dimensionnel pour du liège naturel comprimé dans la direction tangentielle à différents taux de déformation (5 à 65 %). Les lignes en pointillés sont des guides visuels.



Ce phénomène de retour élastique non linéaire a déjà été suivi pendant 12 jours sur le liège naturel^{492,493}. Ces études ont montré que pour une compression au-delà de la déformation de collapsus ε^* et avant la déformation de densification ε_d (lorsque l'on reste sur le plateau de la courbe contrainte-déformation, Annexe C), le retour dimensionnel est presque total et la réponse du matériau est donc quasi élastique (% de recouvrance supérieur à 90 % au bout de 12 jours). Lorsque l'on dépasse la déformation de densification ε_d , il se crée des défauts irréversibles, qui entraînent alors un retour dimensionnel inférieur à 90 %. L'étude plus approfondie de ce retour élastique et notamment des deux cinétiques de retour dimensionnel serait intéressante afin d'identifier des temps caractéristiques à partir desquels le matériau n'évolue plus au cours du temps, en fonction de différents taux de déformation. Cette étude permettrait également d'identifier les causes de ces deux phénomènes de retour dimensionnel au sein du matériau.

Conclusions sur les propriétés mécaniques du liège naturel

En 1981, Gibson *et al*, définit le liège comme un matériau élastique obéissant à la théorie mécanique des systèmes alvéolaires. Il met ainsi en évidence la présence d'une anisotropie au sein du matériau et de la modification des propriétés mécaniques dans la direction radiale dû à la présence de corrugations au niveau des parois cellulaires. De plus, il met en avant un point essentiel : l'impact de la densité relative du matériau sur les propriétés mécaniques de ce dernier.

Cependant, ce modèle considère le système alvéolaire en deux dimensions et s'affranchit du remplissage des alvéoles par du gaz. De plus il ne prend pas en compte la présence des lenticelles au sein du matériau. En effet, il a été démontré dans le Chapitre 2 que les lenticelles étaient constituées de cellules dont la composition chimique et l'épaisseur des parois était différente de celle du « bulk ». Ces cellules ont des densités relatives différentes et donc une réponse mécanique différente. De plus on ne connaît pas la réponse directe des lenticelles sous l'effet de la compression. Si l'on considère l'équation suivante (Equation C.22) :

$$\varepsilon_d = 1 - 1,6 \times \frac{t}{l} \quad (37)$$

⁴⁹² Rosa MA. & al, (1988) Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork. *Journal of Materials Science*, 23, 879-885.

⁴⁹³ Anjos O. & al, (2014) Effect of density on the compression behaviour of cork. *Materials and Design*, 53, 1089-1096.



et en considérant que les parois cellulaires sont dix fois plus épaisses ($t = 10 \mu\text{m}$), on se rend compte que la densification des lenticelles est un phénomène qui apparaîtra à des valeurs de déformation beaucoup plus faible dans le matériau (23 % contre 92 % pour des cellules dont les parois font $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur). La densification des cellules pouvant être à l'origine de modifications irréversibles dans le matériau, ce phénomène peut expliquer que le retour dimensionnel ne soit pas de 100 % pour des taux de déformations supérieures à 30 %. Ceci est d'autant plus vrai que la subérine est le composé principal des parois du « bulk » qui permet d'éviter la fracture de ces dernières sous l'effet de la compression (car c'est le polymère le plus élastique). Or, dans le cas des lenticelles, les parois cellulaires sont composés majoritairement de lignine⁴⁹⁴ apportant plus de rigidité et donc plus sensible à la fracture⁴⁹⁵. De plus, il est important de souligner que lorsque l'on comprime du liège, cela revient à comprimer des cellules remplies de gaz dont les parois sont élastiques. On parle souvent du module de Young du liège mais on devrait plutôt parler de module de Young apparent du liège, qui correspond au module d'élasticité de ce réseau de « coussins d'air » que l'on comprime. Pour connaître le vrai module de Young du liège, il faudrait alors sonder expérimentalement l'élasticité de la paroi cellulaire. Pour cela, l'AFM pourrait être une technique intéressante pour accéder à cette grandeur.

Concernant les propriétés visco-élastiques du matériau, Gibson *et al.* considère le liège comme un système élastique parfait. Or, il a été démontré dans ce travail que pour une déformation de 45 % et malgré un retour dimensionnel du matériau $>$ à 95 %, l'indice de résilience du matériau est différent de 0 lorsque ce dernier est soumis à un test de relaxation. Une hypothèse pouvant expliquer cette plasticité du matériau est la présence de matière densifiée (les lenticelles) dont la densification théorique apparaît pour des valeurs de déformations plus faibles que pour les cellules du bulk. En effet, la densification peut être à l'origine de l'apparition de défauts (fracture de parois cellulaires, collapsus permanent ...) irréversibles. Ainsi même si le taux de compression appliqué correspond à la zone du plateau de la courbe contrainte-déformation (élasticité non linéaire), des défauts ponctuels entraînant des déformations plastiques peuvent apparaître et ainsi contribuer au comportement visqueux du matériau (10 % de recouvrance manquant à $t = 1$ an, pour un taux de déformation

⁴⁹⁴ Four hundred years of cork imaging: New advances in the characterization of the cork structure

⁴⁹⁵ Le Barbenchon L. & al, (2019) Multi-scale foam : 3D structure : compressive behaviour relationship of agglomerated cork. *Materialia*, 5, 100219



de 60 %). Une deuxième hypothèse avancée pour expliquer cette plasticité est basée sur l'analyse poro-mécanique des systèmes alvéolaires. Jusqu'à aujourd'hui, les études mécaniques sur le liège naturel ne considéraient pas le liège comme un matériau alvéolaire fermé dont les cellules sont remplies de gaz. La sollicitation mécanique du liège entraîne des modifications du volume des cellules, donc de la pression interne des cellules, ce qui provoque alors la sortie ou l'entrée de gaz. On pourra donc parler de viscosité apparente du liège qui est dépendante notamment du taux de compression appliqué au matériau. Etudier la compression du liège revient donc à étudier la compression de « coussins d'air » qui se vident ou se remplissent sous l'effet de contraintes mécaniques. Il serait donc intéressant d'utiliser les concepts de la poro-mécanique pour comprendre plus précisément le comportement de ce matériau, notamment lorsque l'on considère son utilisation œnologique en situation comprimé. En effet coupler la poro-mécanique avec les connaissances sur la diffusion des gaz au sein du matériau nous permettrait alors de prévoir l'évolution mécanique du matériau lorsque ce dernier est maintenu comprimé au sein d'un goulot. Pour cela il est cependant nécessaire d'obtenir plus de connaissances expérimentales sur le matériau, notamment le comportement mécanique des différentes parois du matériau et quantifier l'impact de la densité de lenticelles sur les propriétés mécaniques. De plus l'étude des propriétés mécaniques du liège en compression biaxiale (comme lors du bouchage), est également un travail à réaliser pour pouvoir prédire l'évolution de l'obturateur après le bouchage.

Cependant, en s'appuyant sur les propriétés mécaniques des systèmes alvéolaires et les données expérimentales obtenues sur le liège naturel, des conclusions pratiques pour la profession peuvent être clairement établies :

- Les lenticelles sont des structures cellulaires qui apportent de la rigidité au matériau. En effet, les parois cellulaires des lenticelles étant plus épaisses, elles participent grandement à l'augmentation de la densité relative du matériau et donc à la rigidité de ce dernier. Un liège dont la proportion de lenticelles est plus importante sera donc plus rigide, ce qui peut représenter un problème lors du bouchage.
- Lorsque le liège est maintenu comprimé au sein du goulot, on observe une augmentation de pression de 0,07 MPa dans les cellules de liège pour une réduction de volume de 40 %. Cette augmentation est à l'origine d'un gradient de pression du



bouchon vers le milieu extérieur, ce qui explique le relargage d'oxygène dans l'espace de tête de la bouteille lors du bouchage^{496,497}.

- Il est également possible de prévoir le comportement de l'obturateur après bouchage en termes de relaxation du matériau et de retour dimensionnel pour un taux de compression donné. Il est ainsi possible de déterminer à partir de combien de temps notre matériau est stable. Dans ce travail la relaxation du liège a été étudiée pour des taux de compression de 45 % (correspondant à la réduction de diamètre dans le cas du bouchage des vins effervescents). Dans ce cas, on remarque que la relaxation du matériau est stable à partir de 9 min et que la recouvrance instantanée du liège est de 89 %. Ces données nous renseignent notamment sur le temps à attendre avant de coucher les bouteilles après le bouchage. En effet même si le retour dimensionnel est instantané, le matériau continue d'évoluer et de se relaxer sous l'effet de la contrainte. Il est donc nécessaire d'attendre ce temps caractéristique τ_2 avant de coucher les bouteilles, afin d'assurer une stabilité du matériau et assurer l'étanchéité du système de bouchage. Cependant, même si il est possible de déterminer des valeurs expérimentales, il est impossible de donner un indice de relaxation et un retour dimensionnel critique à partir duquel le bouchon ne remplirait plus son rôle d'imperméabilisation, aucun standard en termes d'objectifs et de caractéristiques mécaniques n'étant définis par la profession à ce sujet.
- Pour finir, les mesures réalisées nous permettent d'évaluer l'évolution du matériau lors du bouchage et dans les minutes suivant cette étape. Cependant, on ne peut pas prévoir avec les données actuelles, le vieillissement mécanique du matériau en conditions de bouchage. En effet, au cours du stockage, le bouchon maintenu comprimé va subir une hydratation en contact avec le vin. Or, on sait que la sorption de vapeur d'eau par le liège a un impact sur les propriétés mécaniques de ce dernier. La sorption d'autres molécules sur le liège, tels que l'éthanol, sur la réponse mécanique reste également un point à étudier afin de comprendre le vieillissement du matériau. Pour finir il est également nécessaire de connaître l'évolution du liège naturel lorsque ce dernier est mis en contact directement avec la phase liquide du vin et ainsi

⁴⁹⁶ Kontoudakis N. & al, (2008) Impact of stopper type on oxygen ingress during wine bottling when using an inert gas cover. *Australian Journal of Grape and Wine research*, 14(2), 116-122.

⁴⁹⁷ Lopes P. & al, (2009) Impact of oxygen dissolved at bottling and transmitted through closures on the composition and sensory properties of a Sauvignon Blanc wine during bottle storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 10261-10270.



déterminer l'effet réel de la conservation des bouteilles (couchée ou debout) sur le vieillissement mécanique du matériau dans le goulot.

2.3 Relaxation de contrainte et retour dimensionnel du liège aggloméré

Les phénomènes de relaxation et de retour dimensionnel du liège aggloméré ont également été étudiés afin de comparer le comportement du matériau composite avec celui du liège naturel.

Premièrement, il est important de signaler que la théorie établie par Gibson *et al.* n'est plus totalement applicable à ce matériau composite. En effet, à l'échelle d'un bouchon en liège aggloméré, on perd l'anisotropie du matériau, les cellules de liège perdant leur structure alvéolaire organisée. La compression de ce dernier sera donc homogène dans les trois plans de compression pour une même formulation. Il est cependant important de signaler qu'une anisotropie dans le matériau peut être créée selon le procédé d'obtention du liège aggloméré. En effet, si l'on cherche à densifier le composite, on va appliquer une compression sur l'échantillon au moment de la formulation du liège aggloméré. Cette compression va entraîner une orientation préférentielle des particules de liège (selon la morphologie de ces dernières). Cette orientation préférentielle des particules de forme ellipsoïdale entraîne l'apparition d'une légère anisotropie, les ellipsoïdes étant tous orientés dans le sens où l'échantillon a été comprimé⁴⁹⁸. Dans le cas où le liège aggloméré est densifié par compression lors du procédé de formulation, il sera donc nécessaire d'étudier les propriétés mécaniques dans les deux directions, le matériau étant anisotrope. Dans notre cas d'étude cette anisotropie n'est pas présente, les échantillons n'étant pas comprimés lors du moulage.

Deuxièmement, il a été montré que dans le cas d'un système alvéolaire, la densité avait un effet important sur la réponse mécanique du matériau (Figure C.8). Or, si l'on considère une masse volumique de 277 kg.m⁻³ pour le liège macro-aggloméré, de 260 kg.m⁻³ pour le liège micro-aggloméré et de 1438 kg.m⁻³ pour la colle aromatique, on peut déterminer les densités relatives du liège macro-aggloméré (8 % de colle TDI) et micro-aggloméré (20 % de colle TDI) qui sont respectivement de 0,24 et 0,22. La densité relative de ces matériaux étant plus élevée que celle du liège naturel (0,15), on s'attend donc à des valeurs de module de Young plus importantes. Les résultats obtenus dans l'article "Mechanical properties of agglomerated cork

⁴⁹⁸ Le Barbenchon L. & al, (2019) Multi-scale foam : 3D structure :compressive behaviour relationship of agglomerated cork. *Materialia*, 5, 100219.

stoppers for sparkling wines: Influence of adhesive and cork particle size” nous donne cependant la tendance inverse (avec des valeurs de module de Young quatre fois plus faibles) (Figure 66). Dans le cas d’un matériau composite, la théorie établie par Gibson *et al.* sur les matériaux alvéolaires n’est donc plus valable. De plus, l’allure de la courbe contrainte-déformation est également différente lorsque l’on considère un liège aggloméré (Figure 83a). La zone de plateau de cette courbe n’est pas aussi marquée que dans le cas du liège naturel. Cela signifie que le collapsus des cellules est masqué par un autre phénomène. La présence de colle peut expliquer ce changement de comportement. En effet, lors de la compression du liège aggloméré, le réseau de colle n’ayant pas une structure alvéolaire, ce dernier continue d’être comprimé de façon quasi-linéaire (Figure 83b) ce qui masque l’effet de collapsus des cellules du liège. La zone de densification cellulaire est quant à elle toujours visible sur ces échantillons (> 50 % de déformation).

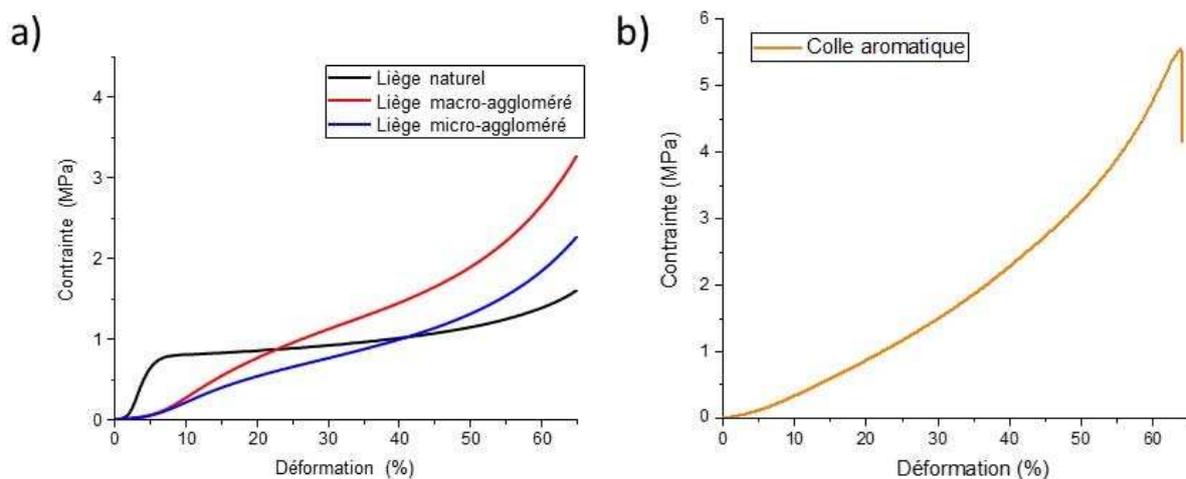


Figure 83 : Courbe contrainte-déformation obtenues pour a) un liège naturel, un liège macro-aggloméré (8 % adhésif TDI), un liège micro-aggloméré (8 % adhésif TDI) et pour b) un adhésif aromatique (TDI).

Tout comme pour le liège naturel, la relaxation du matériau pour un taux de déformation de 45 % a été étudiée et modélisée avec l’Equation 36. L’indice de résilience a également été déterminé. Les résultats sont présentés dans la Figure 84.

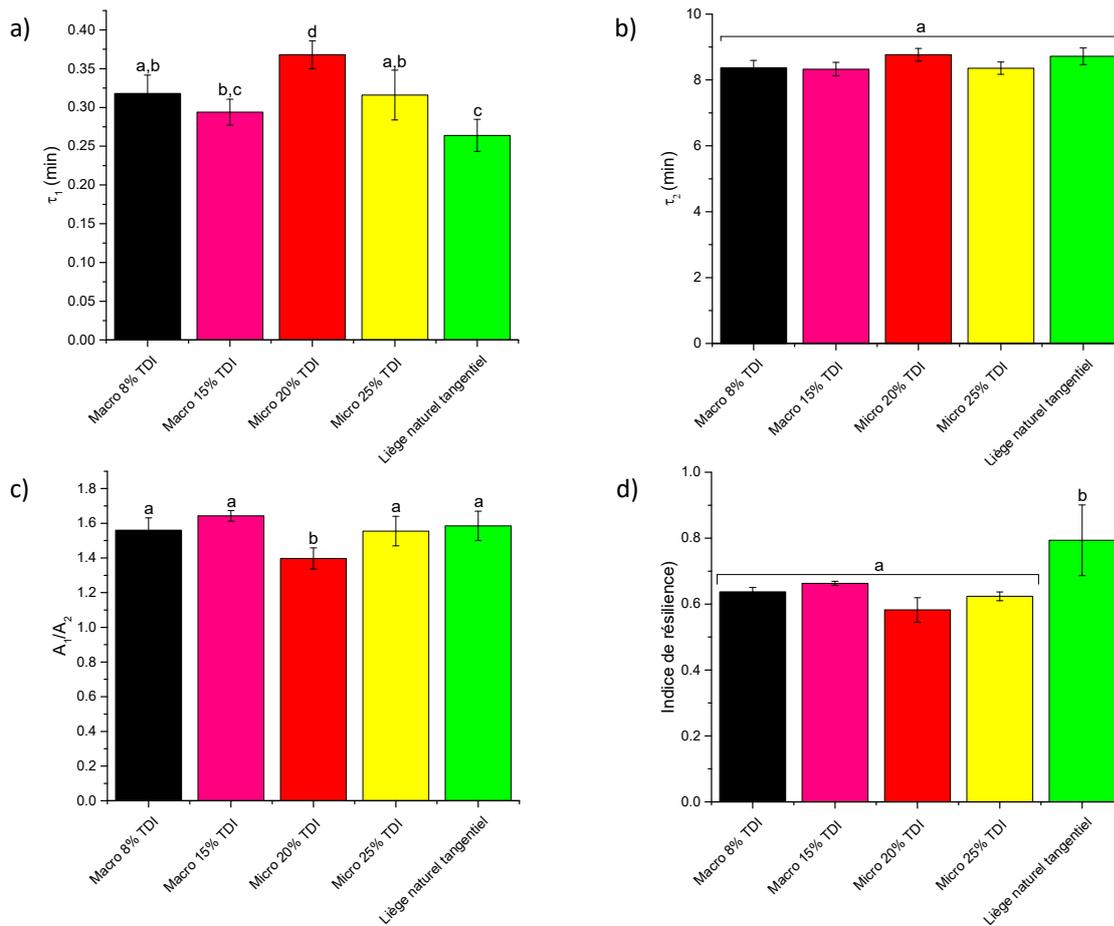


Figure 84 : Paramètres obtenues à partir d'un test de relaxation de contrainte pour les différents échantillons de liège macro-aggloméré (8 et 15 % de colle aromatique), micro-aggloméré (20 et 25 % de colle aromatique) et de liège naturel avec a) le premier temps de relaxation τ_1 (min), b) le second temps de relaxation τ_2 (min), c) le rapport A_1/A_2 et d) l'indice de résilience. Les lettres en exposant font référence aux tests statistiques appliqués (ANOVA/Newman Keuls, $p < 0,05$).

Si l'on considère les différents paramètres obtenus en relaxation, des comparaisons entre le liège aggloméré et le liège naturel peuvent être établies. Le temps caractéristique du premier phénomène de relaxation est plus élevé pour le liège aggloméré que pour le liège naturel. En revanche, le temps caractéristique du second phénomène de relaxation est quant à lui similaire pour les deux types de matériau. Ces résultats semblent confirmer les hypothèses établies précédemment sur l'identification des phénomènes de relaxation. En effet, le premier temps de relaxation étant associé dans le liège à la relaxation rapide des parois cellulaires, la présence de colle pourrait être la cause d'un ralentissement de cette relaxation. Ceci se confirme avec le liège micro-aggloméré plus concentré en colle et pour lequel le temps de relaxation est légèrement plus élevé. Quant au second temps de relaxation si il est associé au

dégonflement des alvéoles de liège, il n'y a aucune raison qu'il soit inchangé entre le liège aggloméré et le liège naturel. Concernant le poids de ces deux phénomènes de relaxation, il reste inchangé dans les deux matériaux, la première relaxation étant le phénomène majoritaire, comptant pour environ 60 % dans le phénomène de relaxation total pour tous les échantillons.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'indice de résilience, on remarque que ce dernier est plus faible pour les lièges agglomérés. On augmente donc la part d'élasticité dans ce matériau composite, ce qui est en bon accord avec les valeurs de module de Young obtenues (Figure 66).

Tout comme pour le liège naturel, le retour dimensionnel des échantillons de liège aggloméré peut également être étudié (Figure 85).

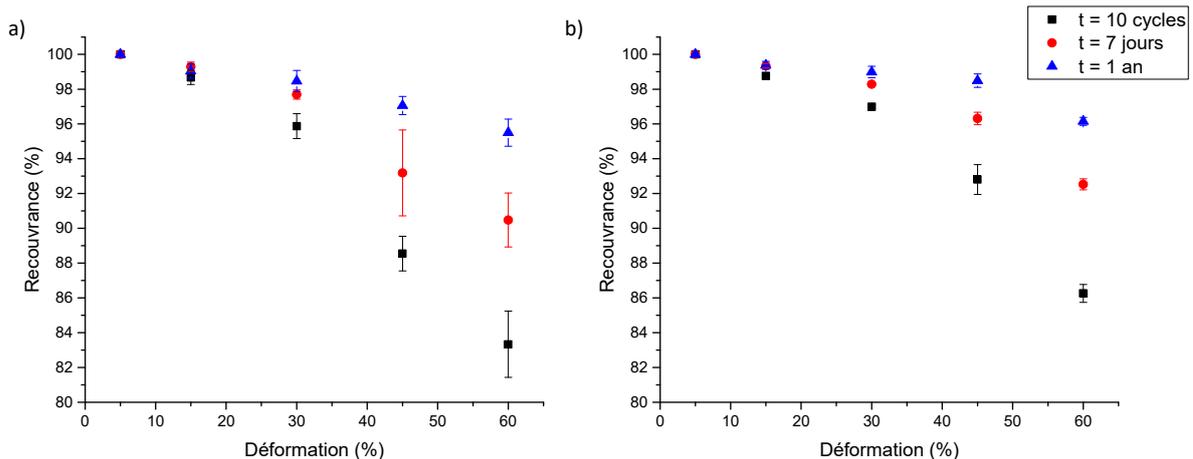


Figure 85 : Evolution du retour dimensionnel du a) liège macro-aggloméré (8 % adhésif TDI) et b) micro-aggloméré (20 % adhésif TDI) après 10 cycles de compression et à différents taux de déformations. Le retour dimensionnel a été mesuré à la suite des 10 cycles, puis après 7 jours et 1 an (n = 5).

Comme pour le liège naturel, les échantillons de liège aggloméré possèdent des taux de retour dimensionnel instantané très importants avec des valeurs de 83 % et 86 % respectivement pour le liège macro- et micro-aggloméré (pour un taux de déformation de 60 %). Pour la mesure effectuée dans la zone élastique linéaire (5 % de déformation), la recouvrance instantanée est de 100 % pour les deux échantillons. Pour ces échantillons, on a également un retour dimensionnel très rapide dans un premier temps et qui ralentit ensuite. Comme pour

le liège naturel, on peut avancer l'hypothèse d'un retour dimensionnel rapide correspondant à une partie du matériau suivi d'une recouvrance plus lente associée au reste du matériau. Le liège aggloméré étant un composite, on pourrait supposer que l'un des phénomènes est dirigé par le liège et le second par la colle. Pour cela il serait nécessaire d'acquérir plus de points sur la cinétique de retour dimensionnel afin de modéliser ce dernier avec une exponentielle double (comme précédemment réalisé sur les mesures de relaxation). Ainsi on pourrait identifier le temps caractéristique qui varie, notamment en fonction de la concentration en adhésif, et ainsi clairement lui associer un des phénomènes de retour dimensionnel.

Si l'on compare maintenant la recouvrance du liège macro-, micro-aggloméré et naturel à 1 an (Figure 86), on remarque donc que le retour dimensionnel est maximal pour le liège micro-aggloméré, qui est également identifié comme le matériau dont le module de Young est le plus faible, c'est-à-dire le plus élastique (Figure 66).

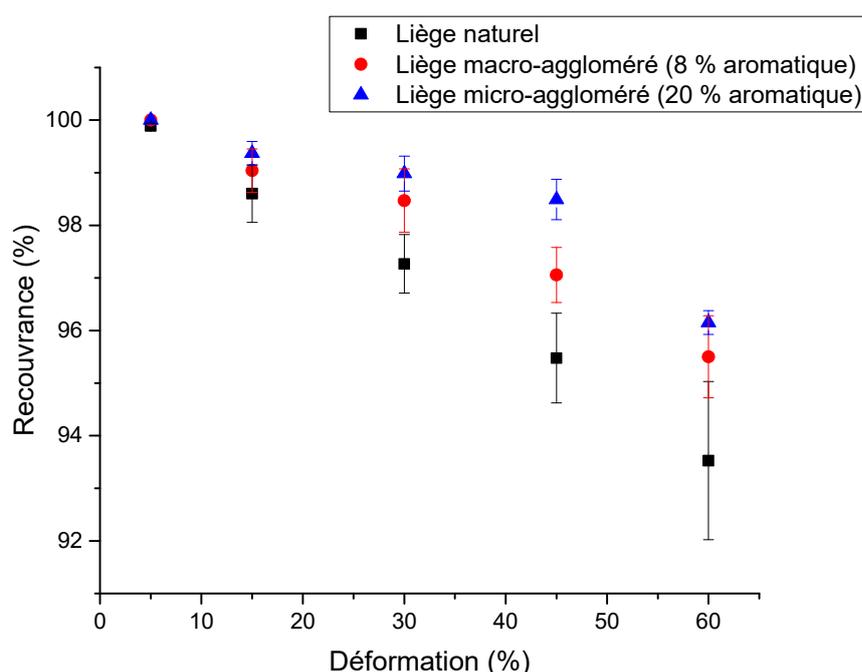


Figure 86 : Evolution du retour dimensionnel du liège naturel, macro-aggloméré (8 % adhésif TDI) et micro-aggloméré (20 % adhésif TDI) après 10 cycles de compression et à des taux de déformations différents. Le retour dimensionnel a été mesuré après 1 an (n = 5).



Cependant malgré l'écart important entre le liège naturel et le liège macro-aggloméré en termes de valeurs de module de Young (de l'ordre de quatre, Figure 66) ces deux matériaux ont des valeurs de retour dimensionnel assez proche. Ce point est important à souligner car le module de Young que l'on appelle également module d'élasticité est parfois confondu avec la notion de retour dimensionnel d'un échantillon, appelé aussi retour élastique.

Conclusion sur les propriétés mécaniques du liège aggloméré

Pour les lièges macro- et micro-aggloméré des conclusions similaires au liège naturel peuvent être établies concernant les propriétés mécaniques de ce matériau composite. Si l'on s'intéresse à la relaxation du matériau, on remarque que ce phénomène est divisé en deux phénomènes dont le plus lent est associé au dégonflement des alvéoles comme dans le liège naturel, et le plus rapide associé principalement à la relaxation du réseau d'adhésif. En revanche, malgré une densification du matériau lié à la présence de colle, on observe une diminution du module de Young de 60 % en comparaison du liège naturel, ainsi qu'une augmentation du retour élastique (d'environ 5 %). Ceci est d'autant plus vrai lorsque l'on considère le liège micro-aggloméré. On s'éloigne alors d'un système alvéolaire parfait et la théorie n'est plus applicable sur ces matériaux composites. De plus, il a été démontré expérimentalement que les paramètres de formulation avaient un impact sur les propriétés mécaniques des bouchons. Dans un premier temps, la nature chimique de la colle a un impact significatif sur les propriétés mécaniques, les colles aliphatiques apportant de la rigidité au système. Dans le Chapitre 2, il a été démontré que les colles polyuréthanes utilisées étaient, à température ambiante, semi-cristallines. Le taux de cristallinité des colles utilisées peut expliquer les différences de propriétés mécaniques. La colle aliphatique étant plus rigide, ceci pourrait s'expliquer par une proportion de phase cristalline plus importante dans le réseau polymérique que dans le cas de la colle aromatique. De plus, il a été démontré que l'ajout de colle, dans les gammes de concentrations utilisées, n'a pas d'impact significatif sur les propriétés mécaniques. Ce résultat est contraire à ce que l'on pourrait prévoir, car l'ajout de colle densifie le système (densité relative plus grande pour le liège aggloméré que le liège naturel) et devrait donc entraîner une rigidification du système. Ceci est d'autant plus surprenant lorsque l'on considère un liège micro-aggloméré dont la concentration en colle est plus élevée et la rigidité plus faible malgré tout. L'hypothèse évoquée pour expliquer ce résultat est la présence de nombreuses cellules détruites en surface des particules de liège



qui contribuent alors à exacerber l'élasticité du système. Cette hypothèse rejoint également la théorie décrite par Gibson *et al.* qui explique que la création de défauts dans un système alvéolaire entraîne une diminution de la valeur du module de Young (Figure C.9).

Comme pour le liège naturel, des conclusions pratiques pour la profession peuvent être tirées de ce travail concernant les bouchons en liège agglomérés :

- La quantité de colle introduite dans les bouchons n'a pas d'effet significatif sur leur réponse mécanique. C'est la taille des granulés de lièges utilisés qui est le paramètre influençant le plus les propriétés mécaniques du liège aggloméré. Il a souvent été montré, tous paramètres égaux, qu'un bouchon aggloméré (macro- ou micro-aggloméré) plus dense avait une rigidité plus faible et un retour dimensionnel plus rapide et plus important.
- Pour une même taille de granulé, l'utilisation d'une colle aliphatique apportera plus de rigidité au système. Cette rigidité peut être due à un taux de cristallinité plus important du polymère.
- Lorsque le liège aggloméré est maintenu comprimé au sein du goulot, on observe une augmentation de pression de 0,23 MPa dans les cellules de liège pour une réduction de volume de 70 %. Comme pour les bouchons en liège naturel, cette augmentation est à l'origine d'un gradient de pression du bouchon vers le milieu extérieur, ce qui explique le relargage d'oxygène qui se produit dans l'espace de tête de la bouteille lors du bouchage^{499,500}.
- Il est également possible de prévoir le comportement du bouchon après bouchage en termes de relaxation du matériau et de retour dimensionnel pour un taux de compression donné. Il est ainsi possible de déterminer à partir de combien de temps le matériau est stable. Dans ce travail la relaxation du liège a été étudiée pour des taux de compression de 45 % (correspondant à la réduction de diamètre au sein d'un goulot dans le cas du bouchage des vins effervescents). Dans ce cas, on remarque que la relaxation du matériau (macro- et micro-aggloméré) est stable à partir de 9 min et que la recouvrance instantanée du liège est de 89 % et 92 % respectivement pour le liège

⁴⁹⁹ Kontoudakis N. & al, (2008) Impact of stopper type on oxygen ingress during wine bottling when using an inert gas cover. *Australian Journal of Grape and Wine research*, 14(2), 116-122.

⁵⁰⁰ Lopes P. & al, (2009) Impact of oxygen dissolved at bottling and transmitted through closures on the composition and sensory properties of a Sauvignon Blanc wine during bottle storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 10261-10270.



macro- et micro-aggloméré. Ces données nous renseignent notamment sur le temps à attendre avant de coucher les bouteilles après le bouchage (le matériau étant stable à $t > \tau_2$). Cependant, même si il est possible de déterminer des valeurs expérimentales, il est impossible de donner un indice de relaxation et un retour dimensionnel critique à partir duquel le bouchon ne remplirait plus son rôle d'imperméabilisation aux liquides, aucun standard en termes d'objectif (retour dimensionnel minimum à atteindre) et de caractéristiques mécaniques n'étant définis par la profession à ce sujet.

- Comme pour le liège naturel, ces tests ne nous permettent pas d'obtenir une information sur l'évolution des propriétés mécaniques du matériau au cours de la conservation des vins effervescents.

Pour conclure, avec les paramètres considérés dans cette étude, le matériau le plus élastique et avec le retour dimensionnel le plus important est le liège micro-aggloméré avec une colle aromatique TDI. De par ses propriétés, ce bouchon semble être le plus adapté aux fortes conditions de contraintes rencontrées lors du bouchage des vins effervescents.



CHAPITRE 4 :

*ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE
TRANSFERT AUX GAZ AU TRAVERS
DES BOUCHONS A2R*



Le liège est un matériau grandement utilisé pour le bouchage des vins tranquilles et effervescents car il permet d'assurer une étanchéité au système à la fois vis-à-vis du liquide mais également des gaz. Depuis les années 1990 et avec la mise en évidence de l'oxydation prématurée des vins blancs, l'étude des transferts de gaz et notamment du dioxygène au travers du liège naturel, a débuté. Pour cela, plusieurs techniques ont été développées; ces dernières sont détaillées dans le Chapitre 1 de cette thèse.

Cependant, même si une cinquantaine d'études se sont intéressées au transfert du dioxygène au travers du liège naturel, très peu d'études ont considéré les transferts de CO₂, notamment dans les conditions de pressions élevées rencontrées dans les vins effervescents. Les bouchons A2R sont des systèmes efficaces qui permettent de maintenir l'effervescence, dans les vins de Champagne par exemple, mais les mécanismes barrières aux gaz mis en jeu sont encore actuellement inconnus. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier les transferts de gaz au travers des bouchons A2R en étudiant élément par élément ce matériau composite afin d'identifier l'étape limitante au transfert.

Dans un premier temps, l'article "*Unravelling CO₂ transfer through cork stoppers for sparkling wine*" permet de mettre en avant les mécanismes responsables du transfert de CO₂ dans chaque éléments composant un bouchon A2R. Dans un deuxième temps, les résultats concernant les transferts d'O₂ seront également présentés. Des parallèles avec le Chapitre 2 seront établis afin de mettre en évidence la relation entre la structure des bouchons A2R et leurs propriétés barrières. Enfin, ce chapitre sera conclu par des conclusions pratiques pour la profession, ainsi que la mise en évidence de point critiques à surveiller et des leviers d'actions pouvant être utiles pour moduler les propriétés barrières des obturateurs.

1. PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT AU CO₂ DES BOUCHONS A2R

Unravelling CO₂ transfer through cork stoppers for sparkling wine

Kevin Crouvisier-Urion, Jean-Pierre Bellat, Régis Gougeon, and Thomas Karbowski

1.1 Introduction

Cork has been used since many centuries as a material to produce stoppers for wine conservation, from the amphora to the glass bottle. Agglomerated cork stoppers, made of cork particles with adhesives, have first been developed for sparkling wines in the beginning of the 20th century⁵⁰¹, and then extended to still wines. Agglomerated cork stoppers are made with polyurethanes adhesives⁵⁰², or aqueous dispersion of polyurethanes for cork discs. However, this last adhesive has only been used recently (after the 70's), since casein glue has previously been favored for a long time. Cork particles, calibrated as a function of their mean diameter, form the “body” of the sparkling wine stopper. In addition, two cork discs are usually glued on the lower part of this agglomerated body, which will be in contact with the wine (Figure 87).

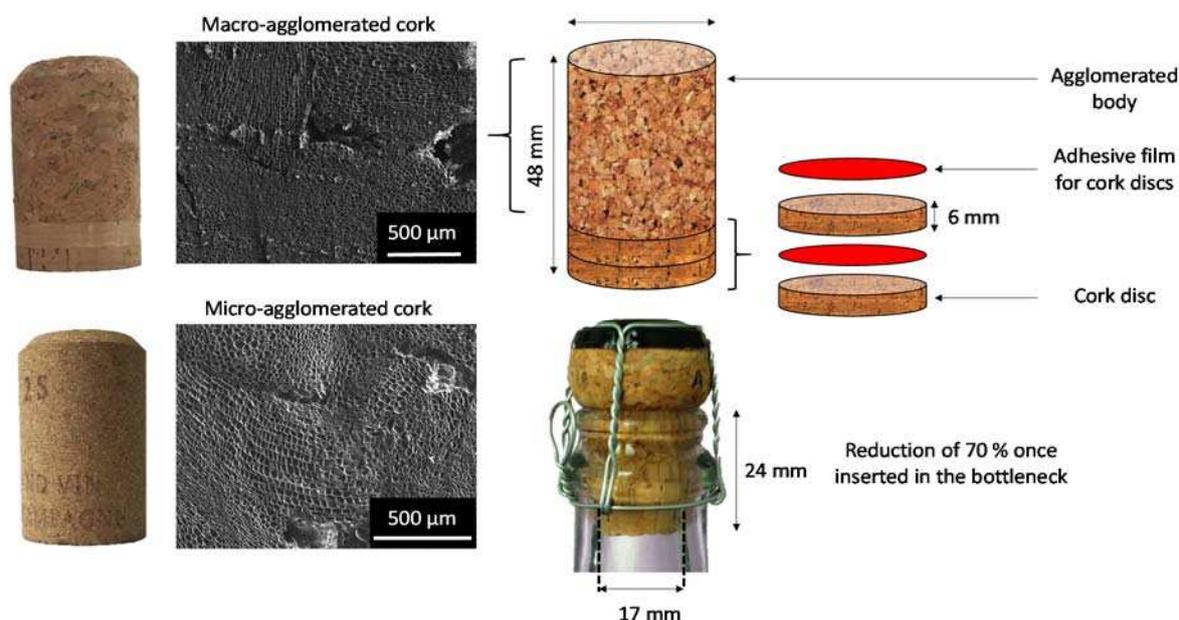


Figure 87: Detailed structure of agglomerated cork stoppers used for sparkling wines. They are composed of macro or micro cork particles, and usually include two additional cork discs. It also shows the reduction in volume when the cork stopper is inserted into a bottleneck.

⁵⁰¹ Pereira H., (2007) Cork: Biology, production and uses.

⁵⁰² Franken U. & al, (2001) Polyurethane hot-melt adhesives for the production of cork stoppers. *Patent US2003011462A1*.



Such agglomerated cork stoppers are used for the conservation of sparkling wines, such as Champagne, Crémant, Cava, Prosecco, Sekt, but also ciders and beers. They are compressed in the bottleneck at a very high level. In the case of Champagne wine, this leads to a reduction in diameter of 45 % (initial diameter of 31 mm and final diameter of 17 mm), which corresponds to a reduction of up to 70 % in volume. Those sparkling beverages are obtained from a fermentation step (using mainly *Saccharomyces cerevisiae*) or from carbonation, both leading to the presence of carbon dioxide dissolved in the liquid phase. Dissolved CO₂ concentration ranges from 5 g.dm⁻³ for ciders and beers⁵⁰³ up to 12 g.dm⁻³ for carbonated and sparkling wines⁵⁰⁴. When these beverages are bottled, this gives a CO₂ partial pressure in the headspace from 0.3 to 0.6 MPa (considering a Henry's constant value of 4.4 x 10⁻⁴ mol.m⁻³.Pa⁻¹ at 12°C)⁵⁰⁵. This high partial pressure gradient of carbon dioxide between the inside and the outside of the bottle induces a CO₂ transfer through the stopper, which causes a loss of CO₂ and sparkle. It is considered that the bubbling of wine is insufficient when the dissolved concentration of CO₂ comes below 2.3 g.dm⁻³, corresponding to 0.1 MPa in the headspace (at 12 °C)⁵⁰⁵.

The first study dealing with gas transfer through cork stopper dates back from the middle 90's⁵⁰⁶. Since this work, many studies have been interested in gas transfer through wine stoppers, and especially on oxygen transfer, due to the impact on the wine oxidation⁵⁰⁷. Several techniques have been developed to study gas transfer through stoppers, such as coulometric detection, manometric devices, chemiluminescence, SO₂ titration and colorimetric method. Synthetic stoppers exhibit the highest oxygen transfer rate (OTR from 10⁻⁶ to 10⁻⁴ mmol O₂.m⁻².s⁻¹), followed by natural cork (10⁻⁷ to 10⁻³ mmol O₂.m⁻².s⁻¹), screwcaps (10⁻⁸ to 10⁻⁴ mmol O₂.m⁻².s⁻¹) and technical stoppers (10⁻⁷ to 10⁻⁵ mmol O₂.m⁻².s⁻¹)⁵⁰⁸. However,

⁵⁰³ Faiveley M., (2009) Stratégies de fermentation appliquées aux boissons. *Techniques de l'Ingénieur*, F3550.

⁵⁰⁴ Liger-Belair G. & al, (2011) Losses of dissolved CO₂ through the cork stopper during Champagne aging: toward a multiparameter modeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 4051-4056.

⁵⁰⁵ Liger-Belair G. & al, (2018) Evidence for moderate losses of dissolved CO₂ during aging on lees of a champagne prestige cuvee. *Journal of Food Engineering*, 233, 40-48.

⁵⁰⁶ Waters E.J. & al, (1996) The role of corks in oxidative spoilage of white wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2, 191-197.

⁵⁰⁷ Karbowski T. & al, (2010) Wine oxidation and the role of cork. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50, 20-52.

⁵⁰⁸ Crouvisier Urien K. & al, (2018) Gas transfer through wine closures: A critical review. *Trends in Food Science and Technology*, 78, 255-269.



only a few studies have addressed the issue of CO₂ transfer^{509,510,511,512}, and only two of them concern sparkling wine stoppers^{513,514}. Based on the CO₂ concentration decrease in sparkling wine bottles and using modeling (based on Henry's and Fick's laws), a range of values for CO₂ coefficient diffusion has recently been estimated (from 5.2 x 10⁻¹¹ to 2.95 x 10⁻¹⁰ m².s⁻¹)^{513,514}. However, there is up to now no direct and accurate experimental measurement of the diffusion coefficient of CO₂ through composite materials as agglomerated stoppers, in which each part constitutes an individual resistance to gas transfer.

Sparkling wine stopper, being made of an agglomerated cork particles body with two cork discs stuck on the lower part with two films of glue, can be considered as an equivalent system composed of five resistances to mass transfer connected in series (Figure 88). So, it is essential to identify what is the limiting step to the gas transfer and what is the associated diffusion mechanism. Three mass transfer mechanisms can occur in such material⁵¹⁵: (i) the molecules move in macropores according to Darcy's law, when the diffusing molecule mean free path is lower than the pore diameter; (ii) the molecules diffuse in mesopores following a Knudsen's regime, when the diffusing molecule mean free path is higher than the pore diameter; (iii) the molecules move on the surface by jumping from one adsorption site to another one, a phenomenon so-called "surface diffusion"⁵¹⁶. In the case of an agglomerated cork stopper for sparkling wine, the three mechanisms take place simultaneously. In the agglomerated body, Darcy's and Knudsen's diffusion occur in the intergranular porosity according to the pore size, and surface diffusion takes place in the cork particles and in the adhesive network. In the two discs, the diffusion in the lenticular channel corresponds to a Darcy's mechanism, and the transfer in the adhesive films in between occurs following a surface diffusion regime, providing that no porous defects were formed in the films during the elaboration process.

⁵⁰⁹ Vasserot Y. & al, (2001) Effect of bottle capacity and bottle-cap permeability to oxygen on dimethylsulfide formation in Champagne wines during aging on the lees. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52, 54-55.

⁵¹⁰ Brazinha C. & al, (2013) Gas transport through cork: Modelling gas permeation based on the morphology of a natural polymer material. *Journal of Membrane Science*, 428, 52-62.

⁵¹¹ Sanchez J. & al, (1998) Perméabilité gazeuse de différents obturateurs. *Bulletin de l'OIV*, 71, 279-283.

⁵¹² Rabiot D. & al, (1999) Study of the oxygen transfer through synthetic corks for wine conservation. *Second European Congress of Chemical Engineering*

⁵¹³ Liger-Belair G. & al, (2011) Losses of dissolved CO₂ through the cork stopper during Champagne aging: toward a multiparameter modeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 4051-4056.

⁵¹⁴ Liger-Belair G. & al, (2018) Evidence for moderate losses of dissolved CO₂ during aging on lees of a champagne prestige cuvee. *Journal of Food Engineering*, 233, 40-48.

⁵¹⁵ Crouvisier Urion K. & al, (2018) Gas transfer through wine closures: A critical review. *Trends in Food Science and Technology*, 78, 255-269

⁵¹⁶ Lagorce-Tachon A. & al, (2014) Diffusion of oxygen through cork stopper: Is it a Knudsen or a Fickian mechanism? *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 9180-9185.

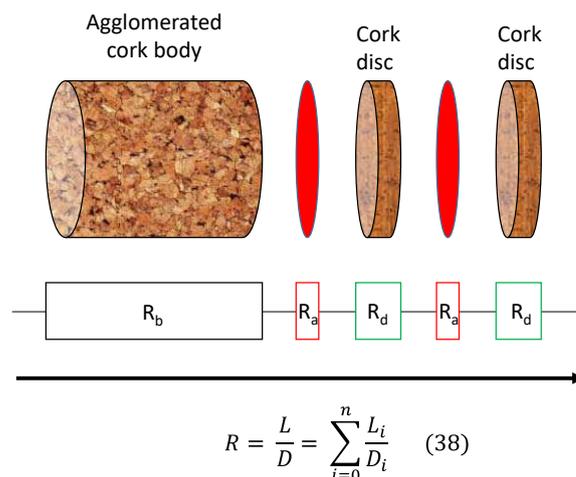


Figure 88 : Global resistance to mass transfer R , calculated from the sum of the local resistance to mass transfer corresponding to each element of the sparkling wine stopper. The resistance is calculated from the ratio between the thickness (L) and the diffusion coefficient (D) of each compartment the gas has to cross (Equation 38).

The objective of this study was to measure the effective diffusion coefficient of CO_2 through an agglomerated cork stopper and then to identify the limiting step to gas transfer depending on the composite material structure. To that purpose, it was therefore necessary to experimentally determine the gas transfer through each element composing the sparkling wine stopper. Furthermore, it was also essential to point out the different parameters which can impact on gas transfer, such as the chemical nature of the adhesive, the cork particle size, the presence of cork discs and the effect of the compression. These aspects are critically discussed as regards to CO_2 transfer through sparkling wine stopper in order to better understand the barrier properties of this multi-element material.

1.2 Materials and methods

1.2.1 Cork stopper

Agglomerated cork stoppers were supplied by the Relvas (Mozelos, Portugal) and Prats & Bonany (Reims, France) companies. Two cork particles size distributions, determined according to the NP ISO 2031:2015 standard, were used to formulate macro-agglomerated (2.5-8 mm diameter) and micro-agglomerated (0.5-2.8 mm diameter) stoppers. An aromatic glue, composed of toluene diisocyanate (TDI) isomers (2,6-TDI and 2,4-TDI), was used at concentrations of 8 and 15 % ($w_{\text{glue}}/w_{\text{cork}}$) for macro-agglomerated stoppers and at 20 and 25 % ($w_{\text{glue}}/w_{\text{cork}}$) for micro-agglomerated stoppers. Another aliphatic glue, composed of



hexamethylene diisocyanate (HDI) and isophorone diisocyanate (IPDI) isomers at the concentration of 8 % ($w_{\text{glue}}/w_{\text{cork}}$) was also used for macro-agglomerated stoppers. Agglomerated cork bodies were obtained after polymerization at 120 °C for 45 to 65 min using an industrial scale processing, based on individual molding. Two cork discs (6 mm thickness) were glued at one end of the agglomerated cork body with an aqueous dispersion of polyurethane. The resulting stoppers were then sanded down and chamfered to obtain the final cork stopper for sparkling wine. The diameter was reduced to 30 mm to meet the requirements of the bottling machine (TDD Grillat, BM 800).

1.2.2 Gas transfer

Transfer of gas through samples was measured using a homemade manometric device. The equipment as well as the procedure used to determine the coefficient diffusion was previously detailed in Lequin *et al* (2012)⁵¹⁷. For the present work, the initial pressure was fixed at 0.6 MPa of CO₂, corresponding to the pressure of CO₂ inside a Champagne wine bottle at the end of the fermentation step. The other compartment of the device was maintained under dynamic primary vacuum (0.1 hPa). Temperature is kept constant at 298 K. The pressure sensor accuracy is 0.01 MPa. To calculate the diffusion coefficient, the sorption isotherms of CO₂ on agglomerated cork and on the different adhesives were previously determined from 0 to 5 MPa, at 25 °C, using a magnetic suspension balance (Rubotherm GmbH). Rectangular samples (around 150 mm³) were first outgassed at 25 °C under primary vacuum until mass equilibrium. The gas pressure in the balance was then increased step by step (once mass equilibrium was reached for each pressure step). For each sample, sorption and de-sorption isotherms of CO₂ were determined.

⁵¹⁷ Lequin S. (2012) Diffusion of oxygen in cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 3348-3356.

Table 20: Sample geometry and conditions used to determine the diffusion coefficient of CO₂ in the different parts composing the sparkling wine stopper.

Sample	Geometry	Extrapolated length	Number of replicates
Agglomerated cork body <i>Non-compressed</i>	Slice of 10 mm thickness Diameter: 30 mm	40 mm	15
Agglomerated cork body <i>Compressed</i>	Slice of 6 mm thickness Diameter: 17 mm	40 mm	10
Adhesive for agglomerated body <i>Non-compressed</i>	Film of 600 µm thickness	-	5
Adhesive for cork discs <i>Non-compressed</i>	Film of 300 µm thickness	-	5
Two cork slices with the adhesive layer in between <i>Non-compressed</i>	Slice of 9 mm thickness Diameter: 30 mm	-	10

According to the sample, different geometries were used to determine the diffusion coefficient of CO₂. They are summarized in Table 20. To reduce the experimental time, gas transfer was not measured on full length stoppers, but on reduced thickness samples. In order to determine gas transfer on full length stopper, an extrapolation model was applied, following the procedure detailed in Lagorce-Tachon *et al* (2016)⁵¹⁸, and shown in Figure 89 for a macro-agglomerated cork body containing 8 % aromatic adhesive. CO₂ transfer measurement were carried out on agglomerated cork, compressed or not, on films of the different adhesives composing the stopper (obtained by polymerization at 20 °C, to avoid bubble formation) and on the cork discs composing the lower part of the stopper. The compressed samples were obtained using a corking machine (TDD Grillat, BM 800) equipped with a home-made support, which allowed to insert the cork slice in a sample holder of 17 mm diameter (which corresponds to the diameter of a Champagne bottleneck).

⁵¹⁸ Lagorce-Tachon A; & al, (2016) About the role of the bottleneck/cork interface on oxygen transfer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(35), 6672-6675.

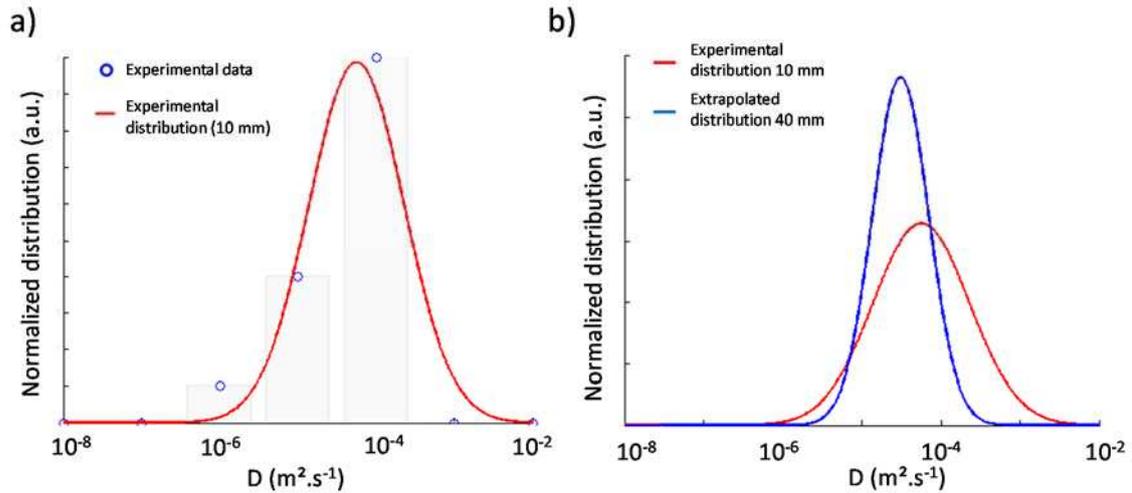


Figure 89 : a) Experimental data and normalized distribution obtained for the CO₂ diffusion coefficient values measured on 10 mm slices of macro-agglomerated cork body with 8 % of aromatic adhesive. b) Extrapolated distribution of the CO₂ diffusion coefficient (-) for a full length stopper (40 mm) obtained from the experimental distribution (-) on 10 mm slices.

1.2.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Agglomerated cork stoppers for sparkling wine were observed by scanning electron microscopy using a Jeol JSM 7600F. Prior to imaging, samples were cut with a razor blade and coated with carbon (15-20 nm). A vacuum of 9×10^{-6} Pa was applied with an accelerating voltage of 15 kV.

1.2.4 Helium pycnometry

Helium is first introduced at a pressure p_1 in a reference chamber of known volume V_1 . The gas is then expanded in a measuring chamber of known volume V_2 containing a cork stopper sample of unknown volume V_s . After expansion, the gas occupies the entire space of the measuring chamber as well as the open and accessible porosity of the sample. According to Equation 39, the helium pressure p_2 after gas expansion thus allows to calculate the volume V_s occupied by the sample.

$$V_s (m^3) = V_2 - V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} - 1 \right) \quad (39)$$

Knowing the apparent volume of the sample V_{app} , measured with a caliper, it is possible to calculate the porous fraction V_p (Eq. 40), which corresponds to the accessible volume to helium.

$$V_p (\% v/v) = 100 - \left(\frac{V_s}{V_{app}} \times 100 \right) \quad (40)$$

Helium pycnometry was performed on 10 macro- and micro-agglomerated cork bodies (with an apparent diameter of 3 ± 0.01 cm and a height of 4.8 ± 0.02 cm, which corresponds to an apparent volume of 34.4 ± 0.3 cm³) at 25 °C.

1.2.5 Surface tension of polyurethane adhesive

The Wilhelmy plate method was used to measure the surface tension (σ_L) of aromatic and aliphatic adhesives. A platinum plate (with a known wet perimeter L) is immersed vertically in the tested liquid (polyurethane adhesive before polymerization). The plate is hanged on a tensiometer (Krüss K100), which measures the force (F) applied on the plate. Surface tension is calculated according to Equation 41 (with $\cos \theta = 1$, in the case of platinum plate):

$$\sigma_L = \frac{F}{L \times \cos \theta} \quad (41)$$

The dispersive part (σ_L^d) of the liquids is measured using a Teflon plate ($\sigma_S^d = 18$ mN.m⁻¹ and $\sigma_S^p = 0$ mN.m⁻¹) according to the Owens and Wendt equation (Eq. 42), which then allows to calculate the polar part (σ_L^p) of the liquid (Eq. 43):

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_L^d = \frac{\sigma_L^2 \times (\cos \theta + 1)^2}{4 \times \sigma_S^d} \quad (42) \\ \sigma_L^p = \sigma_L - \sigma_L^d \quad (43) \end{array} \right.$$

Measurements were carried out in triplicate, at 25 °C.

1.3 Results and discussion

1.3.1 Effect of the particle size and adhesive concentration of the agglomerated cork body

Figure 90 displays the extrapolated distribution for CO₂ diffusion coefficient (D) obtained for non-compressed macro-agglomerated and micro-agglomerated cork bodies with two different amounts of aromatic adhesive. The mean values of diffusion coefficients are also indicated in Table 21.

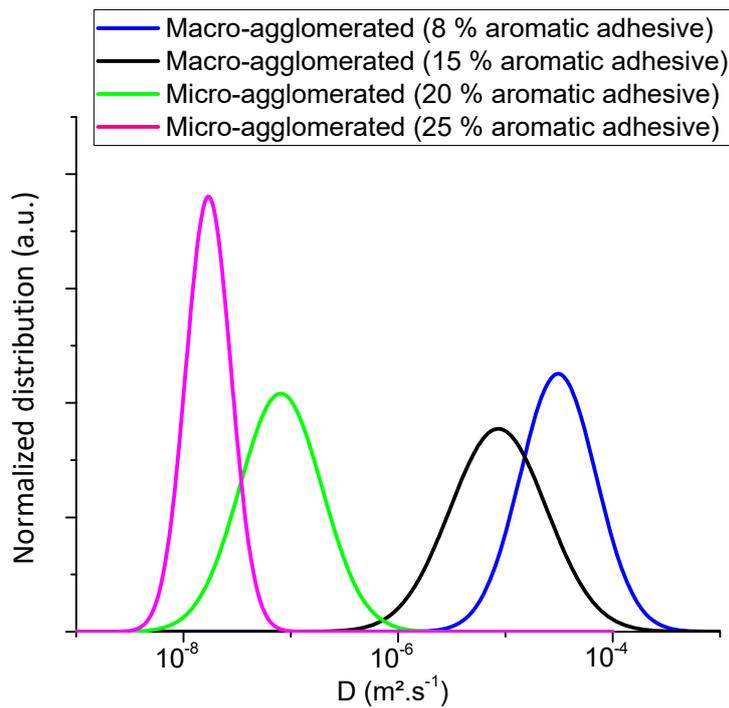


Figure 90: Extrapolated distribution of CO₂ diffusion coefficient (D) through non-compressed full-length (40 mm) macro-agglomerated cork body (with 8 and 15 % m/m of aromatic adhesive) and micro-agglomerated cork body (with 20 and 25 % of aromatic adhesive).

Table 21: Mean values of CO₂ diffusion coefficient, D (m².s⁻¹), obtained from the extrapolated distribution for the different samples at 25 °C (n.d: not determined)

Sample	Mean D (m ² .s ⁻¹)
Macro-agglomerated 8 % aromatic non-compressed cork body	$3.1 \times 10^{-5} \pm 3.0 \times 10^{-5}$
Macro-agglomerated 15 % aromatic non-compressed cork body	$8.6 \times 10^{-6} \pm 1.2 \times 10^{-5}$
Micro-agglomerated 20 % aromatic non-compressed cork body	$8.1 \times 10^{-8} \pm 8.8 \times 10^{-8}$
Micro-agglomerated 25 % aromatic non-compressed cork body	$1.7 \times 10^{-8} \pm 8.8 \times 10^{-8}$
Macro-agglomerated 8 % aliphatic non-compressed cork body	$5.1 \times 10^{-9} \pm 1.8 \times 10^{-8}$
Macro-agglomerated 8 % aromatic compressed cork body	$5.4 \times 10^{-9} \pm 2.8 \times 10^{-9}$
Micro-agglomerated 20 % aromatic compressed cork body	$8.0 \times 10^{-11} \pm 4.5 \times 10^{-11}$
Aromatic adhesive for cork body (film of 600 μm thickness)	$1.0 \times 10^{-10} \pm 1.8 \times 10^{-10}$
Cork disc adhesive (film of 300 μm thickness)	$2.5 \times 10^{-11} \pm 1.8 \times 10^{-11}$
Cork disc	n.d $\approx D_{CO_2}$ in air $\approx 10^{-5}$
One adhesive layer in between two cork discs, non-compressed	$2.6 \times 10^{-10} \pm 4.8 \times 10^{-9}$

It is noteworthy that both the increase of the adhesive concentration and the reduction of the cork particle size lead to a decrease of the mean value of D. For macro-agglomerated cork body a decrease by a factor 4 (from 31×10^{-6} to 8.6×10^{-6} m².s⁻¹) is observed when the adhesive content increases from 8 to 15 % (w/w), and by a factor 5 (from 8.1×10^{-8} to 1.7×10^{-8} m².s⁻¹) when the adhesive content varies from 20 to 25 % (w/w) for micro-agglomerated cork body (Table 21). Concerning the cork particle size, the reduction from macro (2.5-8 mm) to micro (0.5-2.8 mm) leads to a decrease of CO₂ diffusion coefficient by a factor 383 (from 3100×10^{-8} to 8.1×10^{-8} m².s⁻¹). This clearly highlights that the particle size is a predominant factor in the reduction of diffusion coefficient compared to the increase of the adhesive concentration, within the studied range. Nevertheless, it is not possible to fully separate the effect of these two factors, the micro-agglomerated cork formulation requiring a higher adhesive concentration in order to obtain an agglomerated body suitable for stopper application.

The decrease in the diffusion coefficient value of CO₂ in agglomerated cork when the adhesive concentration increases can be due to the barrier property of the adhesive used for agglomeration. The aromatic polyurethane glue used in sparkling wine stoppers has an average CO₂ diffusion coefficient value of 1×10^{-10} m².s⁻¹ (Table 21). The CO₂ coefficient diffusion for aromatic polyurethane is slower than conventional packaging polymers with



values from 6×10^{-14} to $6.7 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for PET^{519,520}, $2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for PE⁵²¹, and $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for PLA⁵²².

The higher the adhesive content, the better the barrier property to CO₂ is. This effect is probably driven by the presence of a continuous adhesive film surrounding cork particles, which is favored when the particles have a smaller size. In addition, when the size of the particles is smaller, the intergranular porosity decreases in the micro-agglomerated cork body. Moreover, in this last case, the cork particles are smaller and with a more spherical shape than those used for macro-agglomerated cork. This modification in size and shape is in favor of a reduced intergranular porosity^{523,524}. Moreover, the highest concentration of adhesive in micro-agglomerated cork, compared to macro-agglomerated cork, will also be in favor of an obstruction of the residual porosity. To go deeper in the understanding of this difference between macro and micro-agglomerated cork bodies, it is interesting to measure this intergranular porosity. To that purpose, tests were carried out using helium pycnometry on macro-agglomerated (8 % aromatic adhesive) and micro-agglomerated (20 % aromatic adhesive) cork bodies. These measurements give an open porosity of 1.8 % (v/v) for macro-agglomerated cork. However, the open porosity is not measurable with this technique in the case of micro-agglomerated cork. This means that micro-agglomerated cork is either non-porous or the porosity is not accessible by helium to be measured. This also confirms the decrease in porosity when smaller cork particles are used. From SEM observations, it is noteworthy that in macro-agglomerated cork, an important intergranular porosity is visible (Figure 91a). Contrarily, for micro-agglomerated cork, this porosity seems to be absent and adhesive is obstructing the residual porosity between cork particles (Figure 91b), thus contributing to increase the barrier property of agglomerated cork.

⁵¹⁹ Brolly JB. & al, (1996) Diffusion and sorption of CO₂ in poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate). *Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics*, 34, 769-780.

⁵²⁰ Li D. & al, (2012) Controlling sandwich-structure of PET microcellular foams using coupling of CO₂ diffusion and induced crystallization. *AIChE Journal*, 58, 2512-2523.

⁵²¹ Kulkarni S. & al, (1983) The diffusion of CO₂, CH₄, C₂H₄ and C₃H₈ in polyethylene at elevated pressures. *Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics*, 21, 441-465.

⁵²² Rocca-Smith J. & al, (2017) How high pressure CO₂ impacts PLA film properties. *eXPRESS Polymer Letters*, 11, 320-333.

⁵²³ Le Barbenchon L. & al, (2019) Multi-scale foam: 3D structure:compressive behaviour relationship of agglomerated cork. *Materialia*, 5, 100219.

⁵²⁴ Santamarina J. & al, (2004) Soil behaviour: The role of particle shape. *Advances in geotechnical engineering : The Skempton conference*.

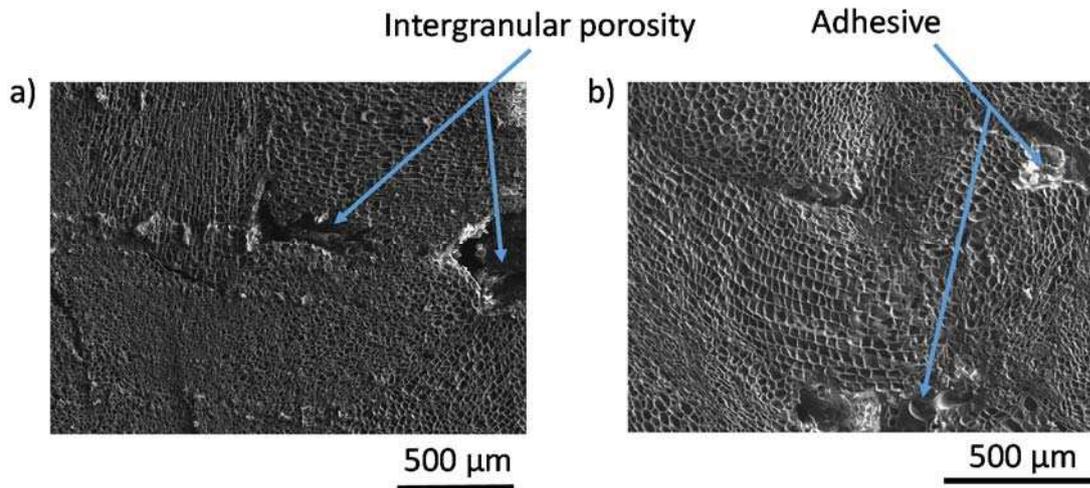


Figure 91 : SEM pictures of a) macro-agglomerated cork, with intergranular porosity and b) micro-agglomerated with adhesive.

1.3.2 Effect of the chemical nature of the adhesive

If the adhesive content has a high impact on CO₂ diffusion in agglomerated cork body, the chemical nature of the adhesive can also strongly influence the gas diffusion.

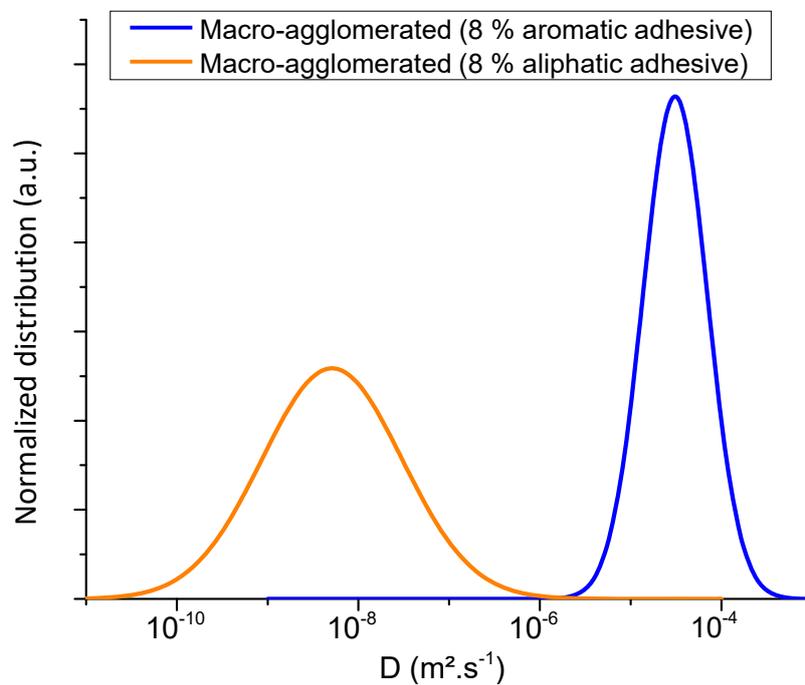


Figure 92 : Extrapolated distribution for CO₂ diffusion coefficient (D) through full-length (40 mm) macro-agglomerated cork body containing 8 % m/m of aromatic (-) or aliphatic (-) adhesive.

As displayed in Figure 92, the use of aliphatic adhesive for cork agglomeration highly reduces the mean value of CO₂ diffusion coefficient compared to aromatic adhesive (from 31000 x 10⁻⁹ to 5.1 x 10⁻⁹ m².s⁻¹) (Table 21). This can be due to a difference in the polyurethane network structure or in the distribution of the adhesive on the cork particle surface. The surface tension of the two adhesives were measured by tensiometry to compare their wettability. The surface tension with polar and dispersive components are displayed in Table 22 for both adhesives.

Table 22: Surface tension with polar and dispersive parts, for polyurethane adhesives used for cork agglomeration (n=3).

Adhesive	Surface tension σ_L (mN.m ⁻¹)	Polar part σ_L^p (mN.m ⁻¹)	Dispersive part σ_L^d (mN.m ⁻¹)
Aromatic (TDI)	33.7 ± 3.0	8.3 ± 3.0	25.4 ± 3.0
Aliphatic (HDI/IPDI)	32.6 ± 4.0	9.0 ± 4.0	23.6 ± 4.0

As the concentration and the surface tension of the two adhesives are similar in both macro-agglomerated cork, such a difference in barrier property is probably due to structural difference in the polymer network and not due to a difference in the adhesive wettability on the cork surface.

Concerning aromatic polyurethane, composed of TDI isomers, the mean CO₂ diffusion coefficient value of 1 x 10⁻¹⁰ m².s⁻¹, as measured on film, is in accordance with values reported from the literature (between 2.8 x 10⁻¹¹ and 2.9 x 10⁻¹⁰ m².s⁻¹)⁵²⁵. Aliphatic based polyurethane is less permeable, with a CO₂ coefficient diffusion value of around 4 x 10⁻¹² m².s⁻¹.⁵²⁶ This difference in the barrier properties of these two types of polyurethane may thus be due to a difference in their structure. When prepared in the same conditions, aliphatic polyurethane is semi-crystalline while aromatic polyurethane is amorphous^{527, 528}. In that case, a higher crystallinity percentage induces a denser polymeric network and thus a better barrier to gas transfer. However, it is important to notice that aromatic adhesives can also have a crystalline

⁵²⁵ Davletbaeva IM. & al, (2019) Synthesis and study of gas transport properties of polymers based on macroinitiators and 2,4-toluene diisocyanate. *Membranes*, 9, 42-57.

⁵²⁶ Tiemblo P. & al, (2001) Gas-transport properties in crosslinked polymers. I. Aliphatic polyurethane-acrylate-based adhesives. *Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics*, 39, 786-795.

⁵²⁷ Panwiriyarat W. & al, (2013) Effect of the diisocyanate structure and the molecular weight of diols on bio-based polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 130, 453-462.

⁵²⁸ Prisacariu C., (2011) Polyurethane elastomers from morphology to mechanical aspects.



phase according to their molar ratio of 2,6-TDI/2,4-TDI isomers⁵²⁹. This study demonstrates that the aliphatic adhesive, seems to have a higher crystallinity percentage, since it represents a better barrier to gas transfer. To support this hypothesis, it has already been shown that the use of aliphatic polyurethanes in agglomerated cork tends to confer rigidity to the system, compared to aromatic adhesive⁵³⁰ which confirms the hypothesis of a higher crystalline fraction in aliphatic polyurethanes.

1.3.3 Effect of compression

The CO₂ barrier properties of agglomerated cork body previously studied were determined for non-compressed samples (Table 20). However, considering oenological application, stoppers are compressed in the bottleneck (diameter of 17 mm), which leads to a total volume reduction of 70 %, and can strongly impact the mass transfer. The effect of such compression level on the diffusion coefficient of CO₂ is reported in Figure 93 for macro- and micro-agglomerated cork.

⁵²⁹ Vasilev V. & al, (1966) Crystallization study of polyurethanes. *Polymer Science U.S.S.R*, 8, 938-942.

⁵³⁰ Crouvisier Urion K. & al, (2018) Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesives and cork particle size. *Composite Structures*, 203, 789-796.

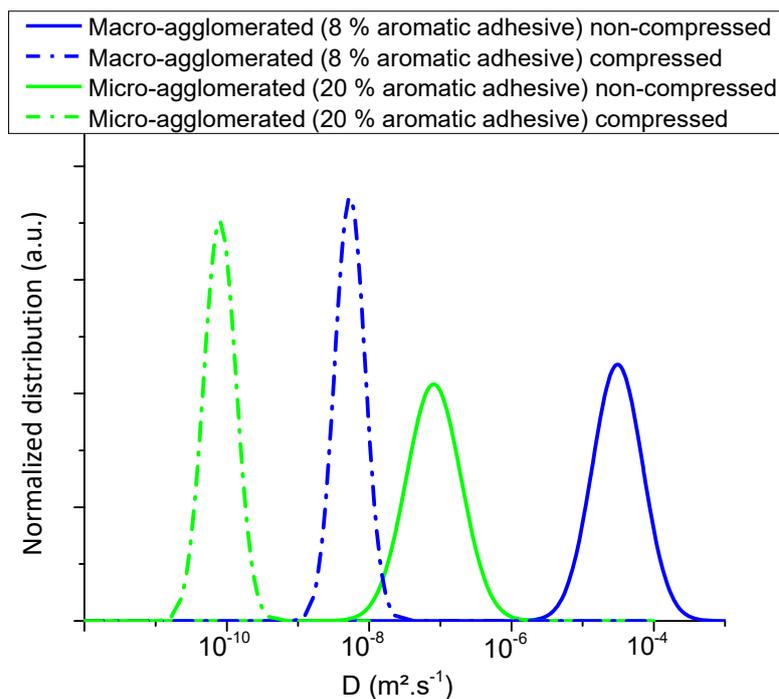


Figure 93 : Extrapolated distribution of CO₂ diffusion coefficient (D) through full-length (40 mm) macro-agglomerated cork body (with 8 % m/m of aromatic adhesive) non-compressed (-) and compressed (- . -) and micro-agglomerated cork body (with 20 % m/m of aromatic adhesive) non-compressed (-) and compressed (- . -). Samples diameter are reduced from 30 to 17 mm with the compression.

There is a significant reduction of the coefficient diffusion when the agglomerated cork body is compressed either for macro- or for micro-agglomerated cork. The diffusion coefficient decreases by a factor of around 5700 for macro-agglomerated cork (from 31000×10^{-9} to $5.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) and by a factor of around 1000 for micro-agglomerated cork (from 8100×10^{-11} to $8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (Table 21). The compression level, as applied in the bottleneck, can thus tremendously reduce the gas transfer through the agglomerated cork body. This improvement in the barrier properties can be explained by the very high reduction in volume, which leads to a reduction of the intergranular porosity and thus slows down the diffusion process. This is especially true for macro-agglomerated cork for which the intergranular porosity is the largest and the decrease of the diffusion coefficient is at least 5 times greater than for micro-agglomerated cork. In addition, there is also a significant reduction of the width of the distribution. This means that the compression also makes the samples more homogeneous.



1.3.4 Role of the cork discs

Previous investigations clearly showed that the formulation parameters, as well as the compression, can highly modify the barrier properties of the agglomerated cork body. It is also important to study the role the two cork discs stuck at the lower part of the cork body may play in the gas transfer through the sparkling wine stopper. Obviously, a cork disc alone is not an efficient barrier to the gas diffusion, when it is considered non-compressed. Since the cork disc is punched out in the plane perpendicular to the radial direction, it is sprinkled with the lenticels, which are channels oriented parallel to the gas flow. Permeation tests have been carried out on these cork discs but it is not possible to measure a flow. In such a case, the gas transfer is instantaneous, and the CO₂ diffusion coefficient is equal to the diffusion coefficient value in the air (Table 21).

However, in the cork stopper, these cork discs are glued together with an aqueous dispersion of polyurethanes (which is also used to glue cork discs with the agglomerated cork body). As for the adhesive used to agglomerate cork particles, the diffusion coefficient of CO₂ in the glue used for cork discs was measured. A mean value of $2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ was found for this adhesive (Table 21). Therefore, it clearly appears that the adhesive film used to glue the two cork discs can act as a significant barrier to the CO₂ transfer, provided that the film is sufficiently thick and homogeneous.

Besides, the CO₂ transfer through the two cork discs glued together was determined. A mean value for diffusion coefficient of $2.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ was obtained in that latter case (Table 21). This is thus 10 times higher than the value measured for the adhesive film alone. It is important to note that the diffusion coefficient of CO₂ in this adhesive used for cork disc was measured on films produced with a slow polymerization kinetics (one day at room temperature) in order to avoid any defects (bubble formation) within the film. However, during the industrial processing, the kinetics of polymerization is faster (heating at 120 °C during 30 min). The observed difference in the diffusion coefficient between this two cases, could result from the presence of defects in the adhesive film in between the two cork discs, caused by this faster kinetics. These defects may be bubbles trapped in the adhesive network, since CO₂ is released during the polymerization process of isocyanates^{531,532}. It may also be due to the presence of

⁵³¹ Dusek K., (1991) Polymer network : A challenge to theorist and technologist. *Journal of Macromolecules and Chemistry A*, 28, 843-863.

⁵³² Lhomme J., (2013) Nouveaux catalyseurs et systèmes catalytiques appliqués à la synthèse du polyuréthane via la réaction isocyanate-alcool

holes in the polymer network or to thinner areas in the film. Indeed, adhesive is applied in excess during the industrial processing and the two discs are then compressed against each other to remove excess glue. This operation can therefore create heterogeneities in the adhesive network, favoring the gas diffusion.

Regarding all parameters studied, it is noteworthy that the adhesive network, both in the agglomerated cork body and between the two cork discs, act as an efficient barrier to gas transfer in sparkling wine stopper.

1.3.5 Critical discussion about CO₂ transfer in a sparkling wine cork stopper

This work allows to determine diffusion coefficient values for the different constituents composing a sparkling wine stopper as well as the formulation and processing parameters that can influence gas transfer. To go further, it is essential to couple all of these informations together in order to better understand the mechanisms involved in the gas diffusion when considering the material as a whole (Figure 94).

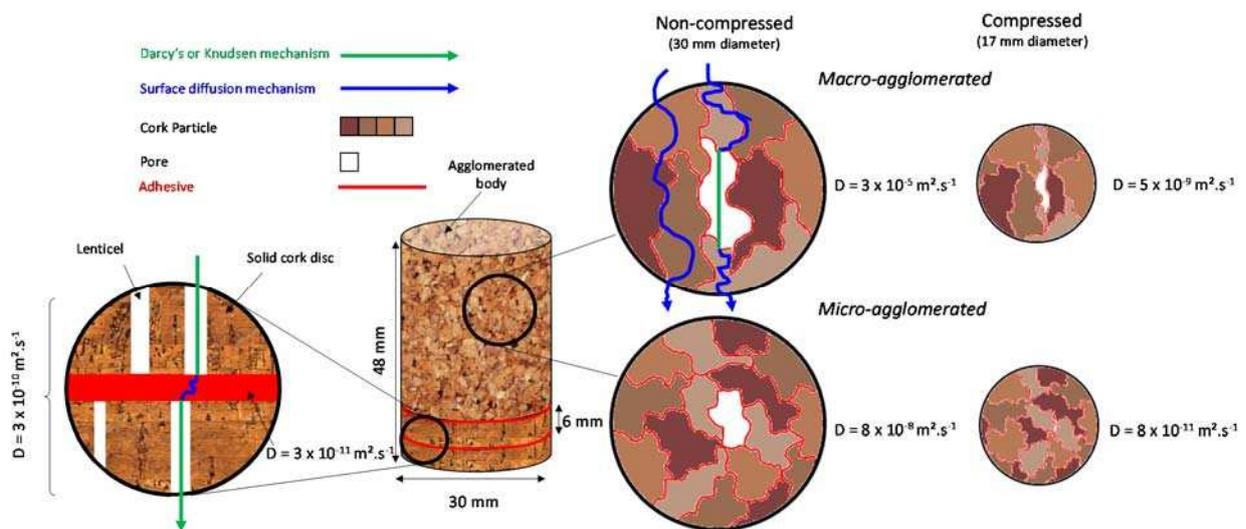


Figure 94 : Comprehensive overview of CO₂ diffusion coefficient values determined for the different parts composing a cork stopper for sparkling wine and depiction of the mechanisms involved in the gas transfer. The diffusing mechanisms are only represented in the macro-agglomerated cork non-compressed but also similarly occurs in the micro-agglomerated cork and the compressed samples.



Gas transfer through the agglomerated cork body

Firstly, considering the gas transfer through the cork body, the CO₂ diffusion coefficient is about 10⁻⁵ m².s⁻¹ for macro-agglomerated cork. This very high value suggests that gas diffusion is very fast, certainly due to the high intergranular porosity. Since the CO₂ diffusion coefficient in the air is about 10⁻⁵ m².s⁻¹ (at 25 °C and 1 atm)⁵³³, it can be assumed that the porosity is almost totally open along the entire macro-agglomerated cork body. In such a case, the diffusion is mainly governed by a Darcy's (or Knudsen's mechanism for small pores) in the intergranular porosity, considering the very high value of D. However, the surface diffusion mechanism is also still involved to cross the cork cell walls as well as the adhesive network at some points. Concerning the micro-agglomerated cork, the surface diffusion is probably the main mechanism involved and acting as the limiting step to gas transfer (even if Darcy's and Knudsen's mechanism still occur), since the porosity is reduced, leading to a lower CO₂ diffusion coefficient value, around 10⁻⁸ m².s⁻¹. As a conclusion, the three mechanisms coexist simultaneously and in parallel within the stoppers. On the one hand, the greater the interconnected porosity, the more the permeability will be governed by a Darcy's mechanism. On the other hand, the smaller the porosity, or the higher the glue concentration, the more the permeability will be governed by surface diffusion, and therefore the transfer will be slowed down.

Gas transfer through the cork disc

Secondly, concerning the cork discs, the mechanism involved is obviously Darcy's in the lenticels oriented parallel to the transfer. It is even not possible experimentally to determine such high effective diffusion coefficient with the manometric method. However, considering the lenticels as macropores, it can reasonably be assumed that the diffusion coefficient will be of the same order of magnitude as the molecular diffusion coefficient in the air (around 10⁻⁵ m².s⁻¹).

⁵³³ Pritchard D. & al, (1982) Diffusion of coefficients of carbon dioxide, nitrous oxide, ethylene and ethane in air and their measurement. *European Journal of Soil Science*, 33, 175-184.

Gas transfer through the adhesive film between the discs

Finally, for the lower part composed of the two cork discs, the adhesive film between the discs act as an efficient barrier to the gas transfer, with a CO₂ diffusion coefficient value around 10⁻¹¹ m².s⁻¹. It is controlled by a surface diffusion mechanism through the adhesive film. However, the diffusion coefficient measured on samples composed of two cork discs glued with an adhesive film is reduced at around 10⁻¹⁰ m².s⁻¹ (Table 21). This can be explained by heterogeneities in the film, and especially a film which is partially not thick enough to ensure optimal barrier properties. Thanks to Equation 44, and from the value of CO₂ diffusion coefficient for the film ($D = 2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), the surface area of the film S (m²) and the temperature T (K), it is possible to calculate the gas flow J (mol.s⁻¹) as a function of the film thickness L (m).

$$J = D \times S \times \frac{\Delta p \times \varphi}{R \times T \times L} \quad (44)$$

φ is determined from the CO₂ sorption isotherm and corresponds to the ratio between the concentration of gas adsorbed on the material (mol.m⁻³) and the concentration of gas in the compartment in which the CO₂ pressure is measured (mol.m⁻³). A value of 0.9 was experimentally determined for the adhesive film from sorption isotherm.

Figure 95 displays the dependence of the gas flow on the thickness. From this plot, a critical thickness (L_{crit}) has been determined from the tangent method of the hyperbolic curve and a close to constant thickness (L_{cst}) has been defined as the value above which the variation of the gas flow becomes less than 5 % for each additional micron thickness.

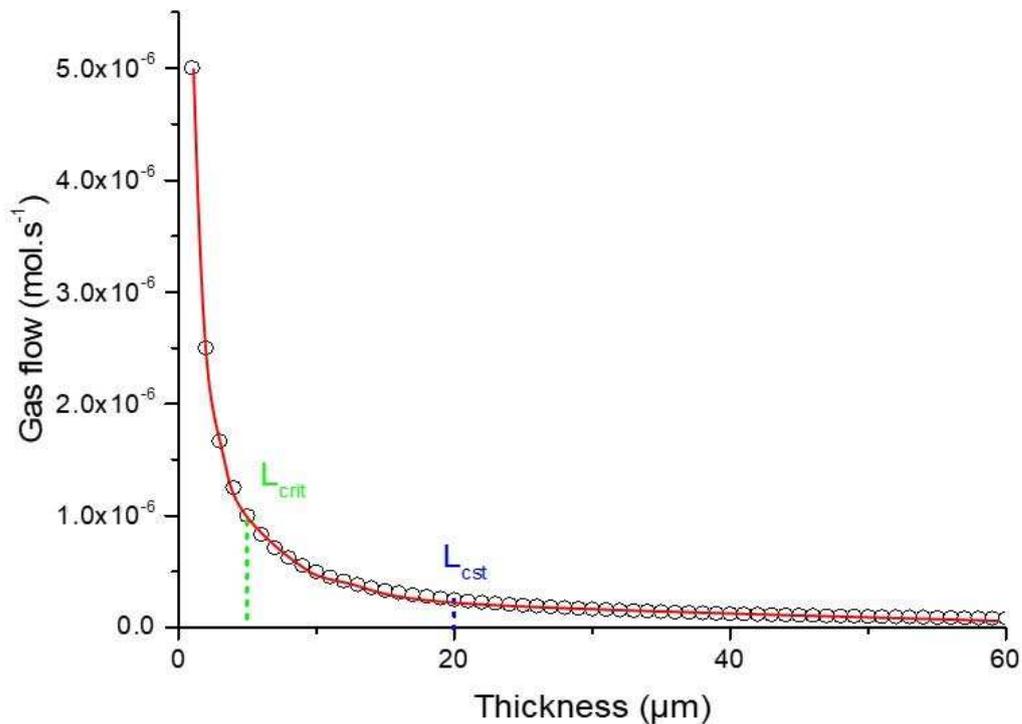


Figure 95 : Effect of the film thickness on the CO₂ flow through the adhesive film used between the two cork discs. The gas flow was calculated for a film thickness from 1 to 60 μm (each point corresponds to 1 μm).

Figure 95 shows that above a L_{cst} thickness of around 20 μm, the gain in barrier property remains very low, with less than 5 % decrease between each additional micrometer, between 20 and 60 μm thickness. On the opposite, the gas flow drastically increases for a thickness lower than L_{crit} value (around 5 μm). In the latter case, each micrometer decrease leads to a 20 to 50 % increase in the gas flow.

In addition, SEM observations were performed on a cross section of the two cork discs glued (Figure 96). The film separating the two cork discs can be distinguished. In the upper disc, a lenticel is partially obstructed with the adhesive. As the adhesive is deposited in excess, the excess glue will be evacuated at the periphery of the cork disc or through the lenticular open channels. Moreover, the adhesive film does not display a homogeneous thickness. It is on average quite thin, less than 10 μm thick and sometimes even not detectable (Figure 96b). It also appears thicker at some points, up to three times thicker (Figure 96c). This heterogeneity in the film thickness may explain the difference in the diffusion coefficient values between the

self-standing film alone (with a uniform thickness) and the film applied between the two discs. Furthermore, the average thickness of the latter lies between L_{crit} and L_{cst} values, as previously defined (Figure 95), which means that this film globally represent an efficient barrier to gas transfer.

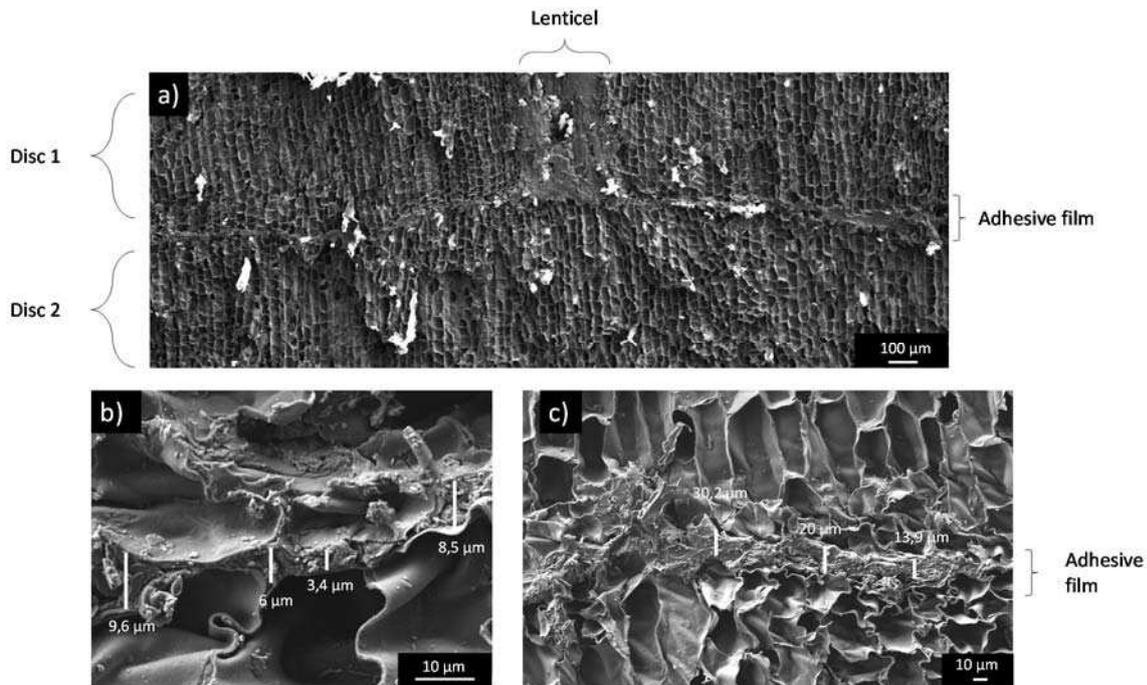


Figure 96 : SEM observations of: a) the adhesive film (aqueous dispersion of polyurethanes) separating the two cork discs in a sparkling wine stopper; b) and c) zoom in selected films sections with indication of the thickness.

Global diffusion coefficient through the full cork stopper

The different elements composing the sparkling wine stopper, are disposed in series, and rely on different diffusion mechanisms (Figure 94). Nowadays, two different cork stoppers are mainly used in the market for sparkling wine conservation. On the one hand, stoppers composed of a macro-agglomerated body with two cork discs (MA2D) and on the other hand stoppers only composed of a micro-agglomerated cork body (MI). Considering their respective assembling, it is possible to calculate a global resistance value R ($m^{-1}.s$) and then a global diffusion coefficient D ($m^2.s^{-1}$), for these two types of stoppers.

The global resistance to gas transfer for a 48 mm MA2D stopper (macro-agglomerated cork body of 36 mm, two cork discs of 6 mm each and 2 adhesive film of 10 μm each) can be determined according to Equation 45, and summarized in Table 23.

$$R = \frac{L_{Body}}{D_{Body}} + 2 \times \frac{L_{Adhesive}}{D_{Adhesive}} + 2 \times \frac{L_{Disc}}{D_{Disc}} = 8.0 \times 10^5 \text{ (s.m}^{-1}\text{)} \quad (45)$$

Then, a global diffusion coefficient can be calculated (Eq. 46).

$$D = \frac{L}{R} = 6 \times 10^{-8} \text{ (m}^2\text{.s}^{-1}\text{)} \quad (46)$$

The limiting step to the gas transfer will therefore be associated with the element having the strongest resistance to gas transfer, in that case the adhesive film with a D value of $2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{.s}^{-1}$. Assuming that the film has no defect and is of sufficient thickness over the entire disc surface, this is the element responsible of the barrier properties of MA2D stoppers. The same approach can be applied to a MI stopper (micro-agglomerated cork body of 48 mm). It is noteworthy that the global diffusion coefficient values are similar both for MA2D and MI stoppers. This means that the barrier property of these two stoppers are comparable, when considered as non-compressed materials.

However, when used in compressed conditions for sparkling wine conservation, the global diffusion coefficient and resistance to mass transfer change. Considering a penetration depth of 24 mm in the bottleneck and 16 mm remaining non-compressed out of the bottleneck (Figure 97), the global calculated D and R values for MA2D and MI stoppers are reported in Table 23. For the calculation of the global resistance to gas transfer of a MA2D stopper it was not possible to obtain a diffusion coefficient value for the two cork discs compressed as they cannot withstand such compression level. The CO₂ diffusion coefficient value obtained experimentally on the non-compressed system composed of two discs separated by an adhesive film was used to determine the global resistance to gas transfer of a MA2D stopper (Table 23). For the value given in Table 23, when the stoppers are considered as compressed in the bottleneck, MI stoppers have a resistance to mass transfer 10 times higher than a MA2D stopper.

Table 23: Values of resistance to mass transfer ($s.m^{-1}$) calculated from the diffusion coefficient D ($m^2.s^{-1}$) of the different individual parts and their respective thickness L (m), considering various assembling geometries. The global D value (reported in bold for each case) is calculated from the global R value, which is the sum of the resistance of each stopper part.

*Value measured on non-compressed samples

** The gas transfer which may occur at the interface is not considered in this work. The bottleneck is used for illustration purpose of the case study

Stopper	Stopper part	Diffusion coefficient D ($m^2.s^{-1}$)	Thickness L ($\times 10^{-3}$ m)	Resistance R ($s.m^{-1}$)
	Non-compressed macro-agglomerated cork body	3.1×10^{-5}	36	1.1×10^3
	Cork discs adhesive	2.5×10^{-11}	0.01	4.0×10^5
	Cork disc	1.0×10^{-5}	6	6.0×10^2
MA2D non-compressed		6.0×10^{-8}	48	8.0×10^5
	Non-compressed micro-agglomerated cork body	8.1×10^{-8}	48	5.9×10^5
MI non-compressed				
	Non-compressed macro-agglomerated cork body	3.1×10^{-5}	16	5.2×10^2
	Compressed macro-agglomerated cork body	5.4×10^{-9}	12	2.2×10^6
	Cork discs adhesive	2.5×10^{-11}	0.01	4.0×10^5
	Two cork slices with an adhesive layer in between*	2.6×10^{-10}	12	4.6×10^7
MA2D inserted in bottleneck**		8.2×10^{-10}	40	4.9×10^7
	Non-compressed micro-agglomerated cork body	8.1×10^{-8}	16	2.0×10^5
	Compressed micro-agglomerated cork body	8.0×10^{-11}	24	3.0×10^8
MI inserted in bottleneck**		1.3×10^{-10}	40	3.0×10^8

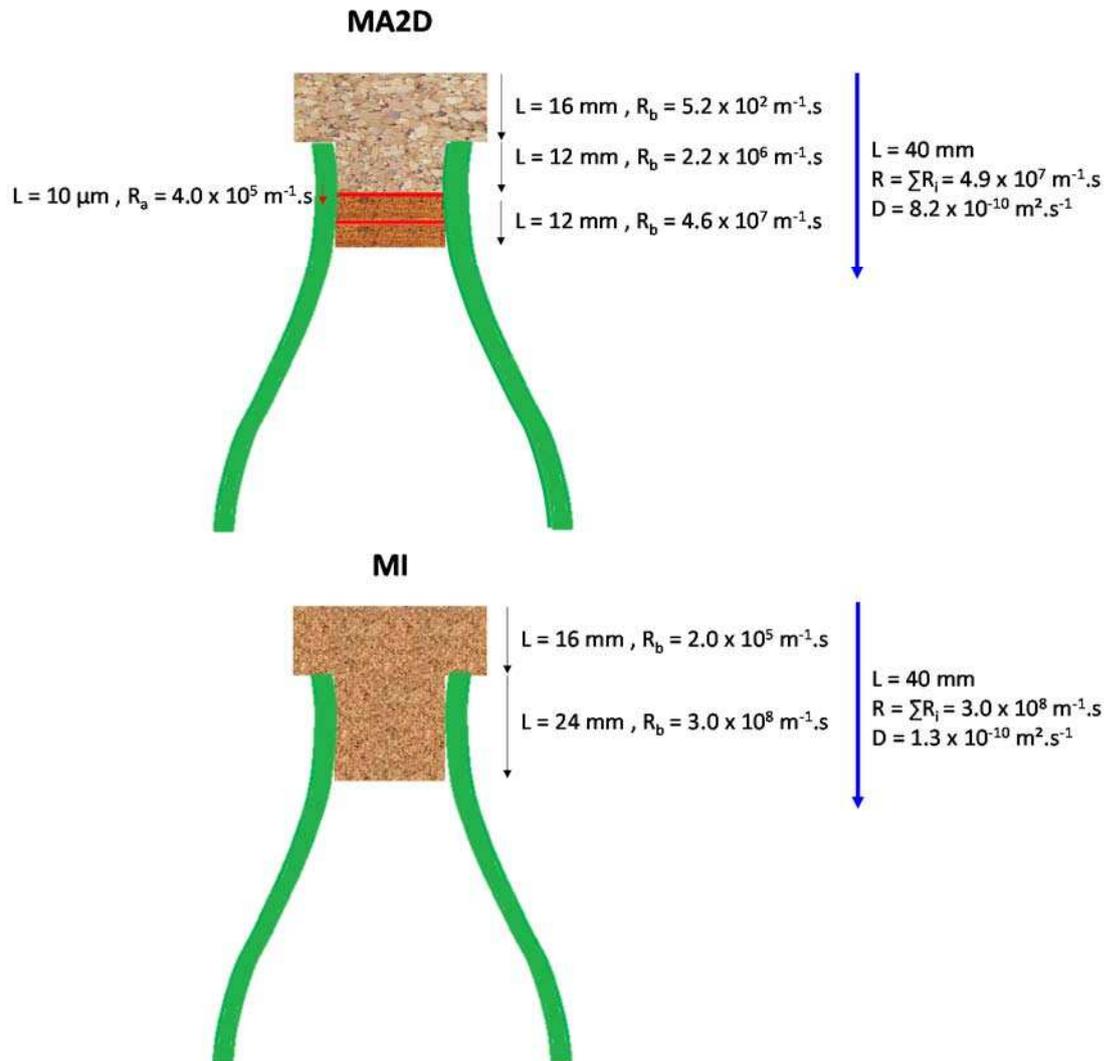


Figure 97 : Global diffusion coefficient to CO₂ (D) and global resistance to mass transfer (R) calculated for cork stoppers macro-agglomerated (MA2D) and micro-agglomerated (MI) in compressed conditions

Liger-Belair *et al.* were the first to determine a CO₂ diffusion coefficient through cork stoppers for sparkling wine (MA2D), based on the dissolved CO₂ concentration decrease in different Champagne wine vintages (from 2 months to 35 years of storage)^{534,535}. However, they did not focus in detail in the transfer mechanisms acting in such a composite material. In the present work, the detailed study of the agglomerated cork stoppers allows to clearly identify the limiting step to gas transfer and thus the parameters responsible for providing good barrier

⁵³⁴ Liger-Belair G. & al, (2011) Losses of dissolved CO₂ through the cork stopper during Champagne aging: toward a multiparameter modeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 4051-4056.

⁵³⁵ Liger-Belair G. & al, (2018) Evidence for moderate losses of dissolved CO₂ during aging on lees of a champagne prestige cuvee. *Journal of Food Engineering*, 233, 40-48.



properties. The global coefficient diffusion value calculated in our study is in the same range than those reported by Liger-Belair *et al*, from 5.2×10^{-11} to $3.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, and measured in situ on different aged Champagne wine samples^{536,537}. The global diffusion coefficient calculated from the individual diffusion coefficients measured on each element, is therefore in total agreement with the global diffusion coefficient values obtained from those in situ experiments.

Towards shelf life prediction of sparkling wine based on CO₂ diffusion through the stopper

The better knowledge of the global diffusion coefficient of the sparkling wine stopper allows to calculate a gas flow (Eq. 44) through the stopper. It also enables to predict a shelf-life for a bottled sparkling wine, based on the CO₂ loss, as function of the geometry and formulation parameters of the stopper. Considering a MA2D sparkling wine stopper, and for a Champagne wine stored at 12 ° C, the initial CO₂ partial pressure difference between the inside and the outside of the bottle is 0.6 MPa. Considering a stopper of 40 mm in compressed conditions (diameter of 17 mm, with a penetration of 24 mm in the bottleneck), this leads to a CO₂ gas flow of 1.8 g.year⁻¹. Assuming an initial concentration of CO₂ of 9 g for a bottle of 0.75 dm³, the Champagne wine bottle could be conserved theoretically about 4 years before losing effervescence (when the CO₂ content comes below 1.7 g in 0.75 dm³, at 12 °C and considering a typical radius of curvature of 5 μm). It is also possible to calculate the CO₂ gas flow for a MI stopper. In this case it is about 0.29 g.years⁻¹, corresponding to a Champagne wine theoretical shelf-life around 25 years. Whatever the assembly used for the stopper, they all deserve their functional role as a barrier to preserve the wine against CO₂ transfer. Obviously, such theoretical prediction do not take into account neither the gas transfer that might occur at the glass/cork interface nor the aging of the material over time. Moreover, it is important to notice that the compressive effect of the “muselet” on the top part of the stopper is also not taken into account.

⁵³⁶ Liger-Belair G. & al, (2011) Losses of dissolved CO₂ through the cork stopper during Champagne aging: toward a multiparameter modeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 4051-4056.

⁵³⁷ Liger-Belair G. & al, (2018) Evidence for moderate losses of dissolved CO₂ during aging on lees of a champagne prestige cuvee. *Journal of Food Engineering*, 233, 40-48.



1.4 Conclusions

This study clearly identifies the parameters that can influence the gas barrier properties through cork sparkling wine stoppers. The parameter having the highest impact on the barrier properties is the compression of the agglomerated cork body (considering the level corresponding to the compression in the bottleneck), which drastically reduces the diffusion coefficient, when applying a 70 % reduction in volume. The second parameter having a significant impact on the CO₂ diffusion is the cork particle size as well as the adhesive concentration in the agglomerated cork body. The smaller the cork particles, and correlatively the higher the adhesive concentration, the higher the barrier property to CO₂ is. Both of these two associated parameters result in a decrease of the intergranular porosity. Finally, the chemical nature of the adhesive also has a quite high impact on the gas barrier property since aliphatic adhesive is less permeable to CO₂ compared to aromatic adhesive. Nevertheless, this effect tends to mitigate when the samples are highly compressed.

The limiting step to the gas transfer, is brought by the adhesive, both in the network of the agglomerated cork body and in the film between the two cork discs. The diffusion mechanism involved is thus the surface diffusion through the adhesive polymeric network. Regarding these results, it is therefore essential that the adhesive network, particularly between the two cork discs, would be as homogeneous as possible and thick enough to act as an efficient barrier to gases.

Finally, it is essential to specify that the values in this study rather match the one obtained in real conditions of Champagne wine aging even if only the cork stopper is considered. Indeed, the role of the interface between the stopper and the bottleneck, as well as the surface treatment applied on the stopper should be further studied. Moreover, the evolution of the mechanical and the barrier properties during aging could also play a role. Lastly, the stopper being in contact with an ethanolic solution, this could have an impact on the structure and barrier properties during sparkling wine conservation. However, this study clearly shows the effectiveness of cork stopper for the sparkling wine conservation and their ability to maintain a sufficient dissolved concentration and partial pressure of CO₂ in the headspace over many years.

2. TRANSFERT DE DIOXYGÈNE AU TRAVERS DES BOUCHONS AZR

Dans le cas de la conservation des vins effervescents, un gradient de pression partielle en CO_2 existe entre l'intérieur et l'extérieur de la bouteille (0,6 MPa). Cependant, il existe également un deuxième gradient de pression partielle en dioxygène de 0,02 MPa dirigé en sens contraire, de l'extérieur vers l'intérieur de la bouteille. Il existe donc deux phénomènes de diffusion : diffusion de l' O_2 de l'extérieur vers l'intérieur de la bouteille et diffusion du CO_2 de l'intérieur de la bouteille vers l'extérieur. Ces deux phénomènes de diffusion sont probablement couplés. Comme pour le CO_2 , des mesures de diffusion ont été réalisées avec du dioxygène sur les manches macro-aggloméré (8 % de colle aromatique) et micro-aggloméré (20 % de colle aromatique) selon le protocole de l'article *Unravelling CO_2 transfer through cork stoppers for sparkling wine*, avec un différentiel de pression de 0,6 MPa pour le CO_2 et 0,02 MPa pour l' O_2 . La Figure 98 présente les distributions des coefficients de diffusion de l' O_2 et du CO_2 du liège macro- et micro-aggloméré.

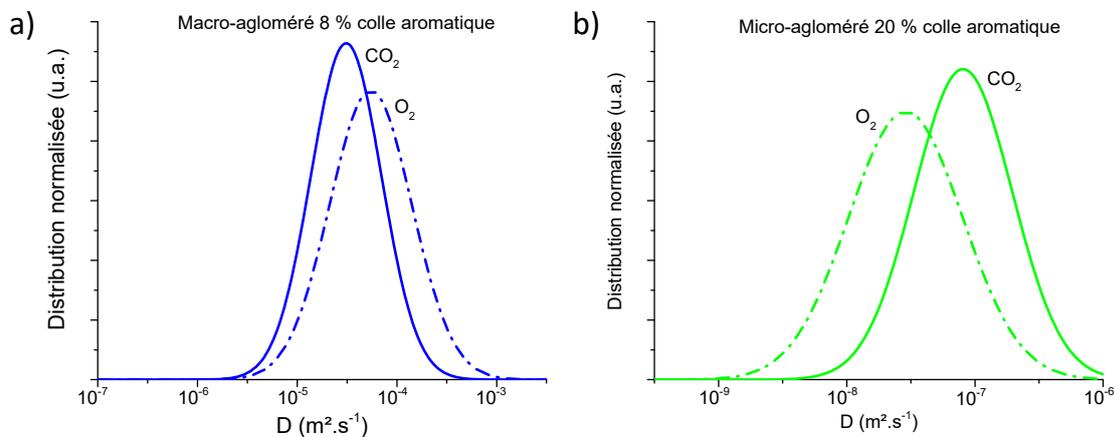


Figure 98 : Distributions extrapolées des coefficients de diffusion pour le dioxygène (--) et le dioxyde de carbone (-) au travers d'un manche a) macro-aggloméré et b) micro-aggloméré (n = 15).

On remarque que dans les deux cas, le coefficient de diffusion de l' O_2 est du même ordre de grandeur que celui du CO_2 et aucune différence significative n'est observée concernant la diffusion de ces deux gaz au travers du liège aggloméré.



La perméation d'un gaz au travers d'un matériau dépend de la vitesse à laquelle diffuse le gaz au sein du matériau (dépend notamment des caractéristiques physique du gaz) mais aussi de l'affinité chimique que présente le matériau pour le gaz. Cette affinité est reliée à la solubilité du gaz dans le matériau. Cette similarité entre les coefficients de diffusion du CO₂ et de l'O₂ peut donc s'expliquer par la taille (encombrement stérique) du gaz ou l'affinité chimique de ces deux molécules avec le liège.

Si l'on s'intéresse à la taille moléculaire du CO₂ et de l'O₂, on remarque que l'encombrement stérique de ces deux molécules est assez proche leur diamètre moléculaire étant du même ordre de grandeur (0,35 nm pour le dioxygène et 0,33 pour le dioxyde de carbone). Les molécules de CO₂ et d'O₂ seront donc encombrées de la même façon et diffuseront donc à la même vitesse au travers des parois cellulaires et du réseau d'adhésif.

Si l'on s'intéresse à l'affinité d'un gaz pour un matériau, on peut étudier les phénomènes de sorption-désorption du gaz dans le matériau. Les isothermes de sorption-désorption à 25 °C du dioxyde de carbone pour le liège naturel, le liège macro-aggloméré et la colle aromatique TDI sont présentées dans la Figure 99.

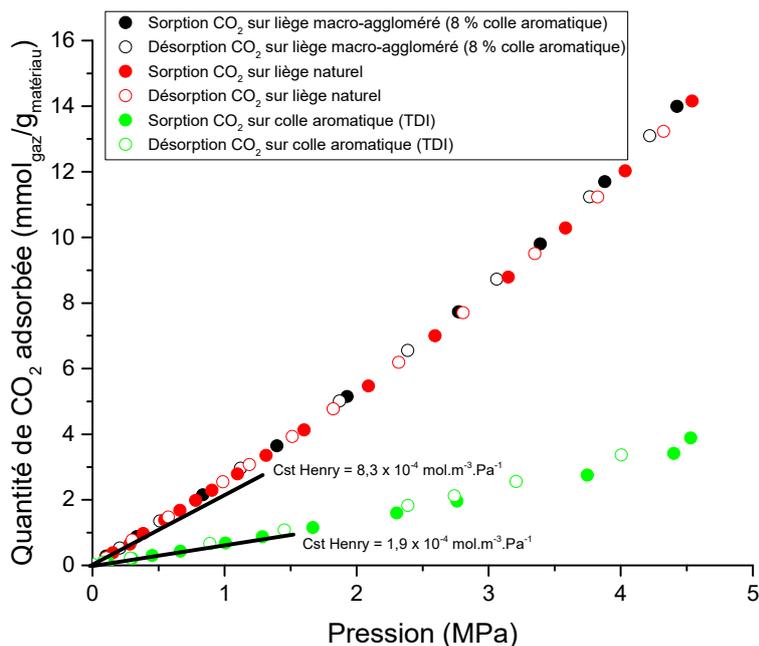


Figure 99 : Isothermes de sorption et désorption du CO₂, à 25 °C, obtenues sur du liège macro-aggloméré, du liège naturel et de la colle aromatique TDI, exprimées en quantité de CO₂ adsorbée par gramme de matière sèche en fonction de la pression appliquée en MPa. Les constantes de Henry mesurées à partir des pentes à l'origine sont également indiquées

Les isothermes de sorption du CO₂ sont du type III de la classification IUPAC, attestant de la sorption sur un solide présentant une faible affinité chimique pour le gaz (constante de Henry très faibles). La sorption du CO₂ sur ces différents échantillons est essentiellement de la physisorption. En effet, la totalité du gaz qui a été sorbée par le matériau est désorbée par simple mise sous vide. De plus, sorption et désorption s'effectue de manière réversible, les isothermes de sorption et de désorption étant superposables. Cela indique bien qu'il n'y a pas de réaction chimique entre le CO₂ et les différents échantillons analysés. De plus, on remarque que les quantités de CO₂ adsorbées sur le liège naturel, et le liège macro-aggloméré sont identiques. Ceci s'explique par la faible concentration en colle dans le liège aggloméré (8%) et par la faible sorption du CO₂ sur cette même colle.

La colle ne jouant qu'un très faible rôle dans les phénomènes de sorption des deux gaz, on peut considérer que les propriétés de sorption des gaz sur le liège macro-aggloméré sont similaires à celles du liège naturel. L'isotherme de sorption à 25 °C de l'O₂ sur le liège naturel est représentée sur la Figure 100.

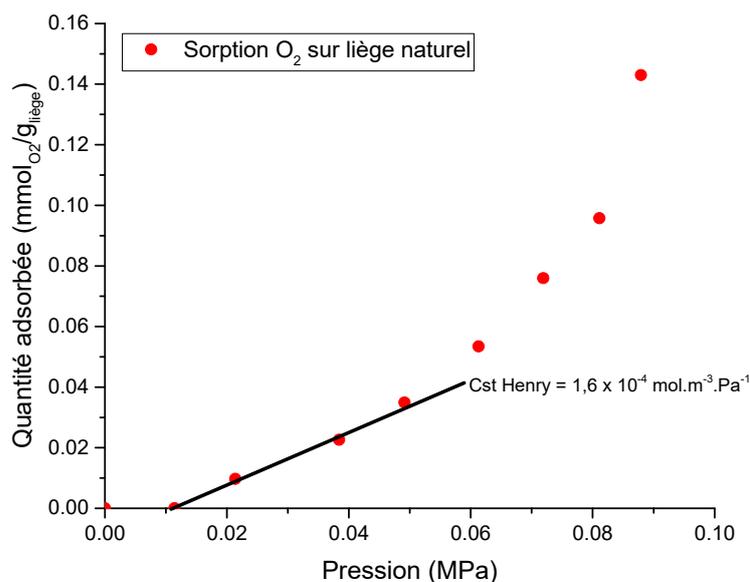


Figure 100 : Isotherme de sorption du dioxygène, à 25 °C, obtenue sur du liège naturel exprimé en quantité de gaz adsorbée par gramme de liège en fonction de la pression appliquée en MPa. La constante de Henry associée est également représentée.

L'isotherme de sorption de l'O₂, est aussi de type III selon la classification UPAC, ce qui correspond à un phénomène d'adsorption sur un solide non poreux ou macroporeux ayant une faible affinité pour le gaz⁵³⁸. Comme pour le CO₂ la sorption du dioxygène est un phénomène de physisorption, avec une faible valeur de constante de Henry, qui a déjà été décrit dans des travaux précédant⁵³⁹.

Pour résumer, on remarque que les coefficients de diffusion pour l'O₂ et le CO₂ sont similaires. Si l'on s'intéresse aux phénomènes de sorption de ces deux gaz dans les matériaux en liège on remarque que la sorption de l'O₂ et du CO₂ est dans les deux cas liée à de la physisorption et non de la chimisorption. L'affinité chimique étant faible et similaires pour les deux gaz, et le diamètre moléculaire des deux gaz étant également similaire, ces deux gaz diffuseront à la même vitesse au travers des obturateurs A2R. Les conclusions établies dans l'article *Unravelling CO₂ transfer through cork stoppers for sparkling wine* sont donc également applicables au dioxygène. Les mécanismes mis en jeu ainsi que les étapes limitantes aux transferts de gaz mise en avant restent valides pour l'O₂ également.

⁵³⁸ Sing KSW. & al, (1985) Reporting physisorption data for gas/ systems. *Pure Applied Chemistry*, 57(4), 603-619

⁵³⁹ Lequin S. & al, (2012) Diffusion of oxygen in cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 3348-3356



3. CONCLUSION

Ce chapitre de thèse a permis de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu dans les transferts de gaz au travers des obturateurs A2R. La détermination des coefficients de diffusion des différents éléments du bouchon a permis de mettre en évidence que la diffusion de surface au travers du réseau d'adhésif représentait l'étape limitante au transfert des gaz. Il a été possible notamment de calculer un coefficient de diffusion global pour l'ensemble du bouchon (manche, films de colle et rondelle) et ainsi calculer un flux de gaz. Ce flux de gaz nous permet donc d'estimer la durée de vie d'un vin effervescent en se basant sur la perte d'effervescence au sein du liquide. Il ressort de ce travail qu'un vin de Champagne peut être conservée environ 5 ans avant de perdre totalement son effervescence si ce dernier est bouché avec un obturateur de type A2R. Une enquête de l'IPSOS a révélé que 48 % des Français n'achètent leur Champagne que quelques jours avant de le consommer⁵⁴⁰. Il semblerait donc que les durées de conservation des vins effervescents n'excèdent jamais quelques années. Une durée de vie théorique de 5 ans pour un vin effervescent bouchée avec un obturateur de type A2R, est donc en accord au vu des habitudes de consommation actuelle.

Les travaux présentés dans ce Chapitre permettent d'identifier les différentes variables qui peuvent permettre de réduire ou d'augmenter les propriétés barrières de ces bouchons. Il est ainsi possible de moduler les propriétés barrières des obturateurs en fonction des paramètres de formulation et de procédé choisis. Trois facteurs ont pu être identifiés comme majoritaires et pouvant influencer les transferts de gaz dans les obturateurs : la compression au sein du goulot, la taille des particules de liège et la présence de colle.

Le premier paramètre impactant les transferts est le taux de compression appliqué au bouchon au sein du goulot. Cette compression (réduction du volume de 70 %) tend à fortement réduire la porosité et donc les transferts de gaz au travers du manche aggloméré. Dans ce travail deux niveaux de compression ont été étudiés mais il serait intéressant de mettre en place une étude qui permettrait de mettre en avant à quel point la compression peut influencer les transferts de gaz au travers des bouchons. On peut en effet supposer qu'une augmentation du taux de compression tendrait à réduire les transferts (en densifiant le matériau et en réduisant la porosité intergranulaire) alors qu'une diminution du taux de

⁵⁴⁰ IPSOS, (2010) L'observatoire des Français et du vin. <https://www.ipsos.com/fr-fr/pour-62-des-francais-champagne-rime-avec-amour-erotisme-et-plaisirs>.



compression entraînerait une augmentation des transferts. La mise en évidence d'une relation entre le taux de compression et la perméabilité des obturateurs, permettrait la mise en place d'abaques directement utilisables par la profession afin de proposer des obturateurs avec une large gamme de valeurs de perméabilité.

La taille de particule joue également un rôle important sur les transferts de gaz, une réduction de taille entraînant une augmentation des propriétés barrières. Ceci est essentiellement lié à la réduction de la porosité intergranulaire qui a été mise en évidence notamment par pycnométrie à l'hélium.

Quant au rôle de la colle, la diffusion du gaz au travers de ce réseau de colle par diffusion de surface étant l'étape limitante, plus la concentration en colle est importante, plus la perméabilité des bouchons est faible. L'effet de la colle sur les transferts est d'autant plus important que cette dernière semble répartie de façon homogène dans le manche et qu'elle contribue aussi à l'obstruction partielle des lenticelles au niveau des rondelles en liège naturel. En revanche, il est essentiel de signaler que les perméabilités des A2R avec des teneurs en colle de 8 % (m/m) étant suffisantes pour répondre au besoin des vins effervescents, il est préférable de limiter les intrants chimiques et donc de travailler avec la teneur en colle la plus faible possible et qui procure des propriétés barrières suffisantes. Concernant la nature chimique de la colle utilisée, il est également important de prendre en compte son pourcentage de cristallinité, une colle dont le pourcentage de cristallinité est plus élevé donne lieu à un réseau polymérique dont les propriétés barrières seront plus élevées. Il est cependant nécessaire de s'assurer que ce taux de cristallinité au sein du polymère ne fragilise pas mécaniquement le réseau d'adhésif ce dernier étant moins élastique.

Il est donc possible de moduler la perméabilité des bouchons A2R en jouant sur les trois leviers de formulation énoncés précédemment. Ces trois paramètres auront un effet notamment sur la porosité intergranulaire du liège aggloméré ce qui joue un rôle important dans les transferts.

- En diminuant la taille des particules, ces dernières vont spontanément s'arranger au sein du manche aggloméré et ainsi diminuer naturellement la porosité intergranulaire et ralentir les transferts. A l'inverse, des particules de taille plus importantes permettent d'augmenter le flux de gaz dans l'obturateur

- 
- En augmentant la concentration en adhésive, le réseau de polyuréthane va alors obstruer une partie de la porosité intergranulaire et ainsi impacter les transferts.
 - Si l'on souhaite ralentir les transferts de gaz, notamment dans le liège macro-aggloméré, il est possible d'envisager une orientation différente pour le moulage des manches. En effet, on a pu constater par tomographie aux rayons X que la porosité intergranulaire était orientée parallèlement au transfert dans les manches macro-aggloméré (Chapitre 2). Il serait donc préférable de pouvoir orienter cette porosité perpendiculairement au transfert pour le ralentir.

La durée de vie d'un vin effervescent peut être évaluée simplement si l'on s'intéresse à la perte de CO₂ au travers de l'obturateur. En ce qui concerne le dioxygène et les problèmes d'oxydation liée à cette molécule, il est très difficile d'avoir la même approche. En effet, à l'heure actuelle, en connaissant les propriétés du vin au moment de l'embouteillage, le monde académique et la profession viticole n'est pas capable de déterminer la quantité d'oxygène critique à ne pas dépasser pour éviter l'oxydation d'un vin. Il est donc nécessaire d'approfondir les travaux concernant le vieillissement du vin afin de pouvoir prévoir la durée de vie des vins tranquilles et effervescent concernant leur oxydation et les déviations organoleptiques associées. De plus, le vieillissement du liège est également un point qu'il est nécessaire d'étudier. En effet, on ne peut actuellement pas connaître l'évolution du coefficient de diffusion globale de l'obturateur lors de son vieillissement notamment au contact du vin en phase vapeur ou liquide.





CHAPITRE 5 :

*ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT DU
LIÈGE AGGLOMÉRÉ*



La stabilité du vin dans le temps est actuellement un sujet critique dans le domaine œnologique. En effet, malgré les nombreuses études mises en place pour essayer de prédire le vieillissement du vin et les facteurs pouvant l'accélérer ou le ralentir, ce phénomène reste mal compris. Il est ainsi difficile de prédire, par exemple, l'oxydation des vins blancs tranquilles ou encore la perte d'effervescence des vins pétillants. C'est une des raisons pour lesquelles les vins et spiritueux font partie des rares produits alimentaires ne possédant ni Date Limite de Consommation (DLC) ni Date de Durabilité Minimale (DDM).

Lors de la conservation des vins en bouteille, les bouchons ont tout naturellement été considérés comme un des facteurs responsables de déviance organoleptique dans le vin notamment en raison de leur perméabilité aux gaz. Afin de mieux comprendre leur rôle, les propriétés barrières et mécaniques des bouchons ont été caractérisées afin d'évaluer leur efficacité lors de la conservation du vin. Cependant, ces propriétés ont été mesurées sur des bouchons avant leur utilisation et très peu d'études ont évalué l'évolution de ces propriétés après vieillissement du matériau.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier le vieillissement du liège aggloméré en présence de différents milieux simulants, afin de comprendre l'impact de l'environnement sur les propriétés barrières et mécaniques des bouchons à base de liège.



1. PLAN D'EXPÉRIENCES MIS EN PLACE

Un plan d'expériences assez large a été établi afin d'étudier le vieillissement du liège aggloméré en présence de différents milieux simulants pouvant être rencontrés en situation « œnologique ».

Plusieurs milieux ont été utilisés afin de simuler différentes conditions de stockage (Tableau 24). Une partie du plan d'expérience, plus fondamentale, a consisté à étudier le vieillissement du liège aggloméré en présence d'eau ou d'éthanol purs. L'objectif étant de comprendre l'impact de ces deux molécules sur le vieillissement du matériau. En parallèle, d'autres conditions ont été choisies afin de mimer le vieillissement en conditions d'hygrométrie ambiante (HR = 50 %), en contact d'un vin modèle ou en contact d'une solution eau/éthanol (ratio 50:50) afin de simuler le vieillissement du matériau en contact avec des spiritueux. Pour toutes ces conditions, le liège aggloméré était en présence du milieu simulant sous forme de vapeur (équivalent à une conservation dans des bouteilles en position verticale) ou sous forme liquide (équivalent à une conservation dans des bouteilles en position horizontale).

La composition du vin modèle utilisé est la suivante : acide tartrique (3 g.L^{-1}), acide DL-malique ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$), acide acétique ($0,1 \text{ g.L}^{-1}$), extrait de levure (1 g.L^{-1}), D-glucose ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$), D-fructose ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$), MgSO_4 ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$), MnSO_4 (50 mg.L^{-1}), KH_2PO_4 (2 g.L^{-1}) et polysorbate 80 (1 g.L^{-1}). Le vin modèle a été ajusté à un pH de 3,2 pour une concentration en éthanol de 12 % (v/v)^{541,542}.

⁵⁴¹ Pradelles R. & al, (2008) Effects of yeast cell-wall characteristics on 4-ethylphenol sorption capacity in model wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 11854-11861.

⁵⁴² Crouvisier-Urien K. & al, (2017) Interaction between cork and yeast. Application to sparkling wine processing. *American Journal of Enology and Viticulture*, 69(2), 182-187.

Tableau 24 : Milieux simulants utilisés pour l'étude du vieillissement du liège macro-aggloméré. Les conditions « vapeur » et « liquide » équivalent respectivement à une conservation dans des bouteilles debout ou couchées.

Milieu simulant	Application
Vapeur 50 % HR	Vieillissement dans des conditions d'hygrométrie ambiante
Vapeur d'eau	Effet de l'hygrométrie sur le vieillissement du matériau (Etude fondamentale sur l'effet de l'eau)
Eau liquide	
Vapeur d'éthanol	Effet de l'éthanol (Etude fondamentale sur l'effet de l'éthanol)
Ethanol liquide	
Vapeur de vin modèle	Etude appliquée sur le vieillissement au contact du vin
Vin modèle liquide	
Vapeur de mélange eau/éthanol 50:50	Etude appliquée sur le vieillissement au contact de spiritueux
Mélange eau/éthanol 50:50 liquide	

Le liège macro-aggloméré contenant 8 % de colle aromatique a été choisi pour cette étude. Le liège macro-aggloméré contenant 8 % de colle aliphatique a également été utilisé dans certaines conditions, les propriétés mécaniques et de transfert du matériau initial étant différentes en fonction de la nature chimique du polyuréthane utilisé (Chapitres 3 et 4). Les échantillons avant stockage étaient placés dans des conditions ambiantes de température et d'hygrométrie (25 °C, 50 % d'HR). Les échantillons ont été stockés sous forme de cubes de 15 mm d'arête pour l'étude de suivi de masse et des propriétés mécaniques. Pour les propriétés de transfert, des manches agglomérés ont été stockés dans les différentes conditions étudiées. Pour compléter ce plan expérimental, les échantillons ont été stockés à trois températures différentes, à savoir, 4, 25 et 50 °C pour évaluer l'impact de la température de conservation sur le vieillissement du matériau. Les différentes conditions expérimentales sont représentées dans le Tableau 25.

Les échantillons ont été prélevés à différents temps de vieillissement : 6, 12 et 18 mois. Pour l'étude des propriétés mécaniques et de transfert au gaz, les mêmes protocoles que ceux des Chapitre 3 et 4 ont été utilisés.

Tableau 25 : Paramètres utilisés pour l'étude du vieillissement du liège macro-aggloméré.

Echantillon	Milieu simulant	Température	Propriétés mesurées
Liège macro-aggloméré 8 % aromatique	Vapeur 50 % HR	4 °C 25 °C 50 °C	Prise de masse Propriétés barrières (CO ₂) Propriétés mécaniques
	Vapeur d'eau		
	Eau liquide		
	Vapeur d'éthanol	4 °C 25 °C 50 °C	Prise de masse Propriétés mécaniques
	Ethanol liquide		
	Vapeur de vin modèle	4 °C 25 °C 50 °C	Prise de masse Propriétés barrières (CO ₂) Propriétés mécaniques
	Vin modèle liquide		
	Vapeur de mélange eau/éthanol 50:50	4 °C 25 °C 50 °C	Prise de masse Propriétés mécaniques
	Mélange eau/éthanol 50:50 liquide		
Liège macro-aggloméré 8 % aliphatique	Vapeur 50 % HR	4 °C 25 °C 50 °C	Prise de masse Propriétés barrières (CO ₂) Propriétés mécaniques
	Vapeur d'eau		
	Eau Liquide		Prise de masse Propriétés mécaniques
	Vapeur de vin modèle	4 °C 25 °C 50 °C	Propriétés barrières (CO ₂)
	Vin modèle liquide		

2. VARIATION DE LA MASSE AU COURS DU VIEILLISSEMENT

Après vieillissement en phase liquide et en phase vapeur, la variation de masse des différents échantillons a été mesurée avec une balance de précision ($\pm 0,0001$ g). Les pesées étaient réalisées directement dans les conditions ambiantes du laboratoire après le prélèvement des échantillons dans les différents milieux. La variation de masse Δm (%) est obtenue à partir de la masse initiale avant stockage (m_i) et de la masse finale (m_f) après vieillissement (Eq. 47). Les mesures ont été réalisées avec 6 répétitions.

$$\Delta m (\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (47)$$

2.1. Effet du milieu simulant

La Figure 101 montre la variation de masse, à 25 °C, du liège macro-aggloméré (8 % de colle aromatique) pour les échantillons stockés en contact avec différents milieux se trouvant en phase liquide ou en phase vapeur.

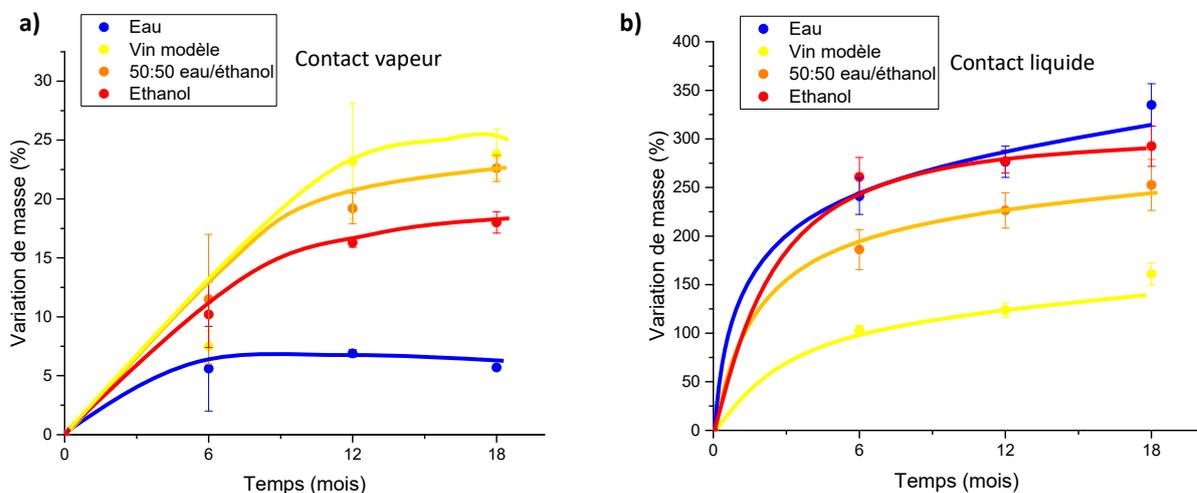


Figure 101 : Evolution de la masse des échantillons (%), à 25 °C, en fonction des conditions de stockage, lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique) en contact avec différents milieux simulants en a) phase vapeur et b) phase liquide. Les lignes tracées sont des guides pour les yeux.

Dans un premier temps, on remarque que l'état physique de la phase au contact du matériau va avoir un impact significatif sur la variation de masse. En phase vapeur, les variations de



masse sont nettement plus faibles qu'en phase liquide. En effet, dans ces conditions, la prise de masse du matériau va être essentiellement dû à la sorption des différentes molécules sur et dans les parois cellulaires. En phase liquide, la prise de masse est supérieure à 100 % pour tous les liquides. Cette prise de masse importante suggère qu'elle n'est pas liée uniquement à la sorption des molécules sur les parois cellulaires mais plutôt à un remplissage des alvéoles du liège par diffusion du liquide dans le matériau.

Dans un deuxième temps, on peut s'intéresser à l'impact de la composition du milieu sur la variation de masse. La prise de masse du liège aggloméré en contact des corps purs (eau et éthanol) est différente de celle au contact des mélanges. En phase vapeur, le matériau sorbe en moindre grande quantité l'eau puis l'éthanol et enfin les deux mélanges (même si la différence est faible entre l'éthanol et les mélanges). En phase liquide, le phénomène inverse est observé, avec une prise de masse plus faible pour les mélanges et plus élevée, et équivalente, pour les corps purs (eau et éthanol). Ce comportement non idéal des mélanges hydro-éthanoliques pourrait être dû à des phénomènes de co-sorption ou co-diffusion. La sorption de l'eau est un phénomène de physisorption sur les chaînes polymériques de la paroi. La sorption des molécules d'eau peut conduire à l'écartement de ces chaînes polymériques et engendrer une perte de rigidité des parois cellulaires pour des teneurs en eau supérieure à 5 % (m/m) dans le liège^{543,544}. En revanche, la sorption de l'éthanol est un phénomène qui reste à l'heure actuelle peu étudié. Contrairement à l'eau, la sorption de l'éthanol est un phénomène de chimisorption. Il y a une réactivité chimique entre le liège et l'éthanol⁵⁴⁵. Cependant, si cette chimisorption a été observée, les sites de sorption n'ont pas été encore identifiés et l'impact de cette chimisorption sur les propriétés physiques du liège reste à déterminer. Une meilleure compréhension de ces phénomènes pourrait à terme permettre d'approfondir l'étude de la sorption de ces composés, notamment dans le cas des mélanges. En effet, pour les mélanges eau/éthanol, il serait intéressant d'étudier les phénomènes de co-sorption afin de mieux comprendre le vieillissement du matériau, notamment en se rapprochant des conditions réelles d'utilisation (solution éthanol à 12 % ou 50 % v/v).

⁵⁴³ Lagorce-Tachon A. & al, (2015) Mechanical properties of cork: Effect of hydration. *Material Design*, 82, 148-154

⁵⁴⁴ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers?. *Journal of Material Science*, 51(9), 4227-4237

⁵⁴⁵ Lequin S. & al, (2013) Sorption equilibria of ethanol on cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 6(22), 5391-5396.

Concernant les échantillons stockés en phase liquide, comme suggéré précédemment, un phénomène de remplissage des alvéoles se produit très probablement. A partir de la variation de masse, il est possible d'estimer le taux de remplissage des alvéoles, dénommé remplissage alvéolaire (Eq. 48).

$$\text{Remplissage alvéolaire (\%)} = \frac{V_{\text{liquide}}}{V_{\text{alvéolaire}}} \times 100 \quad (48)$$

En supposant que le réseau d'adhésif ne participe que très faiblement à la prise de masse, ce dernier n'ayant pas une structure alvéolaire permettant le piégeage de liquide, on peut ainsi évaluer la masse de liège dans le matériau composite avant stockage $m_{i \text{ liège}}$ (Eq. 49).

$$m_{i \text{ liège}} = m_i \times 0,92 \quad (49)$$

En considérant une masse volumique moyenne du liège naturel de 180 kg.m^{-3} ($\rho_{\text{liège}}$) on peut calculer le volume occupé par le liège $V_{i \text{ liège}}$ (Eq. 50).

$$V_{i \text{ liège}} = \frac{m_{i \text{ liège}}}{\rho_{\text{liège}}} \quad (50)$$

En négligeant la porosité intergranulaire (3,7 % v/v) devant la porosité alvéolaire du liège, équivalente à 80 % du matériau, on peut alors déterminer le volume alvéolaire $V_{\text{alvéolaire}}$ (Eq. 51).

$$V_{\text{alvéolaire}} = V_{i \text{ liège}} \times 0,8 \quad (51)$$

L'Equation 52 permet de quantifier le volume de liquide présent dans les alvéoles à partir de la masse initiale et finale du matériau et de la masse volumique du liquide (ρ_{liquide}).

$$V_{\text{liquide}} = \frac{m_f - m_i}{\rho_{\text{liquide}}} \quad (52)$$

Les masses volumiques mesurées pour les liquides sont de 1000 kg.m^{-3} pour l'eau, $971,7 \text{ kg.m}^{-3}$ pour le vin modèle, $785,2 \text{ kg.m}^{-3}$ pour l'éthanol et $891,2 \text{ kg.m}^{-3}$ pour le mélange 50:50 eau/éthanol.

La Figure 102 représente l'évolution du remplissage alvéolaire à 25°C . On remarque alors que le remplissage des alvéoles est plus important pour les corps purs que pour les mélanges, ce qui est en accord avec les mesures de prise de masse.

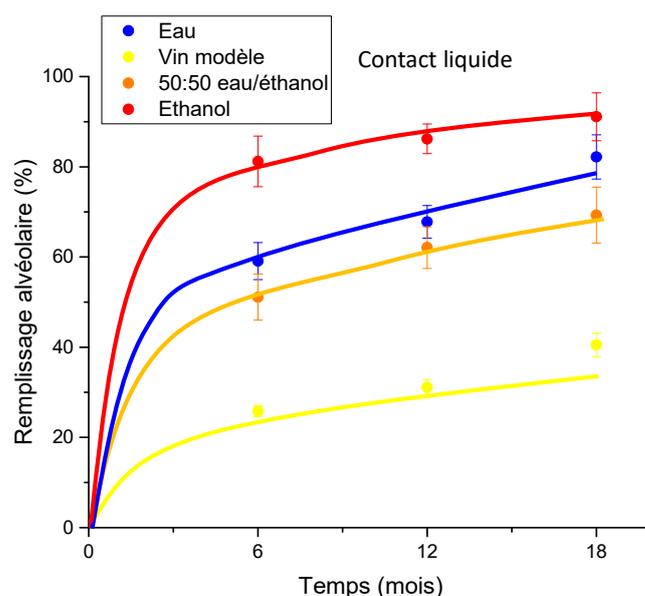


Figure 102 : Evolution du remplissage alvéolaire (%), à 25°C , en fonction des conditions de stockage, lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique) en contact avec différents milieux simulants en phase liquide. Les lignes tracées sont des guides pour les yeux.

Ainsi on remarque, sur la durée de 18 mois, une évolution de prise de masse, attribuée au remplissage des alvéoles, qui est différente selon les conditions de stockage. Il est intéressant de noter que ce phénomène se produit rapidement dans les 6 premiers mois, puis beaucoup plus lentement. Une condition proche de l'équilibre semble être atteinte par l'éthanol à 18 mois. En effet, les liquides vont diffuser à travers les parois du liège jusqu'à remplir totalement les alvéoles (remplissages alvéolaires proche de 100 % dans certaines conditions de vieillissement). La diffusion de l'eau et de l'éthanol en phase liquide dans le liège a déjà été étudiée à 25°C ⁵⁴⁶. Il apparaît que le coefficient de diffusion pour ces deux molécules est

⁵⁴⁶ Fonseca AL & al, (2013) Permeability of cork for water and ethanol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 9672-9679.

relativement proche avec des valeurs de $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'eau et $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'éthanol. Cette similarité de coefficient de diffusion explique que l'écart en termes de prise de masse et de remplissage des alvéoles est assez faible pour ces deux liquides. En revanche comme en phase vapeur, le comportement des mélanges n'est pas idéal par rapport au corps pur. On peut donc supposer l'existence de phénomènes de co-diffusion qu'il serait nécessaire d'étudier.

2.2. Effet de la température de stockage

Les variations de masse des échantillons conservés au contact des corps purs (eau et éthanol) en phase liquide et à différentes températures sont présentées dans la Figure 103.

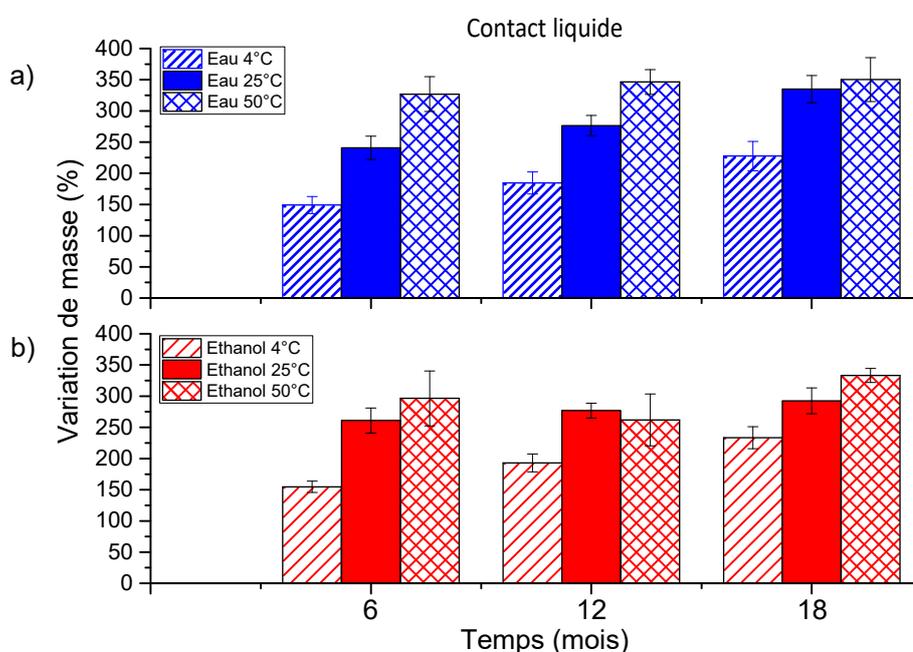


Figure 103 : Evolution de la masse (%), lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique) en contact avec a) de l'eau liquide et b) de l'éthanol liquide en fonction de la température de stockage (4, 25 et 50 °C).

On observe un effet important de la température sur la variation de masse des échantillons. En effet, plus la température est élevée plus le remplissage des alvéoles augmente (Figure 104). De plus, on remarque que dès le 6^{ème} mois à 50 °C, la valeur maximale de gain de masse et de remplissage des alvéoles est atteinte, alors que cela n'intervient qu'au 18^{ème} mois pour un stockage à 25 °C et que cette valeur n'est toujours pas atteinte à 4 °C. Comme on pouvait

s'y attendre, la température joue sur la cinétique du transfert en l'accéléralant. Plus la température est élevée, plus la diffusion du liquide au travers des parois des alvéoles est favorisée. Cette conclusion est également valable pour les autres conditions de stockage en phase liquide.

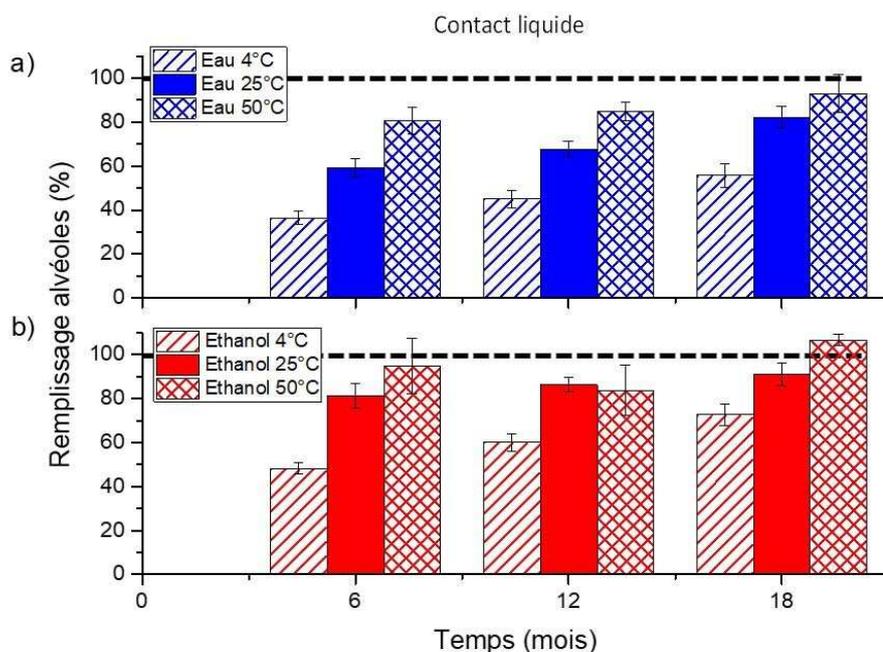


Figure 104 : Evolution du remplissage des alvéoles (%), lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique) en contact avec a) de l'eau liquide et b) de l'éthanol liquide en fonction de la température de stockage (4, 25 et 50 °C).

Pour ce qui concerne les échantillons stockés en phase vapeur, le même effet de la température est observé. Le gain de masse est cependant beaucoup moins important.

2.3. Effet de la formulation

Des lièges macro-agglomérés obtenus avec une colle aromatique et une colle aliphatique ont tous les deux été stockés au contact de l'eau (vapeur ou liquide) afin d'évaluer l'effet de l'eau sur le vieillissement de la colle pour élaborer le matériau. La Figure 105 présente les variations de masse à 25 °C lors du vieillissement du liège aggloméré avec ces deux colles polyuréthanes en contact avec de l'eau en phase liquide et vapeur.

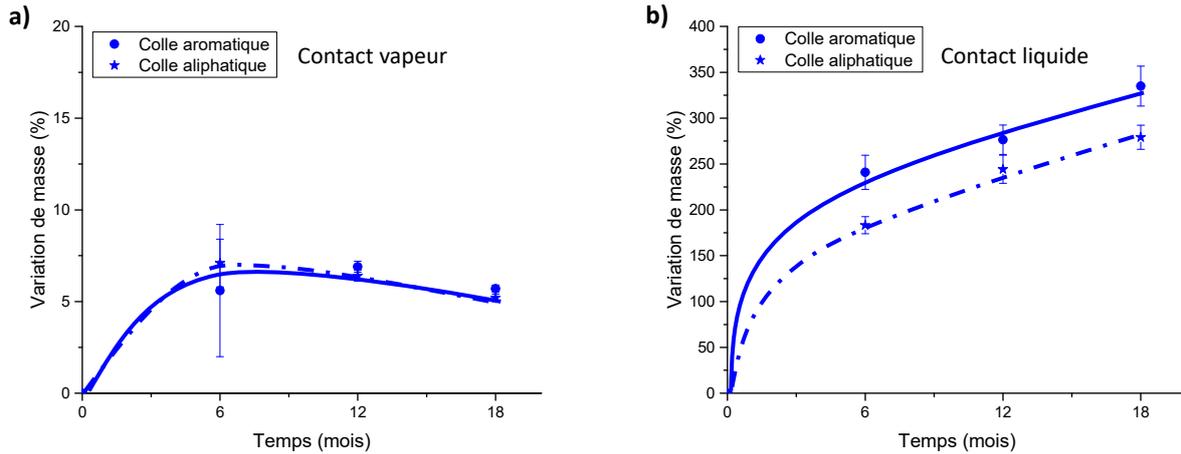


Figure 105 : Evolution de la masse (%), à 25 °C, lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré contenant 8 % de colle aromatique ou aliphatique en contact avec de l'eau a) en phase vapeur (100 % HR) et b) en phase liquide.

Tout d'abord, on remarque que lorsque les échantillons sont mis en contact avec de la vapeur d'eau, la prise de masse est identique pour les deux types de liège aggloméré. En effet, en phase vapeur, la prise de masse est essentiellement due à un phénomène de sorption. Les colles polyuréthanes étant hydrophobes, elles jouent un rôle très faible dans la sorption de l'eau, ce qui explique la faible différence entre les deux échantillons. Les résultats sont en accord avec les isothermes de sorption de l'eau déterminées à 25 °C pour ces deux types de liège agglomérés, qui sont identiques et peu impactées par la nature chimique de la colle⁵⁴⁷.

Ensuite, on remarque que le comportement en phase liquide est légèrement différent selon la nature chimique de la colle. En effet, la prise de masse et, par conséquent, le remplissage des alvéoles du liège par l'eau, est plus rapide lorsqu'une colle aromatique est utilisée. Ceci peut s'expliquer par la structure de la colle. La colle aliphatique possède une structure plus cristalline que la colle aromatique. Cela lui confère de meilleures propriétés barrières aux gaz mais également aux liquides. Ainsi la diffusion de l'eau dans le réseau composé de polyuréthane aliphatique s'en trouve ralenti, et par conséquent, la prise de masse également. On peut supposer qu'une fois l'équilibre atteint, la quantité de liquide ayant rempli les alvéoles sera le même pour les deux lièges agglomérés, à condition d'attendre suffisamment longtemps.

⁵⁴⁷ Crouvisier-Urien K. & al, (2018) Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesive and cork particle size. *Composite Structures*, 203, 789-796



De simples mesures de variation de masse nous apportent ainsi de nombreuses informations lors du vieillissement du matériau, en phase vapeur et en phase liquide. Il est alors intéressant de constater si les modifications structurales impactent les propriétés du liège macro-aggloméré lors de son vieillissement.



3. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT

L'évolution des propriétés barrières au cours du temps a été évaluée. Il faut préciser que les propriétés de transfert n'ont pas été étudiées dans toutes les conditions de vieillissement (Tableau 25). Les mesures de perméabilité ont été réalisées après 12 et 18 mois de stockage sur des manches macro-agglomérés en condition non-comprimés. Il est important de noter que celles-ci ont été effectuées sur les échantillons après élimination de l'eau et/ou l'éthanol qu'ils contenaient. En effet, les mesures par manométrie ne permettent pas de réaliser les mesures de coefficient de diffusion sur des échantillons dans leurs conditions de vieillissement. Ces derniers ont donc subi la phase de vieillissement mais les mesures ont été réalisées sur les échantillons secs. Le protocole utilisé pour déterminer les coefficients de diffusion au CO₂ de ces échantillons est le même que celui utilisé dans le Chapitre 4. Les distributions expérimentales obtenues sur les lièges macro-agglomérés avec les colles aromatique et aliphatique dans le Chapitre 4 sont également utilisées ici comme référence pour le matériau avant vieillissement. Les mesures ont été réalisées avec 3 répétitions.

3.1. Effet du milieu simulant

La Figure 106 présente les valeurs du logarithme décimal du coefficient de diffusion ($\log D$ en $m^2.s^{-1}$) obtenues pour le liège macro-aggloméré avec 8 % de colle aromatique après vieillissement en contact de plusieurs milieux simulants à 25 °C.

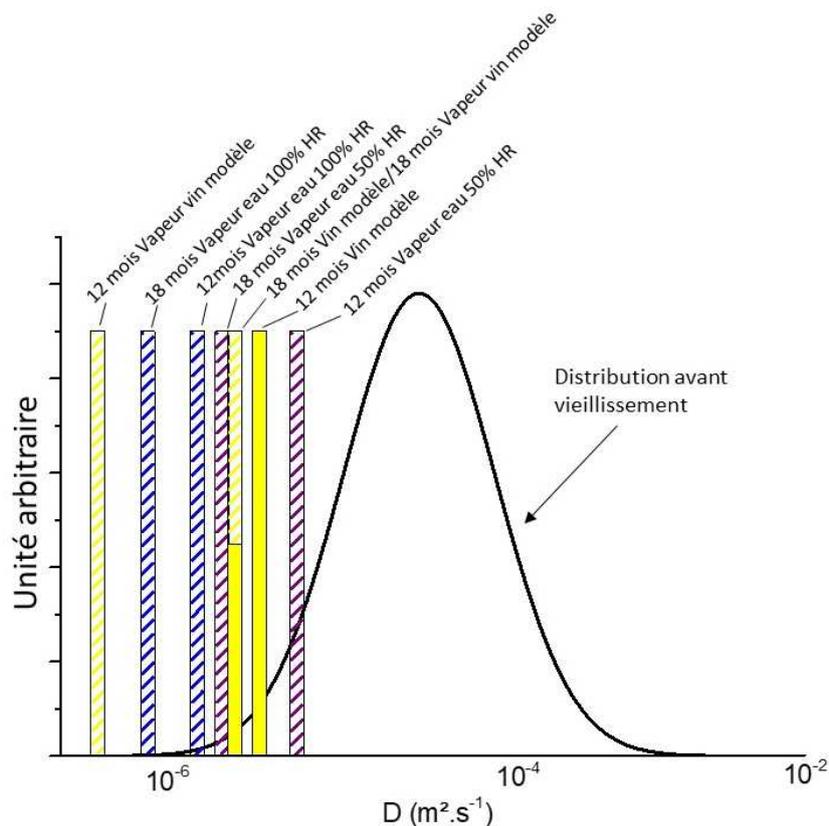


Figure 106 : Logarithme décimal du coefficient de diffusion du CO₂ (m².s⁻¹), à 25 °C, en fonction des conditions de stockage, lors du vieillissement pendant 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % de colle aromatique). La distribution expérimentale obtenue sur des échantillons non vieillis est également représentée.

On remarque que quelle que soit le mode de vieillissement appliquée au liège macro-aggloméré à 25 °C, les propriétés barrières du matériau sont légèrement meilleures après vieillissement. Les valeurs obtenues sont peu différentes des valeurs initiales mais décalées vers les valeurs limites de la distribution (de 10⁻⁷ à 10⁻⁵ m².s⁻¹). Cependant, il est difficile de ressortir des tendances quant à l'impact de la composition du milieu sur les propriétés barrières.

3.2. Effet de la température de stockage

Si l'on observe l'effet de la température (4, 25 et 50 °C) sur les valeurs de coefficient de diffusion obtenues sur le liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique), il n'y a aucune différence significative entre les échantillons ayant subi un vieillissement au contact de vapeur d'eau à 50 % d'humidité relative. Pour toutes les autres conditions de stockage (en contact avec le vin modèle liquide, la vapeur d'eau et le vin modèle) aucune différence significative n'est également notable pour des vieillissements à 4 °C et 25 °C. En revanche, aucune valeur

de coefficient de diffusion n'a pu être mesurée pour les échantillons conservés à 50 °C (en contact avec le vin modèle liquide, la vapeur d'eau et le vin modèle). En effet, les mesures de coefficient de diffusion sont réalisées avec un différentiel de pression de 0,65 MPa. Hors, après la mise sous pression les échantillons n'ont pas supporté la pression appliquée comme le montre la Figure 107.



Figure 107 : Echantillon de liège aggloméré avant vieillissement (photo de gauche) et après vieillissement au contact de vapeur de vin modèle pendant 12 mois à 50 °C (photo de droite), après avoir appliqué 0,65 MPa de pression sur les deux échantillons. Ce phénomène est également apparu pour les échantillons vieillis en contact de vapeur d'eau et de vin liquide à 50 °C.

Il semble donc que dans ces conditions de vieillissement, le liège aggloméré subit une modification physico-chimique, qui entraîne la fragilisation du matériau composite. Une hypothèse qui pourrait être avancée pour expliquer cette fragilisation serait une modification du réseau d'adhésif, qui perdrait alors son rôle d'adhésion au sein du matériau composite. Deux mécanismes peuvent être impliqués dans ce phénomène : soit une perte d'adhésion du film à l'interface liège-polyuréthane, soit une dépolymérisation du film.

La dépolymérisation des polyuréthanes est un phénomène connu. Cette dernière peut avoir différentes origines, comme la photolyse, la thermolyse ou encore la pyrolyse. Ces mécanismes nécessitent cependant des températures très élevées ($T > 100$ °C). En revanche, dans des conditions de températures plus faibles, des mécanismes tels que l'hydrolyse ou encore la solvolysse peuvent survenir⁵⁴⁸.

Trois fonctions chimiques des polyuréthanes peuvent être impliquées dans les réactions d'hydrolyse (Figure 108).

⁵⁴⁸ Szycher M., (2013) Szycher's Handbook of polyurethanes.

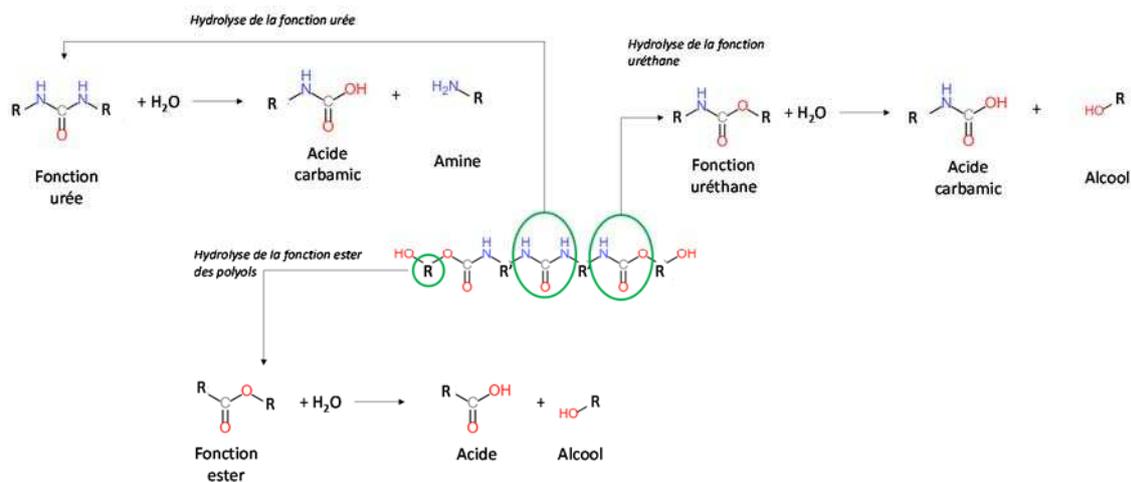


Figure 108 : Réactions d'hydrolyse pouvant se produire dans le réseau de polyuréthane.

L'hydrolyse de la fonction ester entraîne la formation d'acide qui peut devenir catalyseur de la réaction. La nature autocatalytique de l'hydrolyse de ce groupement en fait la réaction la plus réactive. La fonction la plus résistante à l'hydrolyse sera en revanche la fonction uréthane. Plusieurs paramètres peuvent entrer en jeu dans les phénomènes d'hydrolyse. Le premier paramètre à prendre en compte est la nature chimique des radicaux R et R' du réseau de polyuréthane. En effet, l'utilisation de polyol contenant des fonctions ester (comme cela est souvent le cas dans la production industrielle de polyuréthane) sera plus sensible à l'hydrolyse. La composition chimique de l'isocyanate peut également impacter cette hydrolyse. Le dernier paramètre pouvant impacter fortement l'hydrolyse est la température. Dans notre étude, la température de 50 °C semble être une température critique à ne pas atteindre si l'on veut prévenir d'un niveau d'hydrolyse capable de modifier la structure du réseau de polyuréthane et l'intégrité mécanique du liège aggloméré. Il a déjà été montré que l'hydrolyse de polyuréthanes à base d'isocyanates aromatiques (TDI) pouvait subir une étape d'hydrolyse à 50 °C conduisant à une réduction des propriétés de résistance à la traction de 50 % en quelques mois⁵⁴⁹.

Une autre piste envisageable, est la dégradation du réseau par un solvant, notamment un alcool. En effet, la glycolyse des polyuréthanes a déjà été observée sur des polyuréthanes aromatiques⁵⁵⁰. Cette réaction est cependant observée pour des températures plus élevées que dans le cas de l'hydrolyse (autour de 100 °C). On peut donc supposer que l'hydrolyse est

⁵⁴⁹ Szycher M., (2013) Szycher's Handbook of polyurethanes.

⁵⁵⁰ Bord J. & al, (2000) Glycolysis of polyurethane foams and elastomers. *Polymer Degradation and Stability*, 68, 419-422.

le mécanisme majoritaire dans la dégradation des polyuréthanes même si l'éthanol peut également contribuer à cette dégradation.

3.3. Effet de la formulation

Dans le Chapitre 4, il a été mis en évidence que la nature chimique de la colle utilisée avait un impact important sur les transferts de gaz. Le vieillissement n'a pas d'effet significatif, à 25 °C, sur les propriétés de transfert du liège macro-aggloméré avec 8 % de colle aromatique. Il est cependant intéressant d'observer si cette conclusion est également vraie pour le liège macro-aggloméré obtenu à partir d'une colle aliphatique. La Figure 109 montre les valeurs de coefficient de diffusion ($\log D$ en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) obtenues pour le liège macro-aggloméré avec 8 % de colle aliphatique après vieillissement en contact de plusieurs milieux simulants à 25 °C.

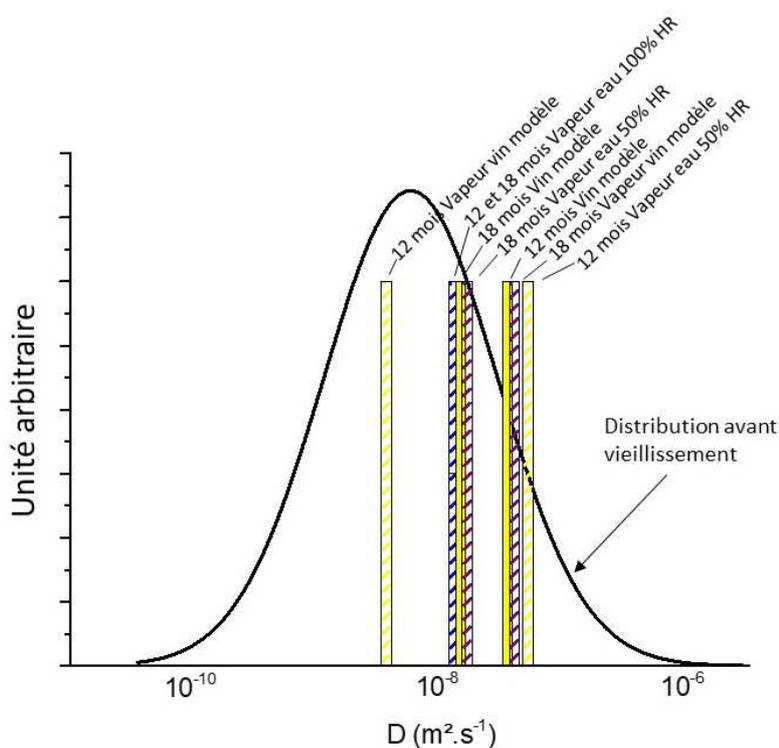


Figure 109 : Logarithme décimal du coefficient de diffusion du CO_2 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), à 25 °C, en fonction des conditions de stockage, lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % de colle aliphatique). La distribution expérimentale obtenue sur des échantillons non vieillis est également représentée.

Comme pour la colle aromatique, les différentes conditions de vieillissement n'ont pas d'impacts sur les propriétés barrières du liège macro-aggloméré avec une colle aliphatique, à 25 °C. En revanche, les mêmes échantillons stockés à 50 °C n'ont pas pu être utilisés pour évaluer les propriétés barrières, ces derniers n'ayant, eux aussi, pas résistés aux 0,65 MPa de



pression. Il semblerait donc que la colle aliphatique soit, tout comme la colle aromatique, sensible à des phénomènes tels que l'hydrolyse à la température de 50 °C.

Pour conclure, les propriétés barrières du liège macro-aggloméré semblent être peu modifiées dans les conditions de vieillissement étudiées (à 4 et 25 °C). En effet, la perméabilité du liège macro-aggloméré est essentiellement due à la porosité intergranulaire avec de la diffusion de Darcy, de Knudsen et de surface. Les différentes conditions de stockage n'ayant pas d'impact sur la porosité ou la structure de l'adhésif, la perméabilité du liège macro-aggloméré reste donc inchangée. En revanche en présence de vapeur d'eau et/ou d'éthanol et pour des températures de 50 °C, on remarque une perte des propriétés adhésives du réseau de polyuréthane qui est probablement provoquée par la dépolymérisation des polyuréthanes par hydrolyse (avec un effet de l'éthanol qui est également possible). On peut donc supposer que tant que le réseau de polyuréthane demeure intact, les propriétés barrières du liège macro-aggloméré restent inchangées au cours du vieillissement. Il est donc intéressant d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques du matériau au cours du vieillissement dans des conditions similaires.

4. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

L'évolution des propriétés mécaniques au cours du temps a été évaluée pour l'ensemble des conditions du plan d'expériences (Tableau 25). Pour cela des tests de compression ont été réalisés sur les cubes de liège après vieillissement, en appliquant un taux de déformation maximal de 65 %. Le protocole est le même que celui utilisé dans le Chapitre 3⁵⁵¹. Les mesures ont été réalisées sous air ambiant directement après le prélèvement des échantillons. Pour la valeur au temps $t=0$, les valeurs de module de Young obtenue dans le Chapitre 3 ont été considérées à savoir 5,0 MPa pour le liège macro-aggloméré avec 8 % de colle aromatique et 10,5 MPa pour le liège macro-aggloméré avec 8 % de colle aliphatique. Chaque mesure a été répétée 6 fois.

4.1. Effet du milieu simulant

La Figure 110 présente la variation du module de Young au cours du vieillissement à 25 °C.

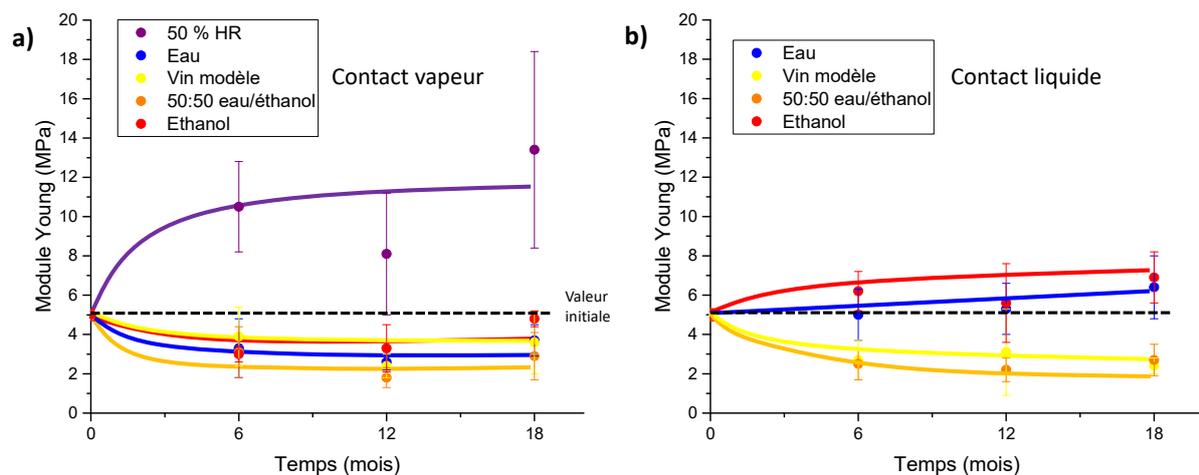


Figure 110 : Evolution du module de Young (MPa), à 25 °C, en fonction des conditions de stockage, lors du vieillissement sur 18 mois du liège macro-aggloméré (8 % de colle aromatique) en contact avec différents milieux simulants en a) phase vapeur et b) phase liquide.

Comme pour la prise de masse, l'évolution du module de Young est dépendante de la nature de la phase en contact avec le matériau lors du vieillissement. En phase vapeur, on remarque une diminution de la rigidité du matériau dû à la sorption des molécules sur et dans les parois

⁵⁵¹ Crouvisier-Urien K. & al, (2018) Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesive and cork particle size. *Composite Structures*, 203, 789-796



cellulaires. Cet effet a déjà été observé lors de l'hydratation du matériau, avec la formation de clusters d'eau qui augmentent l'élasticité des parois cellulaires^{552,553}. Il semblerait que ce phénomène se produise également pour l'éthanol. Concernant le stockage à 50 % d'humidité relative, on remarque une augmentation de la rigidité d'un facteur 2 au cours du vieillissement du matériau. Il a déjà été montré que les propriétés mécaniques sont dépendantes de l'environnement hygrométrique du liège aggloméré⁵⁵⁴. De faibles variations d'humidité relative peuvent entraîner des modifications significatives des propriétés mécaniques du liège aggloméré pour des échantillons stockés entre 40 et 70 % d'humidité relative (Figure 111). Il est donc essentiel d'être attentif à l'humidité relative de stockage des échantillons notamment lorsque ces derniers sont stockés dans les conditions ambiantes, l'humidité relative de l'air étant dépendante de la saison et du climat de la zone géographique de stockage. Pour le stockage en milieu liquide, on remarque également une diminution du module de Young pour les mélanges composés d'eau et d'éthanol. En revanche, pour les corps purs, on remarque une rigidification du matériau. Une des explications qui peut être avancée est l'effet du remplissage alvéolaire sur les valeurs de module de Young. En effet, si les alvéoles sont remplies de liquide, cela revient à appliquer lors de la compression du liège une contrainte sur un liquide peu compressible. Le module de Young mesuré n'est alors plus représentatif du vieillissement du matériau mais plutôt du remplissage des alvéoles. Ce paramètre n'est donc pas le plus pertinent pour déterminer l'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques.

⁵⁵² Crouvisier-Urien K. & al, (2018) Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesive and cork particle size. *Composite Structures*, 203, 789-796

⁵⁵³ Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers?. *Journal of Material Science*, 51(9), 4227-4237

⁵⁵⁴ Crouvisier-Urien K. & al, (2018) Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesive and cork particle size. *Composite Structures*, 203, 789-796

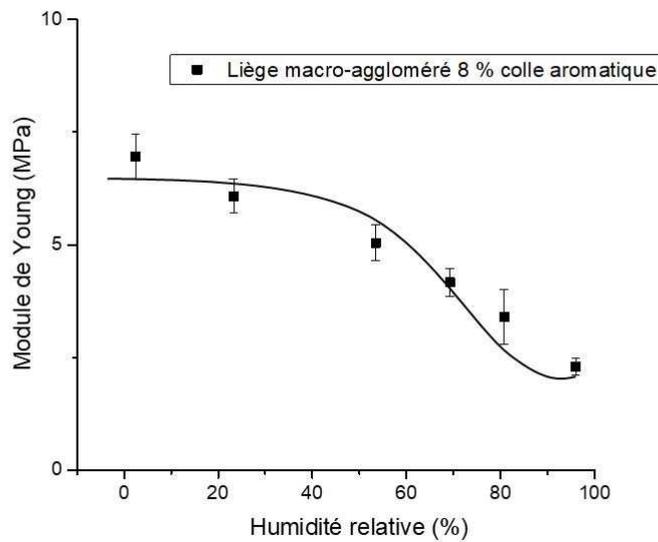


Figure 111 : Evolution du module de Young (MPa) en fonction de l'humidité relative de stockage (%) en phase vapeur du matériau.⁵⁵⁵

Ceci est d'autant plus vrai que malgré les faibles variations du module de Young observées, les échantillons vieilliss au contact d'une phase liquide subissent, après compression, de nombreuses modifications structurales comme le montre la Figure 112.

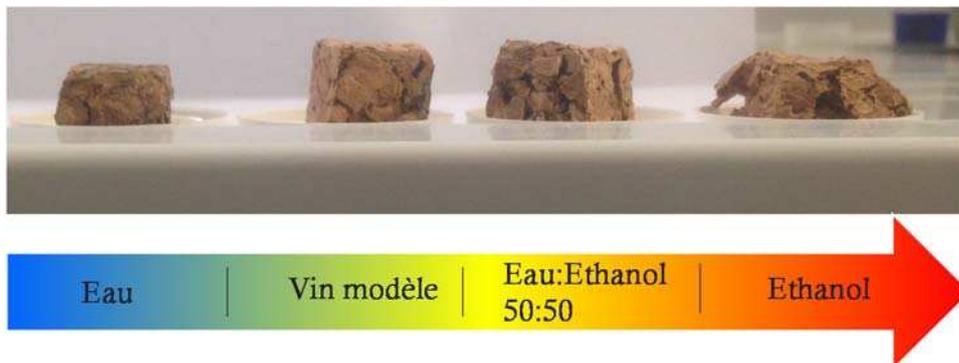


Figure 112 : Modifications structurales observées sur le liège macro-aggloméré (8 % de colle aromatique) après 6 mois de vieillissement, à 25 °C, en contact avec différents liquides. Les photos des échantillons ont été réalisées après un test de compression en appliquant une déformation de 65 %.

⁵⁵⁵ Crouvisier-Urien K. & al, (2018) Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesive and cork particle size. *Composite Structures*, 203, 789-796

On remarque que plus la phase liquide est riche en éthanol plus les modifications structurales sont importantes. Le module de Young tel qu'il a été mesuré n'est pas un paramètre qui rend compte de cette modification structurale. Il est donc intéressant dans ce cas d'exploiter l'intégralité de la courbe contrainte-déformation (Figure 113).

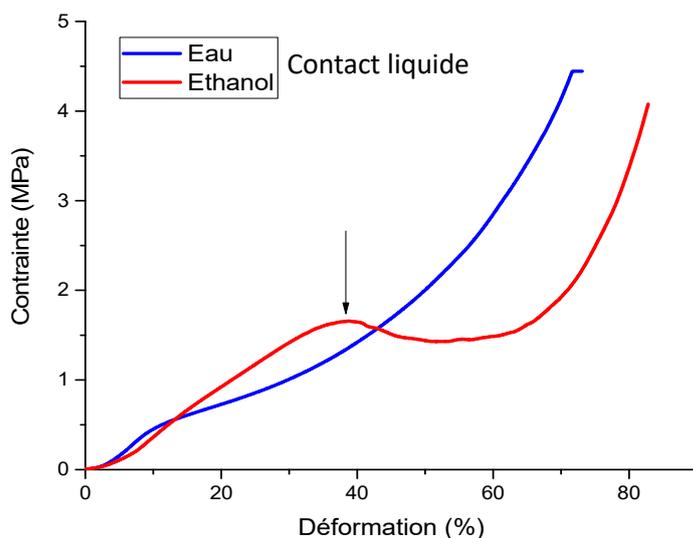


Figure 113 : Courbe contrainte-déformation obtenue, à 25 °C, du liège macro-aggloméré (8 % de colle aromatique), après 6 mois de vieillissement au contact d'eau ou d'éthanol en phase liquide. La flèche représente un point de rupture qui survient dans le matériau qui a été en contact avec l'éthanol (courbe rouge). Aucun point de rupture n'est observé avec l'eau (courbe bleue).

Le module de Young, qui est déterminé à partir de la pente à l'origine, est, en effet, très similaire pour les deux échantillons. En revanche, il se produit un décrochement notable dans la courbe contrainte-déformation du liège aggloméré vieilli en contact avec l'éthanol. Ce décrochement correspond à un point de rupture dans le matériau (aux alentours de 35 % de déformation). Ces points de rupture sont révélateurs d'une fragilisation du matériau, comme cela a pu être observé également lors de l'étude des propriétés barrières. Il apparaît que les propriétés mécaniques du matériau composite sont fortement impactées par la présence d'éthanol lors de son vieillissement. Ainsi, des fragilisations peuvent survenir à température ambiante lorsque le matériau vieillit au contact d'une phase liquide, surtout celle riche en éthanol (Figure 114).

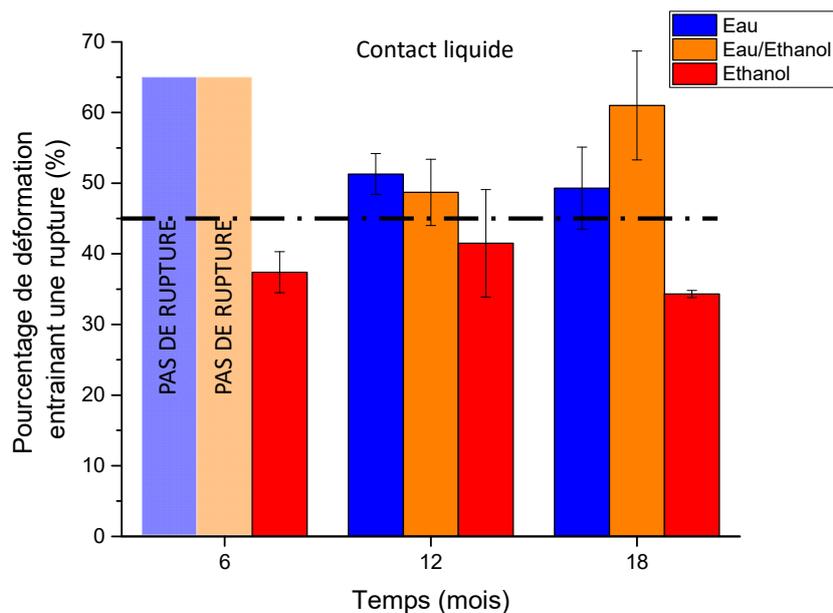


Figure 114 : Evolution du pourcentage de déformation entraînant une rupture (%), à 25 °C, lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique) en contact avec différents milieux simulants liquides. La courbe en pointillée correspond au pourcentage de déformation appliqué dans un goulot de bouteille.

La Figure 114 révèle l'effet important de la présence d'éthanol sur l'apparition d'une rupture dans le matériau. En effet, les matériaux vieillis en contact de l'éthanol présentent une rupture sous l'effet de la compression pour des déformations plus faibles que les matériaux stockés en présence d'eau ou de mélanges eau/éthanol. De plus, cette fragilisation apparaît dès les 6 premiers mois pour l'éthanol, alors que pour les autres liquides cette rupture n'intervient qu'à partir de 12 mois. A 25 °C, de tels phénomènes ne sont pas observés sur les échantillons vieillis en phase vapeur et simulant une conservation en position verticale des bouteilles.

4.2. Effet de la température de stockage

L'évolution du module de Young au cours du vieillissement pour différentes températures de stockage dans les corps purs (eau et éthanol) en phase liquide est présentée dans la Figure 115.

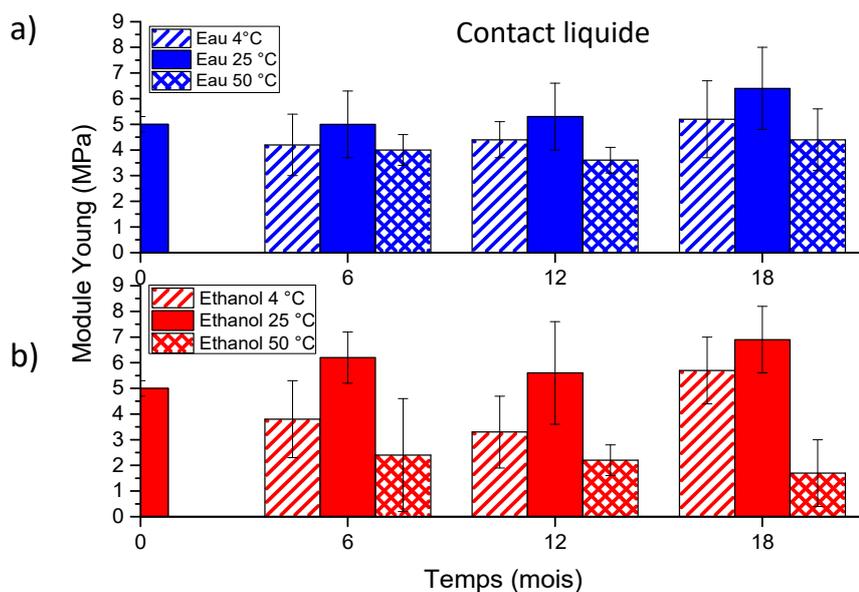


Figure 115 : Evolution du module de Young (MPa), lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique) en contact avec a) de l'eau liquide et b) de l'éthanol liquide en fonction de la température de stockage (4, 25 et 50 °C).

Il n'y a pas d'effet significatif de la température sur le module de Young des échantillons vieillis en contact avec l'eau. On remarque cependant quelques tendances, à savoir que le liège vieillis à 25 °C est légèrement plus rigide que celui vieilli à 4 °C. En effet, la mesure traduit dans ces conditions, le remplissage plus important des alvéoles. On devrait s'attendre à une augmentation de rigidité à 50 °C, les alvéoles étant encore plus remplies qu'à 25 °C. Cependant, on constate la tendance inverse avec une diminution du module de Young. On a vu précédemment qu'à cette température, l'hydrolyse du réseau de polyuréthane était possible. Cela pourrait entraîner une diminution de la rigidité du matériau, le réseau d'adhésif pouvant se trouver alors fragilisé. En contact avec l'éthanol, les mêmes phénomènes sont observés avec une tendance à l'augmentation de la rigidité entre les échantillons conservés à 4 °C et ceux conservés à 25 °C. Cependant, pour les échantillons conservés à 50 °C on remarque une diminution importante du module de Young qui pourrait alors indiquer que l'éthanol a aussi un effet sur la dépolymérisation du réseau de polyuréthane, conduisant à une perte de rigidité. En effet, à 50 °C la cinétique de réaction chimique est accélérée par rapport à 25 °C, notamment les effets de l'éthanol sur la fragilisation du composite. A 4 °C, les phénomènes sont au contraire ralentis (Figure 116).

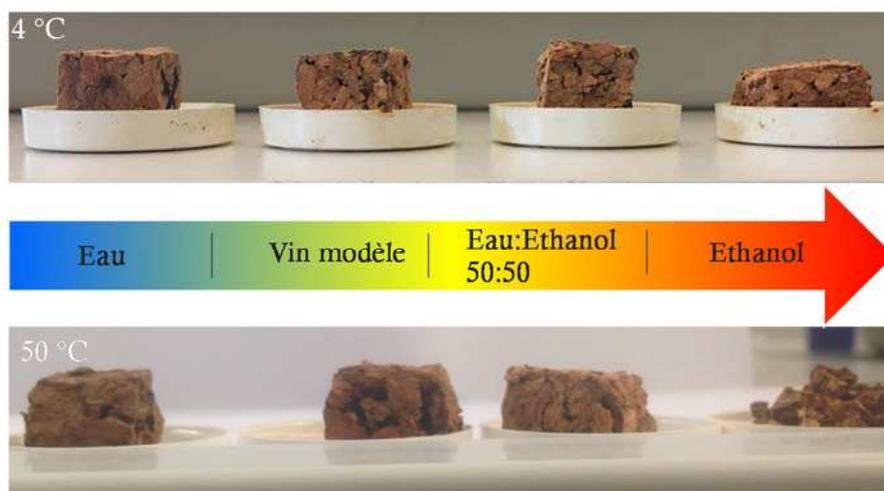


Figure 116 : Modifications structurales observées sur le liège macro-aggloméré (8 % de colle aromatique) après 6 mois de vieillissement à 4 et 50 °C, en contact avec différents liquides. Les photos des échantillons ont été réalisées après un test de compression en appliquant une déformation de 65 %.

On remarque que dès les 6 premiers mois, le liège aggloméré subit un vieillissement très prononcé en présence d'éthanol à 50 °C. Après le test de compression à 65 % de déformation, l'échantillon se retrouve sous la forme d'un amas de particules de liège désolidarisées. Il semblerait donc que l'éthanol joue un rôle important sur la stabilisation de l'adhésif en provoquant soit la perte de pouvoir adhésif des polyuréthanes, soit sa dépolymérisation. Concernant le vieillissement en phase vapeur, la température n'impacte pas significativement les valeurs de module de Young.

Pour évaluer cet effet de la température il est également plus pertinent d'analyser les valeurs de taux de déformation entraînant une rupture dans le matériau en fonction de la température pour les corps purs en phase liquide (Figure 117).

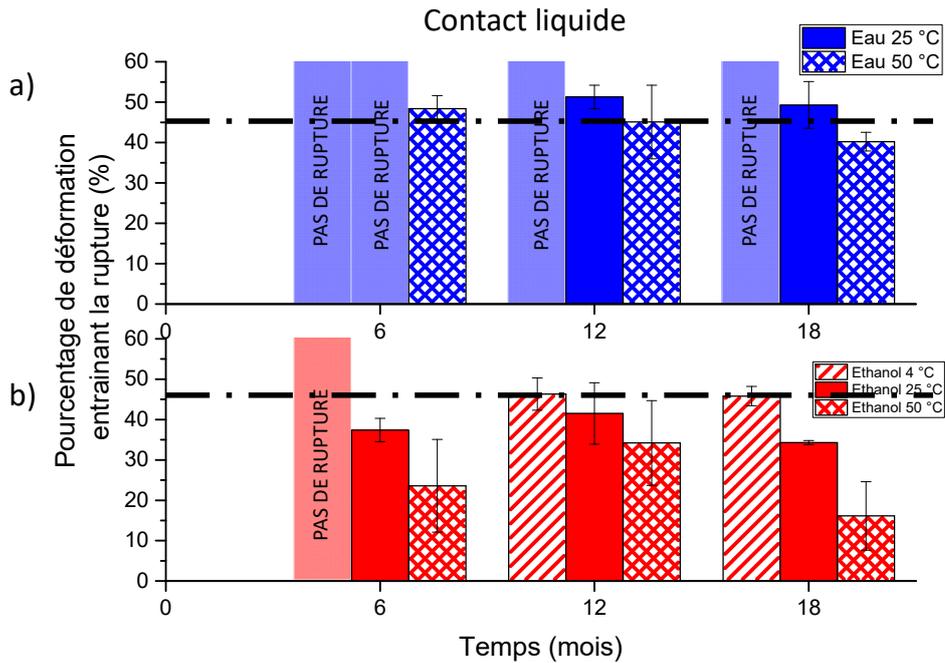


Figure 117 : Evolution du taux de déformation à la rupture (%), lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré (8 % colle aromatique) en contact avec a) de l'eau liquide et b) de l'éthanol liquide en fonction de la température de stockage (4, 25 et 50 °C). Les courbes en pointillée correspondent au pourcentage de déformation appliqué dans un goulot de bouteille.

Les valeurs obtenues permettent de confirmer les observations précédentes. En effet, l'augmentation de température tend à créer des ruptures qui apparaissent pour des taux de déformation plus faibles. De plus, la rupture apparaît également pour des taux de déformation plus faibles quand le milieu en contact est de l'éthanol. En effet, au contact de l'éthanol, l'apparition de la rupture lors de la déformation apparaît dès le vieillissement à 4 °C. Cet effet est exacerbé avec l'augmentation de température et au cours du temps. Il est également important de noter que ces phénomènes sont aussi observés lorsque le liège aggloméré est en contact d'une phase vapeur contenant de l'éthanol à 50 °C (éthanol pur mais également vin modèle et mélange 50:50 eau/éthanol) mais pas au contact de l'eau pure.

4.3. Effet de la formulation

Dans le Chapitre 3, une différence non négligeable des propriétés mécaniques du liège aggloméré en fonction de la nature chimique de la colle a été mise en évidence. En effet, le liège aggloméré avec une colle aliphatique est deux fois plus rigide qu'un liège aggloméré avec une colle aromatique. Il est donc intéressant d'observer si cette différence perdure lors du vieillissement (Figure 118).

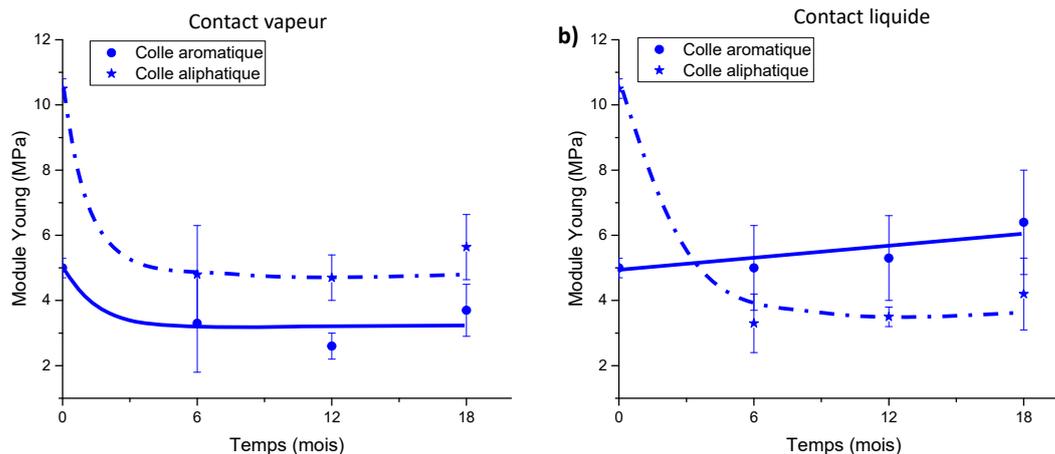


Figure 118 : Evolution du module de Young (MPa), à 25 °C, lors du vieillissement sur 18 mois, du liège macro-aggloméré contenant 8 % de colle aromatique ou aliphatique en contact avec a) de l'eau vapeur (100 % HR) et b) de l'eau liquide.

On remarque que dans les deux conditions de vieillissement, en contact liquide ou vapeur, la différence de rigidité entre les deux lièges agglomérés tend à s'atténuer. En phase vapeur, la sorption de molécule d'eau dans les chaînes polymériques entraîne dans les deux cas une diminution du module de Young, réduisant ainsi l'écart initial entre les deux échantillons. Pour le vieillissement en phase liquide, le liège aggloméré obtenu avec une colle aliphatique devient le moins rigide. Il a été montré qu'avec les deux formulations, un remplissage des alvéoles avait lieu (Figure 105) et que ce remplissage avait pour effet d'augmenter les valeurs de module de Young du liège aggloméré. Dans le cas du liège aggloméré avec une colle aliphatique, la diminution observée pourrait être due à une sensibilité plus importante à l'hydrolyse de la colle aliphatique comparé à la colle aromatique.



5. CONCLUSION

Ce chapitre de thèse vise à mieux comprendre le vieillissement du liège aggloméré en contact avec plusieurs milieux simulants à différentes températures. Pour la première fois, les évolutions de la masse, des propriétés barrières et des propriétés mécaniques ont été mesurées sur une période de 18 mois. Pour cela un plan d'expériences assez large a été mis en place afin d'étudier l'effet de divers paramètres pouvant intervenir sur le vieillissement du matériau. En effet, la littérature est à ce jour pauvre en données permettant de prédire ce vieillissement. Ce travail reste exploratoire mais il a permis cependant d'aboutir à des conclusions majeures.

Le premier effet constaté est celui de l'état physique de la phase en contact du matériau lors de son vieillissement. En phase vapeur, les molécules d'eau et/ou d'éthanol se trouvent essentiellement sorbées dans et sur les parois cellulaires du liège. L'air contenu dans les alvéoles s'enrichit aussi en vapeur. Toutefois, cela n'entraîne qu'une faible variation de masse des échantillons. En revanche, en phase liquide, les molécules vont par capillarité et diffusion remplir progressivement toute la porosité intergranulaire et intragranulaire du matériau. Ce remplissage se poursuit jusqu'à ce que les alvéoles du liège soient totalement remplies de liquide, ce qui conduit à des variations de masse et des modifications des propriétés physico-chimiques du matériau beaucoup plus importantes.

Le deuxième effet concerne la nature chimique de la phase en contact. Cette étude du vieillissement a permis de mettre en évidence l'effet de la présence d'éthanol. Les résultats obtenus dans cette étude sur le vieillissement mettent en évidence une possible dégradation des colles polyuréthanes (dépolymérisation) au cours du vieillissement notamment lorsque ces derniers sont en contact avec une phase liquide ou vapeur contenant de l'éthanol et ce dès 4 °C pour les temps de vieillissement les plus longs. Dans les conditions les plus critiques (éthanol liquide pur et température de 50 °C) cette dégradation peut aller jusqu'au désagrègement total des particules de liège et la solubilisation partielle des colles en phase liquide. Concernant l'effet de l'éthanol sur le vieillissement du liège naturel, aucune étude n'a encore mis en avant l'effet de la chimisorption de cette molécule sur l'évolution des propriétés physico-chimiques du matériau. Dans une moindre mesure ces conclusions sont également applicables à l'eau, qui peut dans des conditions de température élevée entraîner l'hydrolyse des colles polyuréthanes. En revanche l'effet de l'eau sur le vieillissement, notamment

mécanique, du liège naturel, est connu, cette molécule entraînant une diminution de la rigidité du matériau.

Le dernier point pouvant impacter le vieillissement du liège est l'effet de la température. La durée du vieillissement étudiée (18 mois) étant relativement courte comparée aux durées de conservation des vins, la température de 50 °C a été choisie afin d'accélérer le vieillissement du matériau. Les résultats montrent que pour la plupart des paramètres étudiés, l'évolution des propriétés du matériau peut être corrélée à la température. Si l'on observe, par exemple, les valeurs de déformations de rupture au contact d'éthanol liquide après vieillissement à différentes températures (Figure 119), l'évolution temporelle de ce paramètre suit une loi d'Arrhénius (Eq. 53).

$$k = A \times e^{-Ea/RT} \quad (53)$$

avec k le facteur étudié, A une constante, Ea l'énergie d'activation de la réaction ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) et T la température (K).

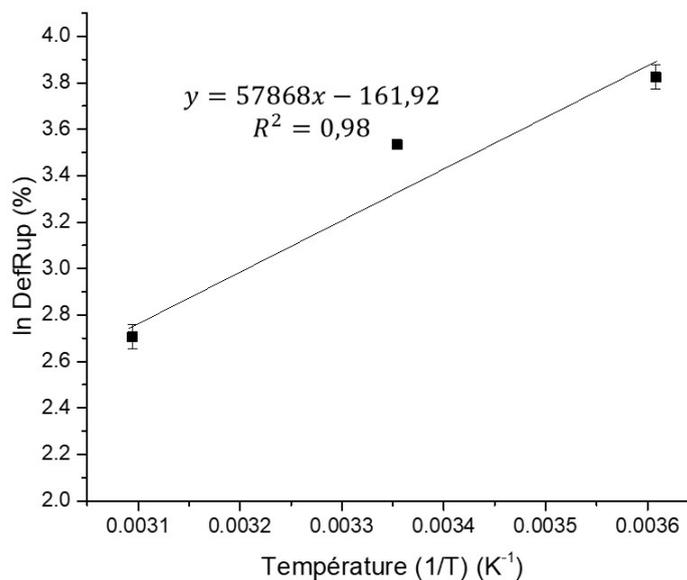


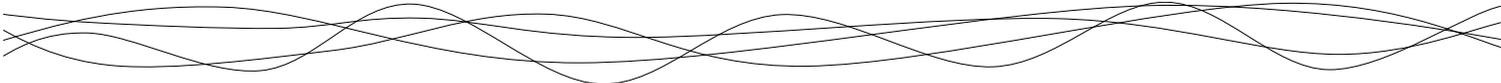
Figure 119 : Loi d'Arrhénius entre le taux de déformation à la rupture (DefRup) (%) et la température pour le liège aggloméré en contact avec l'éthanol après 18 mois de vieillissement.



Cela pourrait être très utile pour extrapoler et prédire l'évolution du matériau au cours du temps et en fonction de la température, en utilisant notamment des conditions de vieillissement accéléré à des températures supérieures aux températures de conservation habituelles des vins. Cependant, il serait nécessaire pour ce faire d'obtenir davantage de données expérimentales (notamment sur une période plus longue) afin de pouvoir mettre en place des lois prédictives de l'évolution du matériau lors de son vieillissement.

Des conclusions pratiques pour la profession peuvent cependant être tirées de cette étude préliminaire sur le vieillissement. Dans un premier temps, le vieillissement du matériau étant plus important lorsque ce dernier est en contact avec une phase liquide, il serait donc intéressant de privilégier une conservation en position verticale des vins et des spiritueux. L'effet majeur de l'éthanol sur la stabilité du réseau de colle polyuréthane est intéressant à considérer dans le domaine œnologique pour la conservation des vins (12 % éthanol v/v) mais surtout pour la conservation des spiritueux (50 % éthanol v/v). En effet, le liège aggloméré utilisé pour le bouchage des spiritueux (Cognac, Armagnac ...) sera plus sensible au vieillissement que celui utilisé pour le bouchage des vins tranquilles et effervescents. Le dernier point essentiel à considérer est la température de conservation des vins. En effet, pour des températures de conservation « classique » des vins (12-18 °C), le vieillissement du matériau n'apparaît que très lentement. Dans les conditions classiques d'utilisation du liège aggloméré (en contact avec des mélanges eau/éthanol à faible température), les propriétés mécaniques (module de Young) et barrières du liège aggloméré (coefficient de diffusion au CO₂), sont peu impactées. De plus, le vieillissement a été évalué sur le liège aggloméré, mais il est important de signaler que dans le cas d'un obturateur A2R, le corps de liège aggloméré n'est pas en contact direct avec la phase vapeur ou liquide dû à la présence des deux rondelles de liège. Il est donc probable que la cinétique de vieillissement soit considérablement ralentie par la présence de ces deux rondelles.

Malgré les informations apportées par cette étude, de nombreuses pistes restent à explorer. Pour mieux comprendre ces phénomènes de vieillissement, il serait nécessaire de réaliser une étude plus fondamentale sur le vieillissement du liège et des colles polyuréthanes, notamment lorsque ces derniers sont stockés en contact avec des phases liquides hydro-éthanoliques. Deux phénomènes peuvent alors survenir conjointement ou séparément dans le matériau :

- 
- Le vieillissement physique. Ce dernier survient dans les matériaux amorphes ou semi cristallins (comme le liège ou les polyuréthanes) quand ces derniers sont conservés à des températures inférieures à leur température de transition vitreuse (Tg). Ce vieillissement entraîne une relaxation enthalpique du polymère pouvant entraîner une instabilité et une fragilisation du polymère au cours du temps. Ce vieillissement est peu probable dans notre cas, les Tg des colles polyuréthanes étant inférieures à -10 °C. En revanche, la Tg du liège naturel étant aux alentours de 0°C, cette fragilisation pourrait apparaître dans le cas des échantillons stockés à 4 °C. Ce phénomène pourrait être étudié par des mesures de calorimétrie différentielle ou des analyses thermomécaniques dynamiques (DMTA) sur les échantillons vieillis.
 - Le vieillissement chimique. Ce dernier survient lorsque la structure chimique d'un polymère est modifiée sous l'effet d'une espèce chimique réactive. Les espèces chimiques souvent impliquées dans ces réactions sont l'eau (hydrolyse) mais aussi l'oxygène (oxydation) ou certains solvants (solvololyse). Ces réactions entraînent généralement des coupures de liaison chimiques au sein des polymères qui conduisent à leur dépolymérisation. Dans notre cas, il semble que l'hydrolyse et la solvololyse par l'éthanol soient deux hypothèses possibles pouvant expliquer le vieillissement du matériau. Pour confirmer cela, il serait intéressant de réaliser une étude quantitative et qualitative des composés libérés dans les milieux liquides au contact du matériau par chromatographie HPLC-MS afin de mettre en évidence une possible solubilisation des polyuréthanes suite à leur dépolymérisation.



CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a permis d'élucider des points fondamentaux sur les propriétés physico-chimiques du liège naturel et aggloméré et d'en tirer des conclusions pratiques qui seront fort utiles pour la profession du liège.

Du point de vue pratique, l'efficacité des bouchons en liège aggloméré actuellement sur le marché a été mise en évidence. En effet, ces derniers présentent des propriétés barrières suffisantes pour maintenir une effervescence dans les vins effervescents et pétillants pendant plusieurs années ainsi que des propriétés élastiques importantes qui semblent suffisantes pour le bouchage. Ce travail a également permis d'identifier les leviers sur lesquels il est possible d'agir pour mieux contrôler les propriétés physico-chimiques du matériau. L'identification de ces différents paramètres ouvre de nouvelles pistes intéressantes pour la profession afin de moduler, si besoin, les propriétés barrières et/ou mécaniques des bouchons en liège aggloméré (Figure 120).

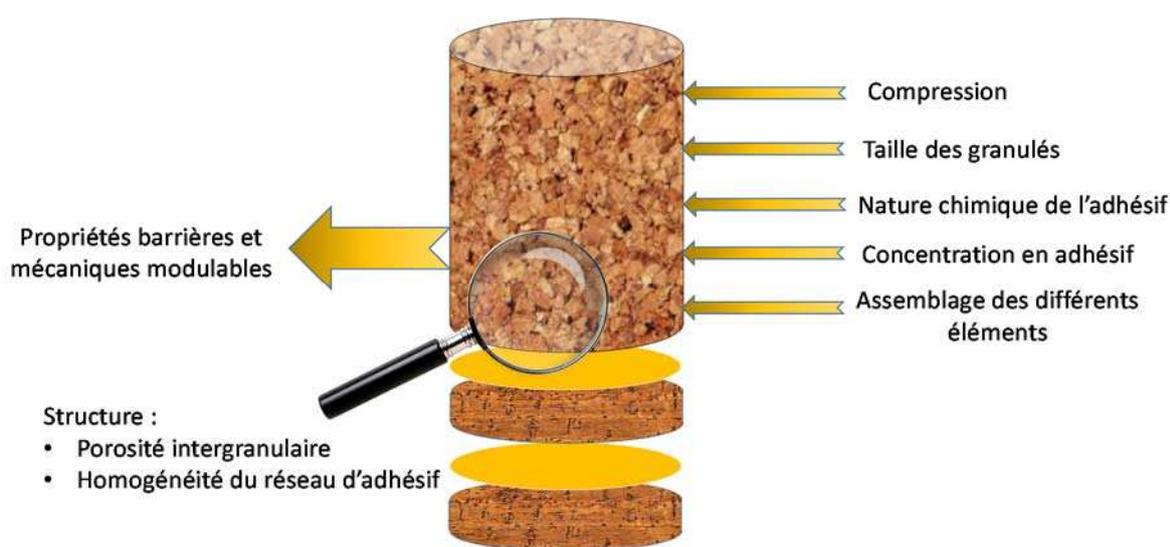


Figure 120 : Schéma bilan concernant les principales conclusions obtenues dans cette thèse.

Quatre leviers ont ainsi pu être identifiés comme ayant un effet majeur sur les propriétés physico-chimiques du liège aggloméré :

- **La compression au sein du goulot.** En effet, lors de son utilisation et quelle que soit la formulation utilisée, la compression au sein du goulot augmente drastiquement les propriétés barrières des bouchons. La compression tend en effet à réduire la porosité



intergranulaire du liège aggloméré, qui est relativement importante lorsque l'on considère notamment le liège macro-aggloméré avant compression. Il est donc nécessaire que les manches agglomérés ne soient pas trop rigides afin de pouvoir être facilement comprimés et insérés dans un goulot. Il serait intéressant notamment de définir un taux de compression minimal (et/ou un diamètre initial avant compression) à appliquer sur le bouchon dans le goulot permettant d'assurer des propriétés barrières suffisantes. Il serait aussi intéressant de rechercher si pour une formulation donnée, il existe une relation entre la perméabilité du liège aggloméré et le taux de compression appliqué sur le matériau.

- **La taille des granulés utilisés.** En effet, la taille des particules de liège a un effet sur les propriétés mécaniques et barrières aux gaz. L'utilisation de petites particules augmente l'élasticité du matériau et diminue la perméabilité du liège aggloméré. Ceci s'explique notamment par la réduction de la porosité intergranulaire lorsque l'on utilise des granulés de plus petite taille.
- **La nature chimique de la colle utilisée.** Il a été montré que la colle aliphatique entraînait une rigidification du système mais diminuait la perméabilité aux gaz. Cela peut s'expliquer par son pourcentage de cristallinité qui est plus important que celui d'une colle aromatique, ce qui entraîne la formation d'un réseau plus dense, donc plus rigide et moins perméable. Il est également important de prendre en compte les interactions entre le liège et la colle afin de s'assurer que leur affinité pour le matériau est la plus optimale possible afin de garantir un bon mouillage conduisant à une bonne répartition de la colle autour des granulés lors du mélange.
- **La teneur en colle.** Ce paramètre est intimement lié et donc difficilement dissociable de la taille des granulés choisis. En effet, l'utilisation de granulés de plus petite taille nécessite une plus grande quantité de colle. En revanche, pour une même taille de granulés, ce paramètre n'a pas d'impact significatif sur les propriétés mécaniques et ne diminue que légèrement la perméabilité au gaz du liège aggloméré (dans les gammes de concentration utilisées). Cette diminution de perméabilité peut être due notamment à un réseau polymérique d'adhésif plus homogène, donc moins perméable, lorsque l'on augmente la quantité de colle. En contrepartie, une augmentation de la concentration en colle entraîne une augmentation de la masse



volumique du matériau, ce qui devrait le rendre plus rigide. Mais ceci n'est pas observé dans le cas du liège aggloméré, ce qui laisse supposer que le liège (taille des granulés) est le paramètre qui régit principalement la réponse mécanique du matériau et non la colle. Dans une perspective de réduction des intrants non naturels lors de la fabrication, l'effet du pourcentage de colle sur les propriétés du matériau étant assez faible il pourrait alors s'avérer intéressant de réduire la concentration en colle dans le liège aggloméré en définissant un seuil minimal nécessaire pour obtenir une agglomération suffisante.

Ainsi, il est possible de jouer sur ces différents leviers pour moduler les propriétés barrière et mécanique du liège aggloméré. Cependant, il faut garder à l'esprit que tous ces paramètres sont dépendants les uns des autres et qu'il est difficile de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois, sans modifier les autres. De plus, l'objectif final en terme de propriétés du matériau étant double (bonnes propriétés barrière et mécanique), la formulation du liège aggloméré représente un équilibre subtil qu'il faut considérer dans son ensemble et non en se focalisant sur un seul de ces paramètres.

Un autre levier complémentaire a été mis en évidence dans cette thèse. Il s'agit du procédé d'assemblage final du bouchon aggloméré. En effet, plusieurs types de bouchons pour vins effervescents sont présents sur le marché. Le plus courant est le bouchon A2R constitué d'un manche en liège aggloméré avec deux rondelles en liège naturel collées à son extrémité. On trouve également des bouchons composés uniquement de liège micro-aggloméré ou encore des bouchons macro-agglomérés sur lequel est collée une rondelle de liège micro-aggloméré. Connaissant les propriétés barrières de chacun des éléments, comprimés ou non, il est possible de prédire, en fonction de l'assemblage choisi pour le bouchon, une valeur de perméabilité. Il serait ainsi possible de proposer plusieurs assemblages pouvant présenter des propriétés barrières plus ou moins importantes en fonction notamment du temps de conservation des vins.

Le dernier chapitre de ce travail a eu pour but d'étudier le vieillissement du matériau au cours du temps en fonction de différentes conditions de stockage. Ce travail exploratoire a permis de mettre en avant des pistes d'études et des points critiques à surveiller. En effet, il semblerait que pour des temps de vieillissement très long, la présence d'eau et d'éthanol en contact direct du liège aggloméré puisse avoir un effet sur l'évolution du matériau et



notamment sur le réseau d'adhésif. Des phénomènes d'hydrolyse et de solvolysse pourraient se produire au sein du réseau de polyuréthane ce qui fragiliserait le matériau. Ces phénomènes ont été observés dans des conditions pour lesquelles la concentration en éthanol et la température de stockage étaient élevées. Il serait donc intéressant d'approfondir cette étude pour mieux appréhender ces phénomènes liés au vieillissement des différentes colles utilisées. En effet, le rôle de l'éthanol sur le vieillissement et l'évolution des propriétés du liège aggloméré mais aussi du liège naturel sont encore peu étudiés à ce jour. Il serait également intéressant d'étudier le vieillissement du matériau en conditions réelles d'utilisation (bouchon comprimé dans un goulot de bouteille en contact du vin effervescent). Ceci permettrait de définir dans quelle mesure les propriétés du liège aggloméré sont modifiées lorsqu'il est en contact avec une phase vapeur ou liquide de vin effervescent. Le suivi de la composition chimique du vin effervescent par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS) permettrait d'identifier la possible migration de produits de dégradation liés au vieillissement du matériau. De plus, dans ce travail de thèse le vieillissement du liège aggloméré a été étudié en contact direct du milieu simulant. Hors, dans le cas d'un bouchon A2R, la partie agglomérée n'est jamais en contact direct avec le milieu simulant à cause des deux rondelles en liège naturel. Ces deux rondelles pourraient donc agir comme une barrière qui protégerait le corps aggloméré, notamment le réseau de colle polyuréthane, d'une dégradation liée à un contact direct avec l'eau et l'éthanol, et empêcher la migration éventuelle de produits de dégradation dans le vin effervescent.

D'un point de vue fondamental, cette thèse a permis d'aborder et d'approfondir certains aspects concernant notamment la structure du liège naturel et son impact sur la réponse mécanique et sur les propriétés barrières du matériau. Pendant de nombreuses années, le comportement mécanique du liège a été décrit comme celui d'un élastomère. Hors, il semblerait que le liège présente plutôt le comportement d'un solide visco-élastique, ceci étant principalement dû à sa structure alvéolaire et la présence de lenticelles. En effet, même si les parois cellulaires du liège sont relativement élastiques, les lenticelles sont beaucoup plus rigides et fragiles lors de leur déformation. Ceci s'explique par la structure et la nature chimique de ces lenticelles. En effet les parois cellulaires sont beaucoup plus épaisses (10 fois l'épaisseur des cellules constituant le « bulk ») et sont dépourvues de subérine, polymère qui a été identifié comme responsable de l'élasticité du liège. Pour confirmer cette hypothèse, il



serait intéressant de déterminer l'élasticité locale des parois du liège du « bulk » et celle des lenticelles. En effet, à l'heure actuelle, aucune donnée n'est disponible sur l'élasticité des parois du matériau. La microscopie à force atomique (AFM) pourrait s'avérer être une technique intéressante pour confirmer cette hypothèse. De plus, la structure alvéolaire en « coussins d'air » du liège naturel est un point essentiel qui jusqu'à présent n'a jamais été pris en compte dans l'étude des propriétés mécaniques du matériau. Il serait donc intéressant de compléter cette étude par une approche poro-mécanique afin de mieux appréhender le comportement mécanique de ce matériau.

Les résultats expérimentaux acquis dans cette thèse ainsi que dans les thèses précédentes de Sonia Lequin et d'Aurélien Lagorce-Tachon sur les propriétés de transfert et mécaniques du liège naturel constituent une base de données solide qui, couplée avec une connaissance plus approfondie de la structure cellulaire du liège, pourrait par la suite permettre de passer à une étape de modélisation et de prédiction des comportements mécanique et barrière aux gaz du matériau. En effet, aucune corrélation entre la quantité de lenticelles et la diffusion de gaz n'a pu à ce jour être mise en évidence. En connaissant les mécanismes de diffusion du gaz dans les différentes structures composant le liège (mécanisme de Darcy dans les lenticelles et les alvéoles, diffusion de surface au travers des parois cellulaires), les valeurs de coefficient de diffusion des gaz, ainsi que l'épaisseur caractéristique des parois cellulaires, il serait alors possible de modéliser, à l'aide de méthodes de modélisation macroscopique par éléments finis, la diffusion d'un gaz dans un bouchon en faisant notamment varier la quantité de lenticelles. On pourrait ainsi définir si une proportion de lenticelles plus importante entraîne une augmentation des transferts (augmentation de la porosité) ou bien au contraire une diminution de ces derniers (épaisseur de paroi plus importante à traverser). La mise en place de tels modèles prédictifs pourrait également être appliquée pour les propriétés mécaniques. Le liège est connu pour sa grande variabilité d'un point de vue de sa réponse mécanique. Il a déjà été montré expérimentalement que les lenticelles augmentaient la rigidité du matériau, ce qui est en accord avec leur structure cellulaire. Cependant, il est difficile de prévoir cette valeur de rigidité sans analyses expérimentales. Une meilleure connaissance de la réponse mécanique des différentes parois du matériau pourrait permettre de prévoir la réponse mécanique d'un liège en fonction de sa densité en lenticelles en s'appuyant sur des modèles d'analyse poro-mécanique. La mise en place de tels modèles pourrait être un atout intéressant



pour la profession, puisqu'ils permettraient à terme de prédire les propriétés mécaniques et barrières du liège dès l'étape de levée, ou à l'échelle d'un bouchon, à partir des analyses d'images effectuées.





BIBLIOGRAPHIE



Abd El-Sayed FK. & al, (1979) A theoretical approach to the deformation of honeycomb based composite materials. *Composites*, 10(4), 209-214.

Abdulla G. & al, (2009) Impact of instant controlled pressure drop treatment on moisture adsorption isotherm of cork granules. *Drying Technology*, 27, 237-247.

Adao MH. & al, (1993) Wetting of cork by polymeric adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 7(4), 375-384.

Amin AFMS. & al, (2006) Nonlinear dependence of viscosity in modeling the rate-dependent response of natural and high damping rubbers in compression and shear: Experimental identification and numerical verification. *International Journal of Plasticity*; 22(9), 1610-1657.

Amon JM. & al, (1989) Compounds responsible for cork taint. *Australian and New Zealand Wine Industry Journal*, 14(1), 62-69.

Amorim. About cork stoppers. (2017).

https://www.amorim.com/xms/files/Documentacao/About_cork_stoppers_final_LR.pdf

Anjos O. & al, (2008) Effect of quality, porosity and density on the compression properties of cork. *European Journal of Wood and Wood Products*, 66(4), 295-301.

Anjos O. & al, (2009) Tensile properties of cork in axial stress and influence of porosity, density, quality and radial position in the plank. *European Journal of Wood and Wood Products*, 69(1), 85-91.

Anjos O. & al, (2010) Tensile properties of cork in the tangential direction: Variation with quality, porosity, density and radial position in the cork plank. *Materials and Design*, 31(4), 2085-2090.

Anjos O. & al, (2014) Effect of density on the compression behaviour of cork. *Materials and Design*, 53, 1089-1096.

APCOR., (2014) Anuario. <http://www.apcor.pt>

Arapitsas P. & al, (2014) The influence of storage on the chemical age of red wine. *Metabolomics*, 10, 816-832.

Arapitsas P. & al, (2016) Wine metabolomics reveals new sulfonated products in bottled white wines, promoted by small amounts of oxygen. *Journal of Chromatography A*, 1429, 155-165.

Arnould H., (1999) Le bouchage des vins, un débat des solutions. *Revue des Oenologues*, 92, 7-8.

Aroso IM. & al, (2015) Cork processing with supercritical carbon dioxide: Impregnation and sorption studies. *The Journal of Supercritical Fluids*, 104, 251-258.



Asensio A., (1987) Structural studies of a hemicellulose B fraction from the cork of *Quercus suber*. *Carbohydrate Research*, 165(1), 134-138.

Asensio A. & al, (1987) Polysaccharides from the Cork of *Quercus suber*, I. Holocellulose and Cellulose. *Journal of Natural Products*, 50(5), 811-814.

Asensio A., (1988) Polysaccharides from the Cork of *Quercus suber*, II. Hemicellulose. *Journal of Natural Products*, 51(3), 488-491.

ASTM-Standard-F1307-14, (2014) Standard test method for oxygen transmission rate through dry packages using a coulometric sensor.

Aziz M. & al, (1979) Lightweight concrete using cork granules. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 1(1), 29-33.

Baptista APM. & al, (1993) Comparative wear testing of flooring materials. *Wear*, 162-164(2), 990-995.

Barber NA. & al, (2008) Twisting tradition: Consumer's behavior toward alternative closures. *Journal of Food Products Marketing*, 15(1), 80-103.

Barber NA. & al, (2009) The importance of wine bottle closures in retail purchase decisions of consumers. *Journal of Hospitality Marketing and Management*, 18(6), 597-614.

Barberis A. & al, (2003) Management problems in Mediterranean cork oak forests: post-fire recovery. *Journal of Arid Environments*, 54(3), 565-569.

Barioz C., (2007) Perméabilité à l'oxygène du bouchage à vis œnologique. *Revue des Oenologues*, 34, 33-34.

Bastarrachea L, & al. (2011) Engineering properties of polymeric-based antimicrobial films for food packaging. *Food Engineering Review*, 50, 79-93.

Bento MFS. & al, (1992) A mass spectrometry study of thermal dissociation of cork. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 112(2-3), 191-204.

Bento MFS. & al, (2001) A study of variability of suberin composition in cork from *Quercus suber L.* using thermally assisted transmethylation GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 57(1), 45-55.

Berg RH. & al, (2008) Fluorescent protein applications in plants. *Methods in Cell Biology*, 85, 153-177.

Bernards MA. & al, (1998) The macromolecular aromatic domain in suberized tissue: A changing paradigm. *Phytochemistry*, 47(6), 915-933.



Bernards MA. (2002) Demystifying suberin. *Canadian Journal of Botany*, 80, 227-240.

Bertuglia A. & al, (2014) Minimally invasive metatarsal fracture repair with locking plates in a guanaco (*Lama guanicoe*). *Journal of zoo and wildlife medicine*. 45(4), 757-760.

Biron M., (2003) Polymères alvéolaires – Présentation et propriétés. *Techniques de l'ingénieur*, AM3550 (1).

Bord J. & al, (2000) Glycolysis of polyurethane foams and elastomers. *Polymer Degradation and Stability*, 68, 419-422.

Boulton RB. & al, (1996) The role of sulfur dioxide in wine. In *Principles and Practices of Winemaking*.

Brajkovich M. & al, (2005) Effect of screwcap and cork closures on SO₂ levels and aromas in Sauvignon blanc wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(26), 10006-10011.

Braybrook SA., (2015) Measuring the elasticity of plant cells with atomic force microscopy. *Biophysical Methods in Cell Biology*, 125, 237-254.

Brazinha. C & al, (2013) Gas transport through cork: Modelling gas permeation based on the morphology of a natural polymer material. *Journal of Membrane Science*, 428, 52-62.

Brolly J. & al, (1996) Diffusion and sorption of CO₂ in poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate). *Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics*, 34, 769-780.

Brotto L. & al, (2010) Modified nondestructive colorimetric method to evaluate the variability of oxygen diffusion rate through wine bottle closures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(6), 3567-3572.

Brunetti A. & al, (2002) Cork quality estimation by using Compton tomography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 196(1-2), 161-168.

Burton RA. & al, Heterogeneity in the chemistry, structure and function of plant cell walls. *Nature Chemical Biology*, 6, 724-732.

Cahill J., (2007) Advances in synthetic closure technology. *Indiana Horticultural Congress*.

Caillé S. & al, (2010). Sensory characteristics changes of red Grenache wines submitted to different oxygen exposures pre and post bottling. *Analytica Chimica Acta*, 660(1-2), 35-42.

Caldas MM. & al, (1986) *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais- Cortiça*, 578, 339-342.



Caloghiris M. & al, (1997) An industry trial provides further evidence for the role of corks in oxidative spoilage of bottled wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 3(1), 9-17.

Carvahlo P., Analysis of the mechanical behavior and identification of failure in sandwich structures with cork cores. *Department of Mechanical Engineering IST Lisbon*.

Carvalho AP. & al, (2003) Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH. *Carbon*, 41(14), 2873-2876.

Carvalho AP. & al, (2004) Activated carbons from cork waste by chemical activation with K₂CO₃: Application to adsorption of natural gas components. *Carbon*, 42(3), 672-674.

Carvalho AP. & al, (2006) Granular activated carbons from powdered samples using clays as binders for the adsorption of organic vapours. *Microporous and Mesoporous Materials*, 93(1-3), 226-231.

Casey JA., (1989) Closures for wine bottles - a user's viewpoint. *Australian & New Zealand Grapegrower Winemaker*, 4, 99-107.

Casey JA., (1992) Sulfur dioxide levels in bottled wine. *Australian and New Zealand Grapegrower and Winemaker*, 348, 20-24.

Castro O. & al, (2010) Cork agglomerates as an ideal core material in lightweight structures. *Materials and Design*, 31, 425-432.

CETIE., (2007) Guide n°1, Bouchage pour vins tranquilles sur bague plate unique (NF EN 12726).

CETIE., (2019) Guide n°3, Bouchage de tirage et d'expédition de vins mousseux de qualité produits dans des régions déterminées (VMQPRD) sur bague couronne verre 29 et 26 mm (NF H35-029).

Chatonnet P. & al, (1994) Nature et origine de moisi dans les caves. Incidence sur la contamination des vins. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 28(2), 131-151.

Chatonnet P. & al, (2003) Caractéristiques physiques et comportement vis à vis de l'oxydation du vin de différents types de bouchons chevilles. *Revue des Oenologues*, 106, 13-20.

Chatonnet P. & al, (2005) Éléments de contrôle de la qualité des bouchons synthétiques pour le bouchage des vins. *Revue des Oenologues*, 117, 31-36.

Choi P. & al, (2010) The drivers for collective horizontal competition: A case study of screwcap initiatives in the international wine industry. *International Journal of Strategic Business Alliances*, 1(3), 271-290.



Chubar N. & al, (2003) Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 230(1-3), 57-65.

Chubar N. & al, (2004) Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 238(1-3), 51-58.

Commission européenne., (1999) Règlement CE n° 1493/1999 du conseil portant organisation commune du marché viticole.

Cordeiro N. & al, (1998) Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *International Journal of Biological Macromolecules*, 22, 71-80.

Cordeiro N. & al, (1998) Cork suberin as a new source of chemicals.: 2. Crystallinity, thermal and rheological properties. *Bioresource Technology*, 63, 153-158.

Costa A. & al, (2003) Variability of radial growth in cork oak adult trees under cork production. *Forest Ecology and Management*, 175, 239-246.

Costas M. & al, (2013) Static and dynamic axial crushing analysis of car frontal impact hybrid absorbers. *International Journal of Impact Engineering*, 62, 166-181.

Crank J., (1975) *The mathematics of diffusion* (Vol. 2nd Edition).

Crouvisier Urion K. & al, (2017) Interaction between cork and yeast: Application to sparkling wine processing. *American Journal of Enology and Viticulture*, 69(2), 182-187.

Crouvisier Urion K. & al, (2018) Gas transfer through wine closures: A critical review. *Trends in Food Science and Technology*, 78, 255-269

Crouvisier Urion K. & al, (2018) Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesives and cork particle size. *Composite Structures*, 203, 789-796.

Cussler EL., (1986). *Diffusion, mass transfer in fluid system*. New York: Cambridge University Press.

Davletbaeva IM. & al, (2019) Synthesis and study of gas transport properties of polymers based on macroinitiators and 2,4-toluene diisocyanate. *Membranes*, 9, 42-57.

De Schryver T. & al, (2016) In-line NDT with X-Ray CT combining sample rotation and translation. *NDT & E International*, 84, 89-98.

Dehane B. & al, (2014) Relationship between visual appearance and mechanical behavior of cork. *Asian Academic Research Journal of Multidisciplinary*, 1(23).



Demertzi M. & al, (2016) A carbon footprint simulation model for the cork oak sector. *Science of the Total Environment*, 566-567, 499-511.

Diaz-Parralejo A, & al. (2003) Bending strength of black and composite agglomerates of cork. *Materials Letters*, 57, 4004-4008

Diéval JB. & al, (2011) Measurement of the oxygen transmission rate of co-extruded wine bottle closures using a luminescence-based technique. *Packaging Technology and Science*, 24(7), 375-385.

Donepudi VR. & al, (2010) Cork embedded internal features and contrast mechanisms with DEI using 18, 20, 30, 36, and 40keV synchrotron X-rays. *Research in Nondestructive Evaluation*, 21(3), 171-183.

Dusek K., (1991) Polymer network : A challenge to theorist and technologist. *Journal of Macromolecules and Chemistry A*, 28, 843-863.

Euforgen., (2009) Quercus suber. <http://www.euforgen.org/species/quercus-suber/>

European Union., (2004) 1935/2004 Framework Directive on the approximation of the laws of the Member States relating to materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official Journal of the European Community*, L40.

Faiveley M., (2009) Stratégies de fermentation appliquées aux boissons. *Techniques de l'Ingénieur*, F3550.

Faria DP. & al, (2011). Permeability of cork to gases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8), 3590-3597.

Fédération française des syndicats du liège, (2006) Charte des bouchonniers liégeurs.

Fédération Française du liège., (2012) Planche choix visuel 3^{ème} référence FFSL bouchons naturel V1 du 01-03-2012. <http://www.planeteliège.com>.

Fernandes FAO. & al, (2015) Comparing the mechanical performance of synthetic and natural cellular materials. *Materials and Design*, 82, 335-341.

Ferreira V. & al, (2014) Key changes in wine aroma active compounds during bottle storage of Spanish red wine under different oxygen levels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 10015-10027.

Fonseca AL & al, (2013) Permeability of cork for water and ethanol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 9672-9679.

Fortes MA. & al, (1988) Densidade da cortiça: factores que a influenciam. *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais*, 593, 65-68.



Fortes MA. & al, (1989) The Poison effect in cork. *Materials Science and Engineering: A*, 122(2), 227-232.

Fortes MA. & al, (2004). *A cortiça*.

Franken U. & al, (2001) Polyurethane hot-melt adhesives for the production of cork stoppers. *Patent US2003011462A1*.

Gandini A. & al, (2006) Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials. *Progress in Polymer Science*, 31, 878-892.

Gardner D., (2008) Innovative packaging for the wine industry: A look at wine closures. <https://www.iopp.org/files/public/GardnerVaTechWineClosures.pdf>

Gibson LJ. & al, (1981) The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377, 99-117.

Gibson LJ., (1981) The elastic and plastic behavior of cellular materials. *Thèse de doctorat*.

Gibson LJ. & al, (1997) *Cellular solids: structure and properties*, 2nd edn.

Gibson LJ., (2005) Biomechanics of cellular solids. *Journal of Biomechanics*, 38(3), 377-399.

Gil AM. & al, (1997) A ¹³C solid state nuclear magnetic resonance spectroscopic study of cork cell wall structure: the effect of suberin removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 20(4), 293-305.

Gil L. & al, (2002) Cork. *Ullman encyclopedia of industrial chemistry*, 9, 503-522.

Gil L., (1998) *Cortiça: produção, tecnologia e aplicação*.

Gil L., (2000) História da cortiça. Santa Maria de Lamas: APCOR.

Gil L., (2009) Cork composites: a review. *Materials*, 2, 776-789.

Giunchi A. & al, (2008) Analysis of mechanical properties of cork stoppers and synthetic closures used for wine bottling. *Journal of Food Engineering*, 88(4), 576-580.

Godden P. & al, (2001) Wine bottle closures: physical characteristics and effect on composition and sensory properties of a Semillon wine 1. Performance up to 20 months post-bottling. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 64(7), 64-105.

Godden P. & al, (2005) Towards offering wine to the consumer in optimal condition-the wine, the closures and other packaging variables: A review of AWRI research examining the changes



that occur in wine after bottling. *The Australian and New Zealand Wine Industry Journal*, 20, 20-30.

Gomes CMCPS. & al, (1993) The surface tension of cork from contact angle measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 156, 195-201.

Gonzalez-Hernandez F. & al, (2012) Device for measuring the relaxation force of fitted stoppers. *Patent P200901750*.

Gonzalez-Hernandez F. & al, (2014) Quality grading of cork stoppers based on porosity, density and elasticity. *European Journal of Wood and Wood Products*, 72(2), 149-156.

Gougeon RD. & al, (2009) The chemodiversity of wines can reveal a metaboogeographic expression of cooperage oak wood. *Proceeding of the National Academy of Sciences USA*, 106(23), 9174-9179.

Graça J. & al, (2004) The periderm development in *Quercus suber*. *IAWA Journal*, 25(3), 325-335.

Graça J. & al, (2007) Suberin: a biopolyester of plants' skin. *Macromolecular Bioscience*, 7, 128-135.

Grangeteau C. & al, (2017) Wine microbiology is driven by vineyard and winery anthropogenic factors. *Microbial Biotechnology*, 10(2), 354-370.

Greenberg JT., (1996) Programmed cell death. A way of life for plants. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 93(22), 12094-12097.

Groh B. & al, (2002) Water and oxygen permeance of phellemis isolated from trees: the role of waxes and lenticels. *Planta*, 215(5), 794-801.

Hart A. & al, (2005) The role of oxygen in the aging of bottled wine. *Wine Press Club New South Wales INC.*, 1-14.

He J. & al, (2013) The effect of wine closures on volatil sulfur and other compounds during post-bottle ageing. *Flavour and Fragrance Journal*, 28(2) 118-128.

Henry I., (1998). Synthèse et polymérisation de polyuréthanes acrylates à base de polybutadiène hydroxytelechelique : Morphologie et propriétés. *Thèse de doctorat*.

Hernandez-Olivares F. & al, (1999) Development cork-gypsum composites for building applications. *Construction and Building Materials*, 13(179-186).

Holloway PJ., (1972) The composition of suberin from the corks of *Quercus suber L.* and *Betula pendula roth*. *Chemistry and Physics of Lipids*, 9(2), 158-170.



Hooke R., (1665) *Micrographia*. *Royal Society*.

Hor YL. & al, (2008) Nondestructive evaluation of cork enclosures using terahertz millimeter wave spectroscopy and imaging. *Applied Optics*, 47(1), 72-78.

International Organization for Standardization (2015). ISO 2031:2015 Granulated cork - Determination of apparent bulk density.

International Organization for Standardization (2019). ISO 633:2019 Liège – Vocabulaire.

International Organization for Standardization (2007). ISO 9727-5:2007 Cylindrical cork stoppers - Physical tests - Part 5 : Determination of extraction force.

IPSOS, (2010) L'observatoire des Français et du vin. <https://www.ipsos.com/fr-fr/pour-62-des-francais-champagne-rime-avec-amour-erotisme-et-plaisirs>.

Jardin RT. & al, (2015) Static and dynamic mechanical response of different cork agglomerates. *Materials and Design*, 68, 121-126.

Karade SR. & al, (2006) Influence of granule properties and concentration on cork-cement compatibility. *Holz Roh-Werkst*, 64, 281-286.

Karbowiak T. & al, (2010) Wine oxidation and the role of cork. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50, 20-52.

Keenan CP. & al, (1999) Oxygen permeability of macrocrystalline paraffin wax and relevance to wax coatings on natural corks used as wine bottle closures. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 5, 66-70.

Khan AS. & al, (2002) Time and temperature dependant response and relaxation of a soft polymer. *International Journal of Plasticity*; 18(10), 1359-1372.

King RE. & al, (1968) Cork and foam product. *Patent US3549472 A*.

Kolattukudy PE., (1980) Biopolyester membranes of plants: Cutin and suberin. *Science*, 208, 990-1000.

Kontoudakis N. & al, (2008). Impact of stopper type on oxygen ingress during wine bottling when using an inert gas cover. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 14(2), 116-122.

Kulkarni S. & al, (1983) The diffusion of CO₂, CH₄, C₂H₄ and C₃H₈ in polyethylene at elevated pressures. *Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics*, 21, 441-465.

Kuraray, Gas barrier properties of resins. *Technical Bulletin*, No. 110, http://www.eval-americas.com/media/36916/tb_no_36110.pdf.



Labadie D., (1994) Les défauts d'obturation et leur conséquences sur la qualité des vins. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, Hors série, 95-100.

Lagorce-Tachon A. & al, (2014) Diffusion of oxygen through cork stopper: Is it a Knudsen or a Fickian mechanism? *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(37), 9180-9185.

Lagorce-Tachon A. & al, (2015) Mechanical properties of cork: Effect of hydration. *Materials and Design*, 82(0), 148-154.

Lagorce-Tachon A. & al, (2015) The cork viewed from the inside. *Journal of Food Engineering*, 149(0), 214-221.

Lagorce-Tachon A. & al, (2016) About the role of the bottleneck/cork interface on oxygen transfer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(35), 6672-6675.

Lagorce-Tachon A. & al, (2016) Caractérisation de la structure poreuse du liège par imagerie. Voyage au coeur du bouchon. *Revue des Oenologues*, 158, 51-54.

Lagorce-Tachon A. & al, (2016) How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers?. *Journal of Material Science*, 51(9), 4227-4237.

Lagorce-Tachon A. & al, (2017) Contribution of image processing for analyzing the cellular structure of cork: Microscopy image morphological analysis. *Journal of Chemometrics*, 32(1).

Lagorce-Tachon A. (2015) Propriétés mécaniques, structure interne et mécanismes de transfert de l'oxygène dans le liège. *Thèse de doctorat*.

Lakreb N. & al, (2015) Mechanical behavior of multilayered sandwich panels of wood veneer and a core of cork agglomerates. *Materials and Design*, 65, 627-636.

Le Barbenchon L. & al, (2019) Multi-scale foam: 3D structure:compressive behaviour relationship of agglomerated cork. *Materialia*, 5, 100219.

Lee D. & al, (2000) Properties of segmented polyurethanes derived from different diisocyanates. *Journal of Applied Polymer*, 75, 167-174.

Lenzian KJ., (2006) Survival strategies of plants during secondary growth: barrier properties of phellemes and lenticels towards water, oxygen, and carbon dioxide. *Journal of Experimental Biology*, 57(11), 2535-2546.

Lequin S. & al, (2010) Adsorption equilibria of water vapor on cork. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 58(6), 3438-3445.

Lequin S. & al, (2012). Diffusion of oxygen in cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 3348-3356.



Lequin S. & al, (2013) Sorption equilibria of ethanol on cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 6(22), 5391-5396.

Lewis FT., (1928) The shape of cork cells: A simple demonstration that they are tetrakaidegahedral. *Science*, 68, 625-626.

Lhomme J., (2013). Nouveaux catalyseurs et systèmes catalytiques appliqués à la synthèse du polyuréthane via la réaction isocyanate-alcool. *Thèse de doctorat*.

Li D. & al, (2012) Controlling sandwich-structure of PET microcellular foams using coupling of CO₂ diffusion and induced crystallization. *AIChE Journal*, 58, 2512-2523.

Li H. & al, (2008) Mechanisms of oxidative browning of wine. *Food Chemistry*, 108(1), 1-13.

Li S. & al, (2000) Curing kinetics and glass-transition temperature of hexamethylene diisocyanate based polyurethane. *Journal of Polymer Science*, 38, 2213-2220.

Liger-Belair G. & al, (1999) Study of effervescence in a glass of champagne: frequencies of bubble formation, growth rates and velocities of rising bubbles. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 317-323.

Liger-Belair G. & al, (2006) Modeling the kinetics of bubble nucleation in champagne and carbonated beverages. *Journal of Physics and Chemistry B*, 110, 21145-21151.

Liger-Belair G. & al, (2009) CO₂ volume fluxes outgassing from champagne glasses in tasting conditions: flute versus coupe. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 4939-4947.

Liger-Belair G. & al, (2009) Kinetics of CO₂ fluxes outgassing from Champagne glasses in tasting conditions: The role of temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 1997-2003.

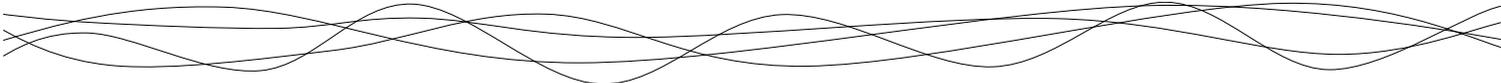
Liger-Belair G. & al, (2010) On the losses of dissolved CO₂ during champagne serving. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 8768-8775.

Liger-Belair G. & al, (2011) Losses of dissolved CO₂ through the cork stopper during Champagne aging: toward a multiparameter modeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 4051-4056.

Liger-Belair G. & al, (2017) Unveiling CO₂ heterogeneous freezing plumes during champagne cork popping. *Scientific Reports*, 7(10938), 1-12.

Liger-Belair G. & al, (2018) Evidence for moderate losses of dissolved CO₂ during aging on lees of a champagne prestige cuvee. *Journal of Food Engineering*, 233, 40-48.

Liger-Belair G., (2006) Nucléation, ascension et éclatement d'une bulle de champagne. *Annales de Physique*, 31, 1-133.



Lopes P. & al, (2005) Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in wine making. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(18), 6967-6973.

Lopes P. & al, (2006) Impact of storage position on oxygen ingress through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 6741-6750.

Lopes P. & al, (2007) Main routes of oxygen ingress through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(13), 5167-5170.

Lopes P. & al, (2009) Impact of oxygen dissolved at bottling and transmitted through closures on the composition and sensory properties of a Sauvignon blanc wine during bottle storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 10261-10270.

Lucas W. & al, (2009) Plasmodesmata bridging the gap between neighboring plant cells. *Trends in Cell Biology*, 19, 495-503.

Lumia G. & al, (2000) Method for treating and extracting cork organic compounds, with a dense fluid under pressure. *Patent US7192490 B1*.

Lumia G. & al, (2005) Les fluides supercritiques. *Revue des oenologues*, 117, 12-15.

Maga JA. & al, (2005) Cork and alcoholic beverages. *Food Reviews International*, 21(1), 53-68.

Mancy KH. & al, (1966) Analysis of dissolved oxygen natural and waste waters. Publ. No. 99-WP-37. US public Health Service: Washington DC.

Mano JF., (2002) The viscoelastic properties of cork. *Journal of Materials Science*, 37(2), 257-263.

Mano JF., (2007) Creep-recovery behaviour of cork. *Materials Letters*, 61(11-12), 2473-2477.

Mark JE., (1999). *Polymer data handbook*.

Mas A. & al, (2002) Sealing and storage position effects on wine evolution. *Journal of Food Science*, 67(4), 1374-1378.

Matsunaga K. & al, (2005) Gas permeability of thermoplastic polyurethane elastomers. *Polymer Journal*, 37(6), 413-417.

Mayer DW. & al, (2008) Coulometric analyte sensing instrument with an analyte-consuming sensor in a closed cell. *Patent US 8691071B2*.



Mazzarello P. & al, (1999) A unifying concept: the history of cell theory. *Nature Cell Biology*, 1, E13-E15.

McFarland RK., (1963) Hexagonal cell structure under post buckling axial load. *AIA Journal*, 1(6), 1380-1385.

McIlveen-Wright D. & al, (2000) Some energy and waste management options for cork processing plant. *Environment Waste Management*, 3(4), 189-200.

Mir A. & al, (2012) Study of mechanical and hygrothermal properties of agglomerated cork. *Mechanika*, 18(1), 40-45.

Miura K. & al, (1998) Mechanical characteristics of sands with different primary properties. *Soils and Foundations*, 38(4), 159-172.

Montes H. & al, (1997) Secondary mechanical relaxations in amorphous cellulose. *Macromolecules* 30(22), 6977-6984.

Morack AJ., (1970) Application of blocked diisocyanates. *Tappi*, Part 4, 2278-2283.

Moreira L. & al, (2015) Effect of moisture content on curing kinetics of agglomerate cork. *Materials and Design*, 82, 312-316.

Moreira RAS. & al, (2010) Static and dynamic characterization of composition cork for sandwich beam cores *Journal of Materials Science*, 45(12), 3350-3366.

Motte JC. & al, (2017) Elastic properties of packing in granulated cork: Effect of particle size. *Industrial Crops and Products*, 99, 126-134.

Murray Scott F., (1964) Lipid deposition in intercellular space. *Nature*, 203, 164-165.

Obadia J., (1994) Screw caps and seals for screw caps. *Patent US 5756178 A*.

Oliveira CM. & al, (2011) Oxidation mechanisms occurring in wines. *Food Research International*, 44(5), 1115-1126.

Oliveira V. & al, (2013) Kinetics of oxygen ingress into wine bottles closed with natural cork stoppers of different qualities. *American Journal of Enology and Viticulture*, 64(3), 395-399.

Oliveira V. & al, (2014) Variability of the compression properties of cork. *Wood Science and Technology*, 48(5), 937-948.

Oliveira V. & al, (2015) Influence of cork defects in the oxygen ingress through wine stoppers: Insights with X-ray tomography. *Journal of Food Engineering*, 165, 66-73.



Oliveira V. & al, (2016) Cork structural discontinuities studied with X-ray microtomography. *Holzforschung*, 70(1), 87-94.

Organisation Internationale de la Vigne et du Vin, (2018) *State of the viticulture world market*.

Panwiryarat W. & al, (2013) Effect of the diisocyanate structure and the molecular weight of diols on bio-based polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(1), 453-462.

Papadopoulos AM., (2005) State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments. *Energy and Buildings*, 37, 77-86.

Peck J., (2005) Science of closures, oxygen transmission, measurement, variability. Personal communication.

Pena-Neira A, Hernandez T, Garcia-Vallejo MC, Cadahia E, de Simon BF and Suarez JA. (1999) Low molecular weight phenols in cork stoppers. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50(3), 285-290.

Pereira H & al, (1996) The evaluation of the quality of cork planks by image analysis. *Holzforschung*, 50, 111-115.

Pereira H. & al, (1989) Scanning electron microscopy observations of insulation cork agglomerates. *Materials Science and Engineering A*, 111, 217-225.

Pereira H. & al, (1992) The effect of growth-rate on the structure and compressive properties of cork. *IAWA Bull.*, 13(4), 389-396.

Pereira H. & al, (1994) Yield and quality in the production of cork stoppers. *Holz Roh-Werkst*, 52, 211-214.

Pereira H. & al, (1996) The evaluation of the quality of cork planks by image analysis. *Holzforschung*, 50(2), 111-115.

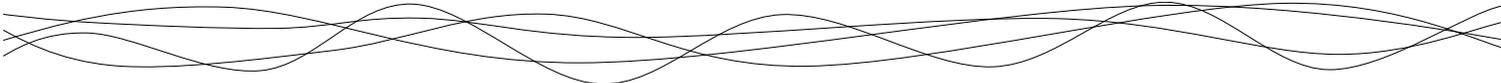
Pereira H., (1981) Quimica da cortiça IV. Determinação da suberina em cortiça virgem e em cortiça de reprodução de *Quercus suber L.* *Anais Instituto Superior Agronomia*, 40, 17-25.

Pereira H., (1988) Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber L.* *Wood Science and Technology*, 22(3), 211-218.

Pereira H., (2007) Cork: Biology, production and uses.

Pereira H., (2013) Variability of the chemical composition of cork. *Bioresources*, 8(2), 2246-2256.

Pintor AMA. & al, (2012) Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. *Water Research*, 46(10), 3152-3166.



Pissis P. & al, (1996) Water effects in polyurethane block copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34(9), 1529-1539.

Pizzurro GM. & al, (2010) Differences of raw cork quality in productive cork oak woods in Sicily in relation to stand density. *Forest Ecology and Management*, 260(5), 923-929.

Poças. MF & al, (2009) Measurement of oxygen transmission rate through foamed materials for bottle closures. *Packaging Technology and Science*, 23(1), 27-33.

Pradelles R. & al, (2008) Effects of yeast cell-wall characteristics on 4-ethylphenol sorption capacity in model wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 11854-11861.

Prades C. & al, (2010) Methodology for cork plank characterization (*Quercus suber* L.) by near-infrared spectroscopy and image analysis. *Measurement Science and Technology*, 21(6).

Prisacariu C., (2011) Polyurethane elastomers from morphology to mechanical aspects.

Priser C. & al, (1997) Representative Champagne wine extracts for gas chromatography olfactometry analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 3511-3514.

Pritchard D. & al, (1982) Diffusion of coefficients of carbon dioxide, nitrous oxide, ethylene and ethane in air and their measurement. *European Journal of Soil Science*, 33, 175-184.

Pullar RC. & al, (2017) Ecoceramics : Cork-based biomimetic ceramic 3-DOM foams. *Materials Today*, 20, 1, 45-46.

Rabiot D. & al, (1999) Study of the oxygen transfer trough synthetic corks for wine conservation. In *Second European Congress of Chemical Engineering*. Montpellier.

Radford J. & al, (1998) Callose deposition at plasmodesmata. *Protoplasma*, 201, 30-37.

Rankine BC. & al, (1970) Alkalimetric determination of sulphur dioxide in wine. *Australian Wine Brews and Spirit Review*, 88(8), 40-44.

Reis L. & al, (2009) Mechanical behavior of sandwich structures using natural cork agglomerates as core materials. *Journal of Sandwich Structures and Materials*, 11, 487-500.

Riboulet J., (2000) L'adéquation des bouchons de liège aux vins tranquilles. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, Hors série, 53-56.

Ripper, M. (1892). Die schweflige säure im weine und deren bestimmung. *Journal für Praktische Chemie*, 46(1), 482-473.

Roark RJ & al, (1976) Formulas for stress and strain.



Robertson GL., (2013). Food Packaging: Principles and practice (Vol. Third edition).

Rocca-Smith J. & al, (2017) How high pressure CO₂ impacts PLA film properties. *eXPRESS Polymer Letters*, 11, 320-333.

Rosa M. & al, (1989) Effects of water vapour heating on structure and properties of cork. *Wood Science and Technology*, 23(1), 27-34.

Rosa M. al, (1990) Effects of hot water treatment on the structure and properties of cork. *Wood and Fiber Science*, 22(2), 149-164

Rosa ME. & al, (1988) Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork. *Journal of Materials Science*, 23(3), 879-885.

Rosa ME. & al, (1988) Temperature-induced alterations of the structure and mechanical properties of cork. *Materials Science and Engineering*, 100, 69-78.

Rosa ME. & al, (1988) Thermogravimetric analysis of cork. *Journal of Materials Science Letters*, 7, 1064-1065.

Rost FWD., (1995) Fluorescence microscopy, Volume II.

Roullier-Gall C. & al, (2014) How subtle is the "terroir" effect ? Chemistry-related signatures of two "Climats de Bourgogne". *Plos One*, 9(5), e97615.

Roullier-Gall C. & al, (2016) Natural oxygenation of Champagne wine during ageing on lees: A metabolomics picture of hormesis. *Food Chemistry*, 203, 207-2015.

Roullier-Gall C. & al, (2017) Sulfites and the wine metabolome. *Food Chemistry*, 237, 106-113.

Sàenz-Pérez M. & al, (2016) Methylene diphenyl diisocyanate (MDI) and toluene diisocyanate (TDI) based polyurethanes: thermal, shape-memory and mechanical behavior. *RSC Advances*, 6(73), 69094-69102.

Sanchez J. & al, (1998) Perméabilité gazeuse de différents obturateurs. *Bulletin de l'OIV*, 71, 279-283.

Sanchez-Saez S. & al, (2015) Experimental response of agglomerated cork under multi-impact loads. *Materials Letters*, 160, 327-330.

Santamarina JC. & al, (2004) Soil behavior: The role of particle shape, *Advances in geotechnical engineering: The Skempton Conference*

Santos PT. & al, (2017) Agglomerated cork: A way to tailor its mechanical properties. *Composite Structures*, 178, 277-287.



Santos S. & al, (2013) Cork suberin molecular structure: stereochemistry of the C-18 epoxy and vic-diol omega-hydroxyacids and alpha,omega-diacids analyzed by NMR. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(29), 7038-7047.

Sargianis J. & al, (2012) Natural cork agglomerate employed as an environmentally friendly solution for quiet sandwich composites. *Scientific Reports*, 2(403), 1-6.

Scheider NS. & al, (1975) Thermal transition behavior of polyurethanes based on toluene diisocyanate. *Macromolecules*, 8(1), 62-67.

Serra M., (2017) What portuguese know about cork products? *Cork in Science and Applications*, Aveiro, Portugal

Sierra-Pérez J. & al, (2015) World trade analysis of cork products in the Iberian peninsula : an economic characterization of a forest industry. *Resources, conservation and recycling*, 98, 55-66.

Silva A. & al, (2003) Evaluation of the performances of synthetic and cork stoppers up to 24 months post-bottling. *European Food Research and Technology*, 216, 529-534.

Silva MA. & al, (2011) Impact of closures on wine post-bottling development: a review. *European Food Research and Technology*, 233(6), 905-914.

Silva MA., (2011) Effet de l'obturateur sur l'évolution de la qualité sensorielle du vin. *Thèse de doctorat*.

Silva MJ. & al, (1995) The effects of non-periodic microstructure on the elastic properties of two dimensional cellular solids. *International Journal of Mechanic Science*, 37, 1161-1177.

Silva SP. & al, (2005) Cork: properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews*, 50, 345-365.

Simpson RF., (1990) Cork taint in wine: a review of the causes. *Australian & New Zealand Wine Industry Journal*, 5, 286-296.

Sing KSW. & al, (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure & Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.

Singleton VL. & al, (1979) Oxidation of wines I. Young white wines periodically exposed to air. *American Journal of Enology and Viticulture*, 30(1), 49-54.

Six T. & al, (2003) Mechanism of migration from agglomerated cork stoppers. Part 2: Safety assessment criteria of agglomerated cork stoppers for champagne wine producers, for users and for control laboratories. *Food Additives and Contaminants*, 20(10), 960-971.

Smith JT., (1891) Process of treating cork. *Patent US456068 A*.



So PTC. & al, (2000) Two-photon excitation fluorescence microscopy. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2, 399-429.

Soler M. & al, (2007) A genomic approach to suberin biosynthesis and cork differentiation. *Plant Physiology*, 144, 419-431.

Song X. & al, (2017) Ultrastructural study of plasmodesmata in cork cells from *Quercus variabilis* Blume (Fagaceae). *Industrial Crops and Products*, 97, 275-280.

Sousa-Martins J. & al, (2013) Behaviour of sandwich structures with cork compound cores subjected to blast waves. *Engineering Structures*, 46, 140-146.

Suarez-Lepe JA., (1992) El falso gusto de corcho. *Vinicultura*, 3, 24-26.

Szycher M., (2013) Szycher's handbook of polyurethanes. *CRC Taylor & Francis*.

Taylor MK. & al, (2000) Supercritical fluid extraction of 2,4,6-trichloroanisole from cork stoppers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(6), 2208-2211.

Teixeira MJ. & al, (1996) Influence of the wetting properties of polymeric adhesives on the mechanical behaviour of cork agglomerates. *Journal of Adhesive Science and Technology*, 10(11), 1111-1127.

Teixeira RT. & al, (2009). Ultrastructural observations reveal the presence of channels between cork cells. *Microscopy and Microanalysis*, 15(06), 539-544.

Teixeira RT. & al, (2010) Suberized cell walls of cork from cork oak differ from other species. *Microscopy and Microanalysis*, 16, 569-575.

Teti AJ. & al, (2011) Non-destructive measurement of water diffusion in natural cork enclosures using terahertz spectroscopy and imaging. *Journal of Infrared Millimeter and Terahertz Waves*, 32(4), 513-527.

Théophraste, (-314 av JC), *L'histoire des plantes*.

Tiemblo P. & al, (2001) Gas-transport properties in crosslinked polymers. I. Aliphatic polyurethane-acrylate-based adhesives. *Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics*, 39, 786-795.

Timoshenko SP. & al (1961) Theory of elastic stability.

Tominaga T. & al, (2003) Role of certain volatile thiols in the bouquet of aged Champagne wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 1016-1020.

Vahl JM. & al, (1980) Ripper procedure for determining sulfur dioxide in wine : collaborative study. *Journal Association of Official Analytical Chemists*, 63(2), 194-199.



Valade M. & al, (1993) Les problèmes organoleptiques liés au bouchon liège. *Le Vin*, 3(2), 35-40.

Valade M. & al, (2011) Le gaz carbonique et l'oxygène lors de l'élaboration du champagne. *Revue des Oenologues*, 246, 1-10.

Varea S, Garcia-Vallejo MC, Cadahia E and de Simon BF. (2001) Polyphenols susceptible to migrate from cork stoppers to wine. *European Food Research and Technology*, 213(1), 56-61.

Vasilev V. & al, (1966) Crystallization study of polyurethanes. *Polymer Science U.S.S.R*, 8, 938-942.

Vasserot Y. & al, (2001) Effect of bottle capacity and bottle-cap permeability to oxygen on dimethylsulfide formation in Champagne wines during aging on the lees. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52(1), 54-55.

Vidal JC. & al, (2006) Monitoring of oxygen in the gas and liquid phases of bottles of wine at bottling and during storage. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 40(1), 35-45.

Vidal JC. & al, (2011) Oxygen transmission rate of screwcaps by chemoluminescence and air/capsule/headspace/acidified water system. *Bulletin de l'OIV*, 962-964, 189-198.

Villaescusa I. & al, (2002) Copper(II) and nickel(II) uptake from aqueous solutions by cork wastes: a NMR and potentiometric study. *Polyhedron*, 21(14-15), 1363-1367.

Vogt E. & al, (1983) Water permeability of periderm membranes isolated enzymatically from potato tubers (*Solanum tuberosum L.*). *Planta*, 158(4), 294-301.

Waterhouse AL. & al, (2016) Sulfur dioxide-oxygen consumption ratio reveals differences in bottle wine oxidation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 67, 449-459.

Waters EJ. & al, (1996) The role of corks in oxidative spoilage of white wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2, 191-197.

Watterdorff J., (1973) The formation of cork cells in the periderm of *Acacia senegal Willd.* and their ultrastructure during suberin deposition. *Zeitschrift für Pflanzenphysiologie*, 72(2), 119-134.

White SAC., (1996) Gasket composition for crown caps. *Patent US 5955163 A*.

Wierzbicki T., (1983) Crushing analysis of metal honeycombs. *International Journal of Impact Engineering*, 1(2), 157-174.



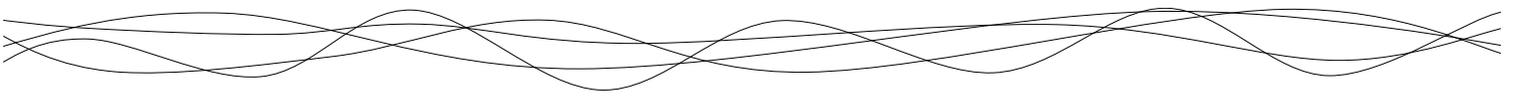
Wimmer R. & al, (2013) Water sorption mechanisms of commercial wood adhesive films. *Wood Science and Technology*, 47(4), 763-775.

Winkler LW., (1888) Die bestimmung des im wasser gelösten sauerstoffes. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 21(2), 2843-2854.

Wu Y. & al, (2015) Three-dimensionnal bonded spongy graphene material with super compressive elasticity and near-zero Poisson's ratio, *Nature Communications*, 6, article 6141.

Zambryski P. & al, (2000) Plasmodesmata: gatekeepers for cell-to-cell transport of developmental signals in plants. *Annual Review of Cell Developmental Biology*, 16, 393-421.

Zavaliev R. & al, (2011) Biology of callose (β -1,3-glucan) turnover at plasmodesmata. *Protoplasma*, 248, 117-130.





ANNEXES

Annexe A : Tableau de synthèse des techniques utilisées et des grandeurs mesurées pour l'étude des propriétés mécaniques du liège naturel

Test	Echantillon	Conditions expérimentales	Déformation appliquée	Contrainte appliquée	Constante mesurée	Valeurs	Référence
COMPRESSION UNIAXIALE	Cube 15 mm	-	-	-	Module de Young (MN.m ⁻²)	8 à 18 (A & T) 13 à 27 (R)	Gibson, 1981
	Cube 16 mm	Atm	80 % 0,2 à 20 mm.min ⁻¹	-	Module de Young (MPa)	3,1 à 6 (A)	Rosa, 1988
						4,9 à 12,5 (T)	
					Energie de déformation (J.m ⁻³)	6 à 13 (R)	
						1,07 à 1,56 (A)	
	Cube 20 mm Qualité variable	7 % eau	80 % 2 mm.min ⁻¹	-	Module de Young (MPa)	1,06 à 1,5 (T)	Anjos, 2008
						1,83 à 2,05 (R)	
					Energie de déformation (J.m ⁻³)	16,6 à 17,1 (A)	
						11,2 à 13,4 (T)	
	Bouchon	20 °C	33 % 10,2 mm.min ⁻¹	-	Force à 33 % de déformation (N)	17,9 à 18,6 (R)	Giunchi, 2008
						1,71 à 1,83 (A)	
						1,36 à 1,57 (T)	
						1,27 à 1,48 (R)	
Cube 20 mm Densité variable	5 % eau	50 % 2 mm.min ⁻¹	-	Module de Young (MPa)	1006 à 1046	Anjos, 2014	
					16,3 à 18,5 (A)		
					14,4 à 19,1 (T)		
Cube 18 mm	7 % eau	2 mm.min ⁻¹	-	Module de Young (MPa)	17,4 à 26,1 (R)	Oliveira, 2014	
					6,6 à 11,8 (A & T)		
				Energie de déformation (J.cm ⁻³)	7,4 à 13,4 (R)		
					1,1 à 3,3 (A & T)		
Cube 15 mm	Hydratation variable (0 à 100 % HR)	80 % 60 mm.min ⁻¹	-	Module de Young (MPa)	1,4 à 3,4 (R)	Lagorce-Tachon, 2015	
					6,6 à 28,3 (T)		
Cube 15 mm	Hydratation variable (0 à 100 % HR)	80 % 60 mm.min ⁻¹	-	Module de Young (MPa)	10,5 à 46,9 (R)	Lagorce-Tachon, 2016	
					9,7 à 28,3 (T)		

TRACTION UNIAXIALE	-	-	-	-	Déformation max (%)	5 (A & T)	Gibson, 1981
						9 (R)	
	Contrainte max (MPa)	0,9 à 1,3 (A & T)					
		0,8 à 1,2 (R)					
	Plaque 30x5x60 mm	5 % eau	$8,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	-	Déformation max (%)	5,5 à 9,9 (A)	Rosa, 1991
						0 à 18,7 (T)	
	Contrainte max (MPa)	6,8 à 29,2 (R)					
		0,5 à 0,9 (A)					
		0,6 à 1 (T)					
		1,1 à 1,3 (R)					
	Plaque 30x5x60 mm Qualité variable	7 % eau	$5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$	-	Module de Young (MPa)	22,9 à 36,7 (A)	Anjos, 2009
					Déformation max (%)	5 à 8,2 (A)	
Contrainte max (MPa)					0,73 à 1,27 (A)		
Plaque 30x5x60 mm Qualité variable	7 % eau	$5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$	-	Module de Young (MPa)	18,6 à 24,3 (T)	Anjos, 2010	
				Déformation max (%)	4,4 à 6 (T)		
				Contrainte max (MPa)	0,5 à 0,75 (T)		
PENETROMETRIE	Bouchon	-	33 %	-	Raideur (N)	41	Giunchi, 2008
					Limite élastique (%)	2,7	

TORSION	-	-	-	-	Cisaillement max (MPa)	0,7	Fortes, 2004	
					Distorsion max	0,08		
					Module de cisaillement (MPa)	9,1		
FLEXION 3 POINTS	Plaque 150x20x20 mm Qualité variable	7 % eau	2 mm.min ⁻¹	-	Module de Young (MPa)	6,3 à 22,5	Anjos, 2011	
					Déformation max (%)	11,2 à 18,4		
					Contrainte max (MPa)	0,98 à 1,67		
EXTRACTION	Bouchon	40 mm d'enfoncement	300 mm.min ⁻¹	-	Energie d'extraction (Nm)	1,03 à 1,65	Godden, 2001	
	Bouchon	60 % d'HR	2 mm.min ⁻¹	-	Force d'extraction (N)	228 à 342		
	Bouchon	Col de 17,7 mm de diamètre	300 mm.min ⁻¹	-	Force d'extraction (kg)	15 à 45	Silva, 2003	
RELACTION	Bouchon	-	33 %	-	Force d'extraction (N)	176 à 216	Giunchi, 2008	
RELAXATION	Bouchon	-	33 %	-	Indice de résilience	0,236	Giunchi, 2008	
FLUAGE	Cube 5 mm	0 à 50 °C	-	0,1 MPa (0,5 à 30 min)	Relation entre le temps de contrainte et le retour élastique final		Mano, 2007	
RETOUR ELASTIQUE	Cube 16 mm	Atm	2,1x10 ⁻² à 2,1x10 ⁻⁴ s ⁻¹	30 %	-	Retour élastique (%)	100 % à 10j	Rosa, 1988
	Cube 20 mm Qualité variable	5 % eau	50 % 2 mm.min ⁻¹	80 %		Retour élastique (%)	90 % à 70j	
						90 à 95 % à 11j	Anjos, 2014	

ATMD	Plaque 35x13x3 mm	53 % HR 25 °C	8,3 % F : 1,2 à 18 Hz RT : 10 °C.min ⁻¹ Amp : 250 µm GT : -100 à 100 °C	-	Module de Young complexe (MPa)	20	Lagorce-Tachon, 2015
					Transition vitreuse (°C)	10	
					Relaxation secondaire (°C)	-70	
	Plaque 5x2,5 mm	-	-	F : 0,6 à 30 Hz RT : 4 °C.min ⁻¹ Contrainte : 10 ⁵ Pa GT : -40 à 120 °C	Transition vitreuse (°C)	20	Mano, 2002

- : Non renseigné, F : fréquence, RT : rampe de température, GT : gamme de température, A : axial, R : radial, T : tangentiel, Atm : atmosphère

Annex B :

Overview of OTR values obtained or recalculated from the literature obtained for stoppers permeation, including all experimental conditions

Type of stopper	Supplier	Quality/ Specifications	Number of replicates	Method	T (°C)	Gas studied	Δp (hPa)	RH (%)	Thickness of the stopper (mm)	Diameter (mm) Surface exposed-gas transfer (m ²)	Treatment (T) Surface treatment (ST)	Storage conditions (time, position, wine ...)	Measured value as given in literature	Calculated values Gas transfer rate (mmol.m ⁻² .s ⁻¹) Permeability (mol.Pa ⁻¹ .m ⁻¹ .s ⁻¹) Permeance (mol.Pa ⁻¹ .m ⁻² .s ⁻¹) Diffusion coefficient (m ² .s ⁻¹)	Reference													
Cork	ns	ns	10-38	SO ₂ loss Rankine & Pocock method Wine volume: ns	ns	O ₂	1000	Int: Wine vapor contact Ext: ns	38	Compressed in bottleneck (2.69x10 ⁻⁴ m ²)	T: Peroxide	Chardonnay Wine (1995) Storage: ns	External conditions	100 % N ₂	8.9 ± 11.5 mg SO ₂ .L ⁻¹	nc	Waters & al. 1996											
											Air			17.1 ± 14.6 mg SO ₂ .L ⁻¹														
											100 % O ₂			26.5 ± 18.5 mg SO ₂ .L ⁻¹														
											100 % N ₂			27.4 ± 17.2 mg SO ₂ .L ⁻¹														
									44	Compressed in bottleneck (2.69x10 ⁻⁴ m ²)	T: Peroxide	Chardonnay Wine (1991) 3 years storage	100 % O ₂	20.5 ± 10.2 mg SO ₂ .L ⁻¹														
											T: Chlorine		100 % N ₂	2.5 ± 4.4 mg SO ₂ .L ⁻¹														
											T: Peroxide		Air	4.5 ± 3.9 mg SO ₂ .L ⁻¹														
													100 % O ₂	1.2 ± 3.7 mg SO ₂ .L ⁻¹														
									44	Compressed in bottleneck (2.69x10 ⁻⁴ m ²)	T: Peroxide	Chardonnay Wine (1991) 3 years storage	100 % N ₂	0 mg SO ₂ .L ⁻¹														
													Air	0.2 ± 5.6 mg SO ₂ .L ⁻¹														
													100 % O ₂	0 mg SO ₂ .L ⁻¹														
													100 % O ₂	0 mg SO ₂ .L ⁻¹														
Cork	ns	Grade 2	17-24	SO ₂ loss Rankine & Pocock method	13-31	O ₂	1000	Int: Wine vapor contact Ext: ns	38	Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	T: Chlorine	Semillon/ Chardonnay (1995) Horizontal storage	External conditions	16 Months	30 to 34 mg SO ₂ .L ⁻¹	8.39x10 ⁻⁶ to 9.51x10 ⁻⁶ 8.39x10 ⁻¹⁴ to 9.51x10 ⁻¹⁴ 3.19x10 ⁻¹⁵ to 3.61x10 ⁻¹⁵	Caloghris & al. 1997											
											T: Peroxide			22 Months	24 to 34 mg SO ₂ .L ⁻¹	4.88x10 ⁻⁶ to 6.91x10 ⁻⁶ 4.88x10 ⁻¹⁴ to 6.91x10 ⁻¹⁴ 1.85x10 ⁻¹⁵ to 2.63x10 ⁻¹⁵												
											T: Peroxide			16 Months	20 to 29 mg SO ₂ .L ⁻¹	5.59x10 ⁻⁶ to 8.11x10 ⁻⁶ 5.59x10 ⁻¹⁴ to 8.11x10 ⁻¹⁴ 2.13x10 ⁻¹⁵ to 3.08x10 ⁻¹⁵												
														22 Months	27 to 33 mg SO ₂ .L ⁻¹	5.49x10 ⁻⁶ to 6.71x10 ⁻⁶ 5.49x10 ⁻¹⁴ to 6.71x10 ⁻¹⁴ 2.09x10 ⁻¹⁵ to 2.55x10 ⁻¹⁵												
									ns	ns	ns			23-24	Wine volume: 375 mL	13-31		O ₂	1000	Int: Wine vapor contact Ext: ns	ns	ns	ns	Horizontal storage	External conditions	16 Months	20 mg SO ₂ .L ⁻¹	5.59x10 ⁻⁶ 5.59x10 ⁻¹⁴
																										22 Months	23 mg SO ₂ .L ⁻¹	4.68x10 ⁻⁶ 4.68x10 ⁻¹⁴
																										16 Months	19 to 22 mg SO ₂ .L ⁻¹	5.31x10 ⁻⁶ to 6.15x10 ⁻⁶ 5.31x10 ⁻¹⁴ to 6.15x10 ⁻¹⁴
																										22 Months	23 to 27 mg SO ₂ .L ⁻¹	4.68x10 ⁻⁶ to 5.49x10 ⁻⁶ 4.68x10 ⁻¹⁴ to 5.49x10 ⁻¹⁴
Cork + Screwcap	ns + ACI	Grade 2 + Aluminium/Tin	20-24	SO ₂ loss Rankine & Pocock method	13-31	O ₂	1000	Int: Wine vapor contact Ext: ns	ns	ns	T: Chlorine	Horizontal storage	External conditions	16 Months	22 to 25 mg SO ₂ .L ⁻¹	6.15x10 ⁻⁶ to 6.99x10 ⁻⁶ 6.15x10 ⁻¹⁴ to 6.99x10 ⁻¹⁴												
											T: Peroxide			22 Months	25 to 27 mg SO ₂ .L ⁻¹	5.08x10 ⁻⁶ to 5.49x10 ⁻⁶ 5.08x10 ⁻¹⁴ to 5.49x10 ⁻¹⁴												

Microagglomerated	Altec	ns	10	Manometric	ns	O ₂	1000	0 %	ns	ns	ns	ns	4.04 ± 2.41 barrer	1.4x10 ⁻¹⁵ ± 8.34x10 ⁻¹⁶	Sanchez & al. 1998									
						N ₂							4.05 ± 2.26 barrer	1.4x10 ⁻¹⁵ ± 7.82x10 ⁻¹⁶										
						CO ₂							6.08 ± 2.51 barrer	2.1x10 ⁻¹⁵ ± 8.68x10 ⁻¹⁶										
						O ₂							2.85 ± 3.18 barrer	9.86x10 ⁻¹⁶ ± 1.1x10 ⁻¹⁵										
						N ₂							1.49 ± 0.45 barrer	5.16x10 ⁻¹⁶ ± 1.56x10 ⁻¹⁶										
						CO ₂							2.13 ± 2.19 barrer	7.37x10 ⁻¹⁵ ± 7.58x10 ⁻¹⁶										
Microagglomerated	Altec	ns	10	Manometric	25	O ₂	1000	0 %	10	Compressed 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	ns	1.80x10 ⁻¹³ mol.Pa ⁻¹ .m ⁻¹ .s ⁻¹	1.80x10 ⁻³ 1.80x10 ⁻¹¹	Rabiot & al. 1999									
								80 %					Compressed 2.69x10 ⁻⁴ m ²	8.70x10 ⁻¹³ mol.Pa ⁻¹ .m ⁻¹ .s ⁻¹		8.70x10 ⁻³ 8.70x10 ⁻¹¹								
								0 %					Compressed 3.46x10 ⁻⁴ m ²	9.30x10 ⁻¹³ mol.Pa ⁻¹ .m ⁻¹ .s ⁻¹		9.30x10 ⁻³ 9.30x10 ⁻¹¹								
								ns					ns	1.40x10 ⁻¹³ mol.Pa ⁻¹ .m ⁻¹ .s ⁻¹		1.40x10 ⁻¹¹								
						CO ₂		ns		ns			ns	ns		ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1.70x10 ⁻⁸ m ² .s ⁻¹	-
																							2.00x10 ⁻¹³ mol.Pa ⁻¹ .m ⁻¹ .s ⁻¹	2.00x10 ⁻¹¹
																							4.00x10 ⁻⁸ m ² .s ⁻¹	-
						He		ns		ns			ns	ns		ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	6.00x10 ⁻¹³ mol.Pa ⁻¹ .m ⁻¹ .s ⁻¹	6.00x10 ⁻¹¹
Screwcaps	ns	Synthetic joint	ns	ns	ns	O ₂	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	Empty bottle	2.3 to 4.2 mm ³ .cap ⁻¹ .day ⁻¹	4.42x10 ⁻⁶ to 8.08x10 ⁻⁶	Vasserot & al. 2001							
				CO ₂ loss		CO ₂									ns	ns		ns	ns	Bottle with refermented Wine	160 to 300 mm ³ .cap ⁻¹ .day ⁻¹	3.08x10 ⁻⁴ to 5.77x10 ⁻⁴		

Cork	ns	ns	4-20	SO ₂ loss Rankine & Pocock method	22-13	O ₂	1000	Int: Wine vapor contact Ext: 45-65 %	44	Initial ø 24 mm Compressed In bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	T: Peroxide ST: ns	Semillon Wine	6 Months	Horizontal	9 ± 4 mg SO ₂ .L ⁻¹
													12 Months	Horizontal	18 ± 5 mg SO ₂ .L ⁻¹
Micro agglomerated	Sabaté Amorim	Altec Twinetop	Ecorc	Extruded	Wine volume: ns	37-38	Initial ø 21-22 mm Compressed In bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	T: Peroxide ST: ns	44-45	Initial ø 24 mm Compressed In bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	T: Peroxide ST: ns	Semillon Wine	6 Months	Horizontal	11 ± 3 mg SO ₂ .L ⁻¹
													12 Months	Horizontal	18 ± 5 mg SO ₂ .L ⁻¹
Synthetic	Tage Auscork	Moulded	Aegis Integra	ns	36-38	Initial ø 21-22 mm Compressed In bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	42-45	Initial ø 22-26mm Compressed In bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	Semillon Wine	6 Months	Horizontal	11 ± 3 mg SO ₂ .L ⁻¹	
												12 Months	Horizontal	21 ± 4 mg SO ₂ .L ⁻¹	
Screwcap	Auscacp	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	Semillon Wine	6 Months	Horizontal	11 ± 3 mg SO ₂ .L ⁻¹	
												12 Months	Horizontal	21 ± 4 mg SO ₂ .L ⁻¹	
													6 Months	Vertical	14 ± 2 mg SO ₂ .L ⁻¹
													12 Months	Horizontal	21 ± 4 mg SO ₂ .L ⁻¹
													12 Months	Vertical	23 ± 6 mg SO ₂ .L ⁻¹
													18 Months	Vertical	17 ± 3 mg SO ₂ .L ⁻¹ (Free)
													6 Months	Horizontal	6.5 ± 1.5 mg SO ₂ .L ⁻¹
													6 Months	Vertical	9 ± 2 mg SO ₂ .L ⁻¹
													12 Months	Horizontal	14 ± 3 mg SO ₂ .L ⁻¹
													12 Months	Vertical	14.5 ± 1.5 mg SO ₂ .L ⁻¹
													18 Months	Vertical	13 ± 1 mg SO ₂ .L ⁻¹ (Free)
													6 Months	Horizontal	11.7 ± 3.5 mg SO ₂ .L ⁻¹
													6 Months	Vertical	13.3 ± 2.5 mg SO ₂ .L ⁻¹
													12 Months	Horizontal	22.7 ± 6 mg SO ₂ .L ⁻¹
													12 Months	Vertical	23.7 ± 5.1 mg SO ₂ .L ⁻¹
													18 Months	Vertical	19 ± 2.6 mg SO ₂ .L ⁻¹ (Free)
													6 Months	Horizontal	10.7 ± 0.6 mg SO ₂ .L ⁻¹
													6 Months	Vertical	11.3 ± 0.6 mg SO ₂ .L ⁻¹
													12 Months	Horizontal	20.7 ± 0.6 mg SO ₂ .L ⁻¹
													12 Months	Vertical	21.3 ± 0.6 mg SO ₂ .L ⁻¹
													18 Months	Vertical	19 ± 1 mg SO ₂ .L ⁻¹ (Free)
													6 Months	Horizontal	21.7 ± 14.6 mg SO ₂ .L ⁻¹
													6 Months	Vertical	22.3 ± 10.7 mg SO ₂ .L ⁻¹
													12 Months	Horizontal	36.3 ± 20.3 mg SO ₂ .L ⁻¹
													12 Months	Vertical	36.7 ± 17.8 mg SO ₂ .L ⁻¹
													18 Months	Vertical	20 ± 5.7 mg SO ₂ .L ⁻¹ (Free)
													6 Months	Horizontal	4 ± 4 mg SO ₂ .L ⁻¹
													6 Months	Vertical	5 ± 5 mg SO ₂ .L ⁻¹
													12 Months	Horizontal	10 ± 5 mg SO ₂ .L ⁻¹
													12 Months	Vertical	13 ± 8 mg SO ₂ .L ⁻¹
													18 Months	Vertical	9 ± 2 mg SO ₂ .L ⁻¹ (Free)
													nc		

Cork	ns	Grade 2	30	SO ₂ loss	20-25	O ₂	1000	Int: Wine vapor contact Ext: ns	45	Initial ø 24 mm	ST: Silicone	Red Wine Cabernet-Sauvignon	6 Months	12 mg SO ₂ .L ⁻¹	1.79x10 ⁻⁵ 1.79x10 ⁻¹³ 8.05x10 ⁻¹⁵	
													12 Months	18 mg SO ₂ .L ⁻¹	1.34x10 ⁻⁵ 1.34x10 ⁻¹³ 6.04x10 ⁻¹⁵	
Microagglomerated	Sabaté. Amorim	Altec. TWineTop	60	Wine volume: 750 mL	20-25	O ₂	1000	Int: Wine vapor contact Ext: ns	44	Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone	Red Wine Cabernet-Sauvignon	6 Months	12 to 17 mg SO ₂ .L ⁻¹	1.79x10 ⁻⁵ to 2.53x10 ⁻⁵ 1.79x10 ⁻¹³ to 2.53x10 ⁻¹³ 7.87x10 ⁻¹⁵ to 1.12x10 ⁻¹⁴	
													12 Months	18 mg SO ₂ .L ⁻¹	1.34x10 ⁻⁵ 1.34x10 ⁻¹³ 5.90x10 ⁻¹⁵	
												White Wine Sauvignon	6 Months	0 to 10 mg SO ₂ .L ⁻¹	0 to 1.49x10 ⁻⁵ 0 to 1.49x10 ⁻¹³ 0 to 6.56x10 ⁻¹⁵	
													12 Months	14 to 20 mg SO ₂ .L ⁻¹	1.04x10 ⁻⁵ to 1.49x10 ⁻⁵ 1.04x10 ⁻¹³ to 1.49x10 ⁻¹³ 4.59x10 ⁻¹⁵ to 6.56x10 ⁻¹⁵	
Synthetic	Extruded (Nomacorc. Neocork)	Moulded (Integra. Täge)	120	SO ₂ loss Wine volume: 750 mL	20-25	O ₂	1000	Int: Wine vapor contact Ext: ns	44-43	Initial ø 22 mm	Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²²	ns	Red Wine Cabernet-Sauvignon	6 Months	16 mg SO ₂ .L ⁻¹	2.39x10 ⁻⁵ 2.39x10 ⁻¹³ 1.05x10 ⁻¹⁴
														12 Months	18 to 22 mg SO ₂ .L ⁻¹	1.34x10 ⁻⁵ to 1.64x10 ⁻⁵ 1.34x10 ⁻¹³ to 1.64x10 ⁻¹³ 5.90x10 ⁻¹⁵ to 7.22x10 ⁻¹⁵
													White Wine Sauvignon	6 Months	24 to 38 mg SO ₂ .L ⁻¹	3.58x10 ⁻⁵ to 5.67x10 ⁻⁵ 3.58x10 ⁻¹³ to 5.67x10 ⁻¹³ 1.57x10 ⁻¹⁴ to 2.49x10 ⁻¹⁴
														12 Months	28 to 32 mg SO ₂ .L ⁻¹	2.09x10 ⁻⁵ to 2.39x10 ⁻⁵ 2.09x10 ⁻¹³ to 2.39x10 ⁻¹³ 9.18x10 ⁻¹⁵ to 1.05x10 ⁻¹⁴
	37								Initial ø 21-22 mm	Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	Red Wine Cabernet-Sauvignon	6 Months	5 to 20 mg SO ₂ .L ⁻¹	7.45x10 ⁻⁶ to 2.98x10 ⁻⁵ 7.45x10 ⁻¹⁴ to 2.98x10 ⁻¹³ 2.76x10 ⁻¹⁵ to 1.10x10 ⁻¹⁴	
													12 Months	22 to 27 mg SO ₂ .L ⁻¹	1.64x10 ⁻⁵ to 2.01x10 ⁻⁵ 1.64x10 ⁻¹³ to 2.01x10 ⁻¹³ 6.07x10 ⁻¹⁵ to 7.45x10 ⁻¹⁵	
												White Wine Sauvignon	6 Months	28 to 31mg SO ₂ .L ⁻¹	4.17x10 ⁻⁵ to 4.62x10 ⁻⁵ 4.17x10 ⁻¹³ to 4.62x10 ⁻¹³ 1.54x10 ⁻¹⁴ to 1.71x10 ⁻¹⁴	
													12 Months	24 to 28 mg SO ₂ .L ⁻¹	1.79x10 ⁻⁵ to 2.09x10 ⁻⁵ 1.79x10 ⁻¹³ to 2.09x10 ⁻¹³ 6.62x10 ⁻¹⁵ to 7.72x10 ⁻¹⁵	

Cork	ns	ns	ns	Coulometric	23	O ₂	ns	Ambient	ns	Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	ns	0.078 to 0.083 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.5x10 ⁻⁴ to 1.6x10 ⁻⁴	Silva & al. 2003		
Synthetic	Enoplastic	Polyethylene									With diaphragme		0.015 to 0.017 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	2.88x10 ⁻⁵ to 3.27x10 ⁻⁵			
											Without diaphragme		0.03 to 0.038 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	5.77x10 ⁻⁵ to 7.31x10 ⁻⁵			
Cork	ns	ns	24	Coulometric	ns	O ₂	ns	ns	ns	Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	ns	0.30 to 1.29 mg.stopper ⁻¹ .month ⁻¹	1.33x10 ⁻⁵ to 5.70x10 ⁻⁵	Peck & al. 2005		
Synthetic	Moulded												0.43 to 1.29 mg.stopper ⁻¹ .month ⁻¹	1.90x10 ⁻⁵ to 5.70x10 ⁻⁵			
Screw-cap	ns												0.003 to 0.0039 mg.stopper ⁻¹ .month ⁻¹	1.33x10 ⁻⁷ to 1.72x10 ⁻⁷			
Cork	ns	ns	ns	Coulometric	ns	O ₂	ns	ns	44	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	ns	0.001 to 1 cm ³ .stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.92x10 ⁻⁶ to 1.92x10 ⁻³	Hart & al. 2005		
Synthetic									ns	ns			ns	Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²		0.01 cm ³ .stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.92x10 ⁻⁵
Screw-cap																< 0.001 cm ³ stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.92x10 ⁻⁶
Cork	ns	ns	12	Coulometric	ns	O ₂	ns	ns	44	Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	ns	0.0001 to 0.12 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.92x10 ⁻⁷ to 2.36x10 ⁻⁴	Godden & al. 2005		
Microagglomerated	Sabaté	Altec	6						ns				0.0007 to 0.0013 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.35x10 ⁻⁶ to 2.50x10 ⁻⁶			
Screwcap	Auscap	Aluminium							ns				0.0002 to 0.0008 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	3.85x10 ⁻⁷ to 1.54x10 ⁻⁶			

Cork		Amorim				4	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Int: Liquid contact Ext: 65%	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone	Horizontal storage	1 st Month	2.3 ± 0.6 mg.L ⁻¹ .month ⁻¹	-
Microagglomerated		Grade 1 (porosity 8%)	Grade 1 (porosity 7.7%)	Grade 1 (porosity 5.2%)	Grade 3 colmated										Agglomerated	Neutrocork	TWine Top
Synthetic	Supremcorg	Moulded					45	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone	Horizontal storage	1 st Month	3.8 ± 1.1 mg.L ⁻¹ .month ⁻¹	-
	Nomacorc	Extruded													44	Colorimetric Reactant: 350 mL	20
						45	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone	Horizontal storage	1 st Month			
														45	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂
						45	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone	Horizontal storage				
														44	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂
						45	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone	Horizontal storage				
														44	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂
						44	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone	Horizontal storage				
														44	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂
						45	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Initial ø 23 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: nc	Horizontal storage				
														45	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂
						45	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Initial ø 23 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: nc	Horizontal storage				
														43	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂
						43	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: nc	Horizontal storage				
														43	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂

Lopes & al. 2005

Cork	ns	ns	48	SO ₂ loss Rankine and Pocock method	6-14	O ₂	1000	Int: Wine liquid/vapor contact Ext: 80%	44	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	White Sauvignon Vertical storage 23 Months	22 ± 1 mg SO ₂ .L ⁻¹	8.63x10 ⁻⁶ ± 3.92x10 ⁻⁷ 8.63x10 ⁻¹⁴ ± 3.92x10 ⁻¹⁵ 3.80x10 ⁻¹⁵ ± 1.73x10 ⁻¹⁶	Brakovich & al. 2005	
Screwcap	Stelvin	Joint Saran							ns	In bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	White Sauvignon Horizontal storage 23 Months	17.7 ± 2.4 mg SO ₂ .L ⁻¹	6.94x10 ⁻⁶ ± 9.42x10 ⁻⁷ 6.94x10 ⁻¹⁴ ± 9.42x10 ⁻¹⁵		
Cork	Amorim	Flor (porosity 2.8%) Grade 1 (Porosity 8.2%)	4	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Int: Liquid/vapor contact Ext: 65%	45	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone T: Peroxide	1 st Month		25 to 45 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-	Lopes & al. 2006
Microagglomerated		Neutrocork. TWineTop										Extruded	Horizontal	2-12 Months	1.7 to 6.1 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	
	12-36 Months		0.1 to 2.3 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.20x10 ⁻⁶ to 6.76x10 ⁻⁶ 1.20x10 ⁻¹⁴ to 6.76x10 ⁻¹⁴ 5.40x10 ⁻¹⁶ to 3.04x10 ⁻¹⁵												
Synthetic	Nomacorq	Moulded	Vertical	2-12 Months	0.5 to 4.4 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-										
				12-24 Months	0.1 to 2.7 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	4.42x10 ⁻⁷ to 6.19x10 ⁻⁶ 4.42x10 ⁻¹⁵ to 6.19x10 ⁻¹⁴ 1.99x10 ⁻¹⁶ to 2.79x10 ⁻¹⁵										
Screwcap	Pechiney	Joint Saran	44	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: nc	1 st Month		15 to 40 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-							
						Horizontal	2-36 Months	0.1 to 0.4 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.90x10 ⁻⁷ to 7.59x10 ⁻⁷ 1.90x10 ⁻¹⁵ to 7.59x10 ⁻¹⁵ 8.34x10 ⁻¹⁷ to 3.34x10 ⁻¹⁶							
Synthetic	Supremecorq	Extruded	Vertical	2-24 Months	0.1 to 0.9 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹		1.90x10 ⁻⁷ to 1.71x10 ⁻⁶ 1.90x10 ⁻¹⁵ to 1.71x10 ⁻¹⁴ 8.34x10 ⁻¹⁷ to 7.51x10 ⁻¹⁶									
				43	Initial ø 22 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: nc	1 st Month		30 to 40 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-						
Horizontal	2-36 Months	6.2 to 6.5 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.18x10 ⁻⁵ to 1.23x10 ⁻⁵ 1.18x10 ⁻¹³ to 1.23x10 ⁻¹³ 5.29x10 ⁻¹⁵ to 5.55x10 ⁻¹⁵													
	Synthetic	Supremecorq	Moulded	Vertical	2-24 Months	7.8 to 9 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.48x10 ⁻⁵ to 1.71x10 ⁻⁵ 1.48x10 ⁻¹³ to 1.71x10 ⁻¹³ 6.66x10 ⁻¹⁵ to 7.68x10 ⁻¹⁶									
45					Initial ø 21 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone	1 st Month		35 to 45 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-						
	Horizontal	2-36 Months	11.4 to 14.7 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	2.16x10 ⁻⁵ to 2.79x10 ⁻⁵ 2.16x10 ⁻¹³ to 2.79x10 ⁻¹³ 9.30x10 ⁻¹⁵ to 1.20x10 ⁻¹⁴												
Synthetic		Supremecorq	Moulded	Vertical	2-24 Months	11.4 to 12.2 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	2.16x10 ⁻⁵ to 2.31x10 ⁻⁵ 2.16x10 ⁻¹³ to 2.31x10 ⁻¹³ 9.30x10 ⁻¹⁵ to 9.95x10 ⁻¹⁵									
	ns				In bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	1 st Month		< 250 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-						
Horizontal		2-36 Months	0.2 to 0.7 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	3.79x10 ⁻⁷ to 1.33x10 ⁻⁶ 3.79x10 ⁻¹⁵ to 1.33x10 ⁻¹⁴												

Cork	Amorim	Grade 3	4	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Int: Liquid contact Ext: 65%	44	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone T: Peroxide	Horizontal storage Interface glass- Cork	1 st Month	20 ± 3 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-
													2-12 Months	2 ± 0.2 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-
Microagglomerated	Neutrocork	Neutrocork	4	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Int: Liquid contact Ext: 65%	44	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone T: Peroxide	Horizontal storage Interface glass- Cork	12-24 Months	0.5 ± 0.2 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	2.37x10 ⁻⁶ ± 3.79x10 ⁻⁷ 2.37x10 ⁻¹⁴ ± 3.79x10 ⁻¹⁵ 1.04x10 ⁻¹⁵ ± 1.67x10 ⁻¹⁶
													1 st Month	20 ± 3 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-
Synthetic	Nomacor	Extruded	4	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Int: Liquid contact Ext: 65%	43	Initial ø 22 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: nc	Horizontal storage Interface glass- Cork	2-12 Months	1.8 ± 0.5 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-
													12-24 Months	0.2 ± 0.1 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.90x10 ⁻⁶ ± 5.69x10 ⁻⁷ 1.90x10 ⁻¹⁴ ± 5.69x10 ⁻¹⁵ 8.34x10 ⁻¹⁶ ± 2.50x10 ⁻¹⁶
Microagglomerated	Neutrocork	Neutrocork	4	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Int: Liquid contact Ext: 65%	44	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone T: Peroxide	Horizontal storage Interface et Cork covered	1 st Month	24 ± 2 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-
													2-12 Months	1.6 ± 0.5 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-
Synthetic	Nomacor	Extruded	4	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Int: Liquid contact Ext: 65%	43	Initial ø 22 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: nc	Horizontal storage Interface et Cork covered	12-24 Months	0.2 ± 0.1 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.71x10 ⁻⁶ ± 5.69x10 ⁻⁷ 1.71x10 ⁻¹⁴ ± 5.69x10 ⁻¹⁵ 7.51x10 ⁻¹⁶ ± 2.50x10 ⁻¹⁶
													1 st Month	17 ± 3 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-
Microagglomerated	Neutrocork	Neutrocork	4	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Int: Liquid contact Ext: 65%	44	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone T: Peroxide	Horizontal storage Interface glass- Cork	2-24 Months	0.3 ± 0.1 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	5.69x10 ⁻⁷ ± 1.90x10 ⁻⁷ 5.69x10 ⁻¹⁵ ± 1.90x10 ⁻¹⁵ 2.50x10 ⁻¹⁶ ± 8.34x10 ⁻¹⁷
													1 st Month	17 ± 3 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-
Synthetic	Nomacor	Extruded	4	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Int: Liquid contact Ext: 65%	43	Initial ø 22 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: nc	Horizontal storage Interface covered	2-24 Months	0.2 ± 0.1 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	3.79x10 ⁻⁷ ± 1.90x10 ⁻⁷ 3.79x10 ⁻¹⁵ ± 1.90x10 ⁻¹⁵ 1.67x10 ⁻¹⁶ ± 8.34x10 ⁻¹⁷
													1 st Month	14 ± 4 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-
Microagglomerated	Neutrocork	Neutrocork	4	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Int: Liquid contact Ext: 65%	44	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone T: Peroxide	Horizontal storage Interface et Cork covered	2-24 Months	0.2 ± 0.1 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	3.79x10 ⁻⁷ ± 1.90x10 ⁻⁷ 3.79x10 ⁻¹⁵ ± 1.90x10 ⁻¹⁵ 1.67x10 ⁻¹⁶ ± 8.34x10 ⁻¹⁷
													1 st Month	30 ± 3 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-
Synthetic	Nomacor	Extruded	4	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Int: Liquid contact Ext: 65%	43	Initial ø 22 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: nc	Horizontal storage Interface glass- Cork	2-24 Months	6.5 ± 1 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.23x10 ⁻⁵ ± 1.90x10 ⁻⁶ 1.23x10 ⁻¹³ ± 1.90x10 ⁻¹⁴ 5.30x10 ⁻¹⁵ ± 8.15x10 ⁻¹⁶
													1 st Month	30 ± 3 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-
Microagglomerated	Neutrocork	Neutrocork	4	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Int: Liquid contact Ext: 65%	44	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: Silicone T: Peroxide	Horizontal storage Interface covered	2-24 Months	6.9 ± 0.3 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.31x10 ⁻⁵ ± 5.69x10 ⁻⁷ 1.31x10 ⁻¹³ ± 5.69x10 ⁻¹⁵ 5.63x10 ⁻¹⁵ ± 2.45x10 ⁻¹⁶
													1 st Month	27 ± 1 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-
Synthetic	Nomacor	Extruded	4	Colorimetric Reactant: 350 mL	20	O ₂	1000	Int: Liquid contact Ext: 65%	43	Initial ø 22 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST: nc	Horizontal storage Interface et Cork covered	2-24 Months	1.3 ± 0.3 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	2.47x10 ⁻⁶ ± 5.69x10 ⁻⁷ 2.47x10 ⁻¹⁴ ± 5.69x10 ⁻¹⁵ 1.06x10 ⁻¹⁵ ± 2.45x10 ⁻¹⁶
													1 st Month	30 ± 3 µL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	-

Cork	Rich Xiberta	Extra Quality	12	O ₂ titration Reactif : 740 mL	20	O ₂	1000	Int: Vapor contact Ext: ns	38	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	24h Horizontal storage	Without Agitation	2.44 mg.L ⁻¹	2.43x10 ⁻³ 2.43x10 ⁻¹¹ 9.23x10 ⁻¹³
									45				With Agitation	3.75 mg.L ⁻¹	3.73x10 ⁻³ 3.73x10 ⁻¹¹ 1.42x10 ⁻¹²
49	Without Agitation	2.25 mg.L ⁻¹	2.24x10 ⁻³ 2.24x10 ⁻¹¹ 1.01x10 ⁻¹²												
Microagglomerated	Trefinos	One plus One	12	O ₂ titration Reactif : 740 mL	20	O ₂	1000	Int: Vapor contact Ext: ns	44	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	24h Horizontal storage	With Agitation	4.09 mg.L ⁻¹	4.07x10 ⁻³ 4.07x10 ⁻¹¹ 1.83x10 ⁻¹²
									44				Without Agitation	2.34 mg.L ⁻¹	2.33x10 ⁻³ 2.33x10 ⁻¹¹ 1.14x10 ⁻¹²
Oeno-Bouchage	Altec	With Agitation	4.46 mg.L ⁻¹	4.44x10 ⁻³ 4.44x10 ⁻¹¹ 2.17x10 ⁻¹²											
Screwcap	Pechniey	Multilayer joint	12	O ₂ titration Reactif : 740 mL	20	O ₂	1000	Int: Vapor contact Ext: ns	ns	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	24h Horizontal storage	Without Agitation	2.33 mg.L ⁻¹	2.32x10 ⁻³ 2.32x10 ⁻¹¹ 1.02x10 ⁻¹²
									44				With Agitation	4.61 mg.L ⁻¹	4.59x10 ⁻³ 4.59x10 ⁻¹¹ 2.02x10 ⁻¹²
Oeno-Bouchage	Altec	Without Agitation	2.40 mg.L ⁻¹	2.39x10 ⁻³ 2.39x10 ⁻¹¹ 1.05x10 ⁻¹²											
Synthetic	Normacorq	Extruded	12	O ₂ titration Reactif : 740 mL	20	O ₂	1000	Int: Vapor contact Ext: ns	42	Initial ø 22 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	24h Horizontal storage	With Agitation	5.21 mg.L ⁻¹	5.18x10 ⁻³ 5.18x10 ⁻¹¹ 2.28x10 ⁻¹²
									42				Without Agitation	2.34 mg.L ⁻¹	2.33x10 ⁻³ 2.33x10 ⁻¹¹
Supremcorq	Moulded	With Agitation	5.63 mg.L ⁻¹	5.60x10 ⁻³ 5.60x10 ⁻¹¹											
Synthetic	Normacorq	Extruded	12	O ₂ titration Reactif : 740 mL	20	O ₂	1000	Int: Vapor contact Ext: ns	37	Initial ø 21 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	24h Horizontal storage	Without Agitation	2.30 mg.L ⁻¹	2.29x10 ⁻³ 2.29x10 ⁻¹¹ 9.61x10 ⁻¹³
									37				With Agitation	6.12 mg.L ⁻¹	6.09x10 ⁻³ 6.09x10 ⁻¹¹ 2.56x10 ⁻¹²
Supremcorq	Moulded	Without Agitation	2.33 mg.L ⁻¹	2.32x10 ⁻³ 2.32x10 ⁻¹¹ 8.58x10 ⁻¹³											
Synthetic	Normacorq	Extruded	12	O ₂ titration Reactif : 740 mL	20	O ₂	1000	Int: Vapor contact Ext: ns	37	Initial ø 21 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	24h Horizontal storage	With Agitation	5.63 mg.L ⁻¹	5.60x10 ⁻³ 5.60x10 ⁻¹¹ 2.07x10 ⁻¹²
									37				Without Agitation	2.33 mg.L ⁻¹	2.32x10 ⁻³ 2.32x10 ⁻¹¹ 8.58x10 ⁻¹³
Supremcorq	Moulded	With Agitation	5.63 mg.L ⁻¹	5.60x10 ⁻³ 5.60x10 ⁻¹¹ 2.07x10 ⁻¹²											

Cork	Amorim	Flor	10	Colorimetric Reactant: 350 mL	Cellar	O ₂	1000	Int: Liquid/vapor contact Ext: Cellar	44	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	T : Peroxide ST : Silicone	Horizontal storage	24 Months	3.33 mg.L ⁻¹ .year ⁻¹	4.29x10 ⁻⁶ 4.29x10 ⁻¹⁴ 1.80x10 ⁻¹⁵
		Colmated												4 mg.L ⁻¹ .year ⁻¹	5.16x10 ⁻⁶ 5.16x10 ⁻¹⁴ 2.27x10 ⁻¹⁵
Microagglomerated	Amorim	Neutrocork	-	10	Cellar	O ₂	1000	Int: Liquid/vapor contact Ext: Cellar	45	Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	T : Peroxide ST : Silicone	Horizontal storage	24 Months	1.33 mg.L ⁻¹ .year ⁻¹	1.71x10 ⁻⁶ 1.71x10 ⁻¹⁴ 7.55x10 ⁻¹⁶
Agglomerated		1.33 mg.L ⁻¹ .year ⁻¹												1.71x10 ⁻⁶ 1.71x10 ⁻¹⁴ 7.72x10 ⁻¹⁶	
Synthetic	Nomacorc	Extruded	-	10	Cellar	O ₂	1000	Int: Liquid/vapor contact Ext: Cellar	43	Initial ø 22 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ST : ns	Horizontal storage	24 Months	10.66 mg.L ⁻¹ .year ⁻¹	1.37x10 ⁻⁵ 1.37x10 ⁻¹³ 5.91x10 ⁻¹⁵
Screwcaps	Pechiney	Saran							ns	In bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns			Vertical storage	1 mg.L ⁻¹ .year ⁻¹
Screwcaps	Pechiney	Saranex	-	10	Cellar	O ₂	1000	Int: Liquid/vapor contact Ext: Cellar	ns	In bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	Vertical storage	24 Months	2.33 mg.L ⁻¹ .year ⁻¹	1.29x10 ⁻⁷ 1.29x10 ⁻¹⁵
Synthetic	Nomacorc	Extruded												ns	Coulometric
Synthetic	Nomacorc	Extruded	-	10	Cellar	O ₂	1000	Int: Liquid/vapor contact Ext: Cellar	45	Initial ø 22 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	ns	ns	0.016 cc.day ⁻¹	3.08x10 ⁻⁵ 1.46x10 ⁻¹² 6.59x10 ⁻¹⁴
Screwcaps	Pechiney	Saranex												ns	Coulometric
Cork	ns	Grade 1	100	Colorimetric Reactant: 740 mL	26	O ₂	1000	Int: Vapor contact Ext: ns	44	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	Vertical storage	1 st Month	0.49 ± 0.2 mg.stopper ⁻¹ .month ⁻¹	-
Synthetic		Moulded							37-44	Initial ø 21.5-23 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²			2-3 Months	0.09 ± 0.05 mg.stopper ⁻¹ .month ⁻¹	5.37x10 ⁻⁶ ± 2.56x10 ⁻⁶ 5.37x10 ⁻¹⁴ ± 2.56x10 ⁻¹⁴ 2.36x10 ⁻¹⁵ ± 1.13x10 ⁻¹⁵
Synthetic	ns	Moulded	100	Colorimetric Reactant: 740 mL	26	O ₂	1000	Int: Vapor contact Ext: ns	37-44	Initial ø 21.5-23 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	Vertical storage	1 st Month	-	-
Cork													2-3 Months	0.36 ± 0.15 mg.stopper ⁻¹ .month ⁻¹	1.59x10 ⁻⁵ ± 6.63x10 ⁻⁶ 1.59x10 ⁻¹³ ± 6.63x10 ⁻¹⁴

Lopes & al. 2009

Poças & al. 2009

Broto & al. 2010

Synthetic	Nomacorc	Extruded	5	Chemi-luminescence Wine volume: ns	23	O ₂	1000	Int: Wine vapor contact Ext: amb	37	Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	Vertical storage	11.9 µg.bottle ⁻¹ . day ⁻¹	1.6x10 ⁻⁵ 1.6x10 ⁻¹³ 5.92x10 ⁻¹⁵	Caillé & al. 2010	
							4		38				8 µg.bottle ⁻¹ . day ⁻¹	1.08x10 ⁻⁵ 1.08x10 ⁻¹³ 4.09x10 ⁻¹⁵		
							0						1.9 µg.bottle ⁻¹ . day ⁻¹	2.55x10 ⁻⁶ 6.39x10 ⁻¹² 2.43x10 ⁻¹³		
													0.8 µg.bottle ⁻¹ . day ⁻¹	1.08x10 ⁻⁶		
Agglomerated A2R	ns	ns	6	Modeling Initial CO ₂ 12 g.L ⁻¹	12	CO ₂	1000	Int: Wine vapor contact Ext: ns	Penetration into bottleneck 26 mm	Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	2 Months storage	11.6 ± 0.3 g.stopper ⁻¹ .L ⁻¹	1.6x10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹	-	Liger-Belair & al. 2011
									Penetration into bottleneck 25 mm			75 Months storage	8.2 ± 0.3 g.stopper ⁻¹ .L ⁻¹			
Screwcap	Stelvin	Saranex joint	4	Coulometric	23	O ₂	ns	80-90 %	ns	In bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	Vertical storage 63 days	0.0063 ± 0.0012 mL.day ⁻¹ .cap ⁻¹	2.88x10 ⁻⁶ ± 7.69x10 ⁻⁷	Vidal & al. 2011	
			8	Chemi-luminescence Ultrapure water: 363.4 mL	20		1000	Int: water vapor contact Ext: ns					2.55 µg.day ⁻¹ .bottle ⁻¹	3.43x10 ⁻⁶ 3.43x10 ⁻¹⁴		
					35								4.02 µg.day ⁻¹ .bottle ⁻¹	5.41x10 ⁻⁶ 5.41x10 ⁻¹⁴		
		Tin-Saran joint	4	Coulometric	23		ns	80-90 %					0.0015 ± 0.0004 mL.day ⁻¹ .cap ⁻¹	1.21x10 ⁻⁵ ± 2.31x10 ⁻⁶		
			8	Chemi-luminescence Ultrapure water: 363.4 mL	20		1000	Int: Water vapor contact Ext: ns					0 µg.day ⁻¹ .bottle ⁻¹	0 0		
					35								0 µg.day ⁻¹ .bottle ⁻¹	0 0		
Cork	ns	ns	38	Manometric	ns	He	1000	ns	2	Non compressed 9.6x10 ⁻⁶ m ²	Non-boiled	ns	440 ± 585 µmol.cm ⁻¹ .atm ⁻¹ .day ⁻¹	2.55x10 ⁻⁵ ± 3.39x10 ⁻⁵ 2.55x10 ⁻⁶ ± 3.39x10 ⁻⁶ 5.09x10 ⁻⁹ ± 6.77x10 ⁻⁹	Faria & al. 2011	
						O ₂							147 ± 195 µmol.cm ⁻¹ .atm ⁻¹ .day ⁻¹	8.51x10 ⁻⁶ ± 1.13x10 ⁻⁵ 8.51x10 ⁻⁷ ± 1.13x10 ⁻⁶ 1.7x10 ⁻⁹ ± 2.26x10 ⁻⁹		
			69			He							237 ± 551 µmol.cm ⁻¹ .atm ⁻¹ .day ⁻¹	1.37x10 ⁻⁵ ± 3.19x10 ⁻⁵ 1.37x10 ⁻⁶ ± 3.19x10 ⁻⁶ 2.74x10 ⁻⁹ ± 6.38x10 ⁻⁹		
			O ₂			79 ± 184 µmol.cm ⁻¹ .atm ⁻¹ .day ⁻¹							4.57x10 ⁻⁶ ± 1.06x10 ⁻⁵ 4.57x10 ⁻⁷ ± 1.06x10 ⁻⁶ 9.14x10 ⁻¹⁰ ± 2.13x10 ⁻⁹			

Synthetic	Nomacorc	Extruded	3	Chemi-luminescence	23	O ₂	1000	50 %	37-38	Initial ø 22-22.5 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	-	ns	0.025 ± 0.007 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	4.79x10 ⁻⁵ ± 1.40x10 ⁻⁵ 4.79x10 ⁻¹³ ± 1.40x10 ⁻¹³ 1.80x10 ⁻¹⁴ ± 5.26x10 ⁻¹⁵	Diéval & al. 2011		
				Coulometric									0.026 ± 0.008 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	4.98x10 ⁻⁵ ± 1.54x10 ⁻⁵ 4.98x10 ⁻¹³ ± 1.54x10 ⁻¹³ 1.87x10 ⁻¹⁴ ± 5.77x10 ⁻¹⁵			
Cork	Trescase	Grade 0	15	Manometric	25	O ₂	220	0%	3	Non compressed 3.8x10 ⁻⁴ m ²	Non treated	ns	2x10 ⁻¹⁶ to 2x10 ⁻¹² kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹	4.41x10 ⁻⁵ to 4.41x10 ⁻¹ 2.08x10 ⁻¹² to 2.08x10 ⁻⁸ 6.25x10 ⁻¹⁵ to 6.25x10 ⁻¹¹	Leguin & al. 2012		
									Extrapolation 48				10 ⁻¹⁰ to 10 ⁻⁶	-			
													5x10 ⁻¹⁶ to 2x10 ⁻¹⁴ kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹	6.90x10 ⁻⁶ to 2.76x10 ⁻⁴ 3.26x10 ⁻¹³ to 1.30x10 ⁻¹¹ 1.56x10 ⁻¹⁴ to 6.25x10 ⁻¹³			
													2x10 ⁻¹⁰ to 10 ⁻⁸	-			
Cork	Cork Supply	ns	ns	Manometric	23	O ₂	1000	ns	2	Non compressed 9.62x10 ⁻⁶ m ²	Boiled	ns	2.8x10 ⁻¹⁴ kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹	4.38x10 ⁻² 4.38x10 ⁻¹⁰ 8.75x10 ⁻¹³	Brazinha & al. 2013 (22)		
						CO ₂							2.1x10 ⁻⁹	-			
						He							129 mg O ₂ .stopper ⁻¹ .year ⁻¹ (ø 20mm. 45 mm. 210 hPa)	1.33x10 ⁻²			
						N ₂							2x10 ⁻⁹	-			
						R134a							6x10 ⁻⁹	-			
													2.5x10 ⁻⁹	-			
Cork	Amorim	Grade A	6	Coulometric	12-13	O ₂	ns	ns	45	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns		Pinot noir Horizontal	6 Months	0.0004 ± 0.0001 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	7.69x10 ⁻⁷ ± 3.85x10 ⁻⁷	He & al. 2013
														12 Months	0.0005 ± 0.0003 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	9.61x10 ⁻⁷ ± 5.77x10 ⁻⁷	
														36 Months	0.0005 ± 0.0002 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	9.61x10 ⁻⁷ ± 3.85x10 ⁻⁷	
													Pinot noir Vertical	6 Months	0.009 ± 0.008 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.73x10 ⁻⁵ ± 1.54x10 ⁻⁵	
														12 Months	0.008 ± 0.007 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.54x10 ⁻⁵ ± 1.35x10 ⁻⁵	
														36 Months	0.004 ± 0.001 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	7.69x10 ⁻⁶ ± 1.92x10 ⁻⁶	
													Chardonnay Horizontal	6 Months	0.0006 ± 0.0006 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.15x10 ⁻⁶ ± 1.15x10 ⁻⁶	
														12 Months	0.0006 ± 0.0004 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.15x10 ⁻⁶ ± 7.69x10 ⁻⁷	
														36 Months	0.0006 ± 0.0002 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.15x10 ⁻⁶ ± 3.85x10 ⁻⁷	
													Chardonnay Vertical	6 Months	0.028 ± 0.03 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	5.38x10 ⁻⁵ ± 5.77x10 ⁻⁵	
														12 Months	0.011 ± 0.008 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	2.12x10 ⁻⁵ ± 1.54x10 ⁻⁵	
														36 Months	0.006 ± 0.002 mL.stopper ⁻¹ .day ⁻¹	1.15x10 ⁻⁵ ± 3.85x10 ⁻⁶	

Cork	Amorim	Premium	200	Colorimetric Reactant: ns	13 to 28	O ₂	1000	Int: Vapor contact Ext: amb	45	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	Non treated	Horizontal storage 12 months	2.04 to 2.46 mg.stopper ⁻¹ .year ⁻¹	7.51x10 ⁻⁶ to 9.06x10 ⁻⁶ 7.51x10 ⁻¹⁴ to 9.06x10 ⁻¹⁴ 3.38x10 ⁻¹⁵ to 4.08x10 ⁻¹⁵	Oliveira & al. 2013
		Good											1.76 to 2.17 mg.stopper ⁻¹ .year ⁻¹	6.48x10 ⁻⁶ to 7.99x10 ⁻⁶ 6.48x10 ⁻¹⁴ to 7.99x10 ⁻¹⁴ 2.92x10 ⁻¹⁵ to 3.60x10 ⁻¹⁵	
		Standard											1.85 to 2.43 mg.stopper ⁻¹ .year ⁻¹	6.81x10 ⁻⁶ to 8.95x10 ⁻⁶ 6.81x10 ⁻¹⁴ to 8.95x10 ⁻¹⁴ 3.07x10 ⁻¹⁵ to 4.03x10 ⁻¹⁵	
Cork	Trescases	High Quality	2	Manometric	25	O ₂	220	0%	3	Initial ø 24 mm Non compressed 4.52x10 ⁻⁴ m ²	Non treated	ns	1.34x10 ⁻⁸ to 4.68x10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹	-	Lagorce & al. 2014
Cork	Amorim	Defective cork	30	Colorimetric Reactant: ns	13 to 28	O ₂	1000	Int: Vapor contact Ext: amb	45	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	ns	Horizontal storage 12 months	1.68 to 2.68 mg.stopper ⁻¹ .year ⁻¹	6.19x10 ⁻⁶ to 9.87x10 ⁻⁶ 6.19x10 ⁻¹⁴ to 9.87x10 ⁻¹⁴ 2.78x10 ⁻¹⁵ to 4.44x10 ⁻¹⁵	Oliveira & al. 2015
Cork	Trescases	High Quality	17	Manometric	25	O ₂	220	0%	6	Initial ø 24 mm Compressed in bottleneck 2.69x10 ⁻⁴ m ²	Non treated	Interface glued	10 ⁻¹⁰ to 10 ⁻⁵ m ² .s ⁻¹	-	Lagorce & al. 2016
									49			Interface glued	10 ⁻¹⁰ to 10 ⁻⁷ m ² .s ⁻¹		
									Interface non glued			5x10 ⁻⁷ m ² .s ⁻¹			

Int : Interior ; Ext : Exterior ; nc : non calculable due to data lack ; ns : non specified ; ø : diameter ; - : no data recalculated

Calculations used for data conversion

$$Permeance (mol.Pa^{-1}.m^{-2}.s^{-1}) = \frac{OTR (mmol.m^{-2}.s^{-1}) \times 10^{-3}}{\Delta p}$$

$$Permeability (mol.Pa^{-1}.m^{-1}.s^{-1}) = \frac{Permeance}{thickness}$$

Annexe C : Les propriétés mécaniques des systèmes alvéolaires

Un système alvéolaire est composé de cellules de forme hexagonal, triangulaire, rectangulaire ou ronde, que l'on peut retrouver dans le milieu naturel (nid d'abeille, liège) ou peuvent être synthétisés (mousses de polymères, céramiques et métaux).

Gibson & Ashby exposent dans leur livre « Cellular solids : Structure and properties » les modèles mathématiques utilisés pour modéliser la réponse mécanique des matériaux alvéolaires à la compression et à la traction. Dans notre cas d'étude, le liège peut être assimilé à un matériau alvéolaire composé d'hexagones réguliers. Ces hexagones sont composés de 6 faces de mêmes longueurs (l) avec des angles de 120° (valeur de 30° pour l'angle θ) et des parois d'épaisseur (t) constante. La profondeur des cellules est définie par la lettre b (Figure 11). Dans la suite de ce travail, nous étudierons la réponse mécanique de ces alvéoles soumise à une compression. Cette compression peut être appliquée dans les directions X_1 , X_2 et X_3 qui sont perpendiculaires aux plans axial, tangentiel et radial du liège, respectivement. On parlera alors de déformation dans le plan (X_1 et X_2) et hors du plan (X_3) (Figure C.1).

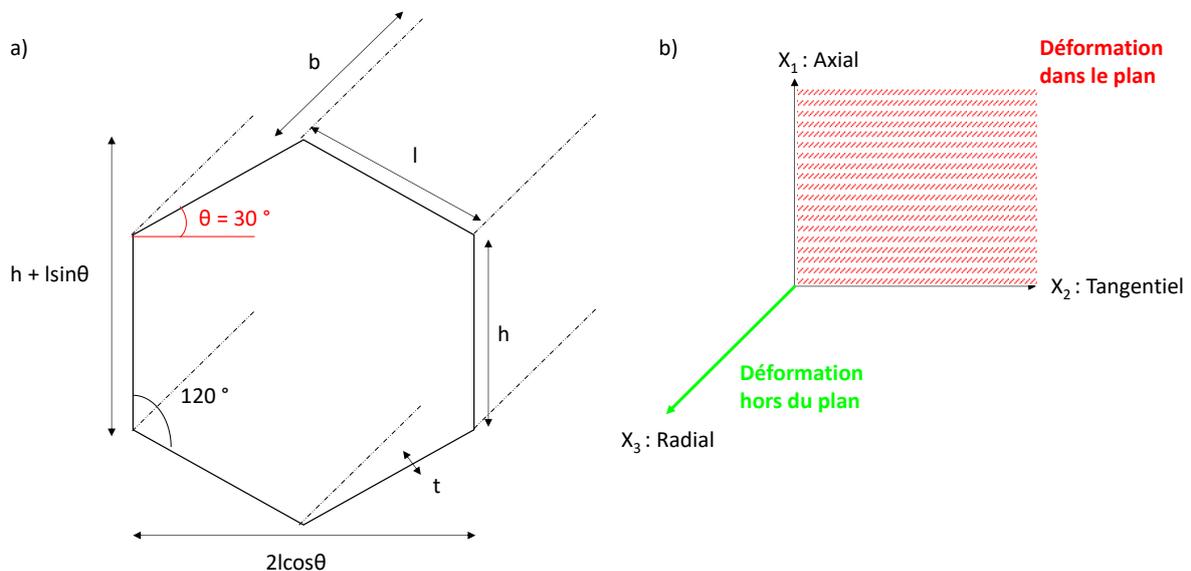


Figure C.1: a) Géométrie simplifiée des cellules du liège pour étudier les propriétés mécaniques de ce système alvéolaire. b) Déformations applicables sur ce système.

2.1.1 Etude mécanique des déformations dans le plan

Mécanismes de déformation

La Figure C.2 montre l'allure des courbes contrainte-déformation obtenues pour trois matériaux alvéolaires modèles :

- Un matériau alvéolaire élastique parfait.
- Un matériau alvéolaire plastique (visco-élastique).
- Un matériau alvéolaire fragile.

Les courbes contrainte-déformation présentent toutes trois zones distinctes correspondant chacune à un comportement différent du matériau lors de la compression.

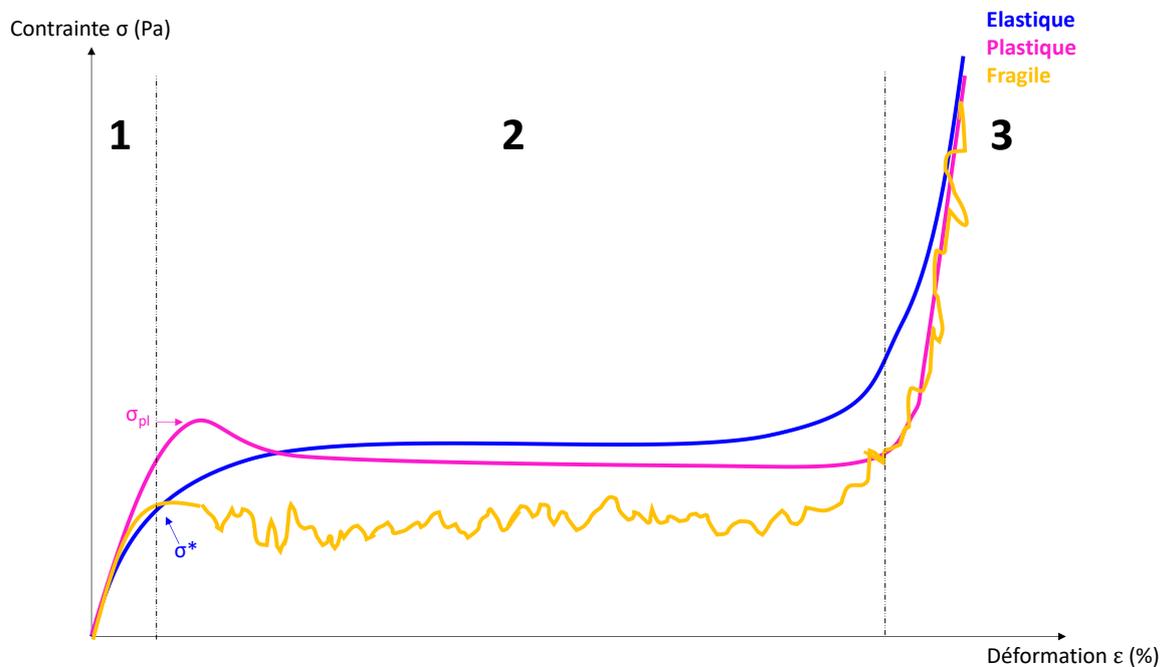


Figure C.2 : Courbes contrainte-déformation obtenues en compression uniaxiale pour trois systèmes alvéolaires modèles différents.

Zone **1** : zone de déformation élastique linéaire à partir de laquelle on peut déterminer le module de Young apparent. Pour tous les matériaux modèles, les cellules fléchissent sous la contrainte. La flexion se traduit par une courbure des parois des alvéoles.

Zone **2** : zone de plateau qui correspond au collapsus des cellules au-delà d'une valeur de contrainte critique élastique σ^* ou plastique σ_{pl} de collapsus. Le collapsus correspond à la

diminution de volume des alvéoles conduisant ainsi les parois cellulaire à se coller entre elles. Dans le cas d'un élastomère, la déformation sera élastique non linéaire mais toujours réversible. Pour les matériaux plastiques, au-delà de la contrainte critique σ_{pl} , la déformation sera plastique et irréversible. Pour les céramiques (matériaux dit fragiles), on assiste à la rupture successive des alvéoles.

Zone **3** : A forte contrainte, le collapsus est total et les parois cellulaires sont en contact. On assiste alors à la densification du matériau.

Même si les mécanismes mis en jeu lors des première et dernière phases sont identiques pour tous les matériaux, la zone de plateau et le comportement mécanique qui lui est associé sera dépendant du matériau. Pour la suite de l'étude, on ne considérera que les matériaux élastiques et plastiques ceux-ci étant représentatifs des polymères naturels.

Réponse à la compression mécanique dans le plan

Hypothèse de départ : Le système alvéolaire initial est composé de cellules hexagonales régulières.

On peut dans un premier temps définir la densité relative (ρ^*/ρ_s) du matériau alvéolaire grâce à l'Equation C.1 :

$$\frac{\rho^*}{\rho_s} = \frac{t/l \times (h/l + 2)}{2 \cos \theta (h/l + \sin \theta)} \quad (C.1)$$

avec ρ^* la masse volumique apparente du matériau, ρ_s la masse volumique des parois cellulaire, h et l les dimensions caractéristiques des parois cellulaire et t leur épaisseur (Figure C.1). Dans le cas d'un hexagone régulier ($h=l$ et $\theta = 30^\circ$), cette Equation se simplifie :

$$\frac{\rho^*}{\rho_s} = \frac{2}{\sqrt{3}} \times \frac{t}{l} \quad (C.2)$$

On remarque donc que la densité relative du matériau est directement proportionnelle aux caractéristiques dimensionnelles des parois cellulaires (longueur et épaisseur).

i. Déformation élastique linéaire (Zone 1)

Considérons dans un premier temps une compression dans le plan axial (X_1). Le bilan des forces (W et F) sur les parois cellulaires, lorsqu'une contrainte σ_1 est appliquée, est représenté sur la Figure C.3.

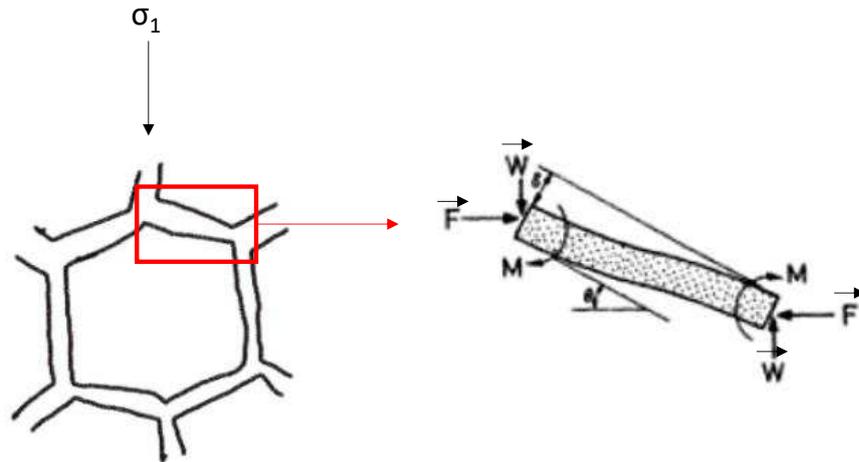


Figure C.3 : Déformation cellulaire par flexion lors d'une compression le long de l'axe axial (X_1).

A l'équilibre, le bilan des forces donne le système d'Equations suivant^{1,2,3}:

$$\begin{cases} F = 0 \\ W = \sigma_1 l b \cos \theta \end{cases} \quad (C.3)$$

On peut également définir la déflexion δ^4 (déplacement de la paroi sous l'effet de la contrainte σ_1) de la paroi :

$$\delta = \frac{W l^3 \cos \theta}{12 E_s I} \quad (C.4)$$

avec E_s le module de Young de la paroi cellulaire et I le moment d'inertie de la paroi ($I = bt^3/12$).

¹ Abd El-Sayed FK. & al, (1979) A theoretical approach to the deformation of honeycomb based composite materials. *Composites*, 10(4), 209-214.

² Gibson LJ., (1981) The elastic and plastic behavior of cellular materials. *Thèse*.

³ Gibson LJ. & al, (1982) The mechanics of two-dimensional cellular materials. *Proceedings of the Royal Society A*. 382(1782), 25-42.

⁴ Roark RJ. & al, (1976) Formulas for stress and strain.

On peut alors déterminer la déformation (ε_1) subie par la cellule sous la contrainte σ_1 .

$$\varepsilon_1 = \frac{\delta \cos \theta}{h + l \sin \theta} = \frac{\sigma_1 b l^4 \cos^3 \theta}{12 E_s I (h + l \sin \theta)} \quad (C.5)$$

L'Equation C.5 nous permet donc de calculer la valeur de module de Young apparent E_1 lorsque que la contrainte est appliquée perpendiculairement à X_1 :

$$E_1 = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} = E_s \times \left(\frac{t}{l}\right)^3 \times \frac{(h/l + \sin \theta)}{\cos^3 \theta} \quad (C.6)$$

Considérons maintenant le cas d'une compression dans le plan tangentiel (X_2). Le bilan des forces (C et P), lorsqu'une contrainte σ_2 est appliquée sur les parois, est représenté sur la Figure C.4.

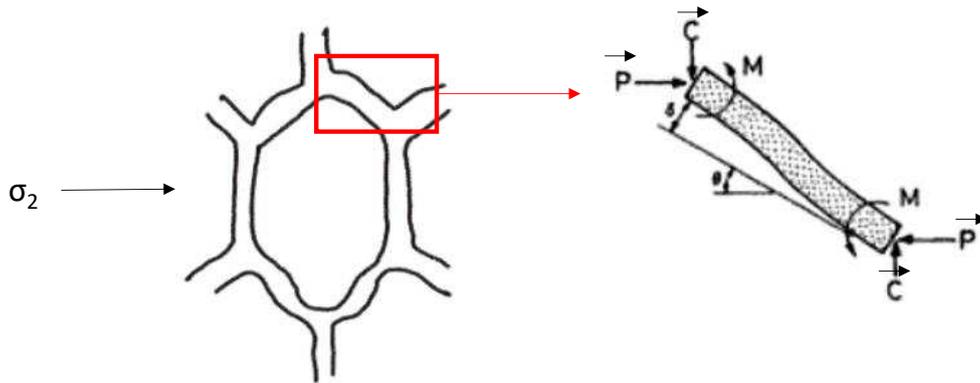


Figure C.4 : Déformation cellulaire par flexion lors d'une compression le long de l'axe tangentiel (X_2).

A l'équilibre on a le système d'Equations suivant :

$$\begin{cases} C = 0 \\ P = \sigma_2 b (h + l \sin \theta) \end{cases} \quad (C.7)$$

On peut également définir la déflexion δ de la paroi :

$$\delta = \frac{Pl^3 \sin \theta}{12E_s I} \quad (C.8)$$

avec E_s le module de Young de la paroi cellulaire et I le moment d'inertie de la paroi ($I=bt^3/12$).

On peut alors déterminer la déformation subie par la cellule sous la contrainte σ_2 .

$$\varepsilon_2 = \frac{\delta \sin \theta}{l \cos \theta} = \frac{\sigma_2 (h + l \sin \theta) bl^2 \sin^2 \theta}{12 E_s I \cos \theta} \quad (C.9)$$

L'Equation C.9 nous permet de calculer la valeur de module de Young apparent E_2 lorsque que la contrainte est appliquée perpendiculairement à X_2 :

$$E_2 = \frac{\sigma_2}{\varepsilon_2} = E_s \times \left(\frac{t}{l}\right)^3 \times \frac{\cos \theta}{(h/l + \sin \theta) \sin^2 \theta} \quad (C.10)$$

Le comportement mécanique des hexagones réguliers étant considéré comme isotrope dans le plan, on peut écrire :

$$E_1 = E_2 = 2,3 \times E_s \times \left(\frac{t}{l}\right)^3 \quad (C.11)$$

Le deuxième paramètre que l'on peut définir est le coefficient de Poisson (ν_{12} et ν_{21}). Par convention le coefficient de Poisson ν_{12} représente la déformation du matériau dans le plan X_2 lorsque la compression est appliquée dans le plan X_1 .

$$\begin{cases} \nu_{12} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{\cos^2 \theta}{(h/l + \sin \theta) \sin \theta} \\ \nu_{21} = -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{(h/l + \sin \theta) \sin \theta}{\cos^2 \theta} \end{cases} \quad (C.12)$$

Dans le cas d'hexagones réguliers $\nu_{12} = \nu_{21} = 1$.

ii. Collapsus élastique non linéaire (Zone 2 d'un matériau élastique)

Considérons maintenant un polymère alvéolaire totalement élastique subissant une compression dans le plan axial (X_1). La structure alvéolaire va alors flamber sous l'effet de la

contrainte (contrairement à la flexion, le flambement entraîne l'affaissement du réseau alvéolaire). Ce flambage cellulaire va être à l'origine du collapsus des alvéoles (Figure C.5).

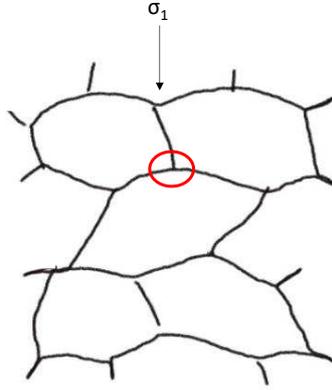


Figure C.5 : Flambement des cellules alvéolaire sous l'effet d'une compression dans le plan axial (X_1).

En s'appuyant sur la théorie de la charge de flambement d'Euler⁵ qui définit la force W appliquée sur une colonne cellulaire, on peut déterminer la valeur de force critique W_{crit} nécessaire à appliquer pour initier le collapsus cellulaire (Eq. C.13).

$$\begin{cases} W_{crit} = \frac{n^2 \pi^2 E_s l}{h^2} \\ W = 2 \sigma_1 l b \cos \theta \end{cases} \quad (C.13)$$

avec n qui correspond à la rigidité de rotation du nœud cellulaire (en rouge sur la Figure C.5). Les valeurs de n sont comprises entre 0,5 et 2 avec $n = 0,5$ si aucune contrainte n'existe au niveau du nœud et qu'ils sont totalement libres et $n=2$ si la rotation est impossible. Dans le cas d'un hexagone régulier, n 'est égal à 0,69.

On peut alors définir la contrainte seuil de collapsus σ^* (contrainte limite entre la zone élastique linéaire et non linéaire) lorsque $W=W_{crit}$:

$$\sigma_1^* = E_s \times \frac{n^2 \pi^2}{24} \times \frac{t^3}{l h^2} \times \frac{1}{\cos \theta} \quad (C.14)$$

⁵ Timoshenko SP. & al, (1961) Theory of elastic stability.

Pour un hexagone régulier on a donc :

$$\sigma_1^* = 0,22 \times E_s \times \left(\frac{t}{l}\right)^3 \quad (C.15)$$

A partir des Equations C.11 et C.15 on peut définir la déformation seuil ε^* pour un hexagone régulier :

$$\varepsilon_1^* = \frac{\sigma_1^*}{E} = 10 \% \quad (C.16)$$

Si l'on considère maintenant un polymère alvéolaire totalement élastique subissant une compression dans le plan tangentiel (X_2). La structure alvéolaire ne va pas subir de flambement mais va continuer de fléchir sous l'effet de la contrainte (phénomène identique à la flexion de la zone élastique linéaire). Pour un hexagone régulier on aura $\sigma_1^* = \sigma_2^* = \sigma^*$.

iii. Collapsus plastique (Zone 2 d'un matériau plastique)

Considérons maintenant un polymère alvéolaire visco-élastique subissant une compression dans le plan axial (X_1). On peut définir un seuil de plasticité σ_{pl1} à partir duquel la déformation sera plastique. Ce seuil plastique est défini par l'Equation :

$$\sigma_{pl1} = \sigma_{ys} \times \left(\frac{t}{l}\right)^2 \times \frac{1}{2 \cos^2 \theta} \quad (C.17)$$

avec σ_{ys} la valeur de contrainte à la rupture de la paroi cellulaire. Pour un hexagone régulier on obtient alors :

$$\sigma_{pl1} = \sigma_{ys} \times \frac{2}{3} \times \left(\frac{t}{l}\right)^2 \quad (C.18)$$

Pour une compression dans le plan tangentiel (X_2), on obtient :

$$\sigma_{pl2} = \sigma_{ys} \times \left(\frac{t}{l}\right)^2 \times \frac{1}{2(h/l + \sin \theta) \sin \theta} \quad (C.19)$$

Pour un hexagone régulier, on obtient alors :

$$\sigma_{pl2} = \sigma_{ys} \times \frac{2}{3} \times \left(\frac{t}{l}\right)^2 \quad (C.20)$$

Tout comme pour le module de Young, le coefficient de Poisson et le seuil élastique σ^* , le seuil plastique σ_{pl} est identique dans les deux sens de compression lorsque l'on considère un matériau isotrope, composé d'hexagones réguliers ($\sigma_{pl1} = \sigma_{pl2}$).

iv. **Densification (Zone 3)**

Lors de cette étape, et quel que soit le plan de compression (axial ou tangentiel), on observe une compression du matériau cellulaire. Le seuil de déformation ε_d est égal à la porosité du matériau (pour un matériau dont le volume poreux est de 80%, il faudra appliquer une déformation de 80% pour atteindre la densification). Dans la réalité, il a été montré que le seuil de densification est toujours plus faible que la valeur de porosité et peut être déterminé à partir de l'Equation C.21.

$$\varepsilon_d = 1 - 1,4 \times \frac{(2 + h/l)(t/l)}{2 \cos \theta (h/l + \sin \theta)} \quad (C.21)$$

Ce qui donne pour un pour un hexagone régulier

$$\varepsilon_d = 1 - 1,6 \times \frac{t}{l} \quad (C.22)$$

2.1.2 Etude mécanique des déformations hors du plan

Dans cette partie, on considère une compression uniaxiale dans la direction radiale (X_3)

Mécanismes de déformation

Lorsque l'on étudie la courbe contrainte-déformation caractéristique d'un système alvéolaire hors du plan, on remarque que pour les trois modèles alvéolaires (élastique, plastique et fragile), on observe un seul type de comportement également composé de trois zones différentes (Figure C.6).

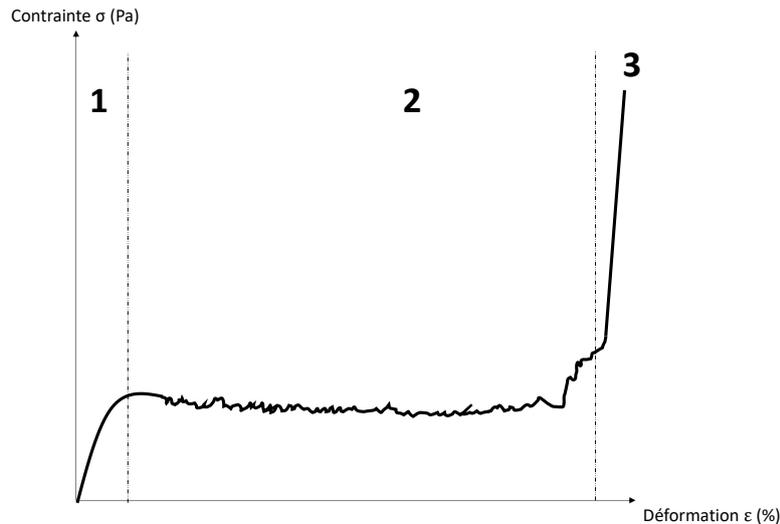


Figure C.6 : Courbe contrainte-déformation obtenue pour une compression hors du plan d'un système alvéolaire.

Pour une compression hors du plan, on retrouve les trois zones caractéristiques sur la courbe contrainte-déformation correspondant à la zone élastique linéaire (1), puis la zone de plateau (2) et ensuite la zone de densification du matériau (3). Cependant des différences sont notables concernant la zone 2. En effet, pour des alvéoles comprimées dans la direction radiale (X_3), ces dernières sont plus rigides, donc beaucoup moins élastiques, et les mécanismes mis en jeu sont différents de la flexion ou du flambement cellulaire. On se rapproche donc, quel que soit le matériau, d'un comportement plutôt fragile, ce qui entraîne ces incidents tout au long du collapsus cellulaire. Toutefois, on peut également étudier ces zones, comme précédemment pour les déformations dans le plan.

Réponse à la compression mécanique hors du plan

Hypothèse de départ : Le système alvéolaire initial est composé de cellules hexagonales régulières.

i. Déformation élastique linéaire (Zone 1)

Dans ce cas, on favorise la compression et non leur flexion. La valeur de module de Young (E_3) sera donc plus élevée et définie par l'Equation C.23 :

$$E_3 = E_s \times \frac{h/l + 2}{2(h/l + \sin \theta) \cos \theta} \times \frac{t}{l} \quad (23)$$

Ce qui donne pour un hexagone régulier :

$$E_3 = E_s \times \frac{t}{l} \quad (C.24)$$

On peut également définir le coefficient de Poisson (ν_{31} et ν_{32}) qui est équivalent au coefficient de Poisson du matériau ν_s :

$$\nu_{31} = \nu_{32} = \nu_s \quad (C.25)$$

et :

$$\begin{cases} \nu_{13} = \frac{E_1}{E_3} \nu_s \approx 0 \\ \nu_{23} = \frac{E_2}{E_3} \nu_s \approx 0 \end{cases} \quad (C.26)$$

ii. Collapsus élastique non linéaire (Zone 2)

Dans ce cas, on peut également déterminer une force critique P_{crit} de passage à la zone de régime élastique linéaire⁶, définie par l'Equation C.27.

$$P_{crit} = \frac{K \times E_s}{(1 - \nu_s^2)} \times \left(\frac{t}{l}\right)^3 \quad (C.27)$$

avec K un facteur de contrainte (analogue à n défini dans l'Equation C.14), qui est égal à 2 si la hauteur des cellules b est telle que $b > 3l$ (parois plutôt élastique), et égal à 6,2 si b est très petit (peu de mobilité des parois qui sont très rigides). En général, une valeur moyenne de $K=4$ est utilisée, les parois cellulaires n'étant jamais totalement élastiques ou complètement figées et rigides, si l'on considère des polymères. On peut donc définir la contrainte seuil de collapsus σ^*_3 :

$$\sigma^*_3 = E_s \times \frac{2}{1 - \nu_s^2} \times \frac{(l/h + 2)}{(h/l + \sin \theta) \cos \theta} \times \left(\frac{t}{l}\right)^3 \quad (C.28)$$

⁶ Timoshenko SP. & al, (1961) Theory of elastic stability.

Dans le cas d'un hexagone régulier :

$$\sigma_3^* = E_s \times \frac{2}{1 - \nu_s^2} \times 2,3 \times \left(\frac{t}{l}\right)^3 \quad (C.29)$$

iii. Collapsus plastique (Zone 2)

Lors d'une compression dans le plan radial, on observe un collapsus non continu sur toute la longueur de la paroi cellulaire mais apparaissant périodiquement^{7,8} avec un déphasage de l'ordre de $\pi/4$ qu'il est nécessaire de prendre en compte pour déterminer le seuil de plasticité σ_{pl3} .

$$\sigma_{pl3} = \sigma_{ys} \times \frac{\pi}{4} \times \frac{(h/l + 2)}{(h/l + \sin \theta) \cos \theta} \times \left(\frac{t}{l}\right)^2 \quad (C.30)$$

Ce qui donne pour un hexagone régulier

$$\sigma_{pl3} = \sigma_{ys} \times 2 \times \left(\frac{t}{l}\right)^2 \quad (C.31)$$

Cependant, ce modèle ne prend pas en compte les résistances appliquées aux angles de la cellule et l'extension cellulaire, qui est limitée dans ces zones. Une formule avec un terme correctif s'avère donc plus adaptée⁸ et aboutit à l'Equation suivante pour un hexagone régulier :

$$\sigma_{pl3} = \sigma_{ys} \times 6,6 \times \left(\frac{t}{l}\right)^{5/3} \quad (C.32)$$

iv. Densification (Zone 3)

La densification dans le plan radial (X_3) repose sur le même principe que dans les plans axial et tangentiel. Les Equations C.21 et C.22 restent donc valables.

⁷ McFarland RK., (1963) Hexagonal cell structures under post buckling axial load. *AIAA Journal*, 1(6), 1380-1385.

⁸ Wierzbicki T., (1983) Crushing analysis of metal honeycombs. *International Journal of Impact Engineering*, 1(2), 157-174.

2.1.3 Conclusion sur la mécanique des systèmes alvéolaire en deux dimensions

Les équations majeures utilisées pour calculer les grandeurs mécaniques des systèmes alvéolaires sont résumées dans le Tableau C.1.

On remarque que la quasi-totalité des paramètres mécaniques définis sont dépendants du rapport (t/l) . Cela revient à dire que les propriétés mécaniques sont essentiellement dues à la densité relative du matériau, d'après l'Equation C.1. Autrement dit, connaissant la densité du matériau on peut prédire les propriétés mécaniques de ce dernier.

Des simulations utilisant des diagrammes de Voronoi ont été réalisées. Un diagramme de Voronoi est un découpage du plan en cellules organisées autour d'un nombre défini de germes n . Les cellules sont ensuite définies par l'ensemble des points du plan les plus proches de chaque germe. On obtient ainsi des cellules aux formes et dimensions variées et aléatoirement réparties dans le plan (Figure C.7).

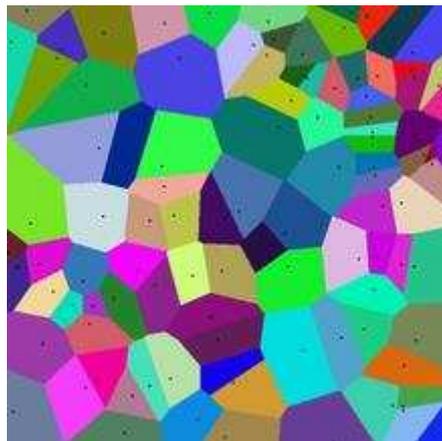


Figure C.7 : Diagramme de Voronoi. Chaque cellule (surface colorée) représente la zone attribuée à chaque germe (point noir).

Des diagrammes de Voronoi non périodiques, dont les formes des alvéoles sont différentes mais dont les parois sont d'épaisseurs constantes, et des diagrammes de Voronoi asymétriques, dont l'épaisseur des parois varie, ont été utilisées pour mettre en avant l'impact de la densité relative (ρ^*/ρ_s) sur les propriétés mécaniques⁹. Ces simulations montrent que la forme des cellules a peu d'impact sur les propriétés élastiques du matériau. En revanche, la

⁹ Silva MJ. & al, (1995) The effects of non-periodic microstructure on the elastic properties of two dimensional cellular solids. *International Journal of Mechanical Science*. 37, 1161-1177.

variation de densité relative, liée à la variation des caractéristiques structurales des parois, entraîne une modification des valeurs de module de Young ainsi que des valeurs de coefficient de Poisson (Figure C.8).

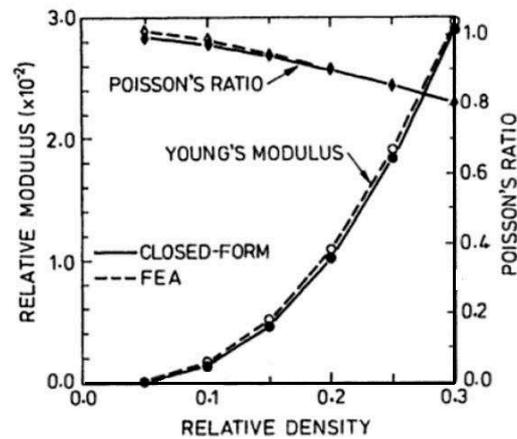


Figure C.8 : Variations du module de Young et du coefficient de Poisson en fonction de la densité relative (ρ^*/ρ_s) du matériau alvéolaire, obtenues expérimentalement, sur un système de mousse alvéolaire (closed form), et théoriquement (FEA) à partir d'un diagramme asymétrique de Voronoi¹⁰.

La densité relative du matériau (qui est fonction notamment de l'épaisseur des parois cellulaires) est donc un facteur dont dépendent fortement les propriétés mécaniques des systèmes alvéolaires.

Un autre paramètre à prendre en compte est la présence de défauts dans le réseau et notamment le rôle des parois abimées ou manquantes dans le réseau alvéolaire. La diminution de la densité relative revient à augmenter les défauts dans le matériau et donc à diminuer le module de Young du matériau (Figure C.9).

La densité relative des systèmes alvéolaires est donc le paramètre majeur à connaître pour pouvoir anticiper les propriétés mécaniques du matériau.

¹⁰ Gibson LJ. & al, (1997) Cellular solids: Structure and properties.

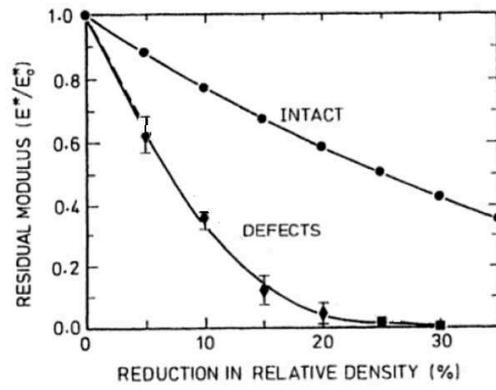


Figure C.9 : Effet de la réduction de densité relative (%), correspondant à une augmentation des défauts localisés aléatoirement dans un diagramme périodique de Voronoi (système intact : • et abimé : ♦) sur le module de Young¹¹.

¹¹ Gibson L.J. & al, (1997) Cellular solids: Structure and properties.

Tableau C.1 : Equations utilisées pour déterminer les propriétés mécaniques des systèmes alvéolaires.

	Axial (X ₁)	Tangential (X ₂)	Radial
Module de Young E	$\frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} = E_s \times \left(\frac{t}{l}\right)^3 \times \frac{(h/l + \sin \theta)}{\cos^3 \theta}$	$\frac{\sigma_2}{\varepsilon_2} = E_s \times \left(\frac{t}{l}\right)^3 \times \frac{\cos \theta}{(h/l + \sin \theta) \sin^2 \theta}$	$E_s \times \frac{h/l + 2}{2(h/l + \sin \theta) \cos \theta} \times \frac{t}{l}$
Coefficient de Poisson v	$\nu_{12} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{\cos^2 \theta}{(h/l + \sin \theta) \sin \theta}$ $\nu_{13} = \frac{E_1}{E_3} \nu_s$	$\nu_{21} = -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{(h/l + \sin \theta) \sin \theta}{\cos^2 \theta}$ $\nu_{23} = \frac{E_2}{E_3} \nu_s$	$\nu_{31} = \nu_{32} = \nu_s$
Seuil de collapsus σ^*	$E_s \times \frac{n^2 \pi^2}{24} \times \frac{t^3}{lh^2} \times \frac{1}{\cos \theta}$		$E_s \times \frac{2}{1 - \nu_s^2} \times \frac{(l/h + 2)}{(h/l + \sin \theta) \cos \theta} \times \left(\frac{t}{l}\right)^3$
Seuil de plasticité σ_{pl}	$\sigma_{ys} \times \left(\frac{t}{l}\right)^2 \times \frac{1}{2 \cos^2 \theta}$	$\sigma_{ys} \times \left(\frac{t}{l}\right)^2 \times \frac{1}{2(h/l + \sin \theta) \sin \theta}$	$\sigma_{ys} \times \frac{\pi}{4} \times \frac{(h/l + 2)}{(h/l + \sin \theta) \cos \theta} \times \left(\frac{t}{l}\right)^2$
Déformation de densification ε_d	$1 - 1,4 \times \frac{(2 + h/l)(t/l)}{2 \cos \theta (h/l + \sin \theta)}$		

Titre : Étude des propriétés mécaniques et de transfert de matière des bouchons en liège aggloméré et application à la conservation des vins effervescents

Mots clés : Liège naturel, liège aggloméré, structure, propriétés mécaniques, transfert de gaz, diffusion de surface, vieillissement

Résumé : Le bouchon en liège aggloméré joue un rôle clé dans la conservation des vins effervescents car c'est de lui que dépendent les échanges de gaz (CO_2 et O_2) entre le vin et le milieu extérieur. L'objectif de cette thèse est de déterminer les propriétés mécaniques et barrières des bouchons en liège aggloméré afin d'identifier les paramètres de formulation pouvant impacter ces propriétés, et mettre en avant des points critiques qu'il est nécessaire de contrôler au cours de la fabrication. La caractérisation de la structure du liège aggloméré a permis de mettre en évidence une porosité intergranulaire importante, qui est fortement réduite lorsque l'on utilise des granules de liège de plus petite taille et lorsque le bouchon est comprimé dans le goulot. L'étude des propriétés mécaniques du liège aggloméré montre que l'élasticité du matériau augmente avec le taux d'hydratation de ce dernier, l'utilisation de granules de liège de petites tailles et l'emploi d'un polymère adhésif dont la proportion de phase cristalline est faible.

En revanche, la teneur en adhésif au sein du liège aggloméré semble ne pas avoir d'impact sur les propriétés mécaniques. Concernant les propriétés de transfert des bouchons pour vins effervescent de type A2R, les coefficients de diffusion du CO_2 ont été mesurés, pour la première fois, dans les différents composants du bouchon (manche, film de colle, rondelle de liège). Le transfert est essentiellement régit par un mécanisme de diffusion de surface au travers du réseau d'adhésif. Plus le réseau d'adhésif est homogène au sein du corps aggloméré et entre les deux rondelles, plus les propriétés barrières seront élevées. La compression du bouchon dans le goulot augmente fortement les propriétés barrières. Enfin, il semblerait que les propriétés mécaniques et de transfert du liège aggloméré soient peu impactés par le vieillissement à condition, toutefois, que le réseau de colle polyuréthane ne soit pas en contact direct avec un milieu très concentré en éthanol car, dans ce cas, des phénomènes de solvolysse entraînent une forte dégradation des propriétés barrières et mécaniques du matériau.

Title : Study of the mechanical properties and mass transfert through agglomerated cork stopper for sparkling wine conservation

Keywords : Natural cork, agglomerated cork, structure, mechanical properties, gas transfer, surface diffusion, aging

Abstract : The agglomerated cork stopper plays a key role in the preservation of sparkling wines because the gas exchanges (CO_2 and O_2) between the wine and the external environment depend on the stopper. The objective of this work is to determine the mechanical and barrier properties of agglomerated cork stoppers in order to identify the formulation parameters that can impact these properties, and highlight several critical points, which must be controlled during the process. The characterization of the agglomerated cork structure has revealed a large intergranular porosity, which is greatly reduced when smaller cork granules are used and when the stopper is compressed in the bottleneck. The study of the mechanical properties of agglomerated cork shows that the elasticity of the material increases with the hydration, the use of small cork granules and adhesive polymer with a low proportion of crystalline phase. On the other hand, the adhesive cocentration within the agglomerated cork does not seem

to have an impact on the mechanical properties. Concerning the transfer properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines, the CO_2 diffusion coefficients were measured, for the first time, in the various parts of the stopper (agglomerated body, adhesive film, cork disc). The diffusion is essentially governed by a surface diffusion mechanism through the adhesive network. The more the adhesive network is homogeneous within the agglomerated body and between the two washers, the higher the barrier properties will be. Compression of the cork in the bottleneck greatly increases the barrier properties. Finally, it seems that the mechanical and transfer properties of agglomerated cork are slightly impacted by the aging provided that the network of polyurethane glue is not in contact with a highly concentrated ethanol medium, due to solvolysis phenomena that can occur and thus cause a strong degradation of the barrier and mechanical properties of the material.