



**HAL**  
open science

# Valorisation du liège et de la subérine pour l'élaboration de résines thermodurcissables et de composites bio-sourcés

Charlotte Menager

## ► To cite this version:

Charlotte Menager. Valorisation du liège et de la subérine pour l'élaboration de résines thermodurcissables et de composites bio-sourcés. Matériaux. COMUE Université Côte d'Azur (2015 - 2019), 2019. Français. ⟨NNT : 2019AZUR4109⟩. ⟨tel-05580312⟩

**HAL Id: tel-05580312**

**<https://theses.hal.science/tel-05580312v1>**

Submitted on 4 Apr 2026

**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.



HAL Authorization



$$\rho \left( \frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \nabla v \right) = -\nabla p + \nabla \cdot T + f$$

$$e^{i\pi} + 1 = 0$$



# THESE DE DOCTORAT

Valorisation du liège et de la subérine  
pour l'élaboration de résines  
thermodurcissables et de composites  
bio-sourcés

**Charlotte MENAGER**

Institut de Chimie de Nice

Presentee en vue de l'obtention  
du grade de docteur en Matériaux  
d'Université Côte d'Azur

Dirigée par : Nicolas Sbirrazzuoli /  
Nathanaël Guigo

Soutenue le : 17 décembre 2019

Devant le jury, compose de :

Dr. Hélène Fulcrand (Rapporteur)

*INRA SupAgro – Montpellier*

Pr. Jean-François Chailan (Rapporteur)

*Université de Toulon – Toulon*

Pr. Jean-Marc Haudin (Examinateur)

*Mines ParisTech – Sophia Antipolis*

Dr. Corinne Coquet-Morel (Examinatrice)

*Ashland – Sophia Antipolis*

Dr. Jean-Mathieu Pin (Examinateur)

*Polystyvert – Montréal (Canada)*

# Valorisation du liège et de la subérine pour l'élaboration de résines thermodurcissables et de composites bio-sourcés

## **Jury :**

### Président du jury :

- Jean-Marc Haudin, Professeur, Mines ParisTech (CEMEF),  
Sophia Antipolis (France)

### Rapporteurs :

- Jean-François Chailan, Professeur, Université de Toulon, Toulon (France)
- Hélène Fulcrand, Directrice de Recherche, INRA SupAgro, Montpellier  
(France)

### Examineurs :

- Corinne Coquet-Morel, Docteur, Ashland Specialties France,  
Sophia Antipolis (France)
- Jean-Mathieu Pin, Docteur, Polystyvert, Montréal (Canada)

## Résumé

Le liège est un matériau issu du chêne-liège, le *Quercus suber* L. dont l'écorce est extraite environ tous les dix ans. Ce matériau est connu principalement pour son utilisation dans le secteur vinicole pour l'élaboration de bouchons ainsi que dans le domaine du bâtiment pour la fabrication de panneaux agglomérés avec une résine à base de polyuréthane. Cependant la mise en forme et le traitement du liège produisent des tonnes de résidus de liège qui représentent 20 % de la production totale du liège. La granulométrie trop faible de ces résidus ne permet pas de les utiliser pour les applications précédentes. Le but de ce travail de thèse est donc de valoriser l'usage de ces résidus de liège et d'élaborer une nouvelle résine bio-sourcée pouvant remplacer l'agglomération jusqu'alors réalisée par des résines issues de la pétrochimie. Dans un premier temps, le mécanisme de polymérisation d'une première matrice bio-sourcée à base d'huile de lin époxydée est étudié grâce à la méthode isoconversionnelle avancée. Les performances de trois acides dicarboxyliques possédant une longueur de chaînes différentes sont comparés en tant que durcisseur. Dans un second temps, le composant majoritaire en masse dans le liège, la subérine, est extrait. Elle se présente sous deux textures différentes. Par cette méthode, la subérine est extraite d'une manière plus adaptée aux contraintes des industries. Elle peut ainsi être produite pour des applications à plus faible valeur ajoutée. Une étude de la réactivité entre l'huile de lin époxydée et la subérine a ainsi été mise en place pour concevoir un nouveau type de matériau therm durcissable bio-sourcé à base de liège. Enfin deux types de composites liège/liant bio-sourcés sont étudiés dans le cadre de ce travail de thèse avec d'une part le poly(alcool furfurylique) et d'autre part l'huile de lin époxydée. Les surfaces de fracture, les propriétés thermiques et mécaniques de ces composites sont observées, étudiées et comparées à des échantillons agglomérés avec des résines déjà commercialisées à base de polyuréthane.

Mots-clés : liège, composites bio-sourcés, subérine

## Abstract

Cork is derived from the cork oak outer bark (*Quercus suber* L.) which is harvested around each ten years. This material is known mainly for its use in wine and building industries for cork stoppers production, on the first hand and for the manufacture of agglomerated insulated cork panels with a polyurethane resin on the second hand. However during the industrial cork processing, cork residues are produced which are representing 20 % of total cork production. The granulometry of these residues is too low and they are not suitable for cork conventional applications. The goal of this thesis is to valorize the use of cork residues and to agglomerate them thanks to a biobased resin that can replace the use of petrochemical resin. In a first part, mechanisms of polymerisation of a first biobased matrix is studied based on epoxidized linseed oil thanks to the use of isoconversional method. Performances of three dicarboxylic acids with a various carbon chain length are compared as hardener. Then, the major component of cork, named suberin, is extracted in the form of two different textures. Secondly, suberin is also extracted with a way more adapted for industrial constraints in order to produce it for low value-added applications. A study of the reactivity between epoxidized linseed oil and suberin is driven to design a new biobased thermoset material. Finally two types of biobased cork composites are studied in this PhD work with two different matrix: the poly(furfuryl alcohol) and epoxidized linseed oil. The fracture surfaces as well as thermal and mechanical properties of these composites are observed, studied and compared to samples agglomerated with commercially available on polyurethane resin.

Keywords : cork, biobased composites, suberin

## Remerciements

Ce manuscrit de thèse clôt ces trois années riches en rebondissements, en émotions et en rencontres. Même si pour être honnête, l'aventure de cette thèse a selon moi commencé une année auparavant, lors d'une conversation/entretien de stage, dans les toilettes à côté de ma salle de TD où j'ai appris l'existence de l'équipe au sein de laquelle j'allais passer les 36 mois les plus enrichissants de ma vie (merci Christelle !).

Pour commencer, j'aimerais remercier le Pr. Elisabeth Dunach et le Pr. Uwe Meierhenrich qui ont été successivement directrice et directeur de l'Institut de Chimie de Nice, pour m'avoir accueilli et m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions durant ces trois années de thèse.

Puis j'aimerais remercier mes directeurs de thèse de m'avoir accompagné durant ces trois années. Vous avez pris le risque de faire confiance à une physicienne/mécanicienne pour faire de la chimie et je vous remercie d'avoir fait ce pari. J'ai pu me former à de nouvelles techniques, mais j'ai pu surtout aborder une nouvelle façon de bâtir mon raisonnement scientifique grâce aux nouvelles connaissances que j'ai acquies pendant ces trois années. Merci à Pr. Nicolas Sbirrazzuoli, j'ai beaucoup appris à vos côtés, particulièrement sur la cinétique (et toutes les techniques expérimentales pour obtenir des bons résultats) mais vous m'avez également donné de précieux conseils pour mieux mettre en avant mes résultats. Merci à Dr. Nathanaël Guigo, d'avoir eu l'honneur d'être la première doctorante dont vous avez été le co-directeur officiel (il va falloir « vider » son esprit pour l'occasion...). Merci pour votre implication, votre rigueur et d'avoir pris le temps de m'accompagner sur toutes les étapes « nouvelles » de ma thèse et dans les raisonnements scientifiques à mettre en place. De plus, les repas au RU, tous les jeux de mots et autres espiègleries ont contribué à l'atmosphère sereine qui régnait dans cette équipe.

Merci également à Dr. Luc Vincent qui réussit à réparer les situations les plus désespérées dans la salle d'analyse thermique, d'avoir toujours des bonnes idées pour faire avancer les projets et de m'avoir fait confiance pour la calibration de la DSC.

Je remercie la région SUD PACA d'avoir financé ce doctorat et d'avoir encouragé la recherche concernant la valorisation de la filière liège varoise. J'aimerais aussi remercier Romain Pons et Jean-François Doucet qui ont soutenu le projet Isoliège et qui ont montré une grande motivation et un grand enthousiasme à chacune des réunions et des nouveaux résultats présentés. J'aimerais également adresser un grand merci à Dominique Peyronel qui est à l'origine de cette collaboration, qui a initié le travail sur la subérine et qui a toujours été motivé pour venir au laboratoire pour tenter des nouvelles idées. Je me rappellerai que malgré la maladie vous n'aviez pas abandonné et vous aviez

toujours voulu vous tenir informé sur les nouveautés concernant le projet. J'espère le produit final est à la hauteur de ce que vous aviez pensé à la base.

J'aimerais remercier le jury composé de Dr. Nathalie Fulcrand, Pr. Jean-François Chailan, Pr. Jean-Marc Haudin, Dr. Corinne Coquet-Morel et Dr. Jean-Mathieu Pin pour avoir accepté de prendre le temps de lire et de juger mon travail.

J'aimerais également remercier le Dr. Alain Ciffréo et le Dr. Hervé Michel pour avoir accepté de faire partie de mon jury de comité de thèse et d'avoir validé la poursuite de ma formation doctorale.

Merci également aux trois stagiaires qui m'ont accompagné durant des périodes certes courtes mais dont les résultats ont été déterminants pour certaines parties de ma thèse : Riheb, Eva et Amélie. Votre implication et votre motivation ont permis de faire de belles avancées sur mon travail.

Je remercie Najiba qui a su retranscrire à la perfection les attentes et même aller au-delà concernant le travail sur la subérine, j'ai beaucoup appris à tes côtés.

I would like to thank Ioannis for his interest in my work about suberin.

J'aimerais également remercier le Centre Commun de Microscopie Appliquée (CCMA) et plus particulièrement Dr. François Orange qui a préparé les échantillons et m'a guidé dans le choix des clichés les plus pertinents.

« *Mens sana in corpore sano* »... Jamais cette locution latine n'aura été aussi vraie dans le cadre de ma thèse (et de mon master). Que la journée se passe comme je l'espérais ou non, les soirées passées au SUAPS à m'amuser et à transpirer ont toujours constitué des moments de joie et de fête. Merci Céline, depuis 2014 (et mon tout premier cours de Zumba) de m'avoir transmis ta passion pour le fitness et le dépassement de soi. J'ai trouvé trouvé la coach la plus drôle, fun, vraie et impliquée et qui m'a permis de changer à long terme mon mode de vie. Qui aurait cru que cinq ans plus tard, j'allais courir mon premier semi-marathon !

Mes séances de sport n'auraient pas eu la même saveur sans celles qui m'accompagnaient : Tuftuf, Rim, Amandine, Laura et Laetitia pour toutes ces chouettes sessions d'aérodanse et Hortense pour toutes nos hésitations sur la charge à choisir au Bodybarre, Coralie pour notre Bodyjam de folie du jeudi et Emilie S pour m'avoir accompagné dans ce défi du semi-marathon !

Le bureau des étudiants MAPEC en a accueilli du monde depuis le début de ma thèse. Mais les deux personnes qui m'ont le plus soutenu (... supporté), encouragé et donné l'envie de me dépasser ont été mes très chères ACE... Anna et Emilie ! A nous trois, on a fait trembler les murs de l'Institut à cause de nos exclamations et de nos fous rires très bruyant, mais sans elles l'aventure n'aurait certainement pas eu la même saveur ! Grazie Anna, la tua creatività e spontaneità hanno permesso a MAPEC di avere 4000 cucchiari ma anche di essere una fonte di motivazione per me. Per ogni campione che ho realizzato tu eri sempre entusiasta per me e questo mi ha dato la voglia e la volontà di andare avanti. I tuoi consigli sono stato molto preziosi durante tutta la mia tesa. Grazie anche per il tè, il cibo dall'Olanda e il tuo famoso e meraviglioso tiramisù! Emilie, le jour où tu as franchi le pas de la porte du bureau, j'ai vu en toi (mon alliée robe à fleurs) la personne idéale pour bavarder, et je crois que trois ans plus tard nous n'avons toujours pas écoulé le stock de sujet de conversation (le monde serait devenu bien triste dans ce cas-là). Tous les étudiants MAPEC qui nous ont côtoyé le savent : si Emilie et Charlotte sont au bureau, mettez des boules Quiès si vous voulez travailler ! Trêve de plaisanteries, merci d'avoir toujours été présente (et ce même à distance) dans mes moments les plus bas, d'être aussi pétillante, de toujours m'encourager à vider mon porte-monnaie quand je fais du shopping et de m'avoir supporté et suivi dans l'aventure Pint Of Science !

J'aimerais aussi remercier dans le désordre Pierluigi, le plus célèbre pirate fan de dinosaures d'Italie, Johnny, Corentin, Giuseppe, Nicolas.B, Angela et Mona qui ont aussi participé à l'atmosphère joyeuse et enthousiaste des MAPEC ☺ Merci également à Lucrezia, Guillaume et Rime pour m'avoir accueilli en premier dans ce bureau lors de mon stage de M2.

Je voudrais remercier une autre équipe de l'Institut qui a aussi contribué à la belle ambiance de l'étage occupé par les MAPEC, je parle bien entendu des RHE (ou radiochimistes). Il vous en a fallu de la patience pour supporter mes « râleries » ou mes éclats de rire dans le couloir à n'importe quelle heure de la journée. Je voudrais remercier Gaëlle qui m'a toujours encouragé et motivé quand je passais la voir à son bureau de manière impromptue, Maria-Rosa, Aurélie, Karine, Hervé et Christophe pour leur bienveillance. Je remercie également tous les doctorants de cette équipe avec lesquels on a partagé de nombreuses soirées, des déjeuners animés et des défis qui ont été brillamment remportés par les MAPEC (et sans avoir besoin de voler un Père Noël...) : Benjamin, Simon, Laurane, Kendji, Florian, Hanh et Jeanne.

Je voudrais également remercier les autres personnes « indispensables »: Jody, Cédric, Bénédicte, Marie qui m'a beaucoup soutenu à certains moments clés, et Emilie.S (ou Emilie lavande pour les intimes) dont le sourire et les histoires pleines de surprises ont souvent illuminé mes journées !

Je voudrais également remercier mes copines que je ne vois tout le temps mais qui m'encouragent, me font rire et dont les moments partagés sont toujours précieux : Tuftuf, Nolwenn (avec nos mails/newsletter toujours remplis de rebondissements à propos de nos thèses respectives), Mélanie et Laurence.

Enfin, merci aux meilleurs parents du monde, pour les voyages, les restaurants, et pour me supporter au quotidien et de toujours faire au mieux pour moi 😊

# Table des matières

<b>Liste des abbréviations.....</b>	<b>13</b>
<b>Chapitre 1 : Introduction générale.....</b>	<b>15</b>
1. Le liège .....	16
1.1. <i>Quercus suber</i> L.....	16
1.2. La structure du liège.....	18
1.3. Composition chimique du liège.....	21
2. L'exploitation du liège.....	24
3. Valorisation des résidus de liège .....	27
3.1. Le projet « IsoLIège ».....	27
3.2. Les objectifs de la thèse .....	28
<b>Chapitre 2 : Réactivité de l'huile de lin époxydée avec des acides dicarboxylique, relations entre cinétique de polymérisation et propriétés thermo-mécaniques.....</b>	<b>30</b>
1. Etat de l'art : les huiles végétales époxydées .....	31
1.1. Les résines époxydes.....	31
1.2. Les huiles végétales .....	32
1.3. L'huile de lin époxydée (ELO) .....	35
2. Préparation et réticulation des mélanges ELO/acides dicarboxyliques .....	36
2.1. Propriétés du ELO et des diacides utilisés.....	36
2.2. Mélange et réticulation .....	37
2.3. Analyse FT-IR des mélanges avant et après réticulation .....	38
3. Analyse thermo-cinétique de la réticulation des mélanges ELO/acides dicarboxyliques.....	39
3.1. Calculs théoriques .....	39
3.1.1. L'énergie d'activation apparente.....	39
3.1.2. Le taux de conversion $\alpha$ .....	41
3.1.3. La méthode d'Achar-Brindley-Sharp.....	42
3.1.4. La méthode isoconversionnelle avancée .....	43
3.1.5. La méthode différentielle de Friedman.....	44
3.2. Méthode expérimentale.....	45
3.3. Cinétique de polymérisation des mélanges ELO/acides dicarboxyliques.....	45
3.3.1. Cinétique de polymérisation du mélange ELO/acide succinique .....	45
3.3.2. Cinétique de polymérisation du mélange ELO/acide subérique et du mélange ELO/acide sébacique .....	48

3.3.3.	Comparaison des trois systèmes.....	50
4.	Etude des propriétés thermo-mécaniques des films ELO/acides dicarboxyliques.....	53
4.1.	Analyse thermogravimétrique.....	53
4.2.	Etude des propriétés mécaniques .....	54
4.2.1.	Analyse mécanique dynamique.....	54
4.2.2.	Essais mécaniques en traction .....	55
	Conclusion .....	56
	Informations annexes .....	58
<b>Chapitre 3 : Extraction de la subérine sous forme de textures inédites et caractérisation des produits obtenus .....</b>		<b>60</b>
1.	Etat de l'art sur la subérine .....	61
1.1.	L'origine biologique de la subérine.....	61
1.2.	Composition chimique du liège.....	62
1.3.	Les différentes voies d'extraction de la subérine .....	66
2.	Nouvelle méthode d'extraction de la subérine .....	67
2.1.	Liège utilisé .....	67
2.2.	Protocole d'extraction n° 1 : séparation des produits de subérine .....	67
2.2.1.	Description du protocole.....	67
2.2.2.	Analyse RMN <sup>1</sup> H des produits obtenus .....	69
2.2.3.	Spectroscopie Infrarouge (FT-IR) des produits obtenus.....	72
2.3.	Protocole d'extraction n° 2 : suppression du chauffage .....	74
2.3.1.	Description du protocole.....	74
2.3.2.	Analyse des spectres RMN.....	74
2.3.3.	Analyse FT-IR.....	77
2.4.	Comparaison des rendements .....	78
2.5.	Analyse thermogravimétrique.....	79
2.6.	Bilan .....	81
3.	Propriétés cristallines de la subérine « pâte » et « poudre ».....	82
3.1.	Calorimétrie différentielle à balayage de la fraction « pâte » et de la fraction « poudre ».....	82
3.2.	Cristallisation à différentes vitesses de refroidissement .....	83
3.3.	Comportement à la fusion.....	84
3.4.	Morphologie des cristaux obtenus.....	85
	Conclusion .....	86

<b>Chapitre 4 : Aperçu des applications de la subérine et étude de la réactivité de l'huile de lin époxydée avec la subérine en tant que durcisseur</b> .....	88
1. Les applications de la subérine.....	89
1.1. Au niveau du corps humain.....	89
1.1.1. Point historique.....	89
1.1.2. Création de nanoparticules .....	89
1.2. Vers la création de nouveaux polymères .....	91
2. Préparation des échantillons ELO/subérine .....	92
3. Etude de la réactivité entre le ELO et la subérine .....	93
3.1. Analyse structurale par FT-IR.....	93
3.2. Etude de la réactivité par mesure de rhéologie .....	96
3.2.1. Mesures non-isothermes .....	96
3.2.2. Mesures isothermes.....	99
3.3. Etude de la cinétique de réaction.....	100
4. Etude des propriétés thermo-mécaniques des résines ELO/subérine.....	103
4.1. Analyse thermogravimétrique.....	103
4.2. Analyse mécanique.....	105
4.2.1. Analyse dynamique mécanique.....	105
4.2.2. Tests de traction.....	107
Conclusion .....	109
<b>Chapitre 5 : Etude d'un composite liège-poly(alcool furfurylique)</b> .....	110
1. Le poly(alcool furfurylique) : un polymère issu de la biomasse lignocellulosique	111
1.1. L'hémicellulose .....	111
1.2. Le furfural : extraction et caractéristiques.....	112
1.3. L'alcool furfurylique et sa polymérisation en poly(alcool furfurylique) ...	113
1.4. Les applications du PFA.....	115
2. Préparation des composites PFA/Liège .....	115
2.1. Pré-polymérisation du PFA .....	115
2.2. Choix du liège utilisé.....	115
2.3. Préparation des composites PFA/liège .....	116
3. Caractérisation des composites PFA/Liège .....	116
3.1. Morphologie des composites PFA/liège.....	116
3.2. Spectroscopie infrarouge .....	118
3.3. Analyse thermogravimétrique.....	119
3.4. Etude des propriétés mécaniques .....	122

3.4.1.	Analyse mécanique dynamique.....	122
3.4.2.	Tests de traction.....	123
3.5.	Propriétés d'absorption d'eau.....	125
	Conclusion .....	128
<b>Chapitre 6 : Etude des propriétés thermiques et mécaniques de composites en liège agglomérés. Comparaison avec des résines à base d'ELO avec des résines commerciales .....</b>		
<b>130</b>		
1.	Les composites en liège aggloméré .....	131
2.	Préparation des échantillons.....	132
2.1.	Liège et matrices utilisées .....	132
2.2.	Méthode de préparation.....	133
2.2.1.	Durcisseur : acide subérique.....	133
2.2.2.	Durcisseur : subérine extraite.....	133
2.2.3.	Durcisseur : anhydride maléïque .....	134
3.	Etude thermo-mécanique des composites liège/ELO .....	134
3.1.	Morphologie des composites.....	134
3.2.	Etude de la dégradation .....	136
3.2.1.	Analyse thermogravimétrique .....	136
3.2.2.	Etude de la cinétique de dégradation .....	138
3.3.	Etude des propriétés mécaniques .....	141
4.	Etude des propriétés thermo-mécaniques d'échantillons commerciaux.....	143
4.1.	Présentation des échantillons.....	144
4.2.	Morphologie des échantillons.....	144
4.3.	Analyse thermogravimétrique.....	145
4.4.	Étude des propriétés mécaniques .....	146
	Conclusion .....	148
<b>Chapitre 7 : Conclusions et perspectives .....</b>		
<b>150</b>		
1.	Conclusions.....	151
2.	Perspectives.....	154
<b>Chapitre Annexe : Méthodes expérimentales .....</b>		
<b>156</b>		
<b>Bibliographie .....</b>		
<b>160</b>		

# Liste des abbréviations

## Symboles

$A$	Facteur pré-exponentiel	-
$E_{\alpha}$	Energie d'activation apparente	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$E$	Module d'Young	MPa
$E'$	Module élastique	MPa
$E''$	Module visqueux	MPa
$f(\alpha)$	Fonction mathématique associée au mécanisme réactionnel	-
$k$	Constante de vitesse d'Arrhénius	-
$\alpha$	Taux de conversion	-
$G'$	Module de stockage	Pa
$G''$	Module de perte	Pa
$\eta^*$	Viscosité complexe	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
$n$	Ordre de réaction	-
$T_g$	Température de transition vitreuse	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\alpha}$	Température de relaxation- $\alpha$	$^{\circ}\text{C}$
$T_{10\%}$	Température de dégradation associée à 10 % en perte de masse	$^{\circ}\text{C}$
$T_f$	Température de fusion	$^{\circ}\text{C}$
$T_c$	Température de cristallisation	$^{\circ}\text{C}$
$\Delta H_c$	Enthalpie de cristallisation	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
$\Delta H_f$	Enthalpie de fusion	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
$\tan(\delta)$	Facteur d'amortissement	-
$\sigma$	Contrainte maximale à la rupture	MPa
$\varepsilon$	Elongation maximale à la rupture	%
$\Phi$	Flux de chaleur	$\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$
$\nu_c$	Densité de réticulation	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
$R$	Constante des gaz parfaits	-

## **Appareils et machines**

DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
TGA	Analyse thermogravimétrique
DMA	Analyse mécanique dynamique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
FT-IR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
FSC	Calorimétrie différentielle à balayage rapide
MEB	Microscopie Électronique à Balayage

## **Composés chimiques**

DGEBA	Diglycidyl éther de bisphénol A
ELO	Huile de lin époxydée
FA	Alcool furfurylique
PFA	Poly(alcool furfurylique)

# Chapitre 1 :

## Introduction générale

---

*« Lorsque vous ouvrez une bouteille de bon vin ou que vous utilisez l'un des nombreux produits fabriqués en liège, vous êtes-vous déjà interrogé sur l'origine d'un produit aussi particulier? Si la réponse est non, venez découvrir avec nous le chêne-liège, l'un des arbres les plus extraordinaires existant sur la Terre. »*

Aronson J., Pereira J.S., Pausas J. (2009)  
« Cork Oak Woodlands on the Edge : Conservation,  
Adaptive Management and Restoration »,  
Island Press, New York.

# 1. Le liège

## 1.1. *Quercus suber* L.

Le liège est un tissu végétal qui protège les cellules vivantes d'une plante de l'environnement extérieur. Le phellogène va permettre la division des cellules de liège au sein du périderme à la manière d'un cycle le long de la vie de la plante. Dans le langage courant, on appelle liège le matériau récolté à partir de l'écorce du chêne-liège (*Quercus suber* L.), qui est un arbre faisant partie de la famille des *Fagaceae* (du latin « faga » qui veut dire *hêtre*, cette famille regroupe notamment le chêne, le hêtre et le châtaignier). Les cellules du liège issues du *Quercus suber* L. ont la particularité d'avoir un phellogène exceptionnellement actif dont le périderme grandit de plusieurs millimètres par an [1]. Le liège constitue donc l'écorce du chêne-liège qui est extraite régulièrement (ce phénomène s'appelle la levée) tous les 9 à 12 ans selon la région de plantation [2]. Pour une régénération optimale de l'écorce de liège, le climat idéal est un climat très ensoleillé associé avec peu de précipitations (environ 702 mm/an [3]) et un sol assez humide [4], siliceux, sablonneux avec un pH basique [5]. Le sol humide permet à l'arbre d'être en bonne santé pendant les mois peu pluvieux de juin, juillet et août. Les chênes-lièges occupent 2 139 942 hectares à travers le monde [2,6] et se situent principalement dans les pays se situant à l'ouest de la mer Méditerranée et longeant aussi l'océan Atlantique (le Portugal, l'Espagne, le sud de la France, l'Italie, le Maroc, l'Algérie et la Tunisie) [4].

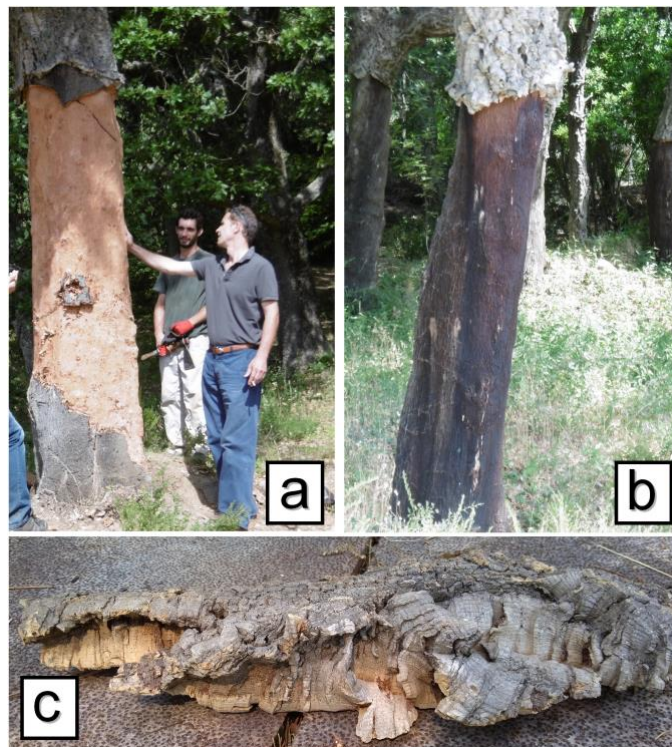


Figure 1.1. a) Chêne-liège après sa levée à La Garde-Freinet (Var, France) en compagnie du leveur b) écorce de liège de reproduction sur un chêne-liège à La Garde-Freinet (Var, France) c) écorce de liège mâle. (Photos prises par Charlotte Menager)

La récolte du liège est un procédé laborieux, fait à la main et qui n'abîme pas l'arbre. La première levée de l'écorce de l'arbre se fait quand ce dernier atteint un âge compris entre 20 et 25 ans, dès que l'écorce a atteint 25 mm d'épaisseur [5] et que l'arbre a atteint 25 cm de diamètre [2]. La levée s'effectue durant les mois de l'été au moment où la production du phellogène est la plus élevée et, où les cellules de liège sont les plus fines et fragiles [5]. La **Figure 1.1a** présente le massif des Maures à La Garde-Freinet (Var, France) en juin 2017 juste après la levée d'une écorce de liège en compagnie des « leveurs » de liège.

Le procédé consistant à effectuer la première levée du liège s'appelle le « démasclage » et le liège extrait lors de la première levée s'appelle le « liège mâle » (où liège vierge). Son aspect est irrégulier, il comporte de nombreuses ondulations et est très dense (voir **Figure 1.1b**). Il ne possède pas les qualités nécessaires pour fabriquer des bouchons, il est donc broyé sous la forme de granules afin de les utiliser dans des applications non-techniques (semelles de chaussures, panneaux agglomérés) [2].

Au bout de 9 ans environ (entre 10 et 15 ans pour les chênes-lièges français), l'écorce se renouvelle et la levée suivante permet d'extraire le liège de « première reproduction » (où liège femelle). Ce liège est certes de meilleure qualité que le liège mâle, mais il faudra attendre l'extraction du liège dit de « reproduction » pour obtenir un matériau avec une structure régulière et une croûte lisse [7] (**Figure 1.1c**). Il pourra alors être utilisé dans la fabrication des bouchons en liège naturel. Il est nécessaire d'attendre 45 ans entre la plantation de l'arbre et le premier bouchon de liège issu de cet arbre [2]. Les chênes-lièges sont des arbres pouvant subir environ seize levées de liège au cours de leur vie et ils peuvent atteindre l'âge de 200 ans.

Le liège est un matériau particulièrement intéressant grâce à la combinaison des propriétés suivantes : sa légèreté, sa compressibilité, son imperméabilité aux liquides mais également sa capacité à pouvoir être un réservoir de liquides, sa faible conductivité thermique et sa capacité à absorber les chocs [5]. Les propriétés du liège sont remarquables mais les forêts de chênes-lièges (i.e. les subéraies) constituent également un écosystème unique et produisent environ 201 kilotonnes par an de liège. De plus, les subéraies jouent un rôle important dans le bilan carbone à l'échelle mondiale. Comme les chênes-lièges présents sont des arbres âgés [8], les subéraies accumulent les réserves de CO<sub>2</sub> durant une longue période [2], et emmagasinent 14 millions de tonnes de CO<sub>2</sub> par an [9]. De même, la levée du liège permet de renouveler les réserves de CO<sub>2</sub> sur un arbre, sans le détériorer. Les subéraies et les chênes-lièges sont alors considérés comme des puits à CO<sub>2</sub>. A titre d'illustration, 1.5 ha d'une subéraie peut absorber l'équivalent des émissions en CO<sub>2</sub> d'une voiture en une année [10]. Le chêne-liège possède aussi l'avantage de prévenir les subéraies des incendies compte tenu de sa capacité de régénération et de ses propriétés isolantes grâce à l'épaisse écorce faite de liège [11,12].

Les forêts de chênes-lièges possèdent également une faune et une flore très diversifiée : les subéraies peuvent atteindre entre 60 et 100 espèces de plantes à fleurs tous les 0.1 ha [10] et jusqu'à 135 plantes herbacées tous les 0.1 ha [10,13]. Les subéraies sont composées en majorité de chênes-lièges mais également de chênes verts (*Quercus*

*rotundifolia*) de pins (*Pinus pinaster*) et d'arbustes comme l'arbousier (*Arbutus unedo*) qui peut être observé en **Figure 1.2a**. Le rôle des subéraies est d'abriter certaines espèces animales et végétales en voie d'extinction comme l'azalée pontique (*Rhododendron ponticum ssp baeticum*), l'aigle Ibérique (*Aquila adalberti*), le lynx Ibérique (*Lynx pardinus*), et le cerf de Berbérie (*Cervus elaphus barbarus*) qui sont présentés en **Figure 1.2b**, **Figure 1.2c**, **Figure 1.2d** et **Figure 1.2e** respectivement [11,14].

De nombreuses espèces d'oiseaux sont présentes [15] car les subéraies sont des foyers idéaux pour l'hivernage de certaines espèces [11]. En effet, les glands des chênes des subéraies attirent plus de 70 000 grues cendrées (*Grus grus*) indiquées en **Figure 1.2f** et six millions de pigeons ramiers (*Columba palumbus*).

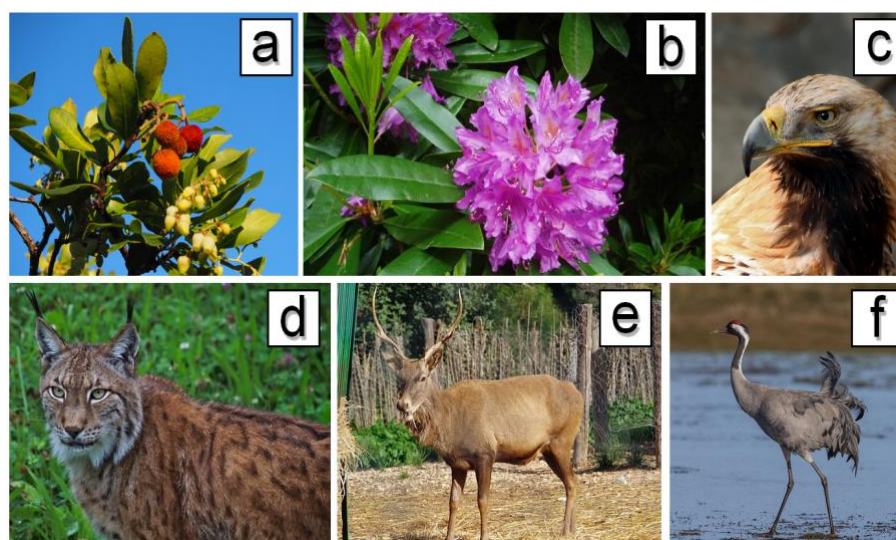


Figure 1.2. Espèces vivants dans les subéraies a) arbousier (*Arbutus unedo*) ©Teresa Grau Ros b) l'azalée pontique (*Rhododendron ponticum ssp baeticum*) ©Eiffel c) le lynx Ibérique (*Lynx pardinus*) ©sayrux83 d) l'aigle Ibérique (*Aquila adalberti*) ©AnaMoKio e) le cerf de Berbérie (*Cervus elaphus barbarus*) ©Habib M'henni f) la grue cendrée (*Grus grus*) ©Andreas Trepte

## 1.2. La structure du liège

Le liège est le premier matériau à avoir été observé au microscope grâce à Robert Hooke en 1665 [4,5]. Les premières observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été effectuées en 1987 [16]. La structure microscopique du liège prend la forme d'une mousse à cellules fermées. La forme des cellules du liège varie selon la direction de croissance de l'arbre considérée. En effet, il existe trois directions différentes de croissance de l'arbre. La première direction est la direction axiale qui correspond à la croissance de l'arbre de manière verticale. La seconde direction est la direction radiale qui est perpendiculaire au plan contenant la direction axiale, qui correspond à la croissance de l'arbre en épaisseur. Enfin la dernière direction est la direction perpendiculaire à la direction axiale et radiale : la direction tangentielle (voir **Figure 1.3a**). Les plans perpendiculaires à chacune de ces directions représentent des sections : la section axiale, radiale et tangentielle comme présenté dans la **Figure 1.3b**.

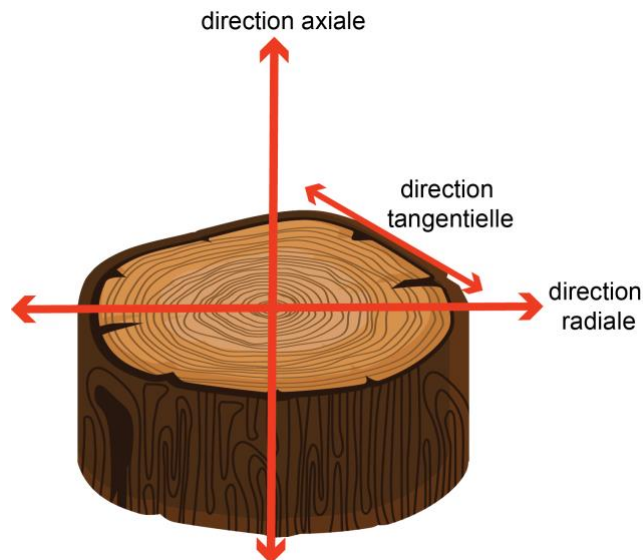


Figure 1.3a. Schéma des différentes directions de croissance d'un arbre

Au niveau de la section radiale, la paroi cellulaire du liège présente une structure dite en « nid d'abeille » [4] (voir **Figure 1.3b**). Ce sont des cellules qui ont la forme de polygones possédant majoritairement six côtés, les autres possédant cinq ou sept cotés [3,16]. Trois cellules se rencontrent à chaque sommet. Les sections tangentielle et axiales présentent une structure dite en « mur de brique » avec des cellules qui apparaissent rectangulaires (voir **Figure 1.3b**). Cependant chaque cellule possède également en moyenne six côtés avec trois côtés qui se rencontrent à chaque sommet. Les cellules sont arrangées de manière parallèle à la direction radiale.

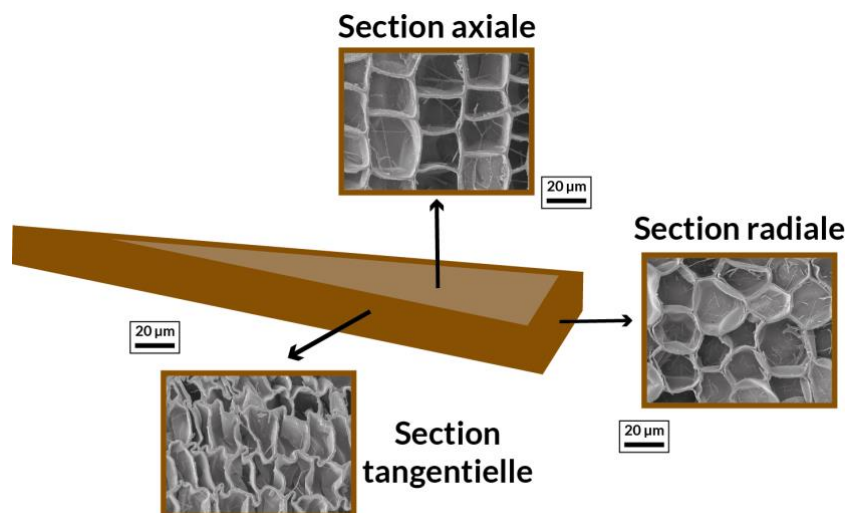


Figure 1.3b. Représentation schématique de la disposition cellulaire dans les différentes sections de l'écorce du liège (images produites au CCMA à Nice)

La structure en trois dimensions du liège est composée de prismes hexagonaux, dont la base est dans le plan radial, et sont empilées selon la direction radiale. Les cellules de liège sont compactées et il n'y a pas d'espaces entre celles-ci. De plus, les cellules de liège

présentent des ondulations (entre 2 et 3 par alvéoles) [17,18] au niveau de la section transversale et axiale. Ces ondulations sont le résultat de la compression des cellules durant la croissance de ces dernières dans l'écorce [18-20]. La taille des alvéoles est tellement minuscule (de l'ordre de la dizaine de micromètre) que le nombre de cellules peut varier d'un liège à l'autre. En effet, si la croissance des cellules se produit au début de la saison (début mai) les cellules obtenues sont plus larges et possèdent des parois plus fines, tandis que les cellules dont la croissance se produit à la fin de la saison (fin août) présentent des hauteurs de prismes plus faibles avec des parois plus épaisses [4]. Ces deux types de lièges sont appelés respectivement *earlycork* et *latecork*. Les différentes tailles de cellules sont présentées dans le **Tableau 1.1**.

Tableau 1.1. Dimensions caractéristiques des cellules de liège [16]

	<i>Earlycork</i>	<i>Latecork</i>
Hauteur du prisme / $\mu\text{m}$	30-40	10-15
Largeur de la base / $\mu\text{m}$	13-15	
Surface de la base / $\mu\text{m}^2$	de 400 à 600	
Épaisseur des parois des cellules / $\mu\text{m}$	1-1.5	2-3
Nombre de cellules par $\text{cm}^3$	entre 4 et 7	entre 10 et 20

Au cours de la division du phellogène, des cellules sont formées et sont entourées d'une membrane constituant la paroi primaire où sont contenues la cellulose et d'autres polysaccharides. Puis, quand les cellules grandissent une paroi va être synthétisée formant alors une paroi secondaire constituée de subérine qui est le composé chimique majoritaire du liège. Cette dernière va être recouverte d'une fine paroi, la paroi tertiaire. De la lignine va s'incruster dans l'espace vide créé entre les deux parois tertiaires ; cet espace se nomme la lamelle moyenne. La structure solide entourant les cellules est composée de deux parois cellulaires séparées par une lamelle moyenne commune comme le montre la **Figure 1.4**.

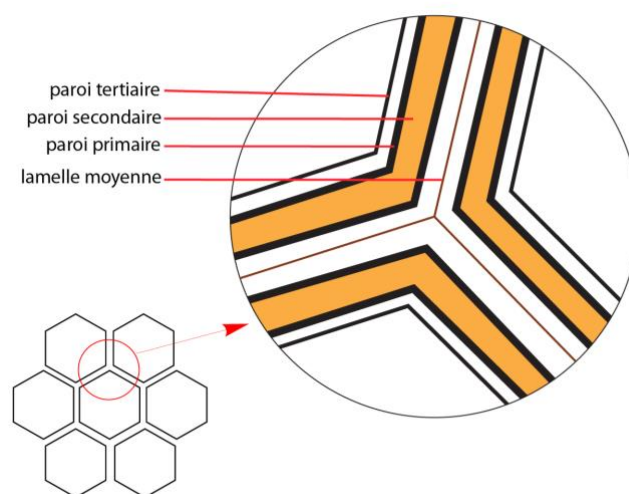


Figure 1.4. Schéma des cellules de liège proposé par Von Hohnel en 1878 [5]

### 1.3. Composition chimique du liège

De la même manière que le bois, le liège est composé de lignine et de polysaccharides. Cependant, à la différence du bois, le liège est composé en majorité de **subérine**. La subérine est un polymère représentant entre 30 et 40 % en masse la composition chimique du liège et est responsable de ses principales propriétés. Les monomères de la subérine peuvent se classer en deux catégories : la première catégorie sont des longues chaînes aliphatiques avec des fonctions acides carboxyliques ou hydroxyles en bout de chaîne et la seconde catégorie sont des composés aromatiques.

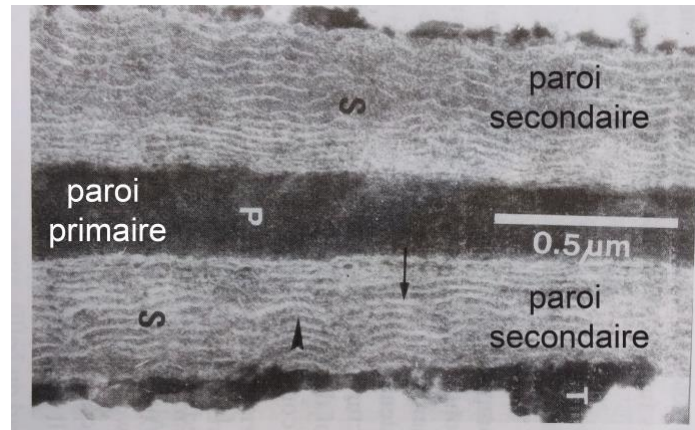


Figure 1.5. Image de microscopie électronique à transmission de la paroi cellulaire du liège issue du *Quercus suber* L. montrant les alternances des lamelles sombres et claires de la paroi secondaire [5]

La composition chimique détaillée de la subérine est présentée dans le **Chapitre 3**. La subérine se trouve au sein de la paroi secondaire de la paroi cellulaire du liège. Cette paroi est composée de différentes couches de fines lamelles (d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre) qui sont de manière alternée soit claires soit sombres. Les couches claires représentent la partie aliphatique de la subérine, tandis que les lamelles sombres représentent les composés aromatiques de la subérine (**Figure 1.5**)

La **lignine** est un polymère de nature aromatique qui est le second composant le plus abondant dans le liège (entre 20 et 25 % en masse). La lignine est un polymère rigide et réticulé grâce à des liaisons covalentes distribuées au sein d'un réseau en 3D, apportant une certaine solidité à la paroi cellulaire [5] et permettant au bois de résister aux phénomènes de compression. En effet, si la lignine était retirée au sein des cellules de liège, ces dernières s'affaibliraient. La caractérisation de la lignine à partir du liège a été effectuée pour la première fois seulement en 1994 par Marques [17]. En effet, en raison des composés aromatiques qui la constituent, il est difficile de distinguer la lignine des composés aromatiques qui composent également la subérine.

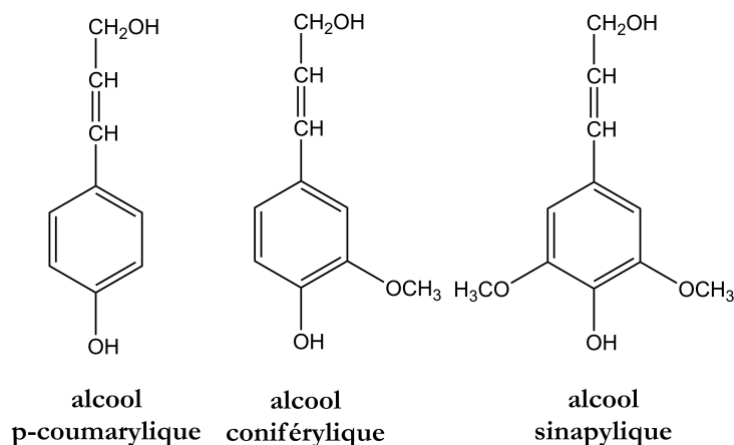


Figure 1.6. Trois monomères majeurs de la lignine

La lignine est donc une macromolécule formée grâce à la polymérisation de trois types d'unités de phénylpropanes qui sont l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique dont leur structure chimique est décrite dans la **Figure 1.6**. Chaque lignine est classée selon le ratio de ces trois unités. Il a été montré que la lignine du liège est composée en majorité d'alcool coniférylique (95 %) avec une faible proportion d'alcool sinapylique (3 %) et d'alcool p-coumarylique (entre 2 et 4 %) [17–19]. De plus l'acide férulique peut être estérifié ou étherifié avec la lignine, il a été prouvé que des férulates font partie à 6 % de la structure de la lignine et sont inclus dans des liaisons entre la subérine et la lignine [20].

Les **polysaccharides** sont les troisièmes composants majeurs entrant dans la composition chimique du liège. Ils sont présents à 20 % dans le liège ce qui est beaucoup plus faible que dans le bois où ils représentent 70 à 80 % de la paroi cellulaire [5]. Ce pourcentage peut varier d'un arbre à un autre ainsi qu'avec la méthode analytique d'extraction [4]. Les polysaccharides permettent de donner une rigidité structurale à la paroi cellulaire du liège et empêchent l'effondrement de cette dernière [21]. En effet, les polysaccharides se situent de part et d'autres des lamelles de subérine [5]. Leur présence au sein des parois tertiaires du liège est connue depuis 1927 grâce à Zetsche et Rosenthal [5].

Les polysaccharides consistent en une séquence de monomères à faible masse moléculaire liés par des liaisons glycosidiques. La cellulose et l'hémicellulose sont les polysaccharides les plus présents dans le liège. Les monomères des polysaccharides de la subérine sont présentés en **Figure 1.7a**. La cellulose est constituée d'une chaîne de D-glucose d'après la **Figure 1.7b**. L'extraction des monomères des polysaccharides du liège par le biais de différentes méthodes d'hydrolyses (alcaline, acide ou enzymatique) et d'une extraction par solvant a permis de connaître la proportion de monomères dans les polysaccharides du liège [17,22–24]. Les polysaccharides du liège sont en majorité le glucose (50 à 70 %) et le xylose (20 à 35 %) et en plus faible quantité l'arabinose (5 à 7 %), le galactose (entre 1 et 3 %) et le mannose (3 %) [5,25,26]. Selon la méthode d'extraction, les proportions peuvent évoluer.

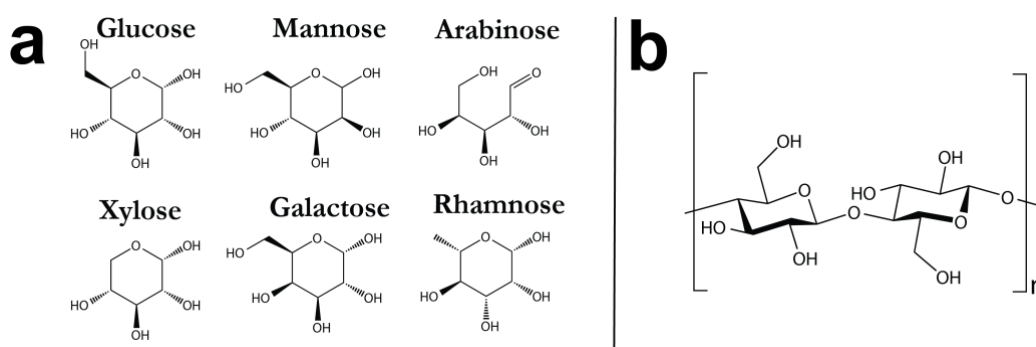


Figure 1.7. a) Monomères caractéristiques des polysaccharides du liège b) unité anhydroglucose au sein de la cellulose

Enfin, le liège possède également des composants qui ne sont pas liés chimiquement à la structure principale et qui sont facilement extractibles par solvant [4,27] sans affecter les propriétés mécaniques du liège. Ces composants peuvent être responsables notamment des propriétés organoleptiques du liège, de sa couleur ou de son imperméabilité [28–31]. Ces composés sont appelés les **extractibles** et leurs proportions varient également en fonction du type de liège (mâle ou reproduction) mais est comprise entre 8 et 24 % [5]. Les extractibles du liège incluent des centaines de molécules différentes mais peuvent être classées en deux grandes catégories : les cires qui peuvent être extraites grâce à des solvants apolaires (chloroforme, benzène, acétate d'éthyle) et les tannins qui peuvent être extraits grâce à des solvants polaires (éthanol, eau) [4,5]. Les cires sont composées de différents types de composés aromatiques et aliphatiques. Les aliphatiques des acides gras et des alcools gras représentant 2.5 % et 1.1 % en masse totale du liège [32] ; les longueurs de chaînes des acides gras sont entre C<sub>16</sub> et C<sub>26</sub>, tandis que pour les alcools gras la longueur varie entre C<sub>14</sub> et C<sub>24</sub>. Les triterpènes font aussi partie des cires (50 % des cires) présents dans les extractibles du liège [28,29]. Grâce à une extraction au dichlorométhane, Castola et al. a détaillé les triterpènes présents dans le liège : la friedéline, le 3- $\alpha$  hydroxyfriedélan-2-one, la bétuline, l'acide bétulinique, le  $\beta$ -sitostérol et sitost-4-en-3-one [33]. Ces triterpènes sont présentés dans la **Figure 1.8a**. Enfin, les tannins sont des composés phénoliques, avec d'une part des tannins condensés et de tannins hydrolysables. Ils sont obtenus par extraction d'un solvant polaire [2]. Les tannins condensés sont constitués d'unités flavan-3-ols liées entre elles par des liaisons carbones-carbones comme par exemple l'acide ellagique ou la catéchine (**Figure 1.8b**) [2,5]. Enfin les tannins présents dans le liège sont en majorité des tannins hydrolysables comme la castalagine, la vescalagine, la grandinine et les roburines A et E (**Figure 1.8b**) [2,5]. L'acide ellagique est le composé phénolique le plus abondant dans le liège suivi par la castalagine et la vescalagine [2].

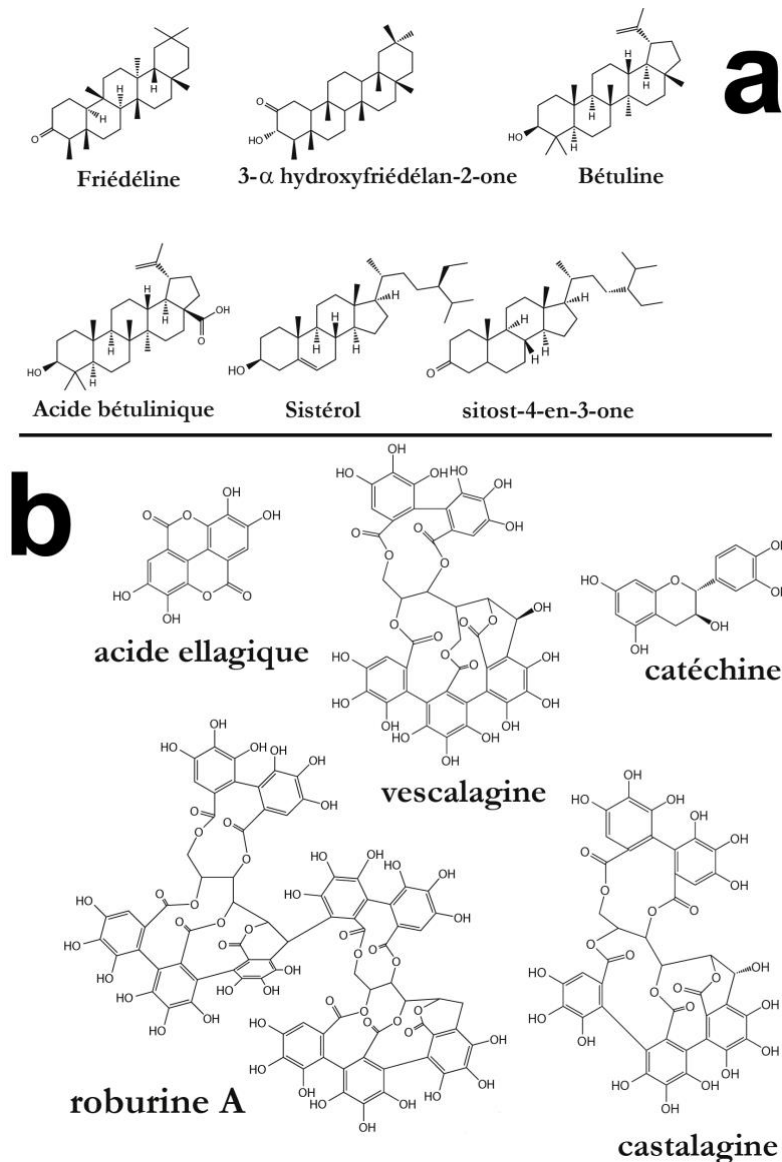


Figure 1.8. Exemples de composés extractibles du liège a) triterpènes b) tannins

## 2. L'exploitation du liège

Le liège est utilisé depuis la période de l'Antiquité (3000 avant J-C) en Chine et en Égypte afin de fabriquer des objets destinés à la pêche. Le philosophe grec Théophraste (IV<sup>ème</sup> siècle avant J-C), évoque les chênes-lièges en soulignant « la faculté que cet arbre possède en renouvelant son écorce quand celle-ci est retirée » [11,34]. Le Portugal a commencé à exporter les écorces de liège dès le Moyen-Âge [35] et a été le premier pays à protéger les forêts de chênes-lièges. Ils se servaient du liège pour fabriquer les parties de leurs bateaux les plus exposées aux mauvaises conditions météorologiques [34]. L'explosion du commerce des bouteilles de vin au XVIII<sup>ème</sup> siècle a marqué un véritable tournant dans l'exploitation des subéraies au Portugal et en Espagne.

Dans le Var, c'est à partir de 1820 que l'exploitation du liège devient la principale source d'enrichissement des villages aux alentours du massif des Maures (Var), avec plus de vingt-huit fabriques de bouchons [36]. Les deux-tiers des personnes employées sont des

femmes destinées à la fabrication des bouchons tandis que les hommes se consacrent à la levée du liège [36]. En 1850, il y a plus de 141 fabriques de bouchons qui emploient 1700 personnes dans le massif des Maures. Cependant en 1860, l'instauration du libre-échange, le progrès des transports et l'amélioration du réseau routier a provoqué le départ de nombreuses personnes vers les villes côtières du Var et le liège fabriqué en Espagne ou au Portugal est devenu plus facilement importable [36]. Cette première « crise bouchonnière » a provoqué la perte d'un tiers des fabricants de bouchons. En 1920, la filière liège française n'est plus soutenue par le gouvernement français estimant le liège « impropre à la fabrication de bouchons ». De plus, l'exode rural, le coût de maintenance des machines et la baisse de la peseta (précédente monnaie espagnole) en Espagne a entraîné la ruine de nombreuses entreprises varoises [36]. En 1950, la récolte annuelle de liège a encore diminué de moitié passant de 11 000 tonnes en 1920 à 5 000 tonnes avec seulement 40 % de liège « bouchonnable », et un nombre d'établissements consacrés à l'exploitation du liège divisé par quatre [36]. De plus, les chênes-lièges sont situés pour la plupart au sein de terrains accidentés et 70 % des subéraies du massif des Maures appartiennent à des particuliers, ce qui condamne la reprise des activités de manière massive dans la région [36]. Actuellement, les producteurs de liège se posent des questions pour relancer l'activité des subéraies en valorisant le liège de basse qualité en produisant des granulés [37].

A l'heure actuelle, le leader mondial dans le secteur du liège est le Portugal, en étant le premier exportateur de liège (197 000 tonnes de liège exporté en 2017 ce qui revient à environ 986.3 millions d'euros) [6]. Le Portugal compte 685 entreprises consacrées à l'exploitation du liège (dont 516 situées dans la ville de Santa Maria da Feira) qui produisent plus de 40 millions de bouchons de liège par jour [6]. La principale valorisation économique du liège repose sur le secteur des bouchons de liège ; entre 10 et 20 % des récoltes en volume du liège sont consacrées aux bouchons mais ils représentent entre 80 % et 90 % de la valeur économique du liège [37]. Cependant la fabrication des bouchons de liège est en concurrence avec l'utilisation d'autres matériaux pour fermer les bouteilles : l'utilisation du plastique ou de l'aluminium. Cependant *Amorim* a réalisé une étude comparative en 2008 en collaboration avec *Ecobilan* sur l'analyse du cycle de vie des bouchons de liège, en plastique et en aluminium dont les résultats sont détaillés dans le **Tableau 1.2** [38,39]. Ces résultats montrent que la production de bouchons en liège émet sept fois moins de gaz à effet de serre que les capsules à vis et trois fois moins que les bouchons en plastique. La production de déchets solides est de même réduite. De plus, il a été estimé que la production annuelle de bouchons en plastique représente la consommation d'environ 1.7 millions de tonnes de pétrole ce qui équivaut à 1.3 milliards de sacs en plastiques [39].

Tableau 1.2. Comparaison du cycle de vie des bouchons en aluminium, en plastique et en liège (résultats basées sur la production de 1000 bouchons) [39]

	Capsules à vis (aluminium)	Bouchons en plastique	Bouchons en liège
Emission de gaz à effet de serre /g	37	16	5
Consommation d'énergies non-renouvelables /mJ	425	625	100
Production totale de déchets solides /kg	8.2	5.8	3.7
Consommation d'eau /m <sup>3</sup>	14	41	25

L'aluminium utilisé pour fabriquer les capsules à vis est extrait à partir de mines de bauxite situées au nord de l'Australie, en Amérique du Sud et en Afrique causant la dévastation de sites naturels comme la montagne Malanje au Malawi [39]. En revanche, comme le liège est un produit végétal, il continue à retenir du carbone sous la forme de bouchon (~ 1.7 g de carbone par bouchon) pendant une période plus ou moins longue selon le traitement subi par le bouchon [38]. De plus, les produits en liège peuvent se recycler car c'est une matière première issue de la nature ce qui permet de réduire leur empreinte carbone [38]. L'extraction du liège a un faible effet sur le bilan carbone de cette dernière puisque l'ensemble du liège extrait tous les neuf ans représente 4 % de la production de la biomasse totale des arbres sur une même période [38]. En effet, si on admet que 10 hectares de subéraies produisent une tonne de liège par an, ces 10 hectares retiendront 32.2 tonnes de CO<sub>2</sub> par hectares en une année. Ce nombre est équivalent à l'émission de CO<sub>2</sub> de sept voitures qui parcourent en moyenne 25 000 km en un an [38].

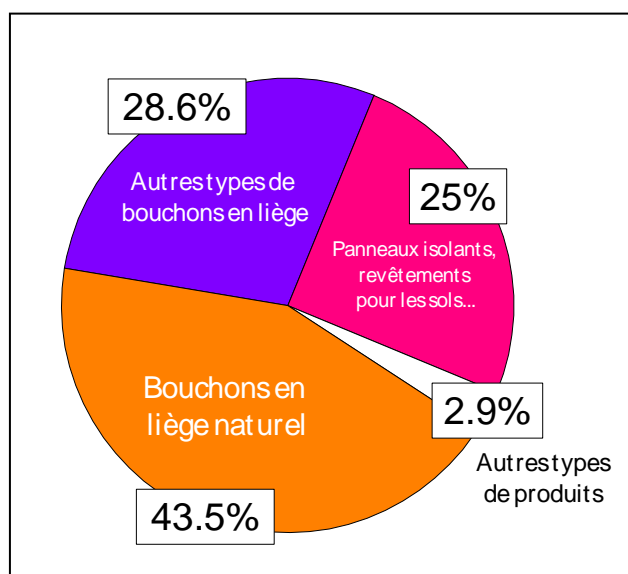


Figure 1.9. Valeurs d'exportations par type de produits commercialisés en liège en 2017 (Institut National de Statistiques du Portugal) [6]

Le second secteur qui produit le plus de produit en liège est le secteur du bâtiment (voir **Figure 1.9**) incluant les revêtements, les sols ou les panneaux isolants [6]. En effet, de par sa forme de mousse à cellules fermées, le liège a des propriétés isolantes remarquables aussi bien acoustique que thermique [40,41]. Ce matériau est l'un des plus efficaces pour l'isolation thermique des maisons. Par exemple, en été la forte capacité thermique du liège engendre une accumulation dans l'isolant de la chaleur en journée et une restitution de cette dernière pendant la nuit lorsque l'on peut ventiler le bâtiment. La faible conductivité thermique du liège limite la sortie de la chaleur de la maison. Ce phénomène est nommé par les industries comme le « confort d'été » ce qui permet d'obtenir une isolation optimale sans production d'énergies extérieures et cela constitue l'isolation thermique en hiver en limitant le besoin de chauffage. Par ailleurs, le secteur du bâtiment est un marché idéal pour le liège de plus faible qualité car les produits sont fabriqués grâce à l'agglomération de granulés pouvant être issu de liège mâle ou de reproduction. L'agglomération du liège est effectuée la plupart du temps grâce à des résines en polyuréthane ou des résines époxy qui conduisent à des composites possédant de bonnes propriétés thermiques [40,42]. La faible densité et la légèreté du liège lui permettent d'être un candidat idéal pour l'isolation d'appareils destinés au secteur aérospatial [42]. Au-delà du marché de l'isolation, l'agglomération des granules de liège permet de produire des objets destinés au domaine de la décoration ou de la mode par exemple.

### 3. Valorisation des résidus de liège

#### 3.1. Le projet « IsoLIège »

Le projet « IsoLIège » est un projet soutenu et co-financé par la Région SUD Provence Alpes Côte-d'Azur (Région SUD PACA). Il est en partenariat avec des entreprises régionales et liées aux filières stratégiques du développement économique de la région. Ce projet de recherche est mis en œuvre dans le cadre d'un consortium entre l'Institut de Chimie de Nice au sein de l'équipe Matériaux et Polymères Eco-Compatible et la société *Lièges-Mélior* et *Ma Terre Bio*.

L'entreprise *Lièges-Mélior* est née en 1952 et a pour but de commercialiser une large gamme de produits en liège aggloméré destinés aux particuliers et aux professionnels qui peuvent convenir au secteur du bâtiment, pour l'isolation, l'orthopédie ou la sérigraphie. Cette entreprise est dirigée par **Romain Pons** et se situe dans le Var à Fréjus, tout près du Massif des Maures, qui représente la plus grande superficie exploitable de chênes-lièges en France [36]. La société *Lièges-Mélior* est associée dans ce projet avec deux autres acteurs issus de la Région PACA : **Jean-François Doucet** et **Dominique Peyronel**. Jean-François Doucet dirige l'entreprise *Ma Terre Bio* (Pertuis, Vaucluse) qui est un membre fondateur de *Nature & Développement*, le premier réseau de distribution de matériaux écologiques en France. *Ma Terre Bio* est un spécialiste dans le domaine des matériaux pour l'éco-construction ayant pour but d'isoler de manière saine les bâtiments, d'économiser l'énergie en se servant du soleil et des propriétés des

matériaux afin d'éviter les émissions polluantes dans les maisons. Ces matériaux peuvent être le bois, le chanvre, le liège etc. Enfin Dominique Peyronel apporte l'expertise scientifique au sein du projet. En effet, co-fondateur de l'entreprise *Vincience*, il a développé de nombreux brevets notamment sur la conception d'un principe actif extrait à partir du liège possédant une action antirides sur la peau [43].

Le projet « IsoLIège » a pour but de redynamiser la filière liège du Var en s'intéressant à l'élaboration d'un liant 100 % biosourcé afin de l'agglomérer avec des résidus de liège. En effet, les parties nobles du liège servent à fabriquer des bouchons tandis que les résidus non-nobles (liège impalpable ou de granulométrie inférieure à 200 µm) sont considérés comme des déchets alors qu'ils peuvent être utilisés en tant qu'isolant. De plus, jusqu'à présent l'agglomération du liège s'effectue grâce à l'utilisation de colles en polyuréthane contenant des isocyanates qui sont toxiques, irritants et issus de la pétrochimie. Le projet « IsoLIège » consiste à développer un liant biosourcé (dont la matière première est issue d'une ressource issue de la nature) éco-compatible avec le liège afin de l'utiliser comme isolant thermique.

Au sein de ce projet, la réactivité des résines choisies sera étudiée seule et avec le liège. Puis l'élaboration d'un protocole adapté aux contraintes industrielles sera discutée.

### 3.2. Les objectifs de la thèse

En rapport avec les objectifs fixés, cette thèse s'articule autour des chapitres suivants :

- Le **Chapitre 1** est un chapitre introductif qui présente l'origine et les propriétés du liège ainsi que son exploitation en Europe.
- Le **Chapitre 2** s'intéresse à une première matrice bio-sourcée : l'huile de lin époxydée ou ELO. Après une présentation des huiles végétales, une étude de la réactivité du ELO avec différents acides dicarboxyliques sera effectuée en comparant les mécanismes de réticulation avec leurs propriétés mécaniques.
- Le **Chapitre 3** détaille une forme de valorisation du liège à travers l'extraction de son composé majeur : la subérine. Une nouvelle méthode d'extraction sera présentée permettant d'obtenir la subérine sous la forme de deux textures différentes. Puis la subérine sera extraite d'une manière plus adaptée aux contraintes du milieu industriel. Enfin les propriétés thermiques et cristallines des produits de subérine seront étudiés.
- Le **Chapitre 4** utilise la subérine extraite précédemment afin d'étudier sa réactivité avec l'huile de lin époxydée et de concevoir un matériau thermodurcissable bio-sourcé issu de la valorisation des résidus de liège. Des applications à plus haute valeur ajoutée du milieu médical seront également abordées.
- Le **Chapitre 5** étudie un composite à base de liège et d'une matrice bio-sourcée issue de la biomasse lignocellulosique : le poly(alcool furfurylique). Ses propriétés thermo-mécaniques ainsi que ses propriétés d'absorption d'eau seront abordées

- Le **Chapitre 6** étudie un composite à base de liège et de ELO en utilisant plusieurs durcisseurs différents. La morphologie ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques de ces composites sont comparées avec des échantillons commerciaux ou du liège aggloméré avec une résine utilisée habituellement dans le commerce.

## **Chapitre 2 :**

**Réactivité de l'huile de lin époxydée avec  
des acides dicarboxylique, relations entre  
cinétique de polymérisation et propriétés  
thermo-mécaniques**

---

L'utilisation d'huiles végétales en tant que molécules plateformes afin d'élaborer de nouveaux matériaux bio-sourcés a gagné en intérêt grâce à leurs diversités et leurs disponibilités. Le cas des huiles végétales époxydées est d'autant plus pertinent car elles sont très résistantes chimiquement et thermiquement et sont utilisées pour faire des revêtements ou en tant qu'adhésif. L'huile de lin époxydée (ELO) est particulièrement intéressante car elle possède un grand nombre de cycles époxy par molécule et peut donc réagir facilement avec des durcisseurs de type amines, anhydrides ou acides carboxyliques. Dans le cadre de ce chapitre, la réactivité du ELO sera étudiée en utilisant comme durcisseur des acides dicarboxyliques possédant des longueurs de chaînes carbonées différentes. La cinétique de réaction sera analysée en utilisant la méthode isoconversionnelle avancée appliquée à des mesures de calorimétrie différentielle (DSC) non-isothermes et sera mise en parallèle avec des mesures de rhéologie. Les relations entre les mécanismes de polymérisation et les propriétés mécaniques seront mises en évidence grâce à des tests de traction et des analyses dynamiques mécaniques (DMA).

## 1. Etat de l'art : les huiles végétales époxydées

### 1.1. Les résines époxydes

Les résines époxydes sont des résines thermodurcissables définies comme des pré-polymères à faible poids moléculaire contenant au moins deux groupes époxy. Elles ont été découvertes en 1909 par Prileschajew [44,45] et ont commencé à être commercialisées dans la fin des années 1940 [46]. Elles représentent 70 % du marché des polymères thermodurcissables (hormis les polyuréthanes) [46]. Les monomères contenant des groupes époxy peuvent réagir de différentes façons : soit par homopolymérisation cationique ou anionique, ou en utilisant un durcisseur polyfonctionnel possédant des fonctions amines, anhydrides, acides carboxyliques ou esters. Les propriétés des résines époxy sont dépendantes du choix du durcisseur. Les résines époxy ne sont pas les résines les moins chères du marché, mais depuis le début des années 1940, leur commercialisation augmente de façon spectaculaire car ces résines peuvent adhérer sur de nombreux substrats, possèdent une bonne résistance chimique et d'excellentes propriétés thermiques [45]. Industriellement, elles sont utilisées pour fabriquer des revêtements, des peintures et des adhésifs dans le domaine de l'aviation ou de l'aérospatial. Par exemple, la société *3x Engineering* (Monaco) se sert des résines époxy pour fabriquer des composites de renforcement pour pipelines pour divers environnements dans lesquelles elles sont soumises à des conditions extrêmes (température, pression, humidité, salinité) [47]. Les monomères époxy les plus répandus sur le marché sont ceux dérivés de la réaction entre le 4,4'-dihydroxy-2,2-diphénylpropane (bisphénol A ou BPA) et le 1-chloro-2,3-époxypropane (épichlorhydrine ou ECH) en présence d'hydroxyde de sodium. Le produit majeur est le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) dont la structure et la réaction sont détaillées en **Figure 2.1**.

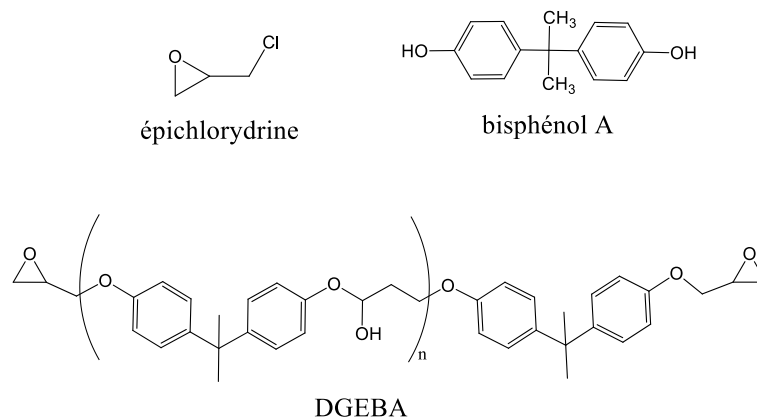


Figure 2.1 Structure du bisphénol A, de l'épichlorhydrine et du DGEBA

Le cycle aromatique du DGEBA lui confère une bonne stabilité thermique tandis que le groupement hydroxyle est responsable de ses propriétés adhésives. Les autres propriétés du DGEBA sont présentées sur la **Figure 2.2**.

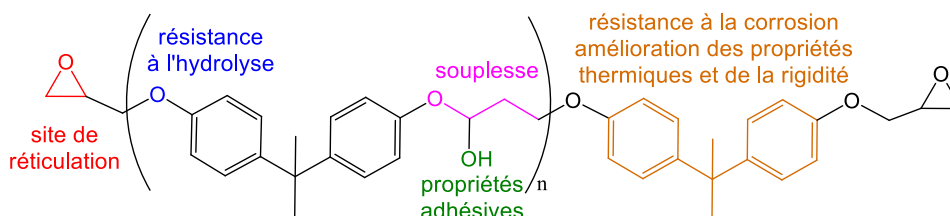


Figure 2.2. Présentation des propriétés du DGEBA associé aux fonctions chimiques correspondantes [5]

Selon la Société Chimique de France, la production mondiale de phénol en 2015 était de 10.6 million de tonnes et 49 % étaient destinées à la production de BPA, 90 % des résines époxy ont donc le BPA pour réactif. Cependant le BPA est classifié comme une substance reprotoxique de catégorie 2 pour les humains [48] et considéré comme un perturbateur endocrinien [49]. De plus, le BPA a été détecté dans les urines, le lait maternel et le placenta [50] et a été associé à l'apparition de nombreuses maladies chez l'être humain comme le diabète, le cancer du sein ou les maladies cardiovasculaires [51,52]. Depuis 2015, la France a banni le BPA dans tous ses emballages et les ustensiles qui sont en contact direct avec de la nourriture [52].

Compte tenu des effets néfastes du BPA pour la santé humaine et l'environnement, et de son coût lié aux prix du pétrole, les industriels cherchent à substituer l'utilisation du BPA et des résines issues des ressources pétrochimiques par des molécules plateformes bio-sourcées et non toxiques. La politique mondiale souhaite se tourner vers des matières premières issues de ressources renouvelables issues du monde animal ou végétal.

## 1.2. Les huiles végétales

Les huiles végétales sont exploitées depuis des millénaires comme solvants et sont utilisées depuis des siècles dans la formulation de peintures, vernis ou encres ou dans la

fabrication de sols. Par exemple, le linoleum qui a été inventé et industrialisé par Frederick Walton en 1864, à Londres, est un revêtement de sol à base d'huile de lin oxydée qui a permis de remplacer les revêtements de sol en PVC (le PVC pose des problèmes en terme de toxicité des gaz émis en cas de combustion et de recyclabilité) [53]. Les huiles végétales sont des triglycérides dont la structure de base est présentée dans la **Figure 2.3**.

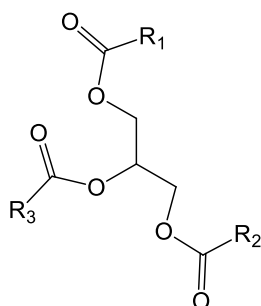


Figure 2.3. Structure générale d'un triglycéride (où  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  représentent des chaînes d'acides gras)

Les triglycérides sont composés de trois acides gras liés à un glycérol. La longueur de la chaîne aliphatique des acides gras ainsi que le nombre d'insaturations présentes dans la chaîne sont variables. Moins fréquemment, des groupements hydroxyles, époxy, esters ou carbonyles peuvent être contenus sur ces longues chaînes. Dans le **Tableau 2.1**, est résumé la composition chimique des triglycérides les plus utilisés en industrie [54,55].

Tableau 2.1. Composition en acides gras des huiles végétales les plus importantes dans l'industrie ( $X:Y$ ) = Composition de l'acide gras;  $X$  = longueur de la chaîne carbonée;  $Y$  = nombre de doubles liaisons)

[54]

Composition des acides gras		Huiles					
Nom	X:Y	Lin	Soja	Palme	Colza	Ricin	Tournesol
Palmitique	16:0	5.5	11	44.4	3	1.5	6
Stéarique	18:0	3.5	4	4.1	1	0.5	4
Oléïque	18:1	19.1	23.4	39.3	13.2	5	42
Linoléïque	18:2	15.3	53.2	10	13.2	4	47
Linoléénique	18:3	56.6	7.8	0.4	9	0.5	1
Gadoléïque	20:1	-	-	-	9	-	-
Erucique	22:1	-	-	-	49.2	-	-
Ricinoléïque	18:1	-	-	-	-	87.5	-

Les propriétés physiques et chimiques de ces triglycérides dépendent de la stéréochimie des doubles liaisons des chaînes d'acides gras, de leurs degrés d'insaturations et de la longueur de la chaîne carbonée. Dans le but de remplacer l'utilisation du DGEBA dans

l'élaboration de résines et de revêtements, des alternatives bio-sourcées ont été trouvées en utilisant des huiles végétales préalablement époxydées en tant que pré-polymère. En effet, la polymérisation la plus fréquente impliquant des huiles végétales est la formation de résines époxy grâce à l'utilisation d'huiles végétales époxydées [53,56]. Le procédé d'époxydation le plus répandu est l'époxydation de Prilezhaev [57] (ou réaction de Prileschajew) consistant à faire réagir un peroxyde avec un alcène pour former un cycle époxy grâce à l'utilisation d'un catalyseur. Les peroxydes les plus couramment utilisés sont l'acide performique et l'acide péracétique. Le peroxyde peut soit être formé en amont de la réaction de Prileschajew et incorporé par la suite dans le milieu réactionnel, soit il est formé au cours de la réaction [58]. Le catalyseur le plus utilisé en industrie est un acide inorganique, l'acide sulfurique. Un acide carboxylique (acide acétique ou l'acide formique) et  $H_2SO_4$  réagissent ensemble pour former un peracide qui va ensuite réagir avec l'alcène pour former les cycles époxydes (voir **Figure 2.4**). Cependant son utilisation rend le milieu réactionnel très acide et donc les cycles époxy formés peuvent alors à nouveau réagir et s'ouvrir. L'utilisation de l'acide acétique au détriment de l'acide formique permet de réduire l'apparition de ces réactions secondaires [58].

#### Epoxydation par catalyse inorganique

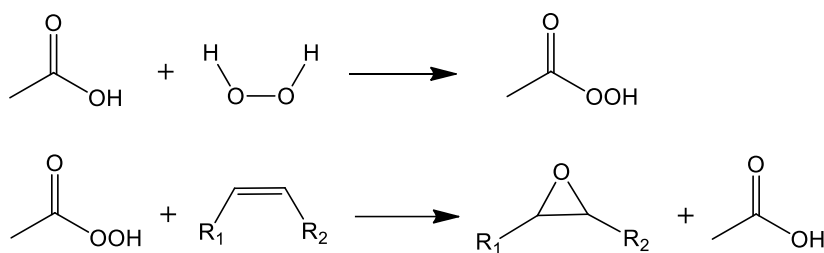


Figure 2.4. Mécanisme d'époxydation par catalyse acide inorganique [56,59,60]

Un procédé plus écologique est la catalyse enzymatique en utilisant la lipase pour produire des peroxydes à partir du peroxyde d'hydrogène et des acides gras par perhydrolyse. Puis par réaction intermoléculaire, la molécule s'époxyde elle-même (voir **Figure 2.5**) [60,61] sans l'aide de l'enzyme.

#### Epoxydation par catalyse enzymatique

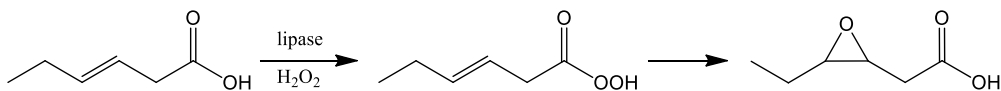


Figure 2.5. Mécanisme d'époxydation par catalyse enzymatique [61-63]

Cette méthode permet de supprimer les ouvertures de cycles non désirées [61]. Par ailleurs, ce procédé permet une meilleure sélectivité d'après Klass et Warwel qui ont montré que l'emploi de cette méthode sur l'huile de lin permettait d'obtenir 94 % de

sélectivité [64]. Ils ont aussi prouvé la quasi disparition des réactions secondaires en obtenant un taux de conversion de 98 % [64].

### 1.3. L'huile de lin époxydée (ELO)

L'huile de lin est l'huile qui peut être la plus époxydée car elle possède un grand nombre d'insaturations (5.5 par triglycéride) [54] due à la présence de l'acide linoléique (voir **Tableau 2.1**) et elle est disponible facilement dans le commerce [54]. L'huile de lin époxydée (ou **ELO**) est devenue populaire dans le domaine des polymères thermodurcissables car elle a permis de gagner en souplesse pour créer des revêtements ou des adhésifs [65]. Le ELO a aussi l'avantage de ne pas être volatil, ne pas migrer et d'être résistant aux solvants [66]. Le ELO peut être réticulé avec divers types de durcisseurs comme des amines [67,68] ou des anhydrides [69–71]. Mais ces durcisseurs pouvant se révéler toxiques, une autre solution est de se tourner vers des acides carboxyliques. En effet, les acides carboxyliques peuvent être des dérivés de la pétrochimie [65,72], mais ils peuvent aussi être des dérivés de ressources naturelles : on peut les retrouver dans certains acides gras ou dans les jus des fruits [65]. Dans la littérature le ELO a déjà été réticulé avec de l'acide citrique [73], avec un acide dicarboxylique bio-sourcé à longue chaînes [74] et dans les travaux de Ding et al. la réticulation du ELO a été étudiée en utilisant plusieurs acides dicarboxyliques dont la longueur de la chaîne carbonée varie entre 6 et 36 carbones [75].

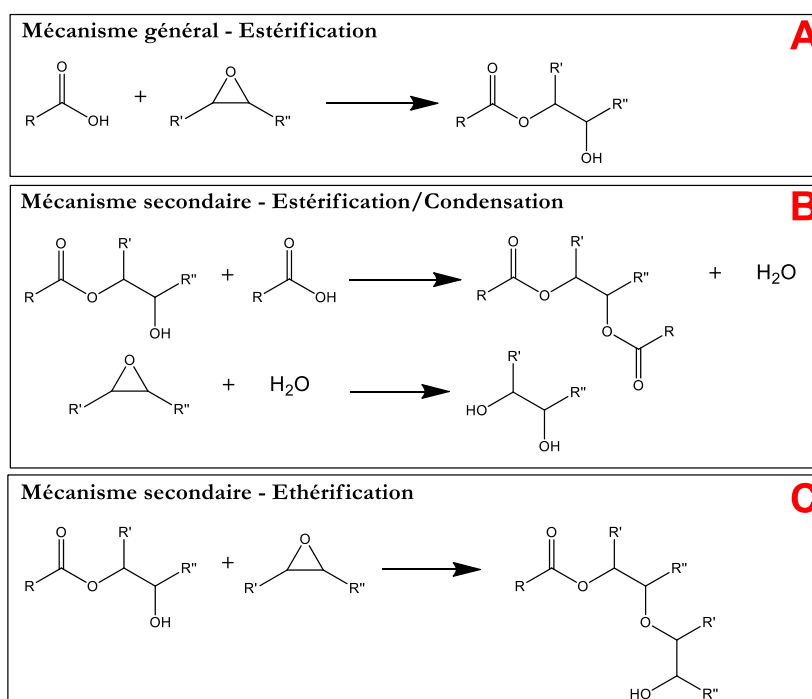


Figure 2.6. a) Réaction principale d'estérification et réactions secondaires b) estérification/condensation et c) éthérification entre des groupes époxy et des fonctions acides carboxyliques.

Le mécanisme réactionnel général entre les groupements époxy du ELO et les fonctions acides carboxyliques est une réaction d'estérification [76] (voir **Figure 2.6a**). C'est une

réaction d'addition, aucuns composés volatils ne sont donc éliminés, ce qui évite l'apparition de bulles dans le matériau. Cette réaction permet également la formation de groupements hydroxyles. Ces groupements hydroxyles vont intervenir dans le cadre de réactions secondaires présentées dans la **Figure 2.6b** et la **Figure 2.6c**. Ces réactions secondaires sont dépendantes de la température de la réaction et vont entrer en compétition avec la réaction principale à haute température ( $> 200$  °C) [77-79]. Ils montrent aussi que la réaction entre l'époxy et le groupement hydroxyle démarre dès que l'acide a complètement été consommé [77]. Par ailleurs, dans le cas du ELO, les groupements époxy ne sont pas localisés en bout de chaînes, la réactivité de l'huile végétale époxydée est donc plus faible en comparaison avec celle du DGEBA [80]. Pour abaisser la température de réticulation des catalyseurs peuvent être utilisés comme la diméthylaminopyridine (DMAP) [74,75], le 1-méthylimidazole (1-MI) [71,74] et le 2-méthylimidazole (2-MI) [70,74]. En ayant recours à ce type de catalyseurs, la réaction principale entre le cycle époxyde et la fonction carboxylique (**Figure 2.6a**) est privilégiée [77,78]. Dans la littérature, l'initiateur le plus favorable est le 2-méthylimidazole (2-MI) [74]. Seul Sahoo et al. a fait polymériser le ELO avec l'acide citrique sans utiliser de catalyseurs [73].

Le but de ce chapitre, en complément de l'étude de la réactivité du ELO, sera également d'évaluer la possibilité de polymériser l'huile de lin époxydée sans l'ajout de catalyseurs ; et de comparer sa réactivité en fonction de l'acide dicarboxylique utilisé ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux réticulés obtenus.

## 2. Préparation et réticulation des mélanges ELO/acides dicarboxyliques

### 2.1. Propriétés du ELO et des diacides utilisés

Dans le cadre de ce chapitre, la réactivité du ELO avec trois acides dicarboxyliques sera étudiée. Il s'agit de l'acide succinique ( $T_f = 185$  °C), l'acide subérique ( $T_f = 143$  °C) et l'acide sébacique ( $T_f = 135$  °C). Les trois acides dicarboxyliques ont été fournis par la société Sigma-Aldrich. Les formules chimiques de ces trois diacides ainsi que leurs masses molaires sont détaillées dans la **Figure 2.7**.

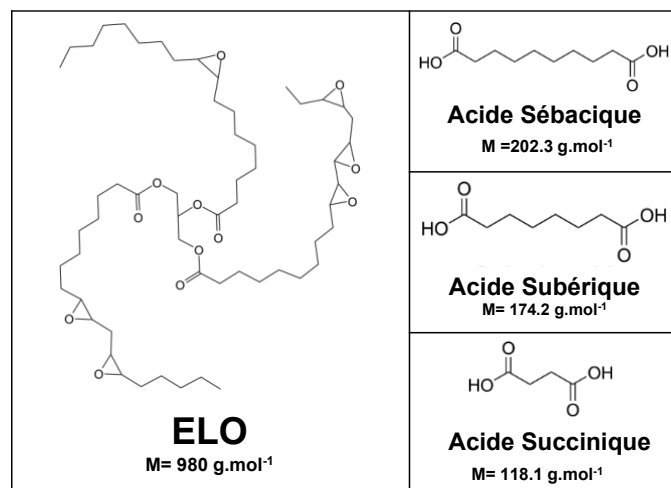


Figure 2.7. Structure des réactifs et leurs masses molaires

Le ELO utilisé est fourni par Valtris Chemicals et est commercialisé sous le nom de Lankroflex L. Cette résine a été époxydée par l'industriel via une catalyse enzymatique. Les principales caractéristiques de cette huile sont résumées dans le **Tableau 2.2**.

Tableau 2.2. Caractéristiques principales de l'huile de lin époxydée (ELO)

	ELO (Lankroflex L)
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	980
Groupement oxiranes par molécules	5.5
Viscosité (cPs à 25 °C)	870

## 2.2. Mélange et réticulation

Pour étudier et comparer la réactivité du ELO avec ces trois acides dicarboxyliques, il fallait que le mélange ELO/diacide soit le plus homogène possible tout en s'abstenant d'utiliser un catalyseur afin d'obtenir un système totalement bio-sourcé et non toxique. Or la température de fusion de ces diacides est supérieure à 130 °C ce qui ne permet pas de fondre le diacide dans le ELO car la réaction aura déjà démarrée. Il est nécessaire de trouver une solution permettant de disperser au mieux le diacide au sein de la macromolécule de ELO.

Trois méthodes de mélange ont été comparées sur le système ELO/acide subérique : le mélange à l'agitateur magnétique à 40 °C pendant 1 min, à l'agitateur mécanique avec une hélice en pâle à 40 °C pendant 1 min et le mélange à l'Ultraturrax à 25 °C pendant 1 min. Les deux mélanges à l'agitateur magnétique et à l'agitateur mécanique se faisaient à 40 °C afin de faire baisser la viscosité du ELO pendant le mélange. Les réactivités de ces trois mélanges ont été comparées par des mesures DSC à 10 °C.min<sup>-1</sup> et les résultats sont présentés dans la **Figure 2.8**.

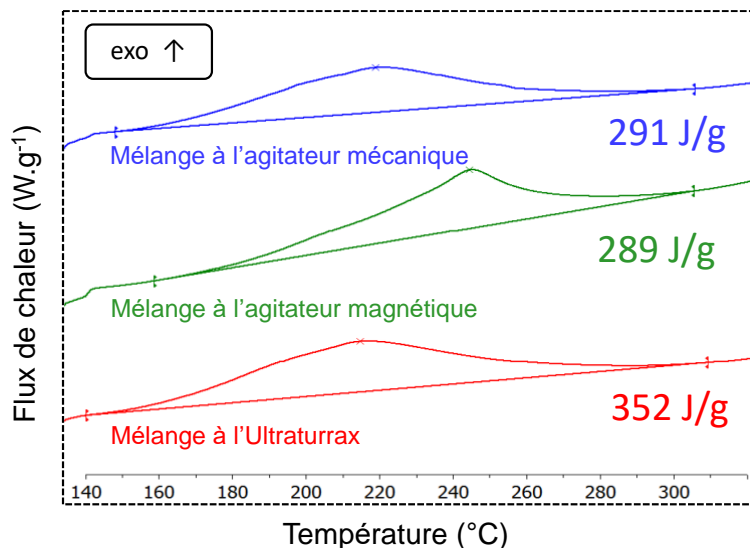


Figure 2.8. Thermogrammes DSC du mélange ELO/Acide Subérique à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  en comparant différentes façons de mélanger les deux composants et leurs enthalpies de réaction

Nous pouvons remarquer que l'utilisation de l'Ultraturrax permet d'avoir une plus grande réactivité et que la réaction commence à une plus faible température par rapport aux deux autres méthodes. Chaque essai a été répété trois fois pour estimer la reproductibilité des mesures ( $\sim 2\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ). La méthode retenue a alors été de mixer à température ambiante le ELO avec chaque diacide en utilisant un Ultraturrax à 9000 tour/min pendant 1 min et jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Le ratio molaire choisi entre les fonctions acides carboxyliques et les fonctions époxydes est de 0.8.

Pour la réalisation des films (solides), les différents mélanges ELO/acide succinique, ELO/acide subérique et ELO/acide sébacique ainsi réalisés sont déposés dans un moule en aluminium et sont polymérisés pendant 2 h dans une étuve à  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Les noms attribués aux mélanges ELO/diacides sont résumés dans le **Tableau 2.3**.

Tableau 2.3. Noms attribués à chaque système ELO/Acide dicarboxylique

Diacide utilisé dans le mélange	Nom du système
Acide Succinique	SuccELO
Acide Subérique	SubELO
Acide Sébacique	SebELO

### 2.3. Analyse FT-IR des mélanges avant et après réticulation

Les spectres FT-IR du ELO et du ELO réticulé à  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 2 h avec l'acide succinique, l'acide subérique et l'acide sébacique sont présentés en **Figure 2.9**. Pour le spectre représentant le ELO, les vibrations des groupements oxiranes sont mises en évidence avec les bandes à  $820\text{ cm}^{-1}$  et  $845\text{ cm}^{-1}$  [81–83]. Dans le cas des films de ELO polymérisés avec les acides dicarboxyliques, ces bandes ont disparu ce qui confirme

l'ouverture du cycle oxirane [83]. La forte bande à 1737 cm<sup>-1</sup> qui représente la déformation de la liaison C=O est élargie et décalée à 1730 cm<sup>-1</sup> pour les films de ELO réticulés. Cette observation montre que les cycles époxy ont réagi avec les acides dicarboxyliques pour former des nouvelles fonctions esters [74,84]. De plus, une augmentation de l'intensité de la bande associée à la déformation -OH à 3487 cm<sup>-1</sup> pour les films de ELO réticulés peut être observée. En effet, elle est due à l'hydrolyse des groupements époxy en β hydroxy-esters [74,85].

Par ailleurs, en observant les spectres infrarouges des films de ELO réticulés avec ces trois acides dicarboxyliques, aucune différence ne peut être distinguée entre les échantillons SebELO, SuccELO et SubELO. Les mêmes réactions chimiques ont lieu peu importe l'acide dicarboxylique utilisé. Dans la prochaine partie, la cinétique de polymérisation du ELO entre ces trois acides dicarboxyliques va être comparée afin d'observer ou non une différence au niveau des mécanismes de polymérisation.

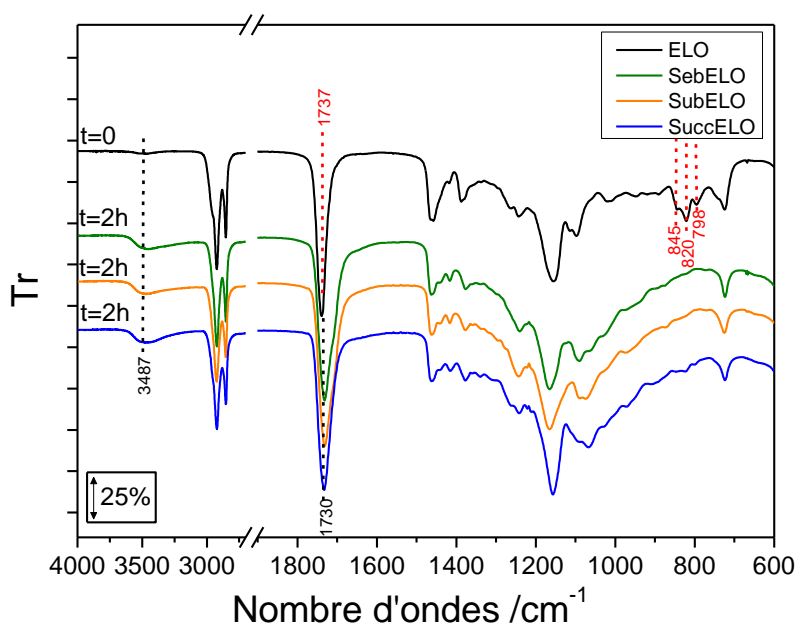


Figure 2.9. Spectres infrarouges du ELO et du ELO réticulé à 180 °C pendant 2 h avec l'acide succinique, subérique et sébacique

### 3. Analyse thermo-cinétique de la réticulation des mélanges ELO/acides dicarboxyliques

#### 3.1. Calculs théoriques

##### 3.1.1. L'énergie d'activation apparente

La vitesse de réaction est habituellement décrite grâce à l'équation suivante [86]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (\text{Equation 2.1})$$

où  $d\alpha/dt$  est la vitesse de réaction,  $\alpha$  le taux de conversion,  $k(T)$  la constante de vitesse,  $t$  le temps,  $T$  la température et  $f(\alpha)$  est la fonction mathématique représentant le modèle de réaction. Par ailleurs en remplaçant la constante de vitesse par la loi d'Arrhénius, nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (\text{Equation 2.2})$$

où  $E$  est l'énergie d'activation,  $A$  le facteur pré-exponentiel et  $R$  la constante des gaz. Cette équation est, en toute rigueur, uniquement applicable à une réaction en une seule étape [87]. D'autre part, l'équation d'Arrhénius a été établie pour des réactions en milieu gazeux ou dans des solutions diluées. Ces conditions sont très éloignées de celles qui correspondent aux systèmes étudiés (mécanismes complexes en plusieurs étapes, solutions concentrées et viscosités élevées). En effet, dans le cadre de réaction de polymérisation les systèmes subissent des transformations complexes comme la gélification (passage de l'état liquide à l'état caoutchoutique) et/ou la vitrification (passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux), la mobilité moléculaire est réduite et la polymérisation passe d'un régime régi par les réactions chimiques à un régime régi par la diffusion. La vitesse de réaction est donc déterminée par la vitesse de réaction chimique et de la vitesse de diffusion [88]. La constante de vitesse effective suit alors une loi d'addition des constantes de temps ou de l'inverse des constantes de vitesses représentée par l'équation suivante [88]:

$$\frac{1}{k_{ef}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_d} \quad (\text{Equation 2.3})$$

où  $k$  est la constante de réaction relative à la réaction purement chimique,  $k_d$  la constante de vitesse spécifique pour la diffusion et  $k_{ef}$  est la constante de vitesse effective. Une nouvelle forme de la loi d'Arrhénius a alors été suggérée dans le cadre de la théorie de la vitesse de réaction absolue pour analyser les effets de la température sur la viscosité et la diffusion [89]. Cette nouvelle forme de la loi d'Arrhénius est décrite ci-dessous [87]:

$$k_D(T, \alpha) = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT} + K\alpha\right) \quad (\text{Equation 2.4})$$

où  $E_D$  est l'énergie d'activation de la diffusion,  $D_0$  est le facteur pré-exponentiel,  $K$  est une constante qui prends en compte l'effet de la réaction chimique sur la variation de diffusivité. Cette équation est adaptée pour analyser l'effet de la température sur le phénomène de diffusion. En prenant en compte la diffusion, l'énergie d'activation effective prend alors la forme suivante :

$$E_{ef} = -R \frac{d \ln(k_{ef})}{d(1/T)} = \frac{kE_d + k_d E}{k + k_d} \quad \text{(Equation 2.5)}$$

où  $E_{ef}$  est en fonction de la température c'est-à-dire  $E_{ef} = E_{ef}(T)$  et la dépendance de l'énergie d'activation effective  $E_{\alpha}$  en fonction du taux de conversion  $\alpha$  peut être déterminée grâce à  $E_{ef}$  car  $E_{\alpha} = E_{ef}(T_{\alpha})$  [87].

### 3.1.2. Le taux de conversion $\alpha$

Le flux de chaleur en DSC est proportionnel au programme de température appliqué et à la quantité de chaleur qui se dégage [90-92]. En DSC, le taux de conversion ( $\alpha$ ) est défini comme la fraction entre la chaleur partielle échangée au temps  $t$  ( $Q_t$ ) et la chaleur totale échangée durant l'ensemble de la réaction ( $Q$ ) :

$$\alpha_t = \frac{\int_{t_i}^t (dQ/dt) dt}{\int_{t_i}^{t_f} (dQ/dt) dt} = \frac{Q_t}{Q} \quad \text{(Equation 2.6)}$$

où  $t_i$  représente la première borne d'intégration du signal DSC and  $t_f$  la dernière borne à la fin de la réaction.  $dQ/dt$  est le flux de chaleur mesuré au temps  $t$ ,  $Q$  est la chaleur totale absorbée durant la réaction et  $Q_t$  est la chaleur partielle échangée au temps  $t$ .

De même, en rhéologie, (voir **Chapitre 4**) le module élastique  $G'$  augmente en fonction du temps ou de la température quand une réaction de polymérisation se produit. Le taux de conversion  $\alpha$  s'écrit alors de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{G'_t - G'_{t_i}}{G'_{t_f} - G'_{t_i}} \quad \text{(Equation 2.7)}$$

où  $G'_t$  est le module élastique mesuré en rhéologie à l'instant  $t$ , et où  $t_i$  et  $t_f$  sont respectivement le temps initial et final de la réaction.

Enfin, dans le cadre d'analyses thermogravimétriques (TGA) le taux de conversion de la réaction globale (dégradation et polycondensation) s'écrit en terme de perte de masse  $m$  (voir **Chapitre 6**) et  $\alpha$  s'écrit alors de cette façon :

$$\alpha = \frac{m_{t_i} - m_t}{m_{t_i} - m_{t_f}} \quad \text{(Equation 2.8)}$$

où  $m_t$  est la masse mesurée à l'instant  $t$ , et où  $t_i$  et  $t_f$  sont respectivement le temps initial et final de la réaction.

### 3.1.3. La méthode d'Achar-Brindley-Sharp

La méthode d'Achar-Brindley-Sharp (ABS) [93] est obtenue en prenant le logarithme de l'Equation 2.2 :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - \ln(f(\alpha)) = \ln(A) - \frac{E}{RT} \quad (\text{Equation 2.9})$$

La partie de gauche de l'Equation 2.9 peut être calculée à partir de plusieurs modèles de réaction décrits dans le Tableau 2.4 [94]. Puis la partie de gauche de l'Equation 2.9 est tracée en fonction de  $1/T$  et une régression linéaire est effectuée (la pente est  $-E/R$  et l'ordonnée à l'origine est  $\ln(A)$ ). Le choix entre ces différents modèles mathématiques s'effectue alors en utilisant un critère statistique qui est le coefficient de corrélation  $R_2$ . Le modèle où l'équation de droite de la régression linéaire donne un  $R_2$  le plus proche de 1 est sélectionné.

Tableau 2.4. Modèle de réaction utilisés dans la chimie à l'état solide [94]

N°	Modèle de réaction	$f(\alpha)$
1	Loi de puissance	$4 \alpha^{3/4}$
2	Loi de puissance	$3 \alpha^{2/3}$
3	Loi de puissance	$2 \alpha^{1/2}$
4	Loi de puissance	$2/3 \alpha^{-1/2}$
5	Diffusion 1D	$1/2 \alpha^{-1}$
6	Mampel (1 <sup>er</sup> ordre)	$1 - \alpha$
7	Avrami-Esrofeev	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$
8	Avrami-Esrofeev	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
9	Avrami-Esrofeev	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
10	Diffusion 3D	$3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$
11	Contraction d'une sphère	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
12	Contraction d'un cylindre	$2(1 - \alpha)^{1/2}$
13	Diffusion 2D	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$
14	Second ordre	$(1 - \alpha)^2$
15-18	Sestak-Berggren	$\alpha_m(1 - \alpha)^n$

Cette méthode est souvent utilisée pour étudier des phénomènes relatifs à la chimie à l'état solide. Vyazovkin et al. a montré que d'un point de vue statistique, les différences observées entre les différents mécanismes pour des données non-isothermes ne sont pas significatives [95-97]. A partir de l'Equation 2.9 les paramètres de compensation

peuvent être calculés. Le calcul des paramètres de compensation est basé sur l'observation expérimentale que la même courbe de calorimétrie peut être décrite par plusieurs modèles de réaction [98–100]. Les paramètres d'Arrhenius  $E$  et  $\ln(A)$  sont calculés en traçant la partie de gauche de l'**Equation 2.9** en fonction de  $1/T$ . Grâce à l'effet de compensation qui s'applique quand le modèle de réaction est modifié, les paramètres de compensation  $a$  et  $b$  sont déterminés grâce à l'**Equation 2.10** :

$$\ln(A_i) = a E_i + b \quad (\text{Equation 2.10})$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes et l'indice  $i$  se réfère à un facteur produisant un changement dans les paramètres d'Arrhenius comme ici le modèle de réaction. Les paramètres de compensation permettent de calculer une valeur de  $\ln(A_\alpha)$  pour chaque  $E_\alpha$ .

#### 3.1.4. La méthode isoconversionnelle avancée

La méthode isoconversionnelle est la méthode la plus fiable pour le traitement de données issues d'expériences d'analyses thermiques [91]. Cette méthode s'appuie sur le principe isoconversionnel : la vitesse de réaction à un taux de conversion  $\alpha$  donné (ou constant) varie uniquement en fonction de la température [91]. Ce principe se démontre facilement en prenant le logarithme de la vitesse de réaction (**Equation 2.2**) à  $\alpha = \text{cste}$ .

$$\left[ \frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha = \left[ \frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha + \left[ \frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha \quad (\text{Equation 2.11})$$

où le  $\alpha$  en indice indique que cette équation est valable uniquement pour une valeur de  $\alpha$  donnée. Or pour  $\alpha = \text{cste}$ ,  $f(\alpha)$  ne varie pas et l'équation est transformée de la manière suivante :

$$\left[ \frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha = - \frac{E_\alpha}{R} \quad (\text{Equation 2.12})$$

L'**Equation 2.12**, met en évidence l'avantage majeur de la méthode isoconversionnelle : il n'est pas nécessaire d'effectuer la moindre hypothèse sur un modèle de réaction  $f(\alpha)$  pour calculer l'énergie d'activation effective à un taux de conversion donné. Les représentations les plus utilisées des méthodes isoconversionnelles sont les méthodes de Friedman [101], Ozawa [102] et Flynn et Wall [103]. Une méthode isoconversionnelle avancée non linéaire (NLN) utilisant des intégrales a été développée par Vyazovkin [104–106]. Cette méthode consiste à déterminer la valeur de  $E_\alpha$ , pour une série de mesures effectuées avec différents programmes de température, en minimisant la fonction suivante :

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} \quad (\text{Equation 2.13})$$

où l'intégrale de température a la forme suivante

$$J[E_\alpha, T(t_\alpha)] = \int_{t_\alpha - \Delta\alpha}^{t_\alpha} \exp\left[\frac{-E_\alpha}{RT(t)}\right] dt \quad (\text{Equation 2.14})$$

La fonction  $J$  est calculée grâce à l'utilisation de la méthode des trapèzes. Pour chaque valeur de  $\alpha$ , la fonction  $\Phi(E_\alpha)$  est minimisée, la dépendance de l'énergie d'activation apparente est donc déterminée sur tout l'intervalle de conversion [90,107,108]. Comme pour la méthode différentielle de Friedman, cette méthode peut être appliquée à n'importe quel programme de température et s'applique en effectuant des intégrations sur des petits segments de température ou de temps. Par ailleurs, on suppose que l'énergie d'activation apparente est constante pour un petit intervalle de conversion  $\Delta\alpha$  pour éliminer les erreurs liées à la variation de l'énergie d'activation apparente dans l'intégrale de l'Equation 2.14. Cette utilisation de l'intégration par segments des valeurs de  $E_\alpha$  permet d'avoir des valeurs pratiquement identiques avec celles obtenues avec la méthode différentielle [106,109,110].

Afin de déterminer la dépendance  $E_\alpha$  en fonction du taux de conversion et/ou de la température, il faut effectuer une série d'expériences à différents programmes de températures (minimum 3 programmes différents) et calculer  $E_\alpha$  pour des valeurs de  $\alpha$  comprises entre 0.02 et 0.98 avec un pas de 0.02. L'utilisation de la méthode isoconversionnelle avancée permet de déterminer la dépendance de  $E_\alpha$  pour des données isothermes et non-isothermes.

### 3.1.5. La méthode différentielle de Friedman

La méthode isoconversionnelle différentielle de Friedman [101] est basée sur l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha) A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (\text{Equation 2.15})$$

Cette équation est applicable pour n'importe quel programme de température et n'utilise aucune approximation comme la méthode isoconversionnelle avancée. Elle nécessite la connaissance de la vitesse de réaction  $(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$  et de la température  $T_{\alpha,i}$  correspondant un unique taux de conversion pour le programme de température  $i$ . Cependant certaines simulations effectuées par cette méthode montrent quelques instabilités et imprécisions [109]. L'utilisation de cette méthode est validée uniquement si les résultats obtenus sont cohérents avec ceux obtenus par la méthode isoconversionnelle avancée.

La résolution de l'équation précédente conduit à la détermination du terme  $[A_\alpha f(\alpha)]$ . Ce terme représente le produit entre le facteur pré-exponentiel  $A_\alpha$  et la fonction mathématique  $f(\alpha)$  qui décrit le mécanisme de réaction. Une fois que  $E_\alpha$  et  $[A_\alpha f(\alpha)]$  ont été déterminés il est possible de calculer la vitesse de réaction  $(d\alpha/dt)$  pour chaque valeur de  $\alpha$  par le biais de l'équation suivante :

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = [A_\alpha f(\alpha)] \exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad \text{(Equation 2.16)}$$

Les termes  $(d\alpha/dt)_\alpha$ ,  $[A_\alpha f(\alpha)]$  et  $\exp(-E_\alpha/RT)$  de l'équation précédente sont évalués pour chaque valeur de  $\alpha$ . Si la vitesse de réaction augmente et que le terme  $\exp(-E_\alpha/RT)$  diminue (ce qui implique que  $E_\alpha$  augmente), il peut être conclut qu'une augmentation du terme  $[A_\alpha f(\alpha)]$  compense la diminution du terme exponentiel [111]. Ce phénomène correspond à un changement du facteur pré-exponentiel et/ou du mécanisme de réaction [111]. Par conséquent, l'analyse de ces variations couplée au calcul de la dépendance de  $E_\alpha$  par le biais de la méthode isoconversionnelle avancée va être présentée dans cette partie pour identifier les changements dans les mécanismes de réactions.

### 3.2. Méthode expérimentale

Dans le cadre de ce chapitre, la méthode isoconversionnelle avancée va être utilisée sur des mesures de DSC non-isothermes. L'huile de lin époxydée a été mélangée grâce à l'Ultraturrax avec les différents acides dicarboxyliques puis le mélange a subi: un chauffage de 100 °C à 300 °C à plusieurs vitesses de chauffe (1, 2, 4, 8 °C.min<sup>-1</sup>). Ces mesures sont présentées en **Informations Annexes (Figure 2A, 2B et 2C)**. Les quatre réticulations ont été conduites à quatre vitesses de chauffage différentes et réalisées ont été réalisées sur le même mélange initial ELO/acide dicarboxylique.

### 3.3. Cinétique de polymérisation des mélanges ELO/acides dicarboxyliques

#### 3.3.1. Cinétique de polymérisation du mélange ELO/acide succinique

Pour obtenir une vue d'ensemble de la réticulation du ELO avec l'acide succinique, une étude cinétique obtenue par des expériences de DSC non-isothermes a été combinée avec des mesures rhéologiques. La variation de l'énergie d'activation effective ( $E_\alpha$ ) calculée grâce à la méthode isoconversionnelle avancée associée avec la variation de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) est présentée dans la **Figure 2.10a**. Cette figure est divisée en cinq sections où il est écrit sur chacune soit un  $E$  soit un  $A_\alpha f(\alpha)$ . Quand un  $E$  est écrit, cela signifie que dans cette plage de température la réticulation est contrôlée par le terme  $\exp(-E_\alpha/RT)$ , quand un  $A_\alpha f(\alpha)$  est écrit cela signifie que la réticulation est contrôlé par

un changement dans le facteur pré-exponentiel  $A_\alpha$  et/ou dans le mécanisme de réaction  $f(\alpha)$  d'après la **Partie 3.1.4**.

Pour  $140\text{ °C} < T < 162\text{ °C}$  : La terme  $\exp(-E_\alpha/RT)$  augmente pendant que le terme  $[A.f(\alpha)]$  décroît alors que la vitesse de réaction présentée en **Figure 2.10b** augmente : la réaction est contrôlée par  $E_\alpha$ . L'énergie d'activation diminue à partir de  $140\text{ kJ.mol}^{-1}$  jusqu'à  $110\text{ kJ.mol}^{-1}$  et la viscosité est faible ( $0.3\text{ Pa.s}$ ). Quand  $\alpha \sim 0$ ,  $E_\alpha = 140\text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette valeur est élevée et signifie que la barrière d'énergie à franchir pour démarrer la réaction entre le ELO et l'acide succinique est haute. De plus, la diminution de  $E_\alpha$  est caractéristique d'une étape autocatalytique qui est expliquée par une augmentation des groupements hydroxyles [87]. Initialement la réaction est contrôlée par les réactions chimiques, la viscosité du milieu est faible et il existe une mobilité moléculaire élevée.

Pour  $162\text{ °C} < T < 172\text{ °C}$  :  $E_\alpha$  décroît jusqu'à atteindre une valeur de  $107\text{ kJ.mol}^{-1}$  et la viscosité commence à augmenter. Cette augmentation de la viscosité correspond au moment où l'augmentation de la masse moléculaire, à cause de la progression de la réaction, dépasse la diminution de la viscosité induite par l'augmentation de la température. Le terme  $\exp(-E_\alpha/RT)$  augmente pendant que le terme  $[A.f(\alpha)]$  décroît ainsi que la vitesse de réaction. Par conséquent le terme  $[A.f(\alpha)]$  contrôle la réticulation, c'est-à-dire qu'à cette étape de la réaction il se produit un changement dans le mécanisme de réaction ou un changement dans  $A_\alpha$ .

Pour  $172\text{ °C} < T < 210\text{ °C}$  : Un changement dans le mécanisme de réaction se produit car  $E_\alpha$  contrôle la réticulation du ELO avec l'acide succinique. Le terme  $\exp(-E_\alpha/RT)$  diminue pendant que le terme  $[A.f(\alpha)]$  augmente et que la vitesse de réaction diminue (**Figure 2.10b**). La viscosité complexe augmente de plusieurs décades, ainsi l'énergie d'activation augmente jusqu'à  $131\text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette étape correspond à l'étape de gélification (le mélange passe de l'état liquide à l'état solide) et met en évidence la réticulation entre le ELO et l'acide succinique.

Pour  $210\text{ °C} < T < 235\text{ °C}$  : La viscosité complexe augmente encore et l'énergie d'activation est presque constante à environ  $132\text{ kJ.mol}^{-1}$ . Le terme  $\exp(-E_\alpha/RT)$  augmente pendant que le terme  $[A_\alpha.f(\alpha)]$  diminue et que la vitesse de réaction diminue. La polymérisation est contrôlée par le terme  $[A_\alpha.f(\alpha)]$ . L'énergie d'activation apparente est presque constante ce qui met en évidence le fait que le processus est gouverné par une seule étape. Le mécanisme de réaction chimique a changé à cette étape de la réaction et la polymérisation est gouvernée par l'interruption des réactions chimiques dans l'état solide.

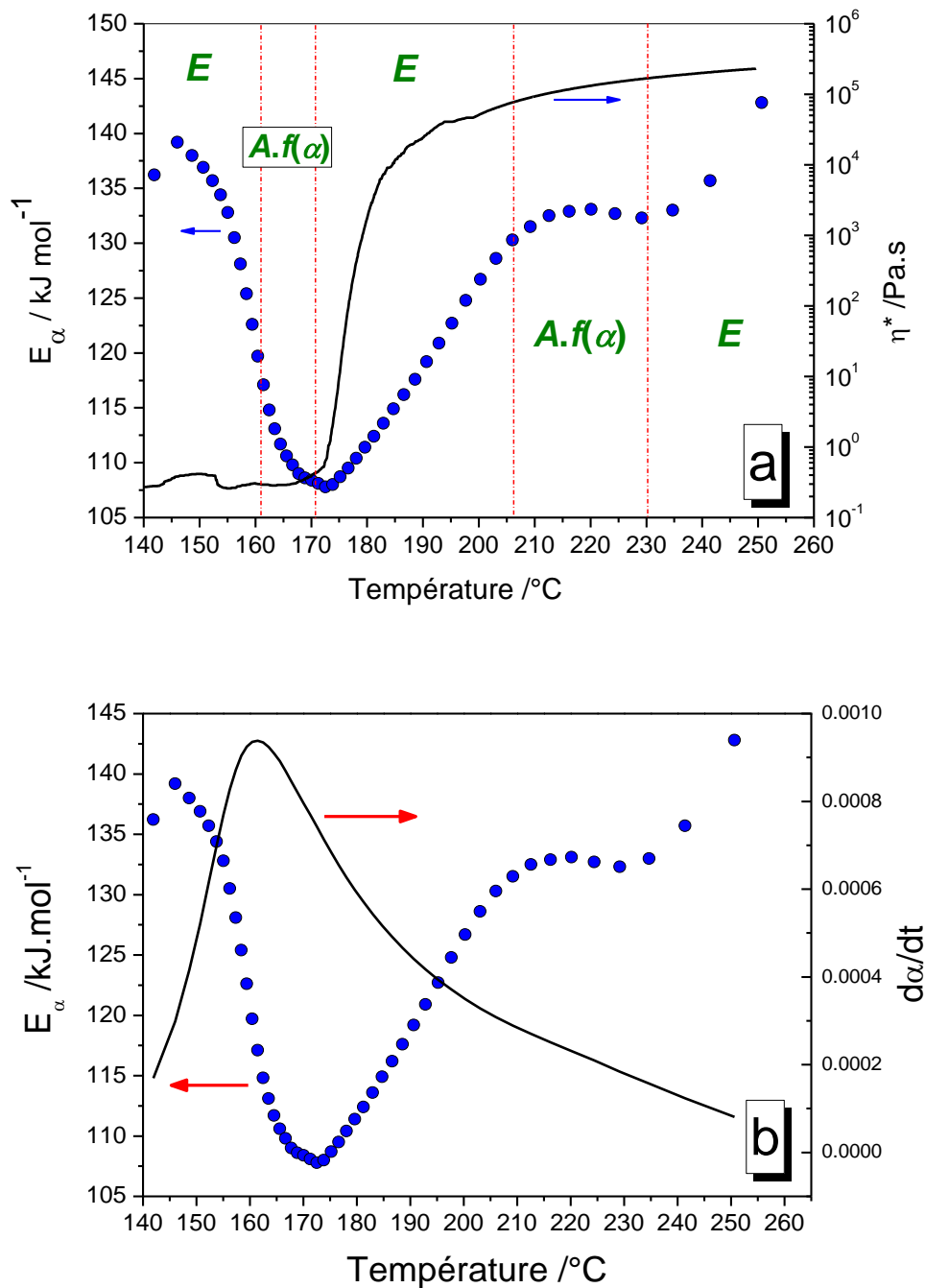


Figure 2.10. Evolution de l'énergie d'activation effective ( $E_\alpha$ ) pour le ELO réticulé avec l'acide succinique sous des conditions non-isothermes (cercles) a) et la viscosité complexe en fonctions de la température à 1 °C.min<sup>-1</sup> (trait plein) b) et la vitesse de réaction  $d\alpha/dt$  en fonction de la température (trait plein)

Pour  $T > 235$  °C: L'énergie d'activation s'élève jusqu'à la valeur de 147 kJ.mol<sup>-1</sup> avec une augmentation continue de  $\eta^*$ . Le terme  $\exp(-E_\alpha/RT)$  diminue pendant que le terme  $[A_\alpha f(\alpha)]$  augmente et que la vitesse de réaction diminue. Le terme  $\exp(-E_\alpha/RT)$  l'emporte donc à cette étape de la réaction. Comme la viscosité complexe n'a pas atteint de plateau caractéristique du passage du matériau dans l'état vitreux, le système n'est pas

complètement figé et donc tant que la température augmente, des réactions chimiques peuvent continuer à se poursuivre dans l'état solide, ce qui pourrait correspondre à cette étape. La forte viscosité du système réduit la mobilité moléculaire ce qui se traduit par des valeurs élevées de  $E_\alpha$  en accord avec l'augmentation observée en fin de réaction.

### 3.3.2. Cinétique de polymérisation du mélange ELO/acide subérique et du mélange ELO/acide sébacique

Quand le ELO réagit avec l'acide sébacique ou l'acide subérique, les courbes représentant l'énergie d'activation sont complètement différentes. En effet,  $E_\alpha$  est toujours décroissant en fonction de la température. De la même manière que dans la **Figure 2.10a**, trois zones peuvent être distinguées d'après la **Figure 2.11a**.

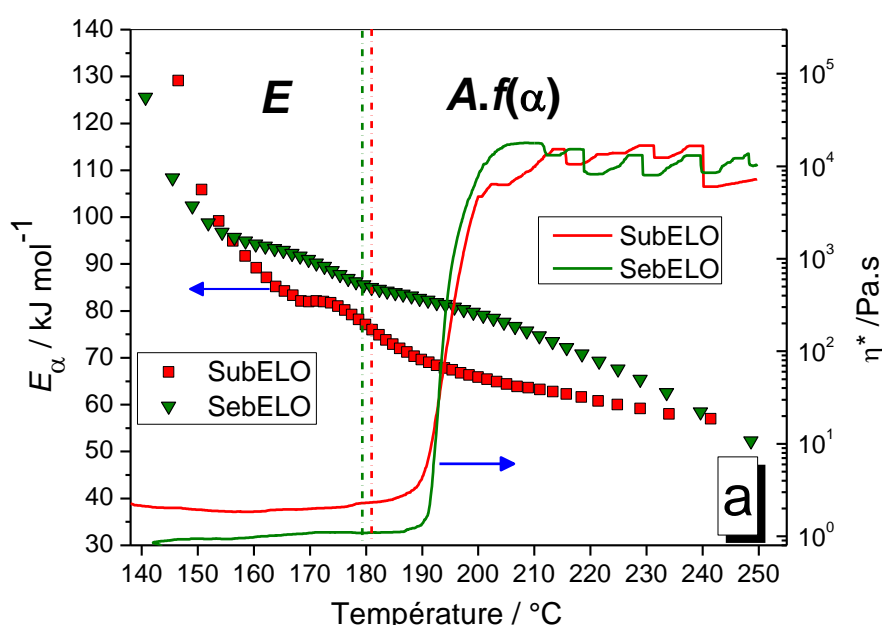


Figure 2.11a. Evolution de l'énergie d'activation effective ( $E_\alpha$ ) et de la viscosité complexe pour le ELO réticulé avec l'acide subérique (carrés) et l'acide sébacique (triangles) en fonction de la température

Pour  $140\text{ °C} < T < \sim 180\text{ °C}$  : La vitesse de réaction augmente pour les deux systèmes d'après la **Figure 2.11b**. L'énergie d'activation diminue, par conséquent le terme  $\exp(-E_\alpha/RT)$  augmente, le terme  $[A_\alpha f(\alpha)]$  diminue et le processus est contrôlé par l'énergie (**Figure 2.11a**). Il est pertinent de remarquer que les valeurs de  $E_\alpha$  des deux systèmes se rapprochent à la température de  $180\text{ °C}$ . De plus,  $E_\alpha$  décroît brusquement de  $115\text{ kJ.mol}^{-1}$  jusqu'à  $80\text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $90\text{ kJ.mol}^{-1}$  pour SubELO et SebELO respectivement. Ce comportement pourrait indiquer un contrôle de la réaction par une étape autocatalytique qui pourrait s'expliquer par une augmentation des groupements hydroxyles dans le milieu réactionnel comme observé précédemment pour SuccELO [87]. Dans le cas SubELO,  $E_\alpha$  atteint un plateau à  $80\text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $166\text{ °C}$ , ce qui

correspond à l'énergie nécessaire aux réactions d'addition [55] similaires aux réactions secondaires décrites en **Figure 2.6b** et **Figure 2.6c**.

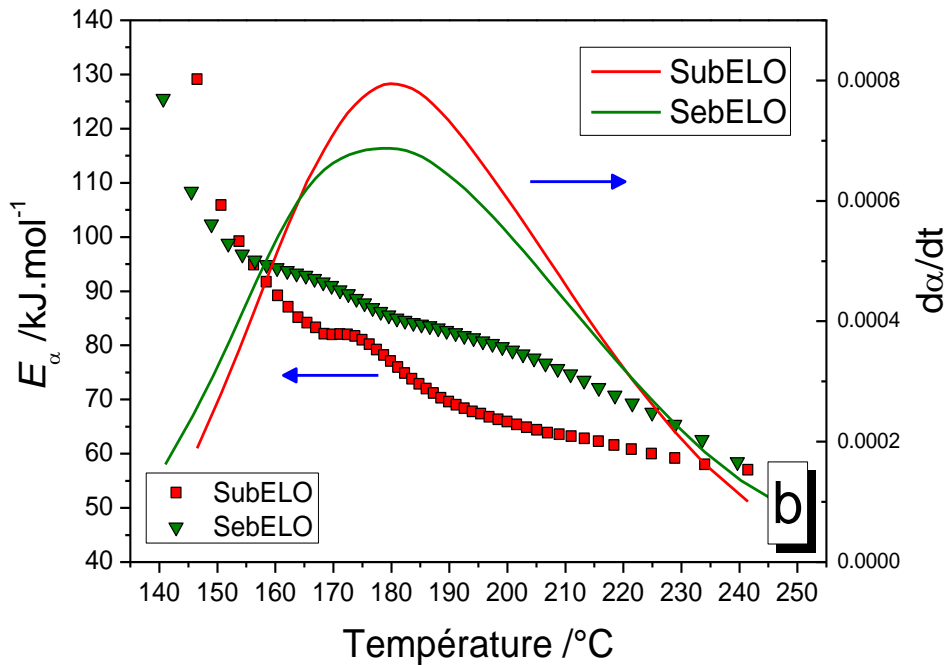


Figure 2.11b. Evolution de l'énergie d'activation effective ( $E_{\alpha}$ ) et de la vitesse de réaction  $d\alpha/dt$  pour le ELO réticulé avec l'acide subérique (carrés) et l'acide sébacique (triangles) en fonction de la température

Pour  $T > 185$  °C: La vitesse de réaction est toujours décroissante pour les deux systèmes (**Figure 2.11b**). Le terme exponentiel augmente, le terme  $[A_{\alpha} f(\alpha)]$  diminue et le processus est contrôlé par ces deux derniers termes (**Figure 2.11a**). La viscosité complexe augmente brusquement et donc  $d\alpha/dt$  décroît d'après la **Figure 2.11b**. Le point de gel mesuré par rhéométrie dynamique, qui représente le point de croisement entre le module  $G'$  et  $G''$ , est estimé à 189 °C et 191 °C pour les mélanges SuccELO et SebELO respectivement, en accord avec la forte augmentation de la viscosité. Cette étape est donc l'étape de gélification suivie très rapidement par l'étape de vitrification dès que la viscosité complexe a atteint un plateau de 10 kPa.s pour les deux systèmes aux alentours de 210 °C. Cependant l'énergie d'activation chute jusqu'à 50 kJ.mol<sup>-1</sup> ce qui indique que la polymérisation dans l'état vitreux est contrôlé par un mécanisme de diffusion de petites molécules qui n'ont pas encore réagi. Ce phénomène a été mis en évidence dans le cadre de la réaction entre un époxy et une amine et plus précisément entre le DGEBA et le m-phénylènediamine d'après Sbirrazzuoli et al. [112]. Dans cette plage de température,  $[A_{\alpha} f(\alpha)]$  est toujours le facteur qui contrôle la réaction, toutefois il est possible qu'un changement se soit produit dans  $A_{\alpha}$  ou dans  $f(\alpha)$  mais le produit des deux reste dominant en comparaison avec  $E$ .

### 3.3.3. Comparaison des trois systèmes

Dans la **Figure 2.12**, la variation de l'énergie d'activation effective et de la vitesse de réaction en fonction de la température sont présentées. L'évolution de la vitesse de réaction est très proche pour les systèmes SubELO et SebELO mais est très différente du système SuccELO. Avant d'avoir franchi le pic maximum de  $d\alpha/dt$ , la vitesse de réaction est plus rapide pour ce dernier système. De plus le maximum du pic est atteint à une plus faible température en comparaison avec les deux autres systèmes ce qui met en avant la réactivité plus élevée du ELO avec l'acide succinique d'après la **Figure 2.12**. Après ce maximum, la vitesse de réaction chute brusquement, cela peut être associé à une plage de température où la viscosité complexe et  $E_a$  commencent à augmenter du fait de l'augmentation de la masse molaire du polymère, comme observé dans la **Figure 2.10a** et la **Figure 2.10b**. Dans l'acide succinique, la longueur des chaînes est plus courte ce qui permet une plus grande mobilité moléculaire et une meilleure réactivité.

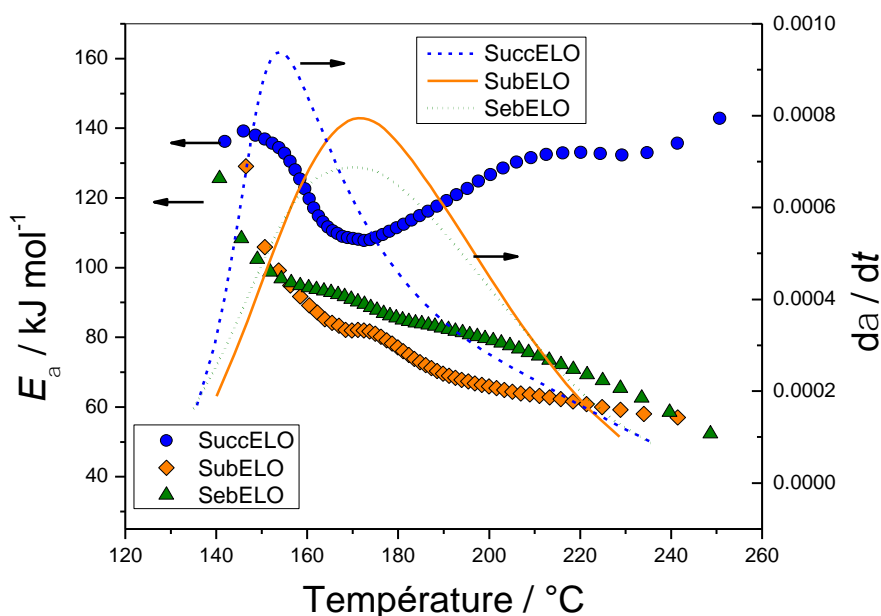


Figure 2.12. Variation de l'énergie d'activation effective ( $E_a$ ) pour le ELO associé avec l'acide succinique (cercles), l'acide subérique (losanges) et l'acide sébacique (triangles) avec la température. Vitesse de réaction en fonction de la température pour le ELO associé avec l'acide succinique (tirets), l'acide subérique (trait plein) et l'acide sébacique (pointillés).

De plus, le  $pK_a$  de l'acide succinique ( $\sim 4.1$ ) est plus faible par rapport au  $pK_a$  de l'acide subérique ( $\sim 4.5$ ) et de l'acide sébacique ( $\sim 4.7$ ). La réaction entre l'époxyde et l'acide carboxylique est favorisée si le milieu est plus acide et avec une valeur de  $pK_a$  plus faible. En comparant ces trois systèmes nous pouvons souligner une diminution de la vitesse de réaction quand la masse moléculaire augmente. L'énergie d'activation effective est beaucoup plus grande pour l'acide succinique alors que les valeurs pour

l'acide subérique et l'acide sébacique sont similaires. Cette plus grande valeur de  $E_a$  semble en contradiction avec la plus grande vitesse de réaction observée pour ce système ce qui est exactement ce qui a été trouvé dans les calculs effectués. Afin de proposer une explication à cette observation, les valeurs du logarithme du facteur pré-exponentiel  $\ln(A)$  ont été calculées (voir **Partie 3.1.3**). La **Figure 2.13** présente les valeurs de  $\ln(A)$  en fonction du taux de conversion calculé pour les trois différents systèmes. La valeur de  $\ln(A)$  pour SuccELO est la plus élevée des trois pour chaque taux de conversion  $\alpha$ . Le facteur pré-exponentiel est proportionnel à la fréquence des chocs entre les molécules ou au nombre de chocs efficaces. Le mélange SuccELO présente donc plus de chocs entre les molécules pendant les différentes étapes menant à sa réticulation, ce qui conduit à une vitesse de réaction plus élevée en accord avec l'**Equation 2.2**. Au début de la réaction, d'une part, la chaîne du diacide est plus courte, les molécules vont donc plus facilement s'entrechoquer. D'autre part, la température de fusion de l'acide succinique est de 180 °C, et la réticulation commence avant cette température. La réaction se fait donc plus difficilement lorsque le système réagit avant la fusion totale de l'acide. A la fin de la réaction, l'énergie d'activation reste élevée et d'après la **Figure 2.10a**, la viscosité n'atteint pas de plateau et continue d'augmenter. Ce phénomène met en jeu un mouvement coopératif des longues chaînes des monomères formées pendant la réticulation et la barrière d'énergie est de nouveau plus élevée que pour des chaînes courtes.

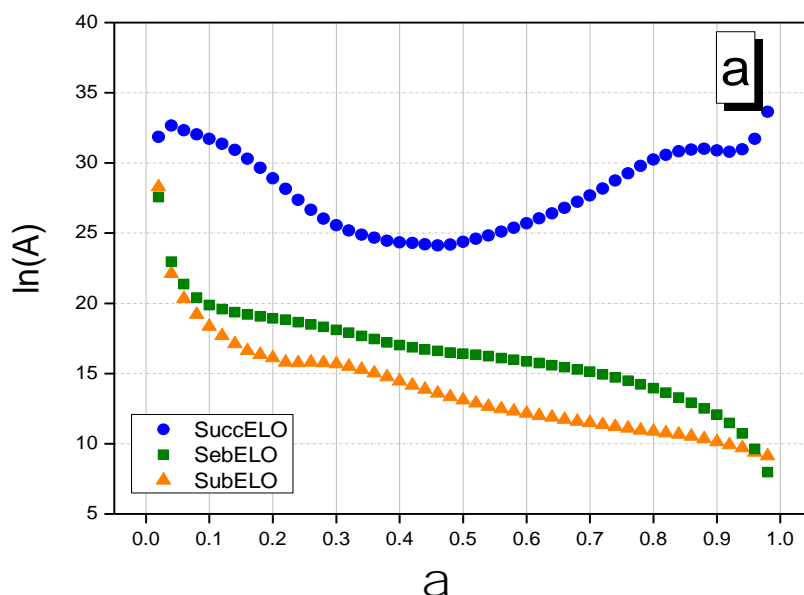


Figure 2.13. Variation du logarithme du facteur pré-exponentiel  $\ln(A)$  en fonction du taux de conversion

Ces observations peuvent s'expliquer également grâce à la **Figure 2.14**, où la constante de vitesse d'Arrhénius  $k$  est représentée pour les trois systèmes en fonction de la température. En effet,  $k$  augmente de presque quatre décades pour le système ELO Succ alors qu'il n'augmente que deux décades pour le ELO réagissant avec l'acide subérique

ou l'acide sébacique. On remarque également que cette constante est très proche pour ces deux derniers systèmes (SubELO et SebELO). Il peut être également noté qu'au-dessus de 170 °C, la vitesse de réaction de SubELO et SebELO est supérieure à SuccELO (**Figure 2.12**) alors que  $k$  et  $\ln(A)$  augmentent de manière continue pour SuccELO. Si  $d\alpha/dt$  diminue alors que  $k$  et  $\ln(A)$  augmentent cela peut être dû à un changement majeur dans le mécanisme réactionnel  $f(\alpha)$  qui l'emporte sur  $k$ .

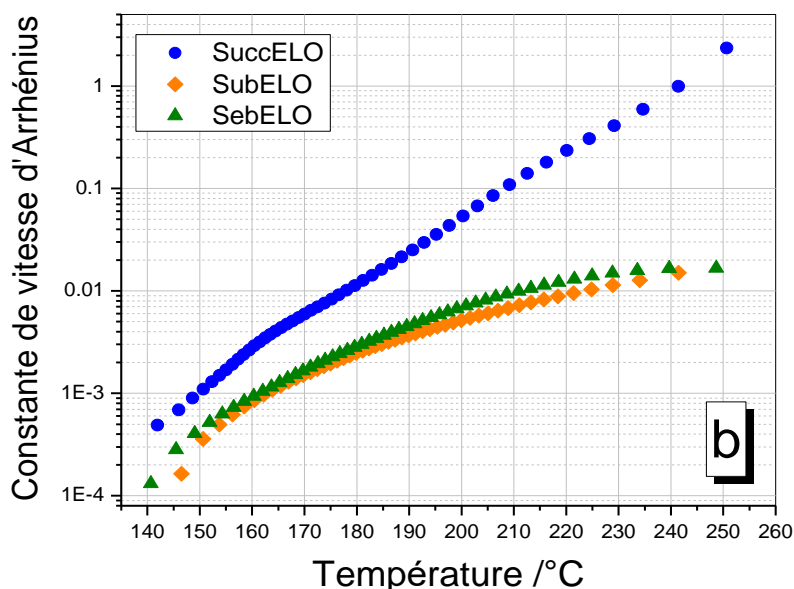


Figure 2.14. Variation de la constante de vitesse d'Arrhénius en fonction de la température pour le ELO polymérisé avec l'acide succinique, l'acide sébacique et l'acide subérique.

Par ailleurs pour les systèmes SebELO et SubELO, l'énergie d'activation est plus faible et décroît. Ceci est caractéristique d'un contrôle par la diffusion de petites molécules. En fin de réaction la viscosité est élevée et a atteint un plateau, la mobilité moléculaire est très réduite et le contrôle par la diffusion correspond à la réaction de ces petites molécules. Ces deux remarques impliquent que les chocs entre molécules sont faibles et seule une augmentation de la température du système augmente la diffusion. Il s'agit de valeurs d'énergies d'activations caractéristiques de la diffusion de petites molécules n'ayant pas réagi (entre 5 et 20 kJ.mol<sup>-1</sup>) et non plus de valeurs relatives à des réactions chimiques (entre 50 et 150 kJ.mol<sup>-1</sup>) [112]. De plus d'après la **Figure 2.14**, la constante de vitesse atteint elle aussi un plateau autour de 0.01 à partir de 210 °C. Cette remarque montre que la réactivité diminue lors du passage à l'état vitreux, en accord avec les conclusions de la **Figure 2.11a**.

L'analyse thermo-cinétique de la réactivité du ELO avec trois acides dicarboxyliques qui ont trois longueurs de chaînes différentes a permis de mettre en avant deux types de comportements distincts pendant la réticulation des mélanges alors que l'analyse structurale par FT-IR montre trois spectres quasiment identiques au niveau des liaisons formées. Dans la partie suivante, nous allons observer si les propriétés thermo-

mécaniques des films polymérisés présentent également des différences entre les trois systèmes étudiés.

## 4. Etude des propriétés thermo-mécaniques des films ELO/acides dicarboxyliques

### 4.1. Analyse thermogravimétrique

La variation de masse des films de ELO réticulés avec l'acide succinique, l'acide subérique et l'acide sébacique sous flux d'air est présenté en **Figure 2.15**. Les trois systèmes commencent à perdre de la masse à environ 200 °C mais leurs  $T_{10\%}$  (qui représente la température où les échantillons ont perdu 10 % de leur masse initiale) varient entre 330 °C et 345 °C selon l'acide dicarboxylique utilisé.

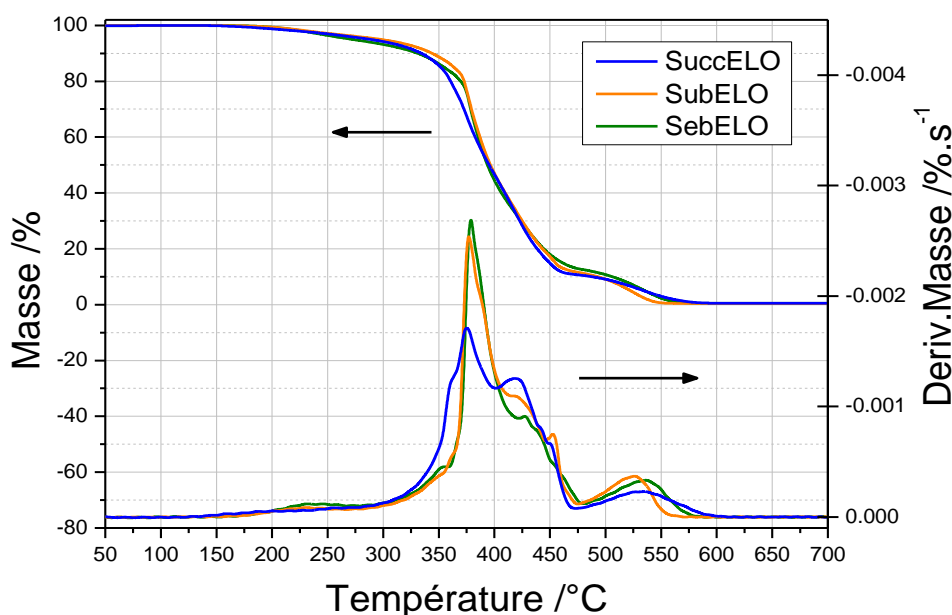


Figure 2.15. Courbe de thermogravimétrie des films de ELO réticulé avec l'acide sébacique, l'acide subérique et l'acide succinique à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous 50 mL d'air (à gauche) et sa courbe dérivée (à droite).

La dégradation de SuccELO commence à une température plus faible en comparaison avec SubELO et SebELO. La dérivée de la courbe thermogravimétrique (DTG) montre que la dégradation des films se produit en trois étapes caractérisées par trois pics majeurs. La première étape est attribuée à la rupture des liaisons esters dans le ELO d'après Pin et al. [70]. Les deuxièmes pics dans la courbe de DTG apparaissent à 420 °C pour SuccELO et à 430 °C pour SebELO et SubELO. Selon plusieurs auteurs, la dégradation pour le ELO seul est aux alentours de 400 °C [82,113,114]. Par conséquent, la polymérisation entre le ELO et les acides dicarboxyliques augmente la stabilité thermique du ELO. Ce phénomène de dégradation peut être attribué à la rupture des liaisons esters et éthers formées grâce à la réaction d'ouverture de cycle entre les acides dicarboxyliques et le ELO [73]. La dernière étape de dégradation qui apparaît aux

environs de 525 °C correspond à la carbonisation des échantillons. Ces étapes se produisent aux mêmes plages de température que dans les études menées par Ding et al. [75] et Falco [113]. Ding et al. ont étudié le comportement thermique du ELO avec l'acide subérique et sébacique en ajoutant du DMAP tandis que Falco a utilisé un acide dicarboxylique synthétisé au préalable avec de l'anhydride maléique et polymérisé avec du ELO. Enfin, il peut être observé que la vitesse de dégradation du ELO avec l'acide succinique est légèrement plus faible qu'avec l'acide sébacique ou l'acide subérique au-delà de 370 °C. Ceci n'est pas tout à fait en accord avec les observations de Ding et al. qui montre que les acides aux longues chaînes possèdent une meilleure stabilité thermique [75]. Néanmoins on peut considérer le comportement à la dégradation très peu dépendant de la nature de l'acide.

## 4.2. Etude des propriétés mécaniques

### 4.2.1. Analyse mécanique dynamique

Dans la **Figure 2.16**, le module élastique des films de ELO réticulés avec des acides dicarboxyliques est présenté. La variation de la longueur de la chaîne carbonée n'a pas d'influence sur le module élastique à l'état vitreux 1623, 1924 and 1754 MPa à -40 °C respectivement pour SuccELO, SubELO et SebELO) et à l'état caoutchoutique (~ 5 MPa à 80 °C). Cependant, il existe une différence de température quand le module élastique chute entre les différents acides carboxyliques. Cette chute du module élastique correspond à la relaxation du matériau et met en évidence la transition entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique, appelée transition  $\alpha$  ( $T_\alpha$ ), souvent associée en première approximation à la transition vitreuse ( $T_g$ ).

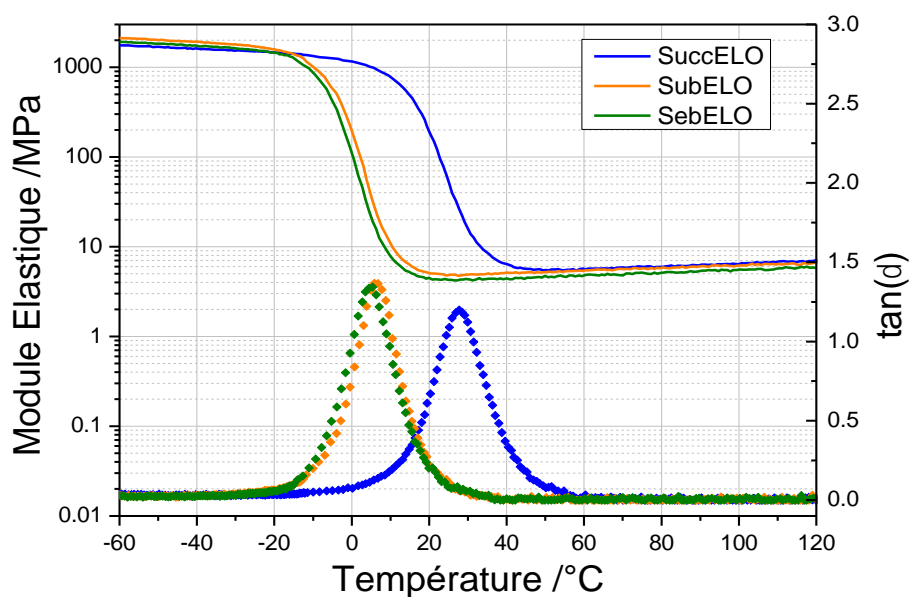


Figure 2.16. Module élastique  $E'$  (traits pleins) et  $\tan(\delta)$  (losanges) en fonction de la température à  $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  avec une fréquence de 1 Hz et un déplacement de  $2\ \mu\text{m}$

Cette transition est aussi repérée avec le maximum du pic de  $\tan(\delta)$  représenté sur la **Figure 2.16**. Quand le ELO est polymérisé avec l'acide subérique et l'acide sébacique, le maximum de  $\tan(\delta)$  se trouve respectivement à 5.8 °C et 5.4 °C alors qu'avec l'acide succinique le maximum est à 28 °C. Ceci s'explique par un degré de réticulation plus élevé et une plus grande gêne stérique. Ce plus grand degré de polymérisation correspond aux observations de la **Figure 2.10a** et de la **Figure 2.11a** ; à la fin du processus de polymérisation nous pouvons observer que  $\eta^*$  est 10 fois supérieure pour SuccELO par rapport à SubELO ou SebELO. La longueur de la chaîne carbonée est liée à la température de transition vitreuse d'après les observations de Ding et al [75]. La densité de réticulation est déterminée à partir de la théorie de l'élasticité de Katz [115,116] par l'**Equation 2.17** :

$$E' = 3\nu_e RT \quad (\text{Equation 2.17})$$

où  $E'$  est le module élastique dans l'état caoutchoutique à  $T = T_g + 30$  en température absolue,  $R$  est la constante des gaz parfait et  $\nu_e$  est la densité de réticulation. Les résultats concernant la densité de réticulation sont énumérés dans le **Tableau 2.5**. Nous pouvons remarquer que la densité de réticulation diminue quand la longueur de la chaîne carbonée augmente dans le réseau du polymère en accord avec l'étude de Shimbo et al. [117].

*Tableau 2.5 Paramètres d'analyse mécanique dynamique du ELO associé avec trois différents acides dicarboxyliques*

Échantillons	$T_g$ /°C	Densité de réticulation $\nu_e$ /mol.m-3
SuccELO	28 ± 1	681 ± 10
SubELO	5.8 ± 1	647 ± 10
SebELO	5.4 ± 1	659 ± 10

#### 4.2.2. Essais mécaniques en traction

Les résultats des essais de traction pour les films de ELO associés avec les différents acides dicarboxyliques sont présentés en **Figure 2.17** avec le module d'Young  $E$  (**Figure 2.17a**), la contrainte maximale à la rupture du matériau  $\sigma$  (**Figure 2.17b**) et l'élongation maximale  $\varepsilon$  avant la rupture du matériau  $\varepsilon$  (**Figure 2.17c**). Le module d'Young et la contrainte à la rupture sont environ vingt fois supérieurs pour SuccELO en comparaison avec les deux autres échantillons. Ces résultats sont en accord avec le module élastique à 25 °C présenté en **Figure 2.16**. À température ambiante, les films élaborés à partir du ELO et de l'acide succinique sont plus rigides et plus résistants. Cependant l'usage de l'acide succinique permet également d'augmenter l'élasticité du matériau avec un allongement à la rupture de 97 % ce qui est cinq fois supérieur aux

valeurs de  $\varepsilon$  mesurées pour le ELO avec l'acide subérique ou l'acide sébacique. En effet, la température de transition vitreuse de ce système est proche de la température ambiante et selon Shimbo et al. l'allongement à la rupture est maximal quand les tests de traction sont effectués à la température de transition vitreuse [117]. De plus, Ding et al. montre que l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée des acides dicarboxyliques permet d'augmenter l'élasticité des films élaborés avec le ELO et de diminuer leur rigidité ce qui est contraire à nos observations [75]. Si la rigidité diminue avec la longueur de chaîne, il y a peu d'élasticité dû à des contraintes faibles pour SubELO et SebELO. Les propriétés mécaniques mises en évidence dans la **Partie 4.2** montrent que le ELO associé à l'acide succinique possède également un comportement différent par rapport à l'association avec l'acide subérique ou l'acide succinique.

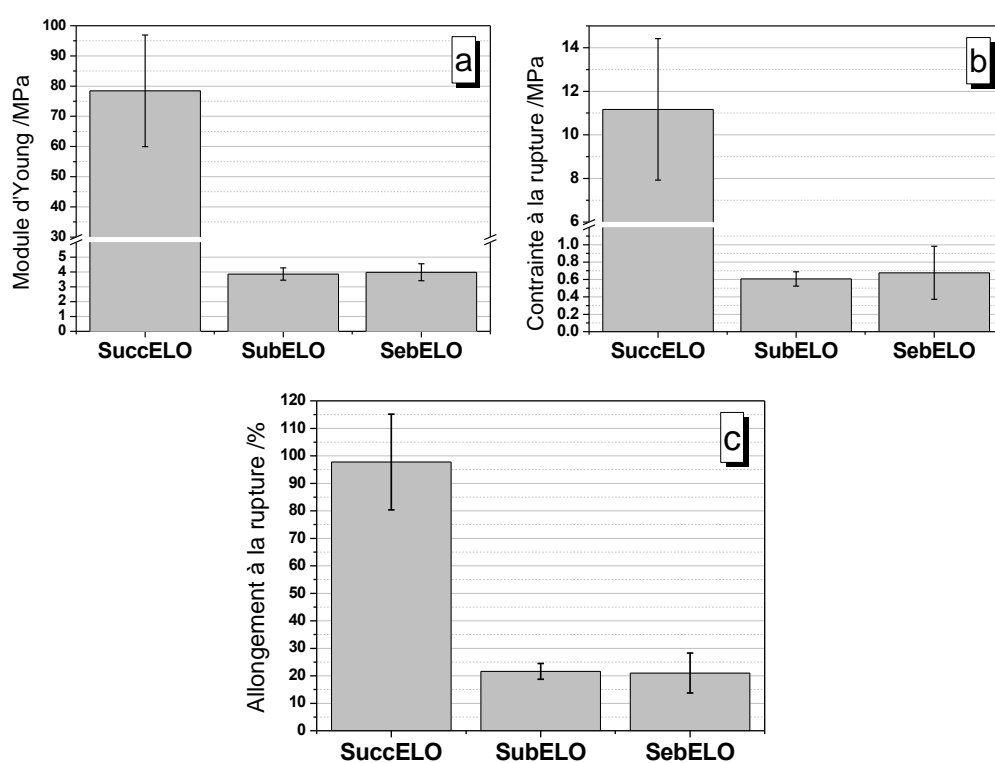


Figure 2.17. Propriétés mécaniques des films de ELO mélangés avec l'acide succinique, l'acide subérique et l'acide sébacique dans le cadre de tests de traction à 25 °C à 2 mm.min<sup>-1</sup> a) module d'Young E b) contrainte à la rupture  $\sigma$  c) allongement à la rupture  $\varepsilon$

## Conclusion

Une étude de la réactivité de l'huile de lin époxydée a été réalisée en utilisant trois acides dicarboxyliques différents en tant que durcisseur : l'acide succinique, l'acide subérique et l'acide sébacique. Aucun catalyseur n'a été utilisé lors de cette étude, les trois échantillons réticulés sont donc totalement bio-sourcés et les composés utilisés sont non-toxiques. Afin d'améliorer la réactivité entre l'huile végétale époxydée et les acides

dicarboxyliques un mélange à l'Ultraturrax a été privilégié. Lors de l'analyse structurale par FT-IR, il a été prouvé que les trois acides dicarboxyliques ont bien réagi avec le ELO mais aucune différence ne pouvait se remarquer après analyse spectrale. La cinétique de réaction a donc été étudiée grâce à la méthode isoconversionnelle avancée à l'aide de mesures de DSC non-isothermes. Il a été montré que l'énergie d'activation de SuccELO est plus importante durant tout le procédé de réticulation en comparaison avec SubELO et SebELO. De plus, les mesures de viscosité complexe montrent que les systèmes SubELO et SebELO vitrifient après l'étape de gélification et que la réaction est alors contrôlée par la diffusion de petites molécules pouvant encore réagir. Au contraire, le système SuccELO montre une réactivité très différente dans laquelle les réactions chimiques restent cinétiquement déterminantes avec une augmentation continue de la viscosité et de l'énergie d'activation après la gélification du système. Ces réactions peuvent se produire grâce à des mouvements coopératifs des longues chaînes de polymère formées pendant la réticulation. Par ailleurs il a été montré que  $\ln(A)$  pour SuccELO est toujours supérieur par rapport à SebELO et SubELO ce qui montre qu'il y a plus de chocs (ou plus de chocs efficaces) entre les molécules et explique la plus grande réactivité de ce système malgré une plus grande barrière d'énergie à franchir. Concernant les propriétés mécaniques, une différence peut également être notée pour SuccELO par rapport à SebELO et SubELO. En effet, il présente une plus grande élasticité, une plus grande valeur de  $T_g$  et une plus grande rigidité à température ambiante.

## Informations annexes

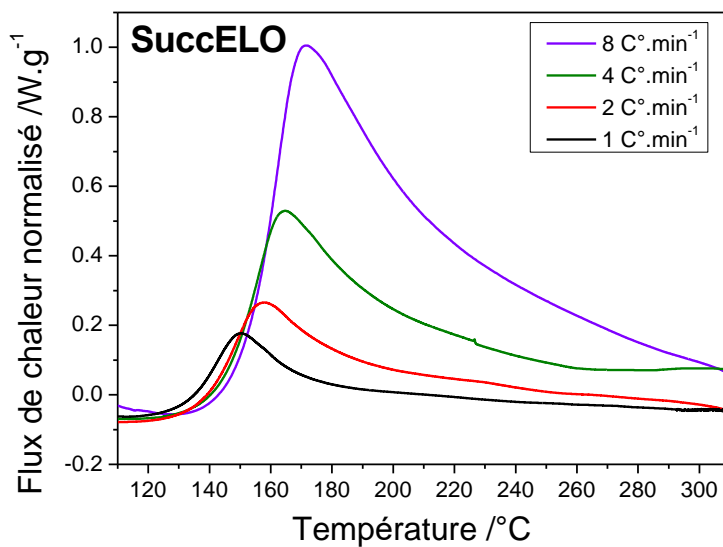


Figure 2.A. Evolution du flux de chaleur de la réticulation du mélange ELO/acide succinique en fonction de la température à différentes vitesses de chauffage

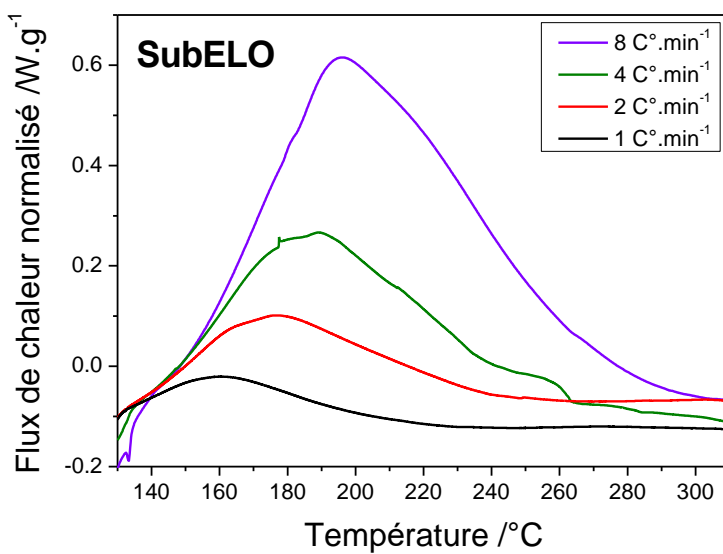


Figure 2.B. Evolution du flux de chaleur de la réticulation du mélange ELO/acide subérique en fonction de la température à différentes vitesses de chauffage

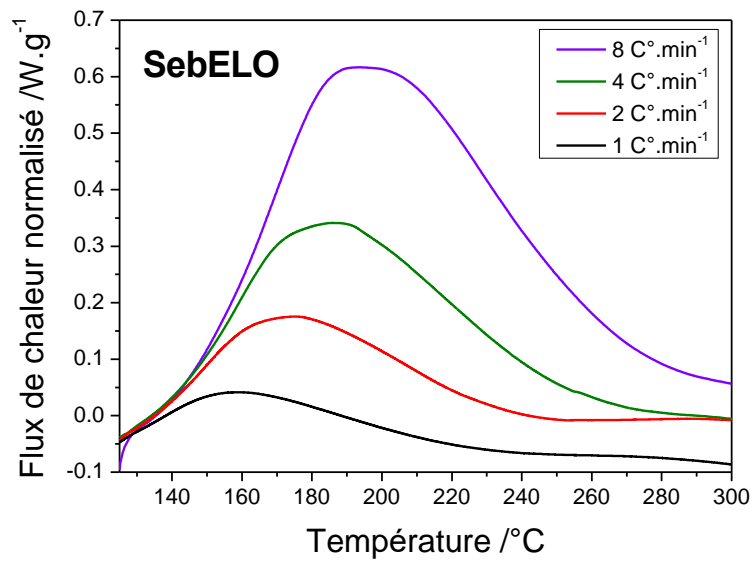


Figure 2.C. Evolution du flux de chaleur de la réticulation du mélange ELO/acide sébacique en fonction de la température à différentes vitesses de chauffage

## **Chapitre 3 :**

**Extraction de la subérine sous forme de  
textures inédites et caractérisation des  
produits obtenus**

---

La subérine est un composant majoritaire du liège (entre 30 et 45 % en masse). C'est un polymère composé de longues chaînes aliphatiques dont la composition exacte a été étudiée à partir des années 1970 [118]. Ses propriétés sont multiples ; la subérine est une résine hydrophobe, résistante thermiquement et chimiquement. L'extraction de la subérine est majoritairement effectuée sous méthanolyse alcaline où une pré-extraction à l'aide de nombreux solvants est nécessaire. L'extraction de la subérine reste une forme de valorisation des résidus de liège. Dans le cadre de ce chapitre, après un état de l'art concernant ce composant, deux nouveaux protocoles d'extractions vont être proposés, permettant d'obtenir (i) une subérine sous la forme d'une nouvelle texture et (ii) d'explorer une méthode d'extraction pouvant se rapprocher des contraintes industrielles. Une analyse structurale des produits ainsi que l'étude des propriétés thermiques des échantillons ont été effectuées. Enfin, la morphologie et les propriétés cristallines de la subérine ont été mises en évidence.

## 1. Etat de l'art sur la subérine

### 1.1. L'origine biologique de la subérine

« *Subérine (n.m) : substance lipidique, totalement hydrophobe, sécrétée par certaines cellules végétales et qui, se déposant sur les parois cellulodiques internes de celles-ci, amènent la formation du liège* » [119]

Les plantes, pour se protéger des agressions extérieures (variations de climats, invasions de micro-organismes), ont développé des tissus appelés méristèmes possédant des propriétés barrières [1] et responsables de la croissance indéfinie de la plante [120].

Les méristèmes primaires apparaissent dans les premiers moments de croissance de la plante et assurent la croissance en longueur et la ramification durant la vie complète de la plante [120]. L'épiderme fait partie de cette catégorie de tissus, il est constitué d'une seule couche de cellules de forme parallélépipédique, étroitement unies de manière à recouvrir la plante et recouvrant les organes aériens du corps primaire de la plante [120,121]. Elle forme alors une barrière protectrice contre les agents atmosphériques et la pénétration des parasites, et permet une régulation de l'évaporation de l'eau de la plante car l'épiderme est recouvert d'une résine (la cutine) [120,121].

Les tissus issus des méristèmes secondaires (ou cambium) constituent le corps secondaire de la plante et contribuent à la croissance en épaisseur de cette dernière [121]. Ils sont représentés sous deux types : vers l'intérieur de la plante, l'assise génératrice libéro-ligneuse et vers l'extérieur l'assise subéro-phelloidermique (ou phellogène) [120,122]. La zone génératrice libéro-ligneuse est une couche de cellules formant un cylindre et qui produit le xylème vers l'intérieur (ou bois) et le liber vers l'extérieur [120]. Ces tissus permettent le transport vers les voies aériennes de la sève ascendante qui est composée des sels minéraux et de l'eau puisés dans le sol par les racines [120].

La zone génératrice subéro-phelloidermique, aussi appelée phellogène, produit aussi deux types de tissus : vers l'intérieur de la plante le phelloiderme et vers l'extérieur le liège (ou suber) d'après la **Figure 3.1**. Alors que le phelloiderme est composé de cellules

vivantes qui sont le siège de toutes les fonctions élaboratrices de la plante, le liège lui est composé de cellules mortes remplies d'air où les parois des cellules sont imprégnées d'une cire imperméable et hydrophobe : la subérine [120,121,123]. Ces cellules sont mortes à cause de l'imperméabilité de la subérine ; l'eau des racines ne peut pas être transportée dans le liège. L'ensemble liège, phellogène et phelloderme constitue le périderme [120,121,123] et peut se retrouver aussi bien au niveau des racines de la plante qu'au niveau de sa tige.

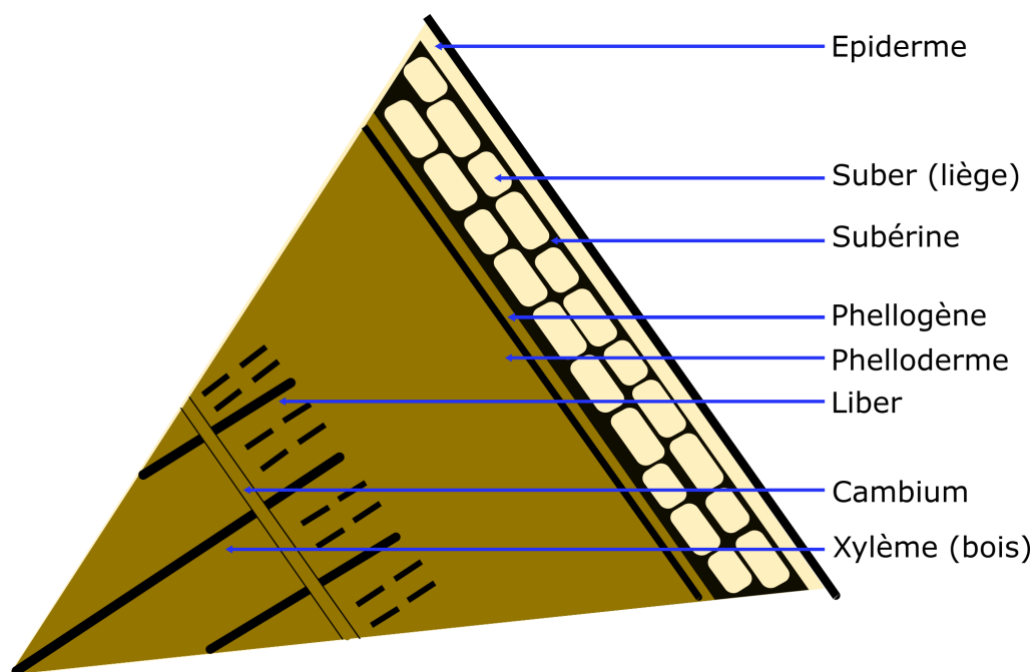


Figure 3.1. Schéma d'une coupe transversale d'une tige (inspiré du schéma de Chevalier.D-J [124])

Dans certaines espèces de plantes comme les Gymnospermes et les Dicotylédones, le périderme remplace l'épiderme. Dans le cas du *Quercus suber* L. le phellogène est exceptionnellement actif et produit un très grand nombre de cellules de liège chaque année faisant grandir l'écorce de plusieurs millimètres par an [1] et durant toute la vie de l'arbre. En effet, le phellogène d'une autre espèce d'arbre aura une durée de vie limitée et cessera de produire des cellules de liège. Le périderme est aussi présent dans les pommes de terre (*Solanum tuberosum*) et demeure indispensable dans la conservation du tubercule après leur récolte [1]. La subérine est plus abondante dans le chêne-liège et les pommes de terre, ces subérines sont donc les plus étudiées. Dans ce chapitre nous nous intéresserons uniquement à la subérine issue du chêne-liège.

## 1.2. Composition chimique du liège

La subérine est un polymère lipidique contenant des acides gras hydroxylés réticulés entre eux d'une longueur de vingt atomes au minimum avec quelques groupes phénoliques liés aussi par des liaisons covalentes [125].

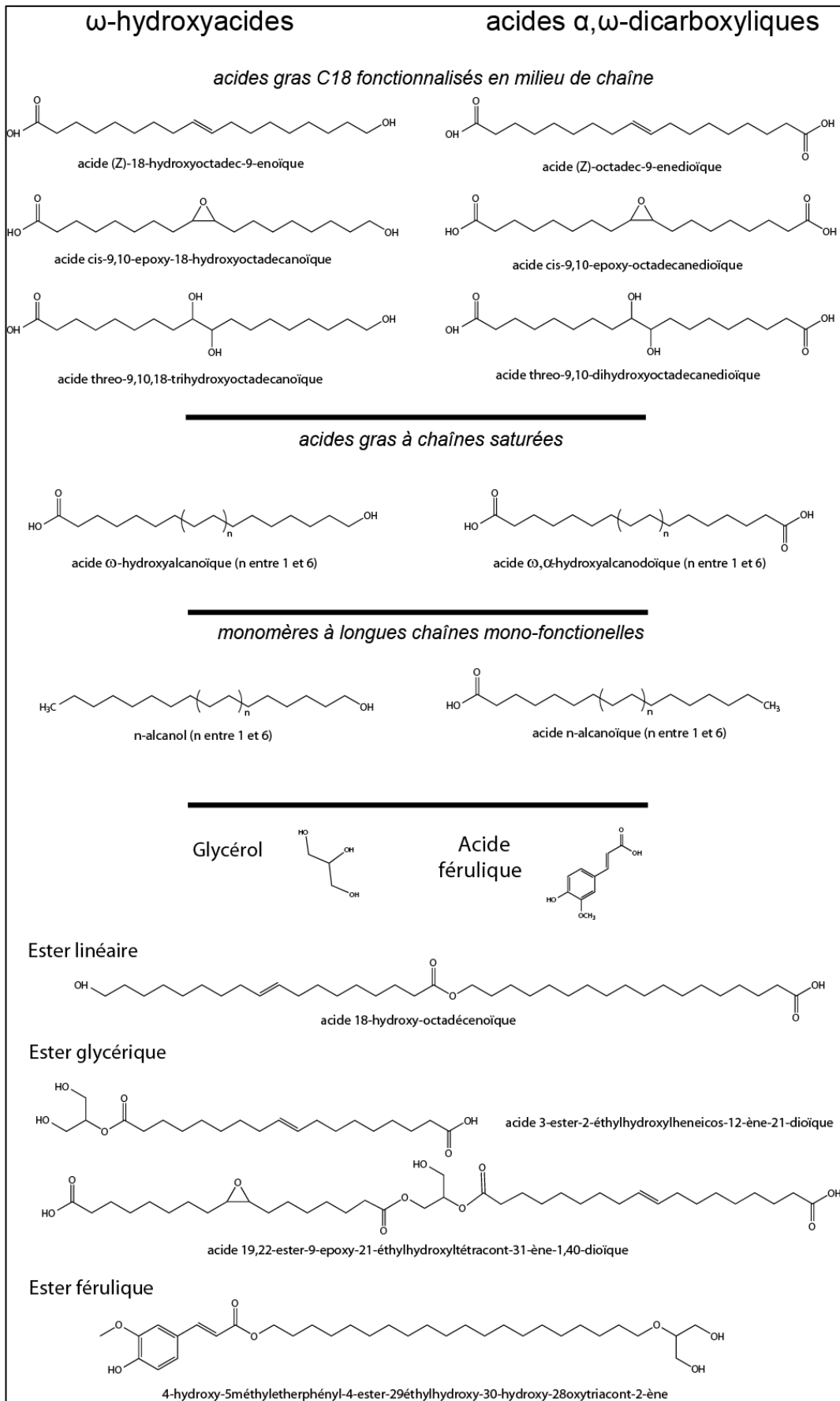


Figure 3.2. Liste non-exhaustive des formules des différents monomères présents dans la subérine [1,126]

Le nom « subérine » a été donné par un chimiste français du XIX<sup>ème</sup> siècle, Michel-Eugène Chevreul car cette substance permet de fournir de l'acide subérique quand elle est extraite avec de l'acide nitrique [127]. La structure exacte de la subérine a été source de controverses jusqu'au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle où sa structure a enfin pu être détaillée [128–130]. A partir des années 1970, grâce à l'essor de la technique de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS), les monomères constituant la subérine ont pu être identifiés facilement. Ce sont Holloway et Kolattukudy and al. qui ont été les premiers à les identifier à partir de l'extraction de plusieurs espèces de plantes [131,132]. Pour extraire la subérine il est nécessaire de la dépolymériser à l'aide de n'importe quelle réaction chimique consistant à rompre une liaison ester. Cela met en évidence que tous les monomères qui la constituent sont imbriqués à la manière d'un polyester [1]. Les composants majoritaires de la subérine dépolymérisée (80 à 90 % en masse) sont des longues chaînes d'acides gras aliphatiques. D'après Graça et Pereira, entre 5 et 20 % de glycérol ont été quantifiés par rapport au nombre total de monomères présents [133]. Ils jouent un rôle déterminant dans la construction de la macromolécule de subérine car les acides gras vont s'associer avec les molécules de glycérol [134]. Enfin quand la subérine est dépolymérisée des acides phénoliques peuvent aussi être présents notamment l'acide férulique ; ces acides ne représentent qu'entre 1 et 10 % en nombre du nombre total de monomères [1,133].

Les acides gras issus de la subérine ont la caractéristique d'être pour la plupart  $\alpha,\omega$ -bi fonctionnels c'est à dire que les chaînes carbonées possèdent des fonctions de part et d'autres des extrémités de la chaîne. Deux familles d'acides gras peuvent être distinguées : la première possède une fonction acide carboxylique en position  $\alpha$  et en position  $\omega$  (les acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques) ; la seconde possède une fonction acide carboxylique en position  $\alpha$  et un groupement hydroxyle en position  $\omega$  ( $\omega$ -hydroxyacides). Selon l'espèce de la plante dont on extrait la subérine, la proportion de ces deux familles peut différer. Cependant concernant la subérine issue du chêne-liège, les  $\omega$ -hydroxyacides sont majoritaires par rapport aux acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques. Certains de ces acides gras sont fonctionnalisés en milieu de chaîne par une insaturation, un diol vicinal ou un groupement époxyde [5]. Un résumé des monomères présents dans la subérine est présenté en **Figure 3.2**. La longueur des chaînes carbonées des acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques et des  $\omega$ -hydroxyacides présents dans la subérine varie entre 16 et 26 carbones avec en majorité les chaînes paires [135,136] et plus particulièrement ceux possédant 18 et 22 carbones (respectivement 56.8 % et 12.4 % par rapport au nombre total de monomères) [5]. Des acides gras mono-fonctionnels ou des alcools gras font aussi parties des monomères de la subérine mais en plus faible quantité (< 10 %) [1]. En effet, comme ils n'ont qu'un groupement fonctionnel ils vont se placer en bout des chaînes au sein de la macromolécule de subérine. En **Figure 3.3**, la répartition massique des différents monomères constituant la subérine issue du chêne-liège selon Pereira est présentée [5].

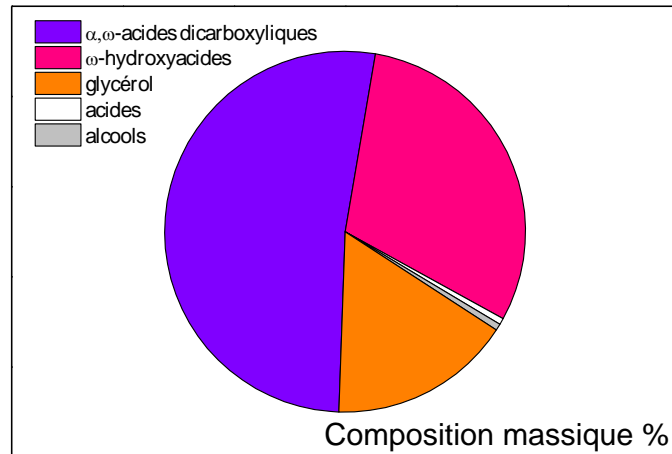


Figure 3.3. Composition schématique des monomères composant la subérine issue du chêne-liège classés par familles chimiques en proportion massique (inspiré des données de Pereira [5]).

Les différents monomères ayant pour fonction un groupement hydroxyle ou un groupement acide carboxylique sont liés entre eux par des liaisons esters et des glycérols [1]. Par ailleurs la dénomination « subérine » est une source de nombreux débats. Certains chercheurs appellent « subérine » seulement la partie composée d'acides gras aliphatiques [137] et certains distinguent deux types de « subérine », la partie composée d'acides gras aliphatiques et la partie composée des acides phénoliques non-solubles [138,139]. En 2011, pour représenter la macromolécule de subérine issue du chêne-liège, Pereira propose la formule représentée en **Figure 3.4a** [5] sans tenir compte des acides polyaromatiques et en veillant à la stéréochimie de la macromolécule tout en ayant les monomères avec une fonction en milieu de chaîne.

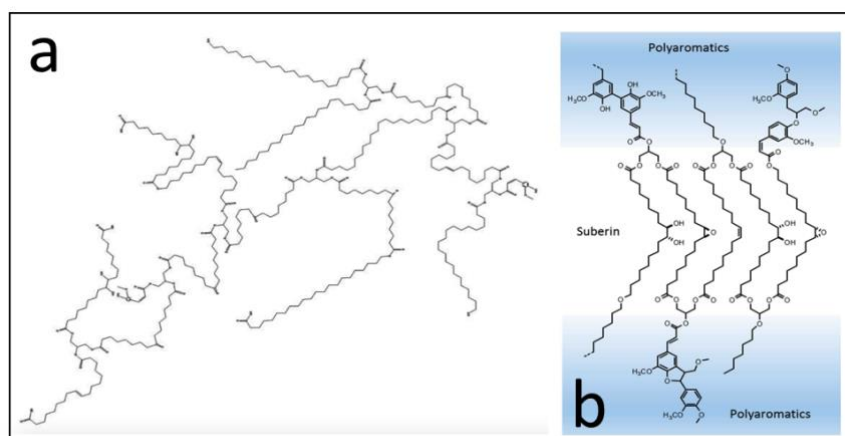


Figure 3.4. Représentation hypothétique de la macromolécule de subérine selon a) Pereira en 2011 [5] et b) Graça en 2015 [1]

En 2015, Graça a proposé une autre formule présentée en **Figure 3.4b** en tenant compte ici des polyaromatiques et en mettant en évidence le fait que la subérine est un

poly(acylglycérol) [1]. En effet, les unités de glycérol sont successivement liées avec des acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques et seraient les piliers de la macromolécule de subérine.

### 1.3. Les différentes voies d'extraction de la subérine

Pour dépolymériser la subérine à partir de grains de liège il faut utiliser une réaction permettant de rompre une liaison ester afin d'obtenir les acides gras listés précédemment. Cependant dans un premier temps, il est nécessaire d'éliminer les extractibles dont est composé le liège qui ne sont pas liés par une liaison covalente avec les monomères de la subérine. Cette étape consiste à effectuer différentes extractions successives par solvant à la suite en partant du solvant le moins polaire au plus polaire afin d'éliminer complètement les composés solubles dans ces solvants. Dans le cas de Pereira, la première extraction se fait au dichlorométhane pendant 4 h, puis à l'éthanol pendant 6 h et à l'eau pendant 8 h [5]. Dans le cas de Coquet et al. plusieurs solvants ont été testés pour extraire les extractibles du liège et c'est le chloroforme qui permet d'avoir le plus grand rendement [140].

La méthode de dépolymérisation la plus commune pour extraire les monomères de la subérine est la méthanolyse alcaline [134,141–144] en transformant les acides aliphatiques de la subérine sous la forme d'esters méthyliques [118]. La méthode dite de référence est d'utiliser comme réactif le méthanolate de sodium ( $\text{NaOCH}_3$ ) car c'est la procédure la plus simple pour déterminer la composition de tous les monomères de subérine [132,142,145,146]. Les groupements époxy sont détectés indirectement sous la forme de méthoxyhydrins [142]. Une autre façon d'extraire les monomères de la subérine est d'utiliser la méthanolyse alcaline mais en utilisant une faible concentration de  $\text{NaOCH}_3$  dans le méthanol [133,142] ; cette méthode est appelée méthanolyse alcaline sous « conditions douces ». Cette méthode permet d'isoler les acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques et les  $\omega$ -hydroxyacides mais les rendements obtenus sont faibles [145].

L'hydrolyse basique (ou alcaline) est aussi utilisée pour extraire les monomères de la subérine [145,147,148]. Dans le cadre de l'hydrolyse alcaline en milieu éthanolique, des acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques et les  $\omega$ -hydroxyacides vont être obtenus mais les groupements époxy vont être retrouvés sous la forme de diols vicinaux [142]. Dans le cadre de l'hydrolyse alcaline en milieu aqueux, les polyaromatiques vont être libérés et vont interférer avec les acides extraits ultérieurement grâce au chloroforme [142]. Coquet et al. ont comparé le rendement et la composition des monomères de subérine obtenus suite à une méthanolyse acide, basique ou une hydrolyse acide, basique en milieu éthanolique ou en milieu aqueux [140]. La méthode permettant d'obtenir la plus grande quantité d'acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques et de  $\omega$ -hydroxyacides est l'hydrolyse basique [140]. En milieu aqueux, les diacides gras sont obtenus en plus grande quantité et en milieu éthanolique ce sont les hydroxyacides qui sont obtenus en plus grande quantité [140].

Fereira et al. ont proposé une méthode alternative pour isoler la subérine du liège en utilisant un liquide ionique, l'hexanoate de cholinium qui permet d'extraire une subérine

hautement polymérisée, se rapprochant de la macromolécule présente dans la nature [149].

## 2. Nouvelle méthode d'extraction de la subérine

### 2.1. Liège utilisé

Dans ce chapitre, la subérine va être extraite à partir de deux types de lièges différents. Le premier possède une granulométrie comprise entre 500  $\mu\text{m}$  et 1 mm (ici appelé liège en grains) et le second est appelé « liège impalpable ». En effet ce liège est constitué de grains possédant un diamètre inférieur à 200  $\mu\text{m}$ . La distribution du diamètre de ces grains est décrite en **Figure 3.3**. Cette distribution a été réalisée par une méthode d'analyse granulométrique par tamisage avec 2 g de liège impalpable. Ce type de liège représente un déchet pour les industries qui produisent du liège en grains ou qui fabriquent des bouchons. Le but de cette **Partie 3.2** est d'extraire la subérine issue de ces deux types de liège, les comparer et ainsi valoriser les déchets issus directement du liège.

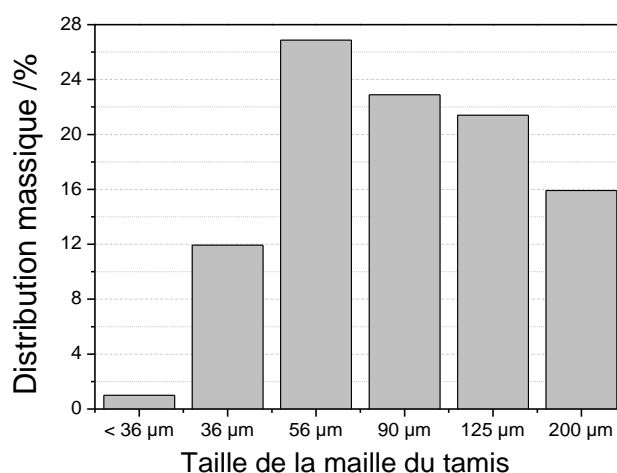


Figure 3. 5. Distribution de taille du diamètre des grains de liège « impalpable »

### 2.2. Protocole d'extraction n° 1 : séparation des produits de subérine

#### 2.2.1. Description du protocole

Premièrement, nous sommes partis d'un protocole d'extraction de la subérine, élaboré par Peyronel [150], consistant en une hydrolyse basique en milieu éthanolique comme décrit ci-après :

« Premièrement, 20 g de liège est mis à reflux dans 400 mL de chloroforme pendant 1 h. Après filtration et récupération du filtré, le liège est mis à reflux avec 400 mL d'éthanol pendant 1 h. Après filtration et récupération du filtré, le liège subit une saponification avec 400 mL d'une solution de KOH éthanolique (2 mol.L<sup>-1</sup>) à reflux pendant 4 h. Le

mélange est ensuite acidifié avec une solution d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ) jusqu'à atteindre un pH de 3. Après filtration et récupération du filtrat, 400 mL d' $\text{H}_2\text{O}$  sont ajoutés et deux extractions sont effectuées avec 400 mL de chloroforme. Puis la phase organique est rincée deux fois avec 400 mL d'eau et séchée grâce à du sulfate de magnésium. Enfin la phase organique est évaporée à sec pour récupérer la subérine. »

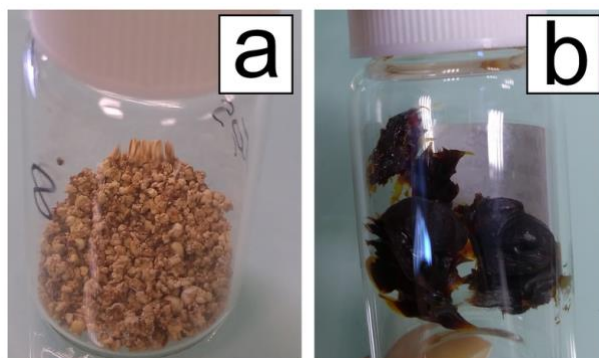
En s'appuyant sur ce protocole, nous allons proposer un protocole d'extraction de la subérine qui permettrait de l'adapter aux contraintes de l'industrie afin de pouvoir ouvrir un marché de production de subérine. Nos contraintes sont les suivantes : utiliser le moins de solvants et chauffer le moins possible.

Dans un premier temps, un protocole d'extraction inédit de la subérine est proposé en ajoutant une étape supplémentaire après l'obtention du produit final. Puis dans la partie suivante, ce protocole va être amélioré pour tenter de se rapprocher des contraintes industrielles.

La nouvelle méthode d'extraction est décrite ci-après :

#### **Protocole n°1 :**

Premièrement 20 g de liège sont mis à reflux dans 400 mL de chloroforme pendant 2 h. Après filtration et récupération du filtré le liège est mis à reflux avec 400 mL d'éthanol. Après filtration et récupération du filtré, le liège subit une saponification avec 200 mL d'une solution de KOH éthanolique ( $2$  mol.L $^{-1}$ ) pendant 4 h. Le mélange est ensuite acidifié avec une solution d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ) jusqu'à atteindre un pH de 3. Après filtration et récupération du filtrat, 400 mL d'eau et de chloroforme sont ajoutés. Deux étapes d'extractions sont effectuées avec 200 mL de chloroforme. Puis la phase organique est rincée deux fois avec 200 mL d'eau et séchée par du sulfate de magnésium et on évapore à sec la phase organique. La nouvelle étape ajoutée est la suivante : le résidu subérique obtenu après évaporation est solubilisé à température ambiante pendant 24 h dans de l'acétate d'éthyle jusqu'à apparition d'un précipité. Après filtration, deux produits sont obtenus : le filtré qui est sous forme de poudre (voir **Figure 3.6a**) et le filtrat qui sous forme de pâte (voir **Figure 3.6b**) après évaporation de l'acétate d'éthyle.



*Figure 3.6. Produits obtenus a) fraction poudre b) fraction pâte*

La nouveauté qui réside dans ce protocole d'extraction est l'étape de solubilisation dans l'acétate d'éthyle. En effet, l'acétate d'éthyle est un solvant de polarité moyenne ( $\epsilon = 6.02$  et  $\mu = 1.88$  D) qui lui permet d'entraîner dans le filtrat les composés les plus polaires et de conserver dans le filtré les acides gras mono ou di-fonctionnels saturés.

L'obtention de cette poudre est intéressante car si elle possède les mêmes propriétés que la subérine extraite de manière plus « classique », la texture poudreuse est plus facile à manipuler et à quantifier si on veut l'utiliser en durcisseur pour élaborer une résine par exemple. Par ailleurs, les quantités de solvants ont été diminuées et l'acétate d'éthyle, qui est considéré comme un solvant « vert » selon Pfizer [151]. Ces deux choix sont en accord avec un des douze principes de la chimie verte selon Paul Anastas and John Warner [152] qui met en avant le fait d'utiliser des solvants peu toxiques et en plus faible quantité. Cependant, dans ce protocole, le liège est mis à reflux dans différents solvants, il y a donc une dépense d'énergie et dans ce cas la subérine ne pourrait donc être extraite que dans des usines possédant l'équipement nécessaire. Un des objectifs de travail serait de développer un autre protocole permettant à n'importe quelle industrie de pouvoir extraire la subérine afin de développer un marché autour de ce produit.

Dans le cadre de ce chapitre, nous allons comparer les fonctions chimiques présentes dans les deux types de produits obtenus entre la fraction « pâte » et la fonction « poudre ». Le **Tableau 3.1** détaille les noms des différents extraits selon le liège utilisé.

*Tableau 3.1. Résumé des types de produits issus de l'extraction de la subérine à partir du protocole n°1*

Noms de l'échantillon	Liège extrait	Granulométrie du liège extrait	Type de fraction
GSubFPO <sub>1</sub>	liège en granules	0.5-1 mm	poudre
GSubFPA <sub>1</sub>	liège en granules	0.5-1 mm	pâte
ISubFPO <sub>1</sub>	liège impalpable	$\leq 200 \mu\text{m}$	poudre
ISubFPA <sub>1</sub>	liège impalpable	$\leq 200 \mu\text{m}$	pâte

### 2.2.2. Analyse RMN <sup>1</sup>H des produits obtenus

La **Figure 3.7** présente les spectres RMN <sup>1</sup>H des différents produits obtenus après l'hydrolyse à chaud du liège en granules et du liège impalpable. Un résumé comparatif des pics détectés avec leurs intensités est présenté dans le **Tableau 3.2**. Dans un premier temps, plus de la moitié des protons sont assignés à un groupe méthylène -CH<sub>2</sub> ce qui montre que nous sommes en présence de longues chaînes aliphatiques similaires aux monomères présentés en **Figure 3.2**. D'après le **Tableau 3.2**, les principales fonctions chimiques propres aux monomères de la subérine sont présents comme le singulet élargi à 12 ppm correspondant à l'acide carboxylique ou le singulet à 3.34 ppm correspondant à l'alcool primaire.

Tableau 3.2. Intégration des pics RMN  $^1\text{H}$  obtenus lors de la RMN du proton après la saponification à chaud du liège en granules et impalpable (fraction poudre et pâte) avec comme solvant le DMSO- $d_6$

			Intégration			
$\delta$ /ppm	multiplicité	attribution	GSubFPO <sub>1</sub>	GSubFPA <sub>1</sub>	ISubFPO <sub>1</sub>	ISubFPA <sub>1</sub>
12	<i>singulet</i>	COOH	11.4	1.9	5.84	2.23
6.09-7.86	<i>multiplet</i>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10.6	1.9	6.2	2.1
5.32	<i>triplet</i>	CH=CH	1	1	1	1
4.01	<i>multiplet</i>	OCH <sub>2</sub>	-	1.06	0.83	1.39
3.34	<i>singulet</i>	-OH	64.4	26.1	13.8	2.3
3.19	<i>singulet</i>	-OH (diol)	7.1	-	2.9	0.6
2.18	<i>triplet</i>	CH <sub>2</sub> -COOH ou CH <sub>2</sub> -COO	23.7	3.0	10.7	3.7
1.98	<i>multiplet</i>	CH <sub>2</sub> - CH=CH	2.3	2.0	1.6	2.7
1.55-1.33	<i>doublet</i>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O ou CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - CO	52.6	9.7	23.2	9.0
1.23	<i>singulet</i>	CH <sub>2</sub>	216.4	25.4	106.9	26.2
0.56-1.10	<i>multiplet</i>	CH <sub>3</sub>	10.4	3.6	7.1	5.3

Ce dernier peut provenir d'un monomère de type  $\omega$ -hydroxyacide ou alors des groupements -OH du glycérol qui ont été estérifiés sur des acides gras. Par ailleurs la fonction ester est mise en évidence avec le triplet à 2.18 ppm correspondant à un CH<sub>2</sub>-COO et le multiplet correspondant à un O-CH<sub>3</sub> à 4.01 ppm. Enfin on retrouve la fonction diol avec le singulet à 3.19 ppm et les cycles aromatiques avec le multiplet qui s'étale de 6.09 à 7.86 ppm. Ces cycles aromatiques font partie de la partie non-soluble de la subérine avec l'acide férulique notamment. De plus, les intensités des pics varient en fonction du liège utilisé. En effet, les pics possèdent une intensité plus faible pour le liège impalpable (ISubFPO<sub>1</sub> et ISubFPA<sub>1</sub>) par rapport aux échantillons issu de l'extraction du liège en granules.

Dans le **Tableau 3.3** sont résumés les intensités d'intégrations normalisées par rapport à l'intégration des protons assignés aux groupes -CH<sub>2</sub>, indiqués dans le **Tableau 3.2**. Ces valeurs permettent de connaître les groupes fonctionnels les plus présents au sein des longues chaînes aliphatiques des monomères de la subérine. D'après le **Tableau 3.3**, indépendamment du type de liège utilisé pour extraire la subérine, il peut être noté que la fraction poudre possède nettement moins de fonctions esters (24.3 % pour

GSubFPO<sub>1</sub> et 38.2 % pour GSubFPA<sub>1</sub>) et de double liaisons (0.5 % pour GSubFPO<sub>1</sub> et 3.9 % pour GSubFPA<sub>1</sub> que la fraction pâte). La fraction poudre contient moins d'acides gras fonctionnalisés en milieu de chaîne comme présentés en **Figure 3.2**

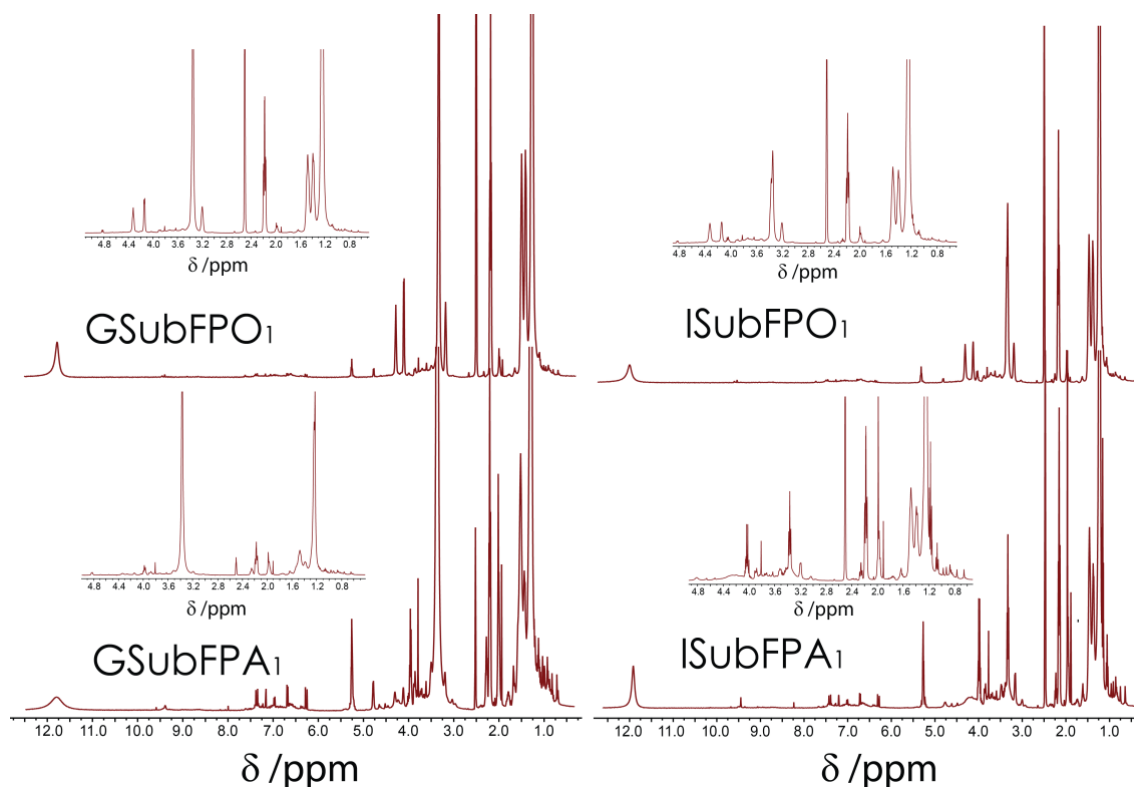


Figure 3.7. Spectres RMN des produits issus de l'extraction de la subérine après une hydrolyse basique à chaud du liège en granules et impalpable (fraction poudre et fraction pâte) avec comme solvant le DMSO-d<sub>6</sub>

Il peut être noté également qu'il y a moins de groupes -CH<sub>3</sub> pour la fraction poudre par rapport à la fraction pâte. Ces groupes méthyles sont caractéristiques de terpènes qui peuvent être présents dans les extractibles [33,140] (voir **Chapitre 1 – Partie 1.3**). De même, la fraction poudre possède moins de groupements aromatiques par rapport à la fraction pâte. Enfin les fonctions acides carboxyliques sont représentées en plus faible quantité pour la fraction poudre par rapport à la fraction pâte. Cela pourrait indiquer que les chaînes des monomères de GSubFPO<sub>1</sub> et ISubFPO<sub>1</sub> sont plus longues ou alors sont constituées de mono-acides. L'étape de solubilisation à l'acétate d'éthyle a permis la précipitation des composés les plus apolaires comme les acides gras saturés ou les monomères à longues chaînes mono-fonctionnels. De plus, les chaînes sont plus longues dans la fraction poudre car le rapport pour GSubFPO<sub>1</sub> et ISubFPO<sub>1</sub> assignés aux fonctions acides carboxylique est plus faible. Enfin, le type de liège utilisé lors de l'extraction n'a pas d'influence sur la proportion et le type de fonctions retrouvées au sein des fractions poudre et pâte.

Tableau 3.3. Intensités d'intégrations normalisées par rapport à la valeur d'intégration des protons assignés aux groupes -CH<sub>2</sub> (correspondant aux protons à 1.23 ppm)

Protons concernés	Rapport d'intensité d'intégration normalisé /%			
	GSubFPO <sub>1</sub>	GSubFPA <sub>1</sub>	ISubFPO <sub>1</sub>	ISubFPA <sub>1</sub>
COOH	5.3	7.5	5.5	8.5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.9	7.5	5.8	8.0
CH=CH	0.5	3.9	0.9	3.8
-OH	29.8	102.8	12.9	8.8
-OH (diol)	3.3	x	2.8	2.3
CH <sub>2</sub> -COOH ou CH <sub>2</sub> -COO	10.9	11.8	10.0	14.1
CH <sub>2</sub> -CH=CH	1.06	7.9	1.5	10.3
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O ou CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO	24.3	38.2	21.7	34.4
CH <sub>3</sub>	4.8	14.2	6.7	20.2

### 2.2.3. Spectroscopie Infrarouge (FT-IR) des produits obtenus

La **Figure 3.8** présente les spectres infrarouges des échantillons GSubFPO<sub>1</sub> et ISubFPO<sub>1</sub> d'une part (**Figure 3.8a**) et des échantillons GSubFPA<sub>1</sub> et ISubFPA<sub>1</sub> d'autre part (**Figure 3.8b**). Le **Tableau 3.4** présente les différentes liaisons caractérisées à travers les spectres en **Figure 3.8a** pour la fraction poudre et **Figure 3.8b** pour la fraction pâte.

Tableau 3.4. Assignements des principaux pics pour les spectres FT-IR des fractions poudre et fractions pâte de la subérine extraite d'après le protocole n° 1

Assignements	Nombre d'ondes /cm <sup>-1</sup>	
	Fraction poudre	Fraction pâte
Vibration liaison C-H des chaînes aliphatiques	719	724
Vibration liaison C-H des cycles époxydes	817/854	815/846
Vibration liaison C-OH	1072	1044
Élongation liaison C-O (esters)	1245	1240
Déformation liaisons C=C (aromatiques)	1513 / 1601	1513 / 1597
Vibration liaison C=C	1637	1632
Élongation liaison C=O (acides carboxyliques)	1699	1704
Élongation liaison C=O (esters)	x	1737
Élongation liaison C-H	2849/2916	2852/2922
Vibration liaison O-H libres	3336	3477

Il peut être observé que l'intensité des bandes assignées aux élongations et vibrations des liaisons C-H (situées à 2849 et 2916 cm<sup>-1</sup> pour la fraction poudre) sont beaucoup plus intenses en **Figure 3.8a** par rapport à la **Figure 3.8b** ce qui montre que la fraction poudre contient des monomères avec des chaînes aliphatiques plus longues par rapport

à la fraction pâte. Puis, il peut être noté que la différence d'intensité entre la bande assignée à la liaison C=O des acides carboxyliques (à 1699  $\text{cm}^{-1}$  pour la fraction poudre et à 1704  $\text{cm}^{-1}$  pour la fraction pâte) et celle assignée à la vibration de la liaison C-H (à 719  $\text{cm}^{-1}$  pour la fraction poudre et à 724  $\text{cm}^{-1}$  pour la fraction pâte) est plus grande dans la **Figure 3.8a** par rapport à la **Figure 3.8b**.

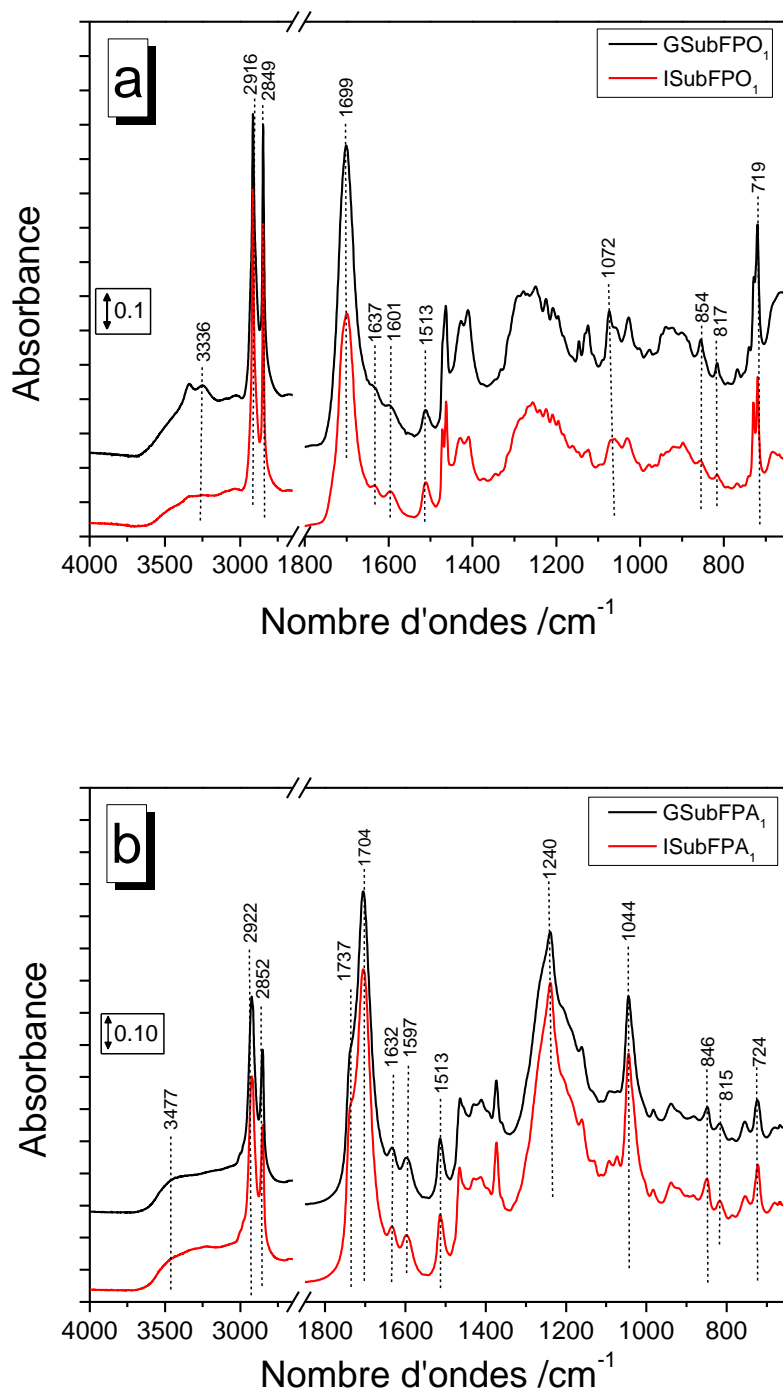


Figure 3.8. Spectre infrarouge en transmission des échantillons a) ISubFPO<sub>1</sub> et GSubFPO<sub>1</sub> b) ISubFPA<sub>1</sub> et GSubFPA<sub>1</sub>

La quantité de fonctions acides carboxyliques au sein des chaînes alkyles de la fraction pâte est plus importante que dans la fraction poudre ce qui confirme les résultats de la RMN. Par ailleurs, les bandes assignées aux vibrations des liaisons C=C à 1632 cm<sup>-1</sup>, aux élongations des liaisons C-O des esters à 1240 cm<sup>-1</sup> et aux vibrations des liaisons C-OH des alcools (1044 cm<sup>-1</sup>) secondaires sont plus intenses pour la fraction pâte (**Figure 3.8b**). De plus, un épaulement à 1737 cm<sup>-1</sup> sur la bande assignée à la liaison C=O des acides carboxyliques est présent dans la **Figure 3.8b** ce qui démontre la présence d'esters dans la fraction pâte. Ces remarques confirment les résultats de RMN ; la fraction poudre contient moins d'esters que la fraction pâte et est constituée essentiellement de longues chaînes d'acides gras saturés ne possédant peu de fonctions en milieu de chaîne.

## 2.3. Protocole d'extraction n° 2 : suppression du chauffage

### 2.3.1. *Description du protocole*

Dans la partie précédente nous avons mis en place un protocole permettant de séparer deux types de produits de subérine. Cependant, dans ce protocole, le liège est mis à reflux dans différents solvants, il y a donc une dépense d'énergie et dans ce cas la subérine ne pourrait donc être extraite que dans des industries spécialisées dans la fabrication de produits chimiques car des mesures de sécurité doivent être mises en place.

Le protocole n° 2 tient compte de ces préoccupations ; le liège n'est plus du tout chauffé et les étapes de pré-extractions n'existent plus.

### **Protocole n°2 :**

Premièrement 20 g de liège en grains sont pesés et mis dans un ballon contenant 200 mL d'une solution de KOH éthanolique (2 mol.L<sup>-1</sup>). Puis ils sont agités pendant 24 h ; et la réaction est arrêtée par acidification avec une solution d'acide sulfurique (10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) à un pH de 3. Après filtration et récupération du filtrat, 400 mL d'eau et de chloroforme sont ajoutés. Puis deux extractions au chloroforme sont effectuées avec 200 mL de chloroforme. La phase organique est rincée avec 200 mL d'eau. Après filtration, récupération du filtré et séchage par du sulfate de magnésium, les résidus subériques sont évaporés à sec. Les résidus subériques obtenus après évaporation sont solubilisés pendant 24 h dans de l'acétate d'éthyle jusqu'à apparition d'un précipité. On obtient deux types de produits : une fraction « poudre » (filtré) et une fraction « pâte » (filtrat ayant subi une évaporation à sec).

Dans cette partie, les échantillons nommés GSubFPO<sub>2</sub>, GSubFPA<sub>2</sub>, ISubFPO<sub>2</sub> et ISubFPA<sub>2</sub> ont subi le protocole d'extraction n°2 (voir **Partie 3.2.2**).

### 2.3.2. *Analyse des spectres RMN*

La **Figure 3.9** présente les spectres RMN des différents produits extraits à partir du protocole n° 2, du liège en granules et du liège impalpable avec la fraction poudre et la

fraction « pâte ». Les attributions des différents pics sont résumées dans le **Tableau 3.5**. Dans un premier temps les mêmes fonctions sont retrouvées dans le cadre d'une hydrolyse basique à chaud où à froid en comparant avec les résultats précédents du **Tableau 3.2**. De même le pic correspondant au groupement  $-\text{CH}_2$  possède la plus grande intensité ce qui met évidence la formation de longues chaînes de monomères même lors de la dépolymérisation à température ambiante du liège.

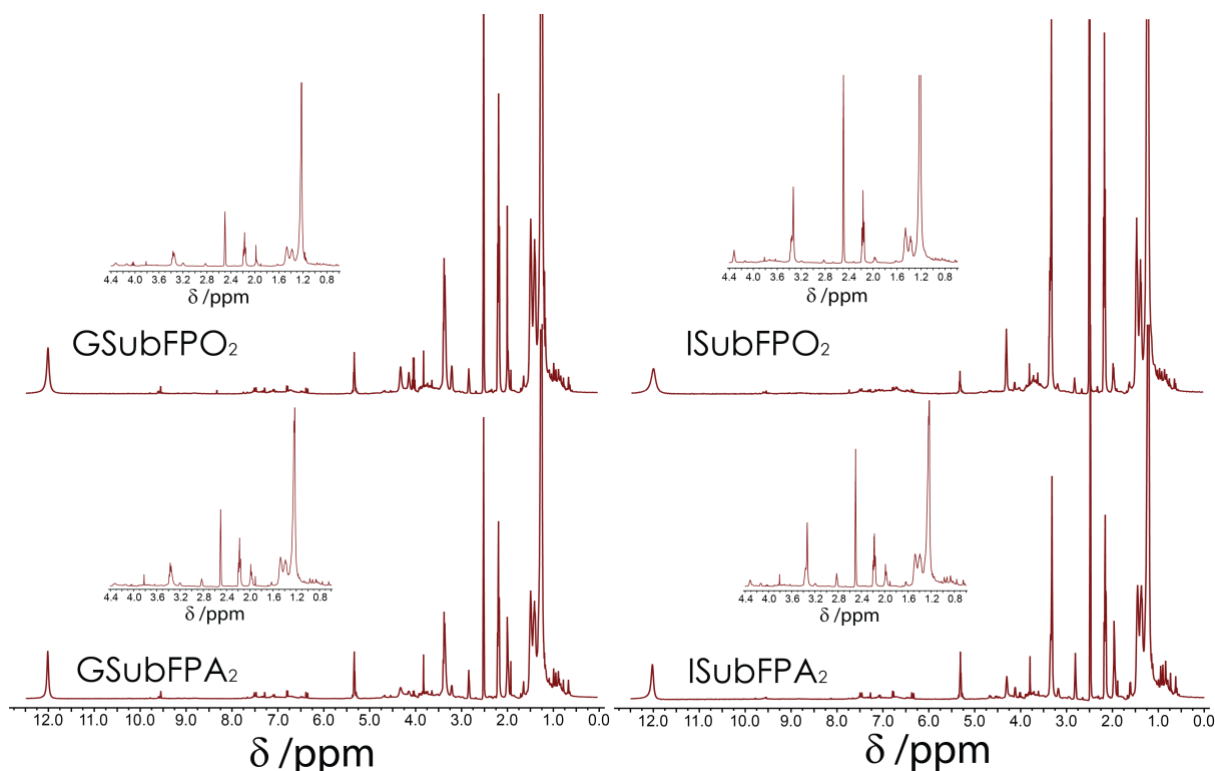


Figure 3.9. Spectres RMN des produits issus de l'extraction de la subérine après une hydrolyse basique à froid du liège en granules et impalpable (fraction poudre et fraction pâte) avec comme solvant le DMSO- $d_6$

D'après le **Tableau 3.6**, il peut être observé que de la même manière que pour le protocole n° 1, la proportion de double liaisons, de fonctions esters et de fonctions alcools est plus grande pour la fraction pâte par rapport à la fraction poudre. Les acides carboxyliques sont également présents en plus grande quantité pour la fraction pâte par rapport à la fraction poudre et la différence entre les deux fractions est similaire que dans les résultats obtenus pour le protocole n° 1. L'étape d'hydrolyse à température ambiante permet alors d'obtenir le même type de monomères qu'auparavant. Cependant la différence de proportion entre la fraction pâte et poudre pour les groupements aromatiques et méthyles est plus faible dans le cadre du protocole n° 2 par rapport au protocole n° 1 (voir **Tableau 3.3**). Ces groupements sont caractéristiques des polyaromatiques et des terpènes qui peuvent se trouver dans les pré-extractibles qui n'ont pas été éliminés dans le protocole n° 2

Tableau 3.5. Résumé des pics obtenus lors de la RMN du proton après l'hydrolyse à température ambiante du liège en granules et impalpable (fraction poudre et pâte) avec comme solvant le DMSO-d6

			Intégration			
$\delta$ /ppm	multiplicité	attribution	GSubFPO <sub>2</sub>	GSubFPA <sub>2</sub>	ISubFPO <sub>2</sub>	ISubFPA <sub>2</sub>
12	singulet	COOH	3.5	2.3	6.5	2.9
9.56	singulet	COH	0.4	0.2	-	0.4
6.09-7.86	multiplet	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.2	1.9	8.2	2.8
5.32	triplet	CH=CH	1	1	1	1
4.01	multiplet	OCH <sub>2</sub>	0.8	0.3	-	0.3
3.34	singulet	-OH	6.6	3.7	15.9	5.4
3.19	singulet	-OH (diol)	1.2	0.6	0.9	0.5
2.18	triplet	CH <sub>2</sub> -COOH ou CH <sub>2</sub> -COO	7.5	4.2	10.9	1.02
1.98	multiplet	CH <sub>2</sub> -CH=CH	2.6	2.0	1.8	1.9
1.55-1.33	doublet	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O ou CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO	17.3	10.5	22.7	11.8
1.23	singulet	CH <sub>2</sub>	61.4	26.5	119.6	29.0
0.56-1.10	multiplet	CH <sub>3</sub>	7.3	5.8	10.4	7.4

Tableau 3.6. Intensités d'intégrations normalisées par rapport à la valeur d'intégration des protons assignés aux groupes -CH<sub>2</sub> (correspondant aux protons à 1.23 ppm)

Protons concernés	Rapport d'intensité d'intégration normalisé /%			
	GSubFPO <sub>2</sub>	GSubFPA <sub>2</sub>	ISubFPO <sub>2</sub>	ISubFPA <sub>2</sub>
COOH	5.7	8.7	5.4	10.0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5.2	7.2	6.8	9.7
CH=CH	1.6	3.8	0.8	3.5
-OH	10.8	14.0	13.3	18.7
-OH (diol)	2.0	2.3	0.8	1.7
CH <sub>2</sub> -COOH ou CH <sub>2</sub> -COO	12.2	15.8	9.1	3.5
CH <sub>2</sub> -CH=CH	4.2	7.6	1.5	6.6
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O ou CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO	28.2	39.6	19.0	40.7
CH <sub>3</sub>	42.2	21.9	8.7	25.5

### 2.3.3. Analyse FT-IR

La **Figure 3.10** présente les spectres infrarouges des échantillons GSubFPO<sub>2</sub> et ISubFPO<sub>2</sub> d'une part (**Figure 3.10a**) et des échantillons GSubFPA<sub>2</sub> et ISubFPA<sub>2</sub> d'autre part (**Figure 3.10b**). Le **Tableau 3.8** résume les nombres d'ondes correspondant à chaque type de liaison pour la fraction poudre et la fraction pâte issues des spectres présentés en **Figure 3.10a** et **Figure 3.10b** respectivement.

Les bandes assignées aux vibrations et aux élongations des liaisons C-H sont présentes dans la fraction pâte et la fraction poudre ce qui témoigne de la présence de chaînes aliphatiques dans les monomères de subérine extrait à température ambiante. De la même manière que dans le protocole n° 1, les intensités assignées aux vibrations des liaisons C-O des esters, aux déformations des liaisons C=C et aux vibrations des liaisons C-OH des alcools secondaires sont plus importantes pour la fraction pâte (**Figure 3.10b**) par rapport à la fraction poudre (**Figure 3.10a**). La fraction poudre, même dans le cas du protocole n° 2 ne comporte pas de fonctions au sein de ses chaînes d'acides gras. De même, il existe un épaulement à 1739 cm<sup>-1</sup> pour la **Figure 3.10b** mettant en évidence une élongation de la liaison C=O des esters et donc une présence d'esters dans la fraction pâte par rapport à la fraction poudre.

*Tableau 3.7. Assignements des principaux pics pour les spectres FT-IR des fractions poudre et fractions pâte de la subérine extraite d'après le protocole n° 2*

Attribution	Nombre d'ondes /cm <sup>-1</sup>	
	Fraction poudre	Fraction pâte
Vibration liaison C-H des chaînes aliphatiques	719	719
Vibration liaison C-H des cycles époxydes	817/851	816/842
Vibration liaison C-OH	1027	1037
Élongation liaison C-O (esters)	1259	1258
Déformation liaisons C=C (aromatiques)	1512/1599	1513/1595
Vibration liaison C=C	1630	1632
Élongation liaison C=O (acides carboxyliques)	1702	1697
Élongation liaison C=O (esters)	x	1739
Élongation liaison C-H	2848/2914	2845/2915
Vibration liaison O-H libres	3479	3444

La différence d'intensité entre la bande assignée à la vibration des liaisons C-H et la déformation des liaisons C=C des aromatiques est plus faible pour la fraction pâte ce qui démontre la présence d'extractibles dans ce produit. L'étape de solubilisation à l'acétate d'éthyle pourrait alors remplacer les étapes de pré-extractions aux solvants effectuées à reflux.

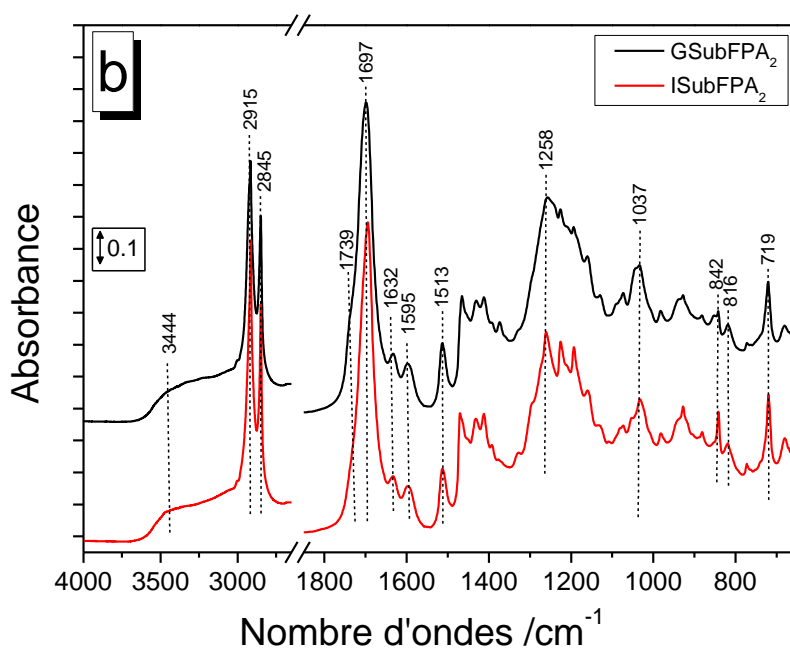
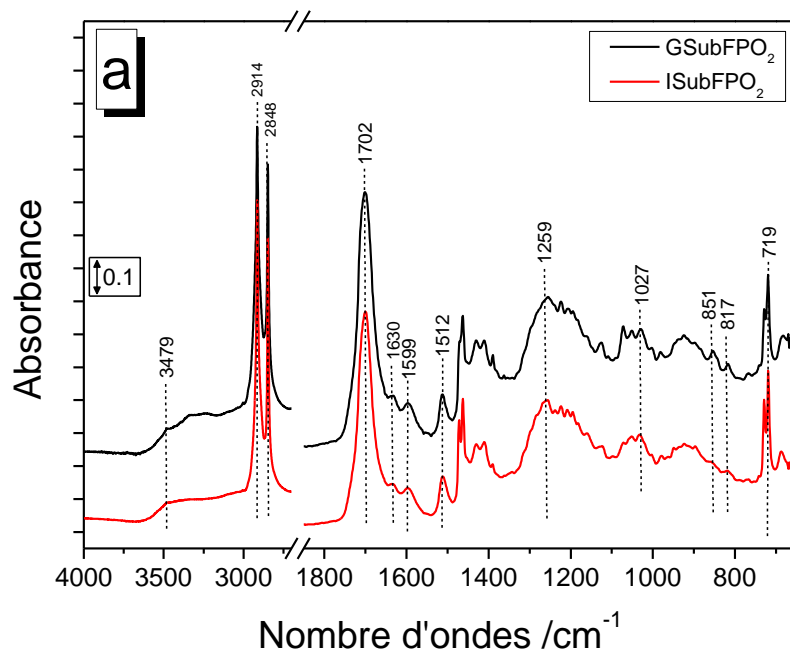


Figure 3.10. Spectre infrarouge en transmission des échantillons a) ISubFPO et GSubFPO b) ISubFPA et GSubFPA

#### 2.4. Comparaison des rendements

Les rendements des deux types de protocoles d'extraction décrits précédemment sont présentés dans le **Tableau 3.8**. Dans un premier temps, nous pouvons observer que le rendement de subérine total est plus important dans le cadre de la méthode d'hydrolyse à chaud (~ 44 %) que dans la méthode d'hydrolyse à température ambiante (~ 38 %).

Dans le cas des deux protocoles, le rendement total de subérine obtenue se situe entre 35 et 45 %, ce qui est en accord avec la littérature [5]. Le fait de ne pas pré-extraire les extractibles et d'effectuer la réaction de saponification à température ambiante ne permet pas à tous les résidus subériques d'être extraits. De plus, le rendement de la fraction « poudre » est plus faible que le rendement de la fraction « pâte » quels que soient le type de liège et le type d'extraction. Enfin le type de liège n'influe pas sur le rendement.

Tableau 3.8. Résumé des rendements obtenus à la suite des différentes extractions

<b>Protocole n°1 - hydrolyse « à chaud »</b>		
<b>Noms de l'échantillon</b>	<b>Rendement par échantillon /%</b>	<b>Rendement total par extraction /%</b>
<b>GSubFPA<sub>1</sub></b>	36	45 ± 1
<b>GSubFPO<sub>1</sub></b>	9	
<b>ISubFPA<sub>1</sub></b>	34	43 ± 1
<b>ISubFPO<sub>1</sub></b>	9	
<b>Protocole n°2 - hydrolyse à température ambiante</b>		
<b>GSubFPA<sub>2</sub></b>	23	38 ± 1
<b>GSubFPO<sub>2</sub></b>	15	
<b>ISubFPA<sub>2</sub></b>	26	37 ± 1
<b>ISubFPO<sub>2</sub></b>	9	

## 2.5. Analyse thermogravimétrique

La **Figure 3.11a** décrit la variation de la masse des échantillons de subérine extrait (fraction pâte et fraction poudre) à partir du liège en granules à l'aide du protocole n°1 ou du protocole n°2 en fonction de la température. Dans un premier temps, il peut être observé que la  $T_{10\%}$  des échantillons « fraction poudre » (320 °C pour GSubFPO<sub>1</sub> et 310 °C pour GSubFPO<sub>2</sub>) est plus élevée par rapport aux échantillons « fraction pâte » (260 °C pour GSubFPA<sub>1</sub> et 295 °C pour GSubFPA<sub>2</sub>). Ces valeurs sont en accord avec la température de dégradation de la subérine extraite par Cordeiro et al. qui se trouvait à environ 300 °C [153]. Ces valeurs se rapprochent de la température de dégradation du liège [154–156] qui débute à 250 °C ; ce qui met en évidence que la subérine a un rôle dans la stabilité thermique du liège et augmente sa température de dégradation [154]. Jusqu'à 425 °C, la masse de GSubFPO<sub>1</sub> et GSubFPO<sub>2</sub> est plus grande que celles de GSubFPA<sub>1</sub> et GSubFPA<sub>2</sub>. Les échantillons de subérine issus de la fraction « poudre » ont une plus grande stabilité thermique.

La **Figure 3.11b** décrit la variation de la dérivée de la masse en fonction de la température des mêmes échantillons. Trois étapes majeures de dégradation apparaissent pour les quatre échantillons : les deux premières qui se déroulent à ~ 340 °C et ~ 425 °C respectivement correspondraient à la dégradation des acides gras des monomères de la

subérine selon Şen et al. [154]. La troisième étape à  $\sim 525$  °C correspond à l'étape de carbonisation de l'échantillon.

En comparant les deux produits extraits à partir du protocole n° 1 (GSubFPO<sub>1</sub> et GSubFPA<sub>1</sub>) il paraît évident que la dégradation des échantillons se déroule en cinq étapes ; avec deux étapes supplémentaires se rajoutant à celles énumérées précédemment.

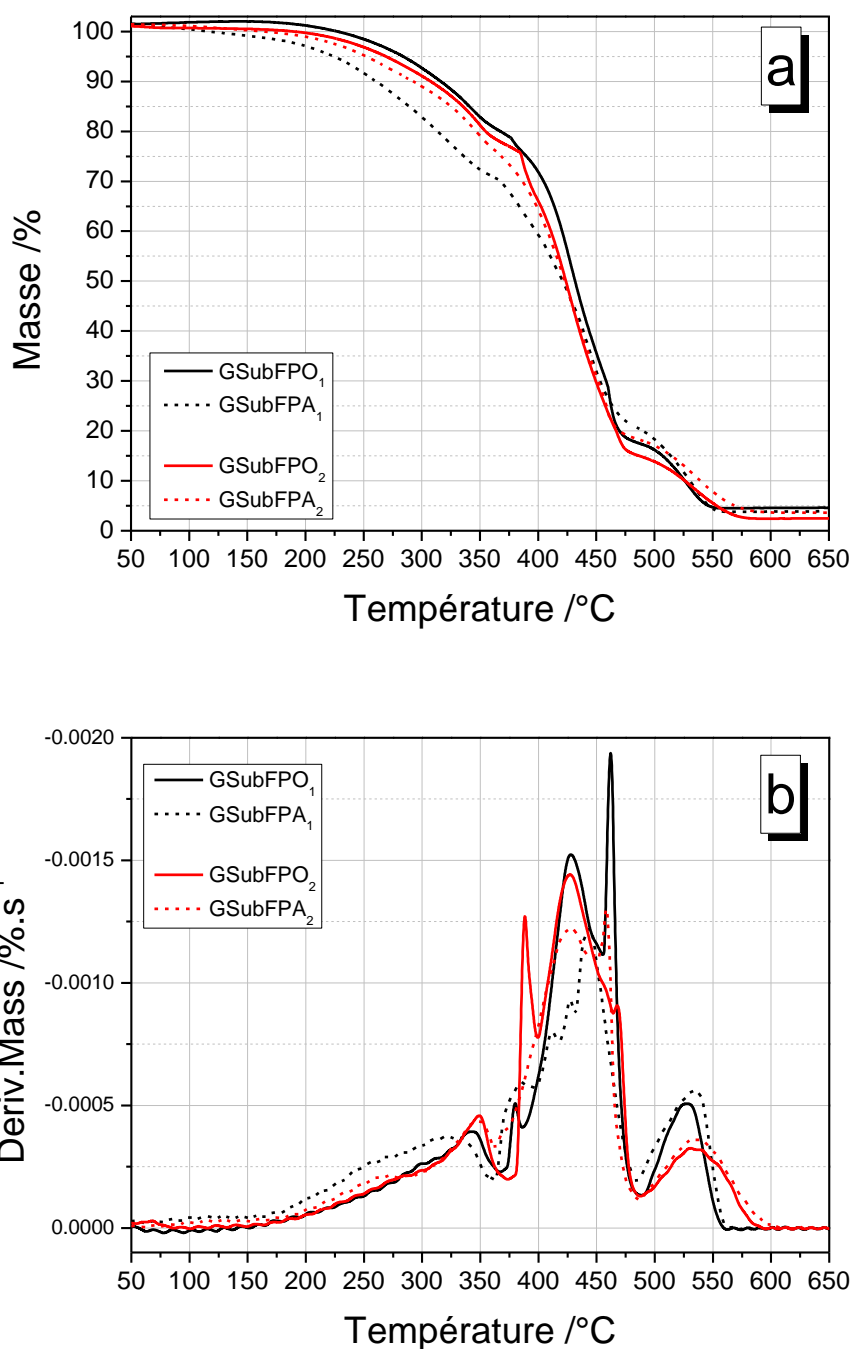


Figure 3.11. Courbe de thermogravimétrie de GSubFPO<sub>1</sub>, GSubFPO<sub>2</sub> (trait plein), GSubFPA<sub>1</sub> et GSubFPA<sub>2</sub> (tirets) (a) et de sa courbe dérivée (DTG) associée (b) à 10 °C.min<sup>-1</sup> sous 50 mL d'air.

Tout d'abord à 375 °C pour GSubFPO<sub>1</sub> et 385 °C pour GSubFPA<sub>1</sub>, un petit pic peut être distingué. Cette plage de température correspond à la température qui est nécessaire pour rompre des liaisons esters qui sont au bout de longues chaînes carbonées [156]. Ce pic est un peu plus grand pour GSubFPA<sub>1</sub>, car nous avons vu précédemment (**Partie 2.2.2 et Partie 2.2.3**) qu'il contenait plus de groupements esters que GSubFPO<sub>1</sub>. Puis GSubFPO<sub>1</sub> présente un pic majeur de dégradation à 425 °C correspondant à la dégradation des  $\omega$ -hydroxyacides selon Şen et al. [154,156]. Dans le cas de GSubFPA<sub>1</sub>, plusieurs pics se succèdent à ~ 425 °C témoignant de la diversité des fonctions présentes dans la fraction « pâte ». Ensuite GSubFPO<sub>1</sub> se dégrade très rapidement à ~ 460 °C, cette température pourrait correspondre à la dégradation des acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques car Şen et al. détectent ce type de dégradation à 480 °C [154]. En effet, d'après les résultats trouvés en RMN, il a été observé que la fraction poudre contient essentiellement des longues chaînes saturées mono ou bi-fonctionnels avec des acides carboxyliques. La dégradation est donc facilitée car il n'y a pas de fonctions supplémentaires (aromatiques, double liaisons, esters) pouvant empêcher cette dégradation. De même, ce phénomène se remarque avec l'allure des courbes de DTG où les pics sont plus larges pour les échantillons issus d'une fraction pâte par rapport à une fraction poudre.

En comparant les deux produits extraits à partir du protocole n° 2 (GSubFPO<sub>2</sub> et GSubFPA<sub>2</sub>) nous pouvons remarquer que les échantillons présentent un profil de dégradation très proche des échantillons extraits à partir du protocole n°1. Cependant, pour GSubFPO<sub>2</sub>, un pic intense apparaît à 395 °C, la rupture des liaisons esters apparaît à une plus haute température et demeure plus rapide que pour les autres échantillons.

## 2.6. Bilan

Dans cette partie, un protocole d'extraction de la subérine inédit a été présenté, il aboutit à une séparation du produit final en deux autres produits avec une texture différente : une fraction « pâte » et une fraction « poudre ». Un protocole avec hydrolyse basique à chaud a été comparé avec un autre protocole d'extraction où le liège n'est jamais chauffé et où l'étape de pré-extraction des extractibles a été enlevée.

La fraction « poudre » issue du protocole n° 1 contient essentiellement des fonctions acides par rapport à la fraction « pâte » qui contient des fonctions acides et esters. Alors que la fraction « pâte » et la fraction « poudre » issue du protocole n° 2 possèdent les mêmes fonctions dans les mêmes proportions d'après les spectres RMN.

La stabilité thermique de la fraction « poudre » est meilleure que pour la fraction « pâte ». De plus, le rendement est plus grand après extraction à partir du protocole n° 2. Enfin, l'utilisation du liège impalpable ou du liège en granules n'a pas d'influence dans les produits obtenus ou le rendement.

### 3. Propriétés cristallines de la subérine « pâte » et « poudre »

Les échantillons dans cette partie sont des échantillons de type GSubFPO<sub>1</sub> et GSubFPA<sub>1</sub> qui ont subi une dépolymérisation du liège grâce à une hydrolyse basique à chaud (*cf* protocole n°1).

#### 3.1. Calorimétrie différentielle à balayage de la fraction « pâte » et de la fraction « poudre »

L'évolution du flux de chaleur de la fraction « poudre » (GSubFPO<sub>1</sub>) et « pâte » (GSubFPA<sub>1</sub>) de la subérine issue d'une même extraction (hydrolyse basique à chaud) est présentée en **Figure 3.12** et comparée avec l'évolution du flux de chaleur d'un échantillon de subérine extraite selon le protocole de Peyronel détaillé en **Partie 2.2.1** [150]. L'étude au chauffage et au refroidissement ont été effectuées aux vitesses de 20 °C.min<sup>-1</sup> et 10 °C.min<sup>-1</sup> respectivement. Les trois échantillons montrent dans un premier temps qu'ils cristallisent peu importe le protocole d'extraction suivi. Cependant il peut être noté que les profils de fusion et de cristallisation diffèrent selon les produits étudiés. La fraction « poudre » GSubFPO<sub>1</sub> cristallise presque instantanément à 80.7 °C alors que GSubFPA<sub>1</sub> et la subérine dite « classique » en plus de cristalliser à des plus basses températures (35.4 °C et 40.6 °C respectivement), ont des pics plus étalés. La fraction « poudre » cristallise plus rapidement. Sa structure, composée essentiellement de longues chaînes d'acides gras aliphatiques saturées, peut être la raison de ce phénomène.

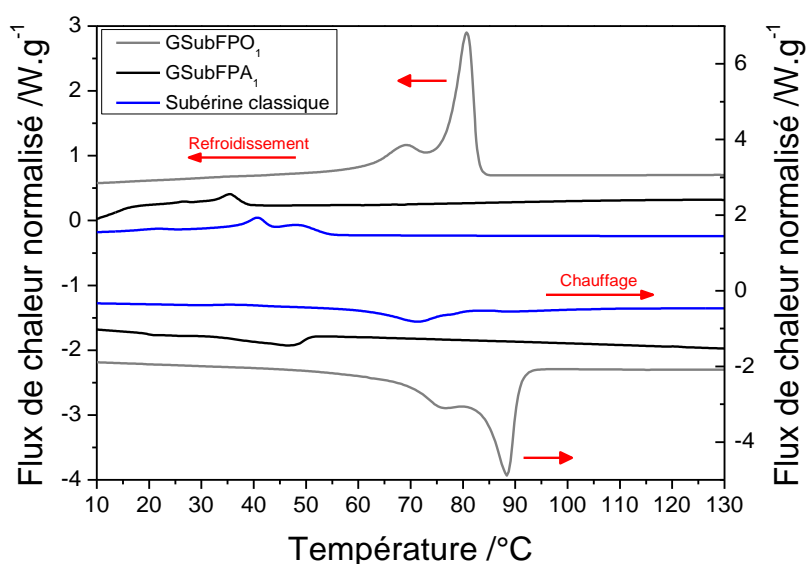


Figure 3.12. Comparaison du flux de chaleur en DSC entre la fraction « poudre » (GSubFPO<sub>1</sub>) et la fraction « pâte » (GSubFPA<sub>1</sub>) de la subérine au chauffage (à gauche) et au refroidissement (à droite). La vitesse de chauffage est 10 °C.min<sup>-1</sup> et refroidissement est de 20 °C.min<sup>-1</sup>

L'enthalpie de fusion et de cristallisation sont nettement supérieures pour GSubFPO<sub>1</sub> que pour GSubFPA<sub>1</sub> : environ six fois supérieure pour l'enthalpie de fusion et environ dix fois supérieure pour l'enthalpie de cristallisation d'après les résultats résumés dans le **Tableau 3.9**. La quantité de cristaux formés est aussi plus importante pour la fraction poudre. De plus, le composé GSubFPO<sub>1</sub> possède une température de fusion supérieure : les cristaux de la poudre sont donc plus stables thermiquement. Afin de pousser l'étude de la cristallisation de GSubFPO<sub>1</sub> de la subérine il est intéressant de la soumettre à des vitesses de refroidissement beaucoup plus élevées en utilisant la méthode de calorimétrie différentielle à balayage rapide ou FSC.

Tableau 3.9. Résumé des enthalpies de fusion et de cristallisation de la fraction « pâte » et de la fraction « poudre » de la subérine et des températures de fusion  $T_f$  et de cristallisation  $T_c$  (correspondant à la température prise au pic de l'endotherme et de l'exotherme respectivement).

Echantillon	$\Delta H_f$ /J.g <sup>-1</sup>	$\Delta H_c$ /J.g <sup>-1</sup>	$T_f$ /°C	$T_c$ /°C
GSubFPO <sub>1</sub>	98.4 ± 0.3	100.9 ± 0.2	88.4 ± 0.1	80.7 ± 0.1
GSubFPA <sub>1</sub>	15.8 ± 0.3	10.3 ± 0.3	46.5 ± 0.2	35.4 ± 0.2
Subérine	22.5 ± 0.2	8.6 ± 0.3	71.3 ± 0.3	40.6 ± 0.3

### 3.2. Cristallisation à différentes vitesses de refroidissement

L'expérience de FSC a consisté à faire plusieurs cycles de chauffage-refroidissement entre -60 °C et 110 °C en faisant varier la vitesse de refroidissement entre 0.1 °C.s<sup>-1</sup> et 5000 °C.s<sup>-1</sup> sur la fraction « poudre » de la subérine.

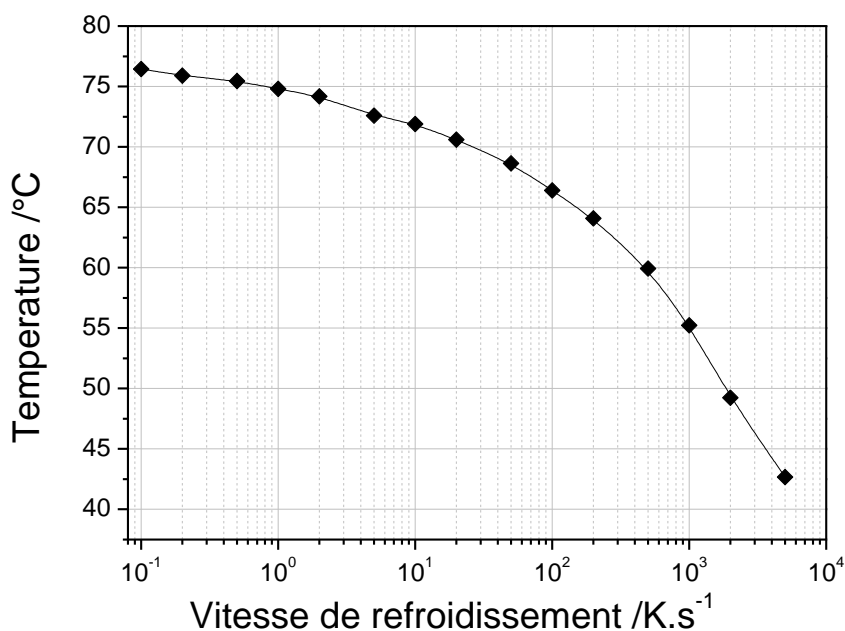


Figure 3.13. Température de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement mesurée en FDSC pour l'échantillon GSubFPO<sub>1</sub>

La **Figure 3.13** présente la variation de la température du pic de cristallisation en fonction des différentes vitesses de refroidissement subies par l'échantillon. Il peut être noté que la température de cristallisation varie de 33 °C entre la plus faible et la plus grande vitesse de refroidissement. Cette valeur est similaire à l'étude de Bosq et al. qui a étudié les différentes vitesses de cristallisation d'un polymère semi-cristallin qui cristallise très rapidement, le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) par FSC [157]. En effet dans le cas du PTFE on observe un écart de température de 40 °C. Cette observation montre que le comportement de GSubFPO<sub>1</sub> se rapproche de celui d'un polymère semi-cristallin. De plus cette différence de température de cristallisation indique que la morphologie des cristaux formés est différente selon les conditions de refroidissement. Tout comme le PTFE, la fraction poudre de la subérine cristallise très rapidement et il est impossible d'éviter cette cristallisation même en utilisant de très grandes vitesses de refroidissement.

### 3.3. Comportement à la fusion

La **Figure 3.14** nous renseigne sur la température du pic de fusion  $T_f$  et l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  en fonction de la vitesse de refroidissement précédent le chauffage (la vitesse de chauffage étant fixée à 1000 °C.s<sup>-1</sup>). Entre 0.1 °C.s<sup>-1</sup> et 100 °C.s<sup>-1</sup>, la température de fusion de GSubFPO<sub>1</sub> diminue linéairement avec le logarithme de la vitesse de refroidissement. La température de fusion diminue car plus on refroidit vite un polymère semi-cristallin, plus les cristaux qui se forment sont imparfaits.

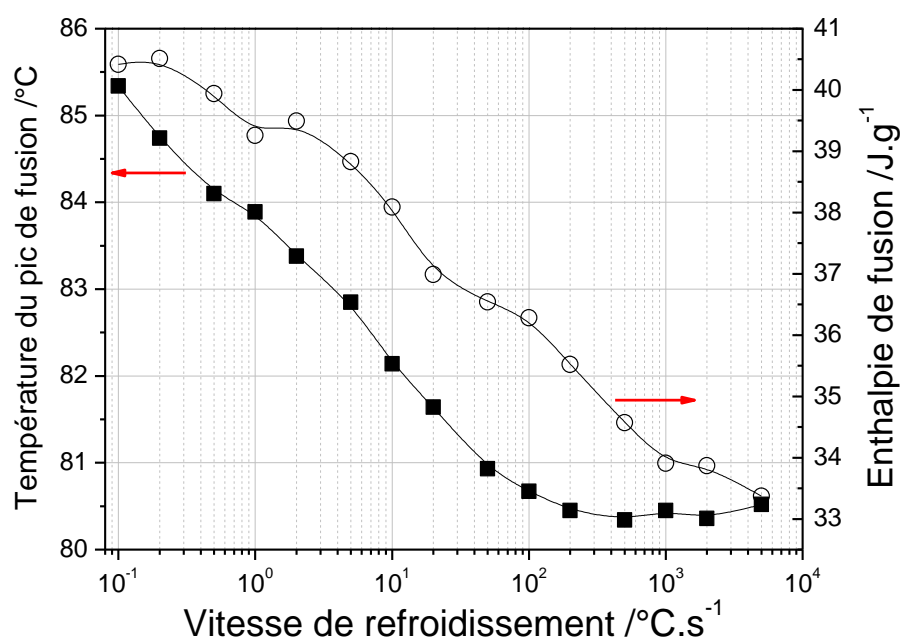


Figure 3.14. Température (carrés) et enthalpie (cercles) de fusion (mesurées par FSC à 1000 °C.s<sup>-1</sup>) en fonction de la vitesse de refroidissement employée lors du refroidissement précédent (cristallisation)

Cette remarque est en accord avec la **Figure 3.15a** où les pics de fusion se décalent vers des températures plus faibles quand la vitesse de cristallisation subie précédemment est plus élevée. Cependant la température du pic de fusion observé par FSC se stabilise à  $\sim 80.5$  °C à partir de la vitesse de refroidissement  $100$  °C.s<sup>-1</sup> jusqu'à  $5000$  °C.s<sup>-1</sup>. Cette observation pourrait indiquer qu'à partir d'une certaine vitesse de refroidissement, les cristaux formés possèdent une forme similaire. Cependant l'enthalpie de fusion décroît elle aussi en fonction du logarithme de la vitesse de refroidissement de  $0.1$  à  $5000$  °C.s<sup>-1</sup>. Si l'enthalpie de fusion diminue au même titre que la température du pic de fusion, les cristaux formés lors du refroidissement n'ont pas la même forme. En effet, lors d'une cristallisation rapide, les cristaux ne disposent pas du même temps pour grossir et se réorganiser, alors l'enthalpie et la température de fusion diminuent. Cette remarque est confirmée en **Figure 3.15b**, où les thermogrammes de fusion à des vitesses de cristallisation de  $1$  et  $0.1$  °C.s<sup>-1</sup> présentent un épaulement. Dans ce cas, deux processus de cristallisation apparaissent pour ces vitesses de cristallisation : l'épaulement représente les cristaux partiellement formés et le pic principal qui apparaît à des températures plus élevées correspond à la fusion des parties cristallines stables. Dans le cas de GSubFPO<sub>1</sub> la température de fusion varie de  $5$  °C et l'enthalpie de fusion varie de  $7$  J.g<sup>-1</sup>. Cette observation met en avant la formation d'un polymère semi-cristallin possédant des parties cristallines très stables et cristallisant très vite.

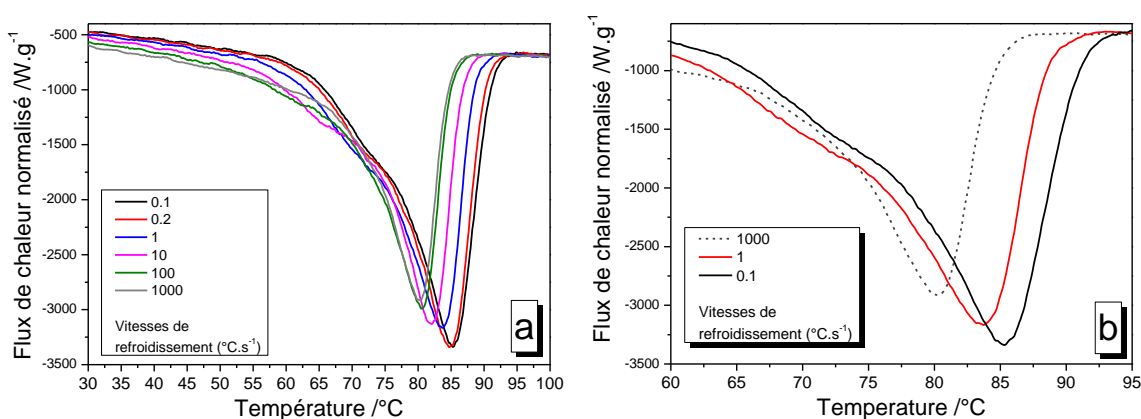


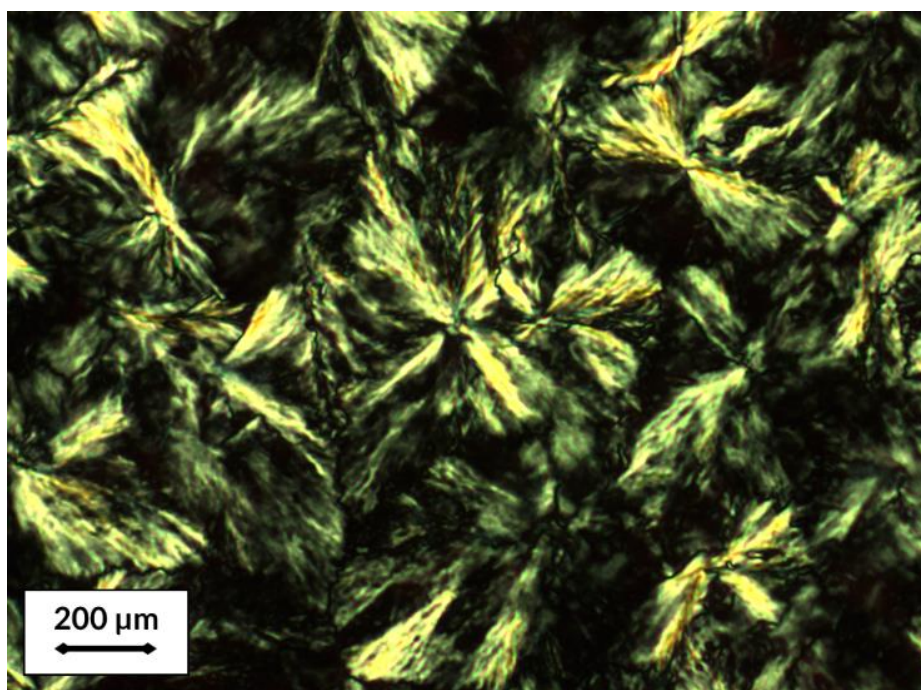
Figure 3.15. Thermogrammes FSC de fusion a) après chaque vitesse de refroidissement b) après les vitesses de refroidissement de  $1000$  °C.s<sup>-1</sup>,  $1$  °C.s<sup>-1</sup> et  $0.1$  °C.s<sup>-1</sup>

### 3.4. Morphologie des cristaux obtenus

Un échantillon GSubFPO<sub>1</sub> cristallisé a été observé au microscope optique en lumière polarisée. La préparation de la lame a été la suivante. GSubFPO<sub>1</sub> a été déposé sur une lame de verre qui est elle-même posée sur une plaque chauffante à  $90$  °C afin d'assurer la fusion de la subérine étudiée. Dès que l'échantillon a fondu, la lamelle est posée sur celui-ci et la lame est retirée de la plaque chauffante permettant ainsi un refroidissement rapide de la subérine préalablement fondue.

La **Figure 3.16** présente la morphologie cristalline de GSubFPO<sub>1</sub> à partir de l'état fondu. Nous pouvons observer des lamelles cristallines arrangées de manière radiale

grandissant autour d'un centre jusqu'à occuper tout l'espace offert, c'est-à-dire des sphérolites [158]. De plus, la lumière du microscope étant polarisée nous pouvons distinguer des extinctions correspondant aux phases amorphes non cristallisées. Dans le cas de la **Figure 3.16**, les phases amorphes sont minoritaires témoignant de la facilité à cristalliser du matériau comme vu précédemment lors des expériences de FSC. De plus, certains sphérolites sur l'image n'apparaissent pas entièrement : il peut avoir eu interpénétration des lamelles de sphérolites différents en raison de la grande vitesse de cristallisation de GSubFPO<sub>1</sub>, comme indiqué lors des résultats des expériences de FSC. Dans la littérature, les sphérolites sont généralement formés à partir de polymères semi-cristallins synthétiques en cristallisant à partir de l'état fondu [158,159]. Dans le cas de GSubFPO<sub>1</sub>, un composé de type polymère semi-cristallin a été synthétisé grâce à la solubilisation dans un solvant d'un composé naturel.



*Figure 3.16. Morphologie des cristaux de subérine observée au microscope optique à lumière polarisée, grossissement  $\times 50$*

## Conclusion

Une nouvelle méthode d'extraction de la subérine par hydrolyse basique a été explorée dans ce chapitre en séparant le produit sous la forme de deux textures différentes par le biais d'une précipitation par un solvant, l'acétate d'éthyle, avec un produit résineux et un produit poudreux. En étudiant les propriétés cristallines de ce produit, l'enthalpie de fusion ainsi que la température de fusion sont nettement plus élevées par rapport à la fraction « pâte ». Grâce à une analyse par FSC il a d'ailleurs été montré que la subérine issue de la fraction poudre cristallise quasi instantanément et que les températures de fusion restent élevées même après un refroidissement rapide (5000 °C.s<sup>-1</sup>). De même la morphologie des cristaux est de type sphérolite ce qui a mis en avant le caractère

cristallin de la fraction poudre. Par ailleurs, une seconde méthode d'extraction a été présentée dans ce chapitre où le liège n'a pas subi de pré-extraction et n'a pas été chauffé durant tout le protocole. Ce dernier a été mis en place pour essayer de s'affranchir le plus possible des contraintes que peuvent être le chauffage ou l'utilisation abusive de solvants toxiques dans le cadre d'une extraction à l'échelle industrielle. De plus, le rendement demeure plus faible quand cette méthode est utilisée. Cependant, les mêmes fonctions chimiques sont retrouvées dans le cadre du protocole n° 1 et du protocole n° 2 grâce à l'analyse structurale effectuée par RMN et FT-IR. De plus, le protocole n° 2 met en avant la présence de plus de résidus de composés polyaromatiques ou terpéniques issus des pré-extractibles. De ce fait, l'utilisation de l'acétate d'éthyle permettrait de compenser l'absence de l'étape de la pré-extraction qui a été enlevée dans le protocole n° 2. Enfin, la granulométrie du liège utilisé n'a pas vraiment d'incidence sur l'analyse structurale des produits obtenus indépendamment du protocole utilisé. Dans le prochain chapitre, la subérine va prendre le rôle de durcisseur et va être polymérisé avec de l'huile de lin époxydée afin de s'intéresser à une nouvelle application possible pour la subérine.

## **Chapitre 4 :**

**Aperçu des applications de la subérine et  
étude de la réactivité de l'huile de lin  
époxydée avec la subérine en tant que  
durcisseur**

---

La subérine est un polymère avec une structure unique ; les monomères qui la constituent sont des longues chaînes aliphatiques qui possèdent au moins deux groupes réactifs en position  $\alpha$  et  $\omega$  et parfois même en milieu de chaîne en position C<sub>18</sub>. Ces monomères se comportent comme des polyesters. Ces particularités sont un attrait pour les industriels du secteur et le milieu médical afin de synthétiser de nouvelles molécules. Dans une première partie un résumé des applications de la subérine dans différents milieux sera présenté. Une application potentielle médicale sera détaillée par le biais de nanoparticules qui peuvent transporter des médicaments. Puis le chapitre sera focalisé sur l'étude de la réactivité de l'huile de lin époxydée avec la subérine extraite du liège selon le procédé détaillé dans le **Chapitre 3** avec une étude de la cinétique de réaction, la rhéologie du système ELO/Subérine et l'analyse de ses propriétés thermomécaniques.

## 1. Les applications de la subérine

### 1.1. Au niveau du corps humain

#### 1.1.1. *Point historique*

La subérine à l'état naturel est située autour des cellules de liège et possède de nombreuses propriétés : elle est imperméable aux liquides et à l'oxygène, est résistante aux produits chimiques, c'est un bon isolant thermique et acoustique, et enfin elle protège l'arbre des attaques des micro-organismes [21,160]. Ce sont ces propriétés qui ont poussé le corps scientifique à se pencher sur les possibles fonctions antibactériennes de la subérine.

En 1996, Harris et al. a mis en évidence la capacité de la subérine à absorber les substances cancérigènes hydrophobes comme les Amines Aromatiques Hétérocycliques (AAH) [161]. En 1999, Križková et al. ont montré l'effet antimutagène de la subérine sur une algue *Englena gracilis* face à des agents mutagènes comme les radiations UV, un antibiotique (ofloxacin) et l'acridine orange (i.e. un colorant cationique fluorescent contrôlant le cycle cellulaire) [162]. Les propriétés antibactériennes contre les bactéries *E.coli* et *S.aureus* de films de subérine ont été démontrées par Garcia et al. [163]. Il a par ailleurs été prouvé que l'incorporation de subérine dans des excipients de médicaments comme l'hypermellose permet d'améliorer leurs propriétés barrières à la vapeur d'eau [164].

Les propriétés de la subérine sont également mises à profits dans le domaine de la dermatologie : le polymère peut être utilisé en tant que principe actif dans la composition d'un agent lissant de la peau et anti-rides [43,165].

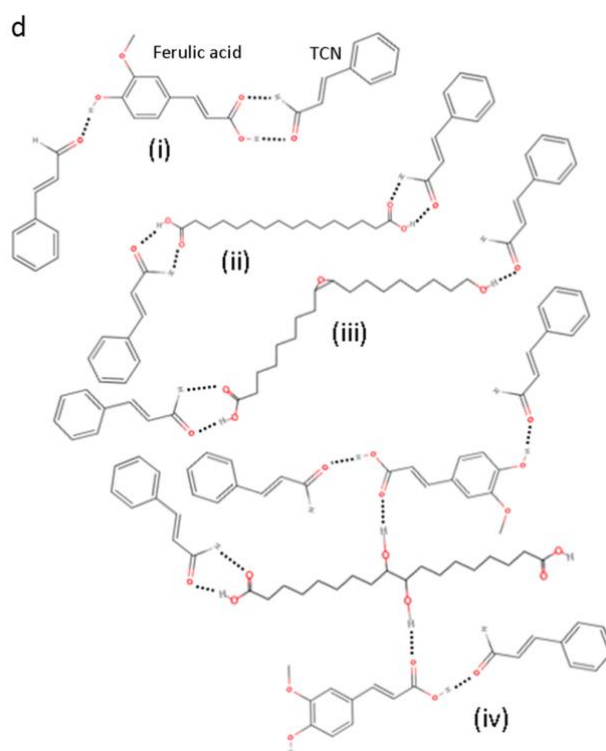
#### 1.1.2. *Création de nanoparticules*

*D'après : I. L. Liakos, C. Menager, N. Guigo, A. M. Holban, F. Iordache, F. Pignatelli, A. M. Grumezescu, B. Mazzeoli and N. Sbirrazzuoli, ACS Appl. Bio Mater., 2019, 2, 3484–3497.*

En collaboration Ioannis L.Liakos du Centre de micro-robotique de l'Institut Italien de Technologie, la subérine extraite au laboratoire a permis de créer des nanoparticules (NPs) qui ont été conçues dans le but d'encapsuler des médicaments. En effet, la

subérine a été extraite en suivant le protocole de de Peyronel [150] (voir **Chapitre 3 - Paragraphe 2.2.1**) en modifiant le temps de pré-extraction des extractibles. La subérine a été extraite, avec trois temps de pré-extraction différents. Les caractéristiques des trois subérines ainsi obtenues ont ensuite été comparées. Un composé de l'huile essentielle de cannelle, le *trans*-cinnamaldéhyde (TCN) a été incorporé dans ces NPs en raison de ses propriétés antimicrobiennes et de son action contre le cancer pour étudier la synergie entre ces deux molécules et leurs actions antimicrobiennes et anticancéreuses mises en commun. Puis 0.1 % en masse de paclitaxel (PACL) (molécule utilisée dans le cadre de chimiothérapies anticancéreuses) a été incorporé dans les NPs Subérine/TCN afin de les tester leur action contre diverses bactéries, champignons et cellules cancéreuses humaines.

Suite aux analyses structurales (FT-IR, RMN et GC-MS), des hypothèses sur les interactions entre les monomères de subérine avec la TCN ont été émises et présentées en **Figure 4.1**. Les fonctions aldéhydes des molécules de TCN peuvent former des liaisons hydrogènes avec les fonctions acides carboxyliques avec soit une liaison forte OH---O et une liaison faible CH---O ou seulement une liaison forte OH---O comme le suggère Zhang et al [166].



*Figure 4.1. Proposition de modèle de réaction et de liaisons possibles entre les différents monomères de la subérine et les TCN avec i) TCN et l'acide férulique ii) TCN et l'acide hexadecanedioïque iii) TCN et l'acide 9-époxy-18-hydroxyoctadécanoïque iv) TCN et l'acide férulique et l'acide 9,10-dihydroxyoctadécane-1,18-dioïque [167]*

L'analyse thermogravimétrique des NPs de subérine associée ou non avec les molécules de TCN montre que les échantillons ne se dégradent pas avant 200 °C ce qui permet de confirmer leur potentiel usage pour le domaine pharmaceutique. De plus l'ajout de TCN permet d'améliorer la stabilité thermique des NPs d'environ 25 °C [167].

Des études sur l'activité antimicrobienne des NPs avec ou sans TCN ont été effectuées (**Figure 4.2**) sur deux souches de bactéries différentes (*S. aureus*, *P. aeruginosa*) et une souche de levure (*C.albicans*) et montrent que le diamètre d'inhibition de la bactérie augmente considérablement quand les molécules de TCN sont ajoutées (notamment pour Subérine A et Subérine B), indiquant une forte activité antimicrobienne de la part des NPs.

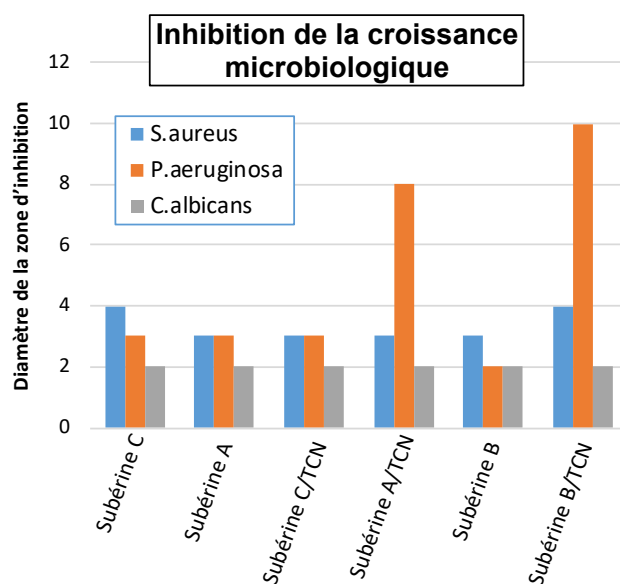


Figure 4.2. Croissance du diamètre de la zone d'inhibition des bactéries en présence de NPs de subérine avec ou non des molécules de TCN [167]

La cytotoxicité des NPs de subérine avec TCN et/ou du PACL contre les cellules cancéreuses HepG2 a été déterminée par test MTT (i.e. test permettant la numération des cellules vivantes avec pour réactif le sel de tétrazolium MTT) et le nombre de cellules cancéreuses vivantes diminue fortement quand les NPs sont ajoutées et diminue encore quand la concentration des NPs augmente dans le milieu [167].

La subérine sous la forme de nanoparticules permet alors d'encapsuler des substances antimicrobiennes pouvant également avoir un effet contre des cellules cancéreuses. La subérine est alors un polymère pouvant se destiner à des applications à haute valeur ajoutée en tant que vecteur de principe actif.

## 1.2. Vers la création de nouveaux polymères

Les monomères issus de la subérine sont des longues chaînes aliphatiques constituées d'acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques et de  $\omega$ -hydroxyacides pouvant posséder des fonctions époxy ou diol en milieu de chaîne. Ces caractéristiques sont peu abondantes dans les molécules issues de ressources naturelles ce qui confère à la subérine des propriétés

dérivées des longues chaînes hydrocarbonées comme la flexibilité et l'hydrophobicité [1]. Ces raisons poussent les industriels à se servir de la subérine pour créer de nouvelles molécules ou de nouveaux matériaux totalement issus de la biomasse végétale.

Des polyuréthanes ont été synthétisés par Cordeiro et al. en faisant réagir la subérine avec différents isocyanates dans du tétrahydrofurane [168,169]. Il a été remarqué que les polyuréthanes synthétisés contenaient des propriétés propres à la fois aux thermoplastiques et aux thermodurcissables du fait du nombre variable de groupes hydroxyles présents au sein des monomères de subérine [169]. Un monomère en particulier de la subérine a aussi été extrait en raison de la présence d'un groupe époxy : l'acide 9,10-époxy-18-hydroxyoctadécanoïque. En 2007, Olsson et al. ont extrait ce dernier pour le faire polymériser par polycondensation afin d'obtenir un polyester avec des fonctions époxy (voir **Figure 4.3a**) [170]. En 2013, Rüdiger et al. ont effectué une polyesterification avec ce même monomère et de l'octanoate d'héxyle par catalyse enzymatique [171] (voir **Figure 4.3b**). Enfin Torron et al. ont fait polymériser le monomère avec du diméthacrylate d'éthyle en utilisant différents catalyseurs et ont obtenu un thermodurcissable dont la température de transition vitreuse varie de 3 à 40 °C selon le catalyseur utilisé [172] (**Figure 4.3c**).

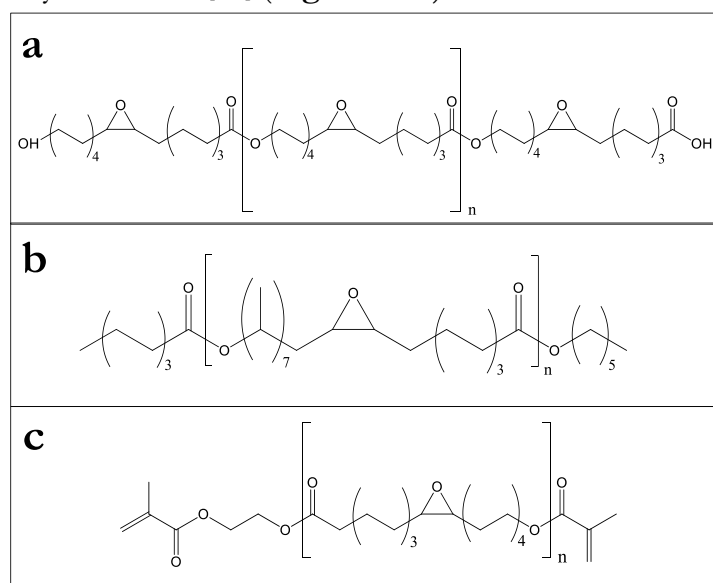


Figure 4.3. Polymères obtenus par catalyse enzymatique à partir de l'acide 9,10-époxy-18-hydroxy-octadécanoïque a) polyester obtenu par Olsson et al. [170] b) thermodurcissable obtenu par réaction avec l'octanoate d'héxyle [171] c) thermodurcissable obtenu par réaction avec le diméthacrylate d'éthyle d'après Torron et al. [172]

## 2. Préparation des échantillons ELO/subérine

La subérine utilisée dans ce chapitre a été extraite en suivant le protocole n°1 (voir **Chapitre 3 – Partie 2.2.1**) issue de la fraction pâte en utilisant du liège en granules avec une granulométrie comprise entre 0.5 et 1 mm. Dans le **Chapitre 2**, le ELO réagissait avec des acides dicarboxyliques qui avaient des températures de fusion supérieures à 130 °C ce qui était aussi la température à laquelle commençait la polymérisation. Le mélange entre le ELO et ces durcisseurs devait se faire à plus basse température et il

n'était pas possible de les faire fondre. La subérine utilisée dans le cadre de cette étude à une température de fusion de 73 °C (voir **Chapitre 3 – Partie 3.1**), le ELO a donc été mélangé avec la subérine à une température de 80 °C à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à obtention d'une substance homogène et d'une couleur brune.

*Tableau 4.1. Compositions massiques des mélanges ELO/Subérine*

Échantillon	Composition massique /%	
	ELO	Subérine
ELO	100	0
ESUB20	80	20
ESUB30	70	30
ESUB40	60	40

Par ailleurs comme il s'agit d'une substance naturelle comportant un nombre important de fonctions chimiques différentes dont le nombre précis ne peut être déterminé, le ELO et la subérine n'ont pas été mélangés suivant un ratio molaire en s'appuyant sur un nombre de fonction acide. Le ELO et la subérine ont été mélangés suivant un ratio massique, le **Tableau 4.1** résume les différents mélanges étudiés.

Les analyses thermiques et mécaniques des films solides des mélanges ELO/Subérine ont été effectués sur des mélanges réticulés à 210 °C pendant 24 h. La température et le temps de réticulation choisis sont élevés. En effet, le but de cette étude est de mettre en avant l'influence de la subérine dans le processus de réticulation du ELO. Il est donc indispensable de comparer les propriétés du ELO avec celles des mélanges ELO/subérine. Or l'homopolymérisation du ELO seul est possible mais du fait des longues chaînes qui réagissent entre elles cette réaction est lente et se déroule à haute température [113].

### 3. Etude de la réactivité entre le ELO et la subérine

#### 3.1. Analyse structurale par FT-IR

La **Figure 4.4** présente les spectres infrarouges en transmission de ESUB20 (**Figure 4.4a**), ESUB30 (**Figure 4.4b**), ESUB40 (**Figure 4.4c**) à différentes étapes lors de la réticulation entre le ELO et la subérine et les échantillons ELO/subérine sont comparés avec le ELO réticulés pendant 24 h (**Figure 4.4d**). La réticulation est faite à une température de 210 °C.

Dans un premier temps pour  $t = 0$ , ESUB20, ESUB30 et ESUB40 les vibrations des groupes oxiranes à 818 et 845  $\text{cm}^{-1}$  (**Figure 4.4b**) mettent en évidence la présence des groupes époxy dans le ELO. Pour ESUB40, ces bandes n'apparaissent plus sur le spectre à  $t = 3$  h alors qu'elles sont visibles pour ESUB30 et ESUB20 (l'intensité est cependant diminuée pour  $t = 3$  h par rapport à  $t = 1.5$  h). Les groupes oxiranes ont donc réagi avec la subérine à 210 °C et l'ajout de subérine accélère la réticulation du ELO.

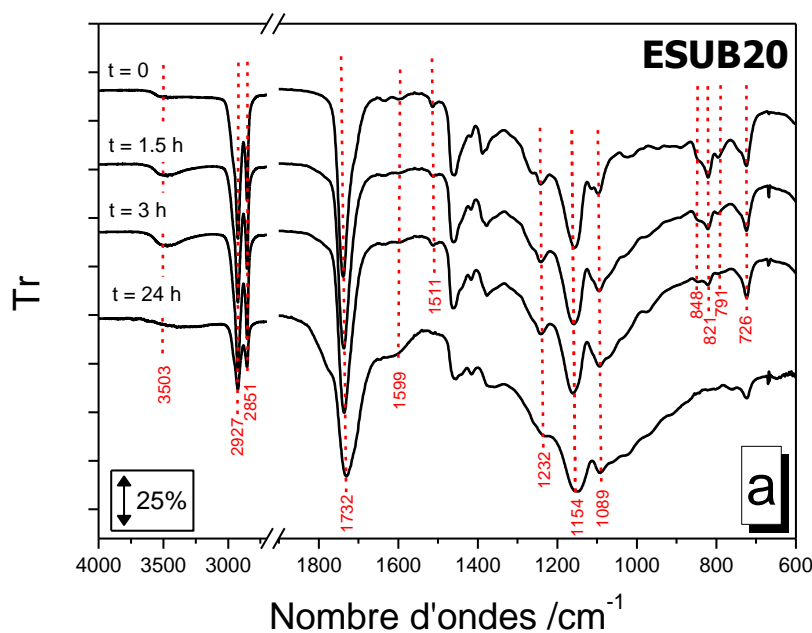


Figure 4.4a. Spectres infrarouges en transmission de ESUB20 réticulés à 210 °C pour plusieurs temps de réticulation

Les monomères qui composent la subérine sont des longues chaînes aliphatiques comme le témoigne les deux bandes à 2927 et 2851  $\text{cm}^{-1}$  sur la **Figure 4.4a** par exemple. Les monomères qui composent la subérine sont en majorité des acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques et des  $\omega$ -hydroxyacides. Il est attendu que les groupements époxy réagissent avec des fonctions hydroxyles et carbonyles. Comme détaillé dans le **Chapitre 2**, la réaction principale entre un groupe époxy et un acide carboxylique donne un ester et des réactions secondaires permettent d'obtenir des éthers. Quand un groupe époxy réagit avec une fonction hydroxyle, les deux produits sont des isomères possédant une fonction éther et une fonction alcool [77,78]. Dans la **Figure 4.4a**, la vibration de la liaison C–OH d'un alcool secondaire est représentée par la bande à 1089  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité de cette bande augmente entre  $t = 0$  et  $t = 3$  h ; le même type de vibration est aussi observable dans la **Figure 4.4b** et la **Figure 4.4c**. Dans cette dernière figure, l'intensité de la bande augmente de manière significative entre le spectre à  $t = 0$  et le spectre à  $t = 1.5$  h. Dans la **Figure 4.4a**, l'élongation de la liaison C–O des fonctions esters est représentée par la bande à 1241  $\text{cm}^{-1}$  et l'élongation de la liaison C–O des fonctions éthers est représentée par la bande à 1163  $\text{cm}^{-1}$ . Ces observations montrent que les fonctions présentes dans les monomères de la subérine ont réagi avec le ELO.

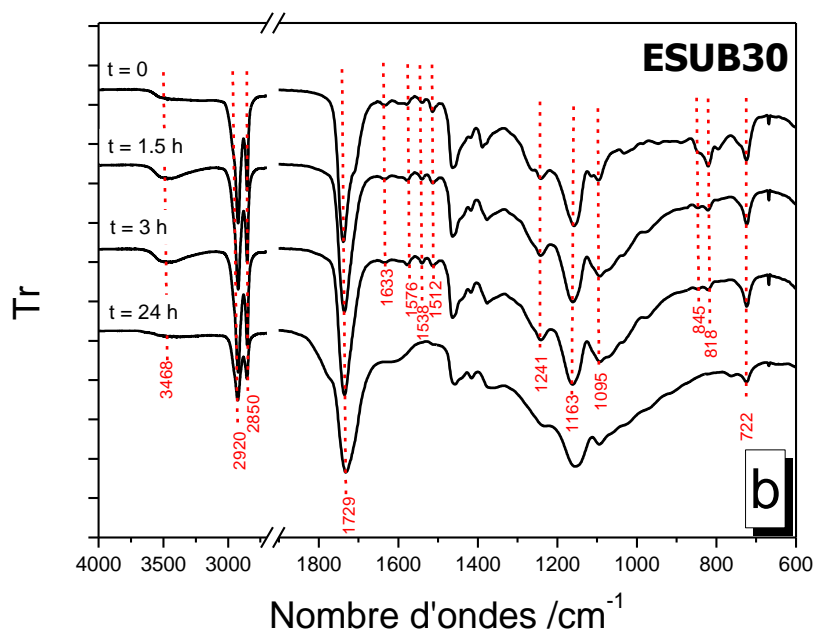


Figure 4.4b. Spectres infrarouges en transmission de ESUB30 réticulés à 210 °C pour plusieurs temps de réticulation

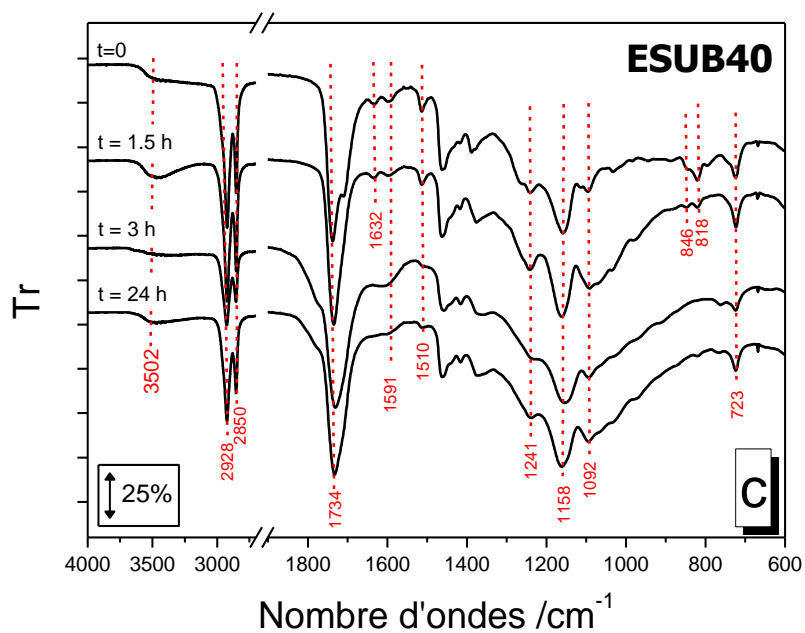


Figure 4.4c. Spectres infrarouges en transmission de ESUB40 réticulés à 210 °C pour plusieurs temps de réticulation

Dans la **Figure 4.4a**, les bandes à 1599  $\text{cm}^{-1}$  et 1511  $\text{cm}^{-1}$  représentent les vibrations des liaisons C=C des cycles aromatiques présents dans la subérine. La liaison C=C des alcènes présents au sein des monomères de la subérine est mise en évidence avec la bande à 1635  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande s'élargit très nettement pour les spectres à  $t = 3 \text{ h}$  pour

ESUB30 et ESUB40, ce qui indique que l'environnement de ces instaurations a été modifié avec les groupements hydroxyles qui ont été formés suite aux réactions d'estérifications entre le ELO et la subérine. A  $t = 0$ , cette bande est plus intense quand la quantité de subérine est plus importante (comme dans la **Figure 4.4c**).

A  $1734 \text{ cm}^{-1}$  pour ESUB20, la vibration de la liaison C=O des esters est représentée par une forte bande qui peut être observée pour ESUB30 et ESUB40 pour toute valeur de  $t$ . Cependant, les acides carboxyliques de la subérine sont mis en évidence à  $t = 0$  avec un épaulement à  $1706 \text{ cm}^{-1}$ . Cet épaulement est plus intense pour les spectres à  $t = 0$  de ESUB30 et ESUB40 car la quantité de subérine est plus grande.

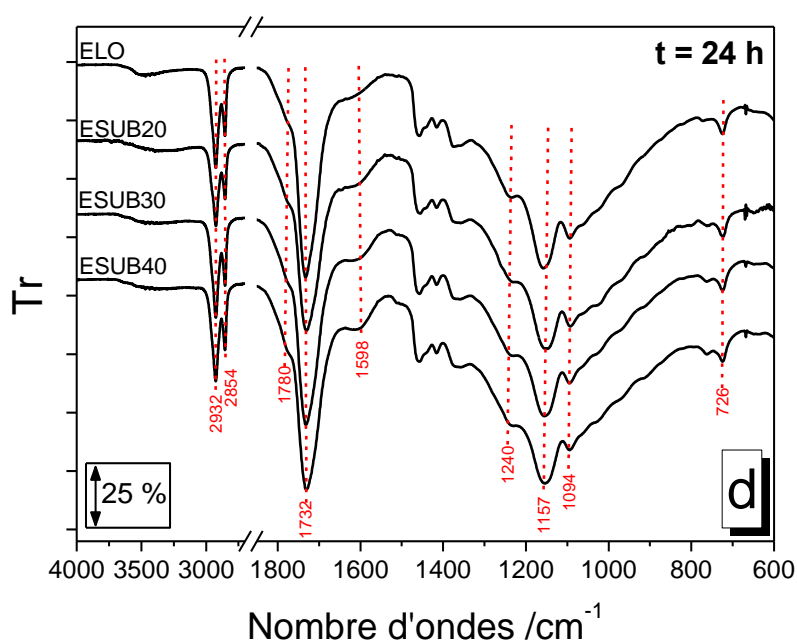


Figure 4.4d. Spectres infrarouges en transmission des systèmes ELO/Subérines réticulés à  $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$  pour le ELO, ESUB20, ESUB30 et ESUB40 réticulés pendant 24 h

Dans la **Figure 4.4d**, les trois systèmes ELO/Subérine réticulés pendant 24 h à  $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$  sont comparés avec le ELO seul réticulé dans les mêmes conditions. L'intensité des bandes est plus faible car au bout de 24 h, le réseau est très bien réticulé, les chaînes sont enchevêtrées entre elles, les vibrations et les élongations sont donc plus difficiles à se produire.

Ces remarques permettent de confirmer que les groupes époxy du ELO ont bien réagi avec les fonctions des monomères de subérine incorporée en tant que durcisseur. De plus, la quantité de subérine influe sur la vitesse de réaction.

## 3.2. Etude de la réactivité par mesure de rhéologie

### 3.2.1. Mesures non-isothermes

La **Figure 4.5a** présente la variation de la viscosité en fonction de la température du ELO et des systèmes ELO/Subérine à une vitesse de chauffe de  $1 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La **Figure 4.5b**, présente les modules de stockage ( $G'$ ) et de perte ( $G''$ ) du ELO et des

systèmes ELO/Subérine. La viscosité du ELO seul reste constante autour de 1 Pa.s (**Figure 4.5a**) lors de l'augmentation de la température. La réaction d'homopolymérisation est trop lente pour se produire lors de cette expérience. De même,  $G'$  et  $G''$  demeurent constants pour l'échantillon ELO à des valeurs respectives de 4 Pa et 0.4 Pa.

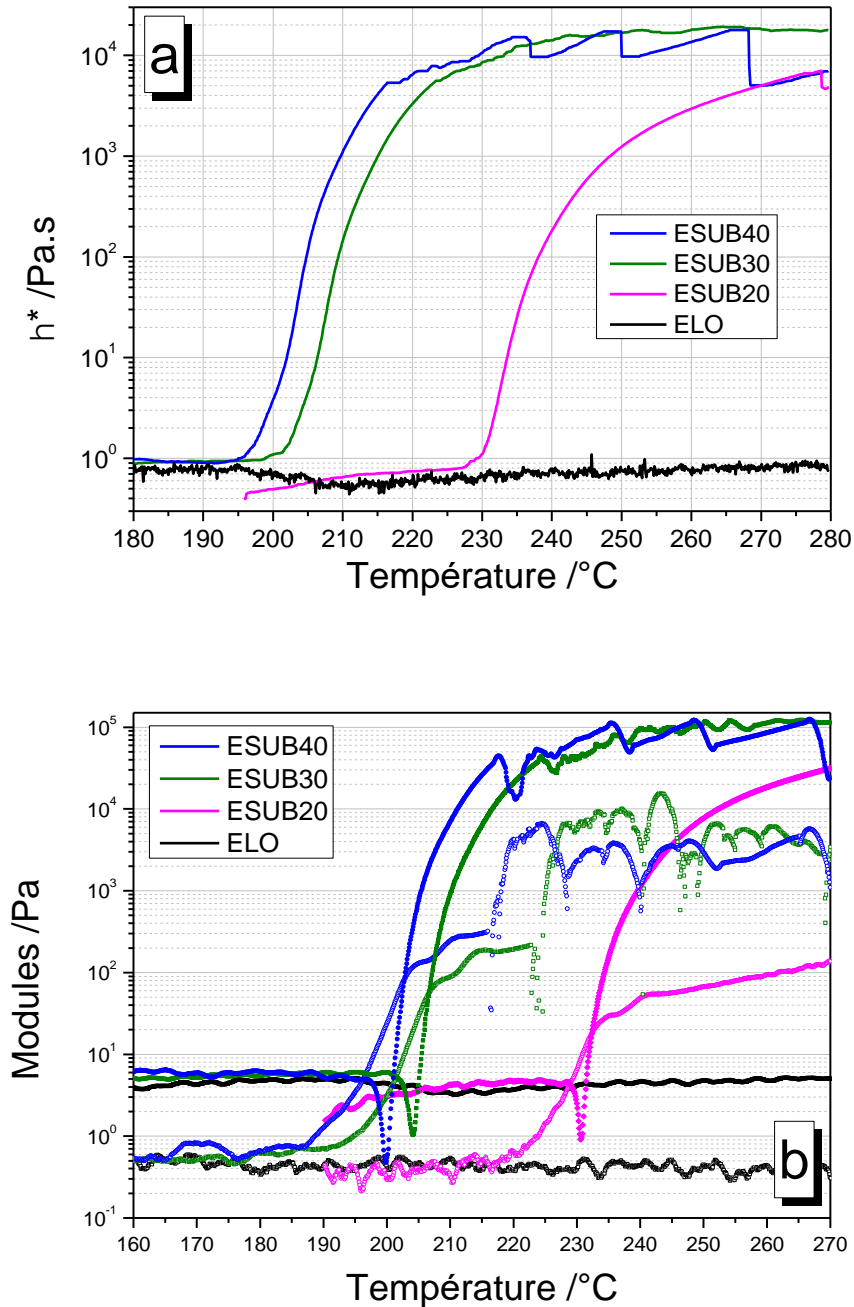


Figure 4.5. Variation a) de la viscosité complexe b) des modules élastiques (cercles pleins) et de perte (cercles vides) en fonction de la température à  $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$

En revanche quand le ELO est mélangée avec la subérine, trois zones peuvent se distinguer sur la courbe de variation de la viscosité et des modules  $G'$  et  $G''$ . La première

zone correspond à une faible valeur de viscosité ( $\sim 1$  Pa.s), pour ESUB20 cette zone se situe entre 190 °C et 230 °C ; pour ESUB30 et ESUB40 cette zone se situe seulement jusqu'à 195°C. Le système est encore à l'état liquide. Dans cette zone  $G'$  et  $G''$  pour ESUB20, ESUB30 et ESUB40 possèdent les mêmes valeurs de modules que pour le ELO réticulé seul. Puis une augmentation de plusieurs décades de la viscosité peut être observée jusqu'à atteindre un plateau à  $\sim 10$  kPa.s pour les trois échantillons. L'augmentation de la viscosité correspond à l'augmentation de groupement hydroxyyles dans le milieu réactionnel. Plus la quantité de subérine dans l'échantillon est élevée, plus cette augmentation de viscosité survient à des faibles températures. Lors de cette augmentation de viscosité les modules  $G'$  et  $G''$  augmentent aussi de manière abrupte jusqu'à atteindre un plateau. La température à laquelle les courbes  $G'$  et  $G''$  se croisent juste avant d'atteindre ce plateau s'appelle la température de point de gel ( $T_{gel}$ ) : c'est la température à laquelle les chaînes de polymère forment un réseau unique de telle sorte que la résine perd sa capacité d'écoulement mais possède encore des capacités pour mettre en mouvement ses longues chaînes. Ce phénomène est la gélification. Les trois  $T_{gel}$  sont résumées dans le **Tableau 4.2** : cette température diminue quand la quantité de subérine dans le ELO augmente. Cependant le point de gel s'effectue à la même valeur de module ( $\sim 35$  Pa) pour les trois échantillons. A la manière d'un durcisseur, l'ajout de subérine dans le ELO permet d'abaisser sa température de gélification.

Tableau 4.2. Température de gel ( $T_{gel}$ ) pour ESUB20, ESUB30 et ESUB40 à 1 °C.min<sup>-1</sup>

Echantillon	$T_{gel}/^{\circ}\text{C}$
ESUB20	232 $\pm$ 1
ESUB30	206 $\pm$ 1
ESUB40	202 $\pm$ 1

Enfin, la troisième zone est représentée par un plateau atteint par la viscosité à  $\sim 10$  kPa.s et un plateau atteint par  $G'$  (100 kPa) et  $G''$  (5 kPa) pour ESUB30 et ELOSUB40. Ce plateau indique que système s'est réticulé dans son état caoutchoutique, une grande partie de la mobilité moléculaire a été perdue. On peut observer dans la **Figure 4.5b** des à-coups au niveau des plateaux de  $G'$  et  $G''$ . En effet, en raison de la viscosité du mélange la géométrie présente des difficultés à tourner. Dans le cas de ESUB20, après le point de gel, la viscosité continue d'augmenter sans atteindre de plateau et le même phénomène peut s'observer pour  $G'$  et  $G''$ . Quand seulement 20 % de subérine est ajouté dans le ELO, la réticulation s'opère de manière beaucoup plus lente par rapport à un ajout de 30 % ou 40 % de subérine. Après avoir étudié la réticulation non-isotherme de ces quatre systèmes, dans la prochaine partie la réticulation isotherme va être analysée également par rhéométrie.

### 3.2.2. Mesures isothermes

La **Figure 4.6** présente les résultats de mesures de rhéologie isothermes à 210 °C du ELO et des mélanges ELO/Subérine avec en **Figure 4.6a** la variation de la viscosité en fonction du temps et en **Figure 4.6b** la variation des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction du temps. Comme observé en **Partie 3.2.1**, la viscosité et les modules  $G'$  et  $G''$  restent constant au cours de la mesure entière montrant que l'homopolymérisation du ELO est un processus très lent.

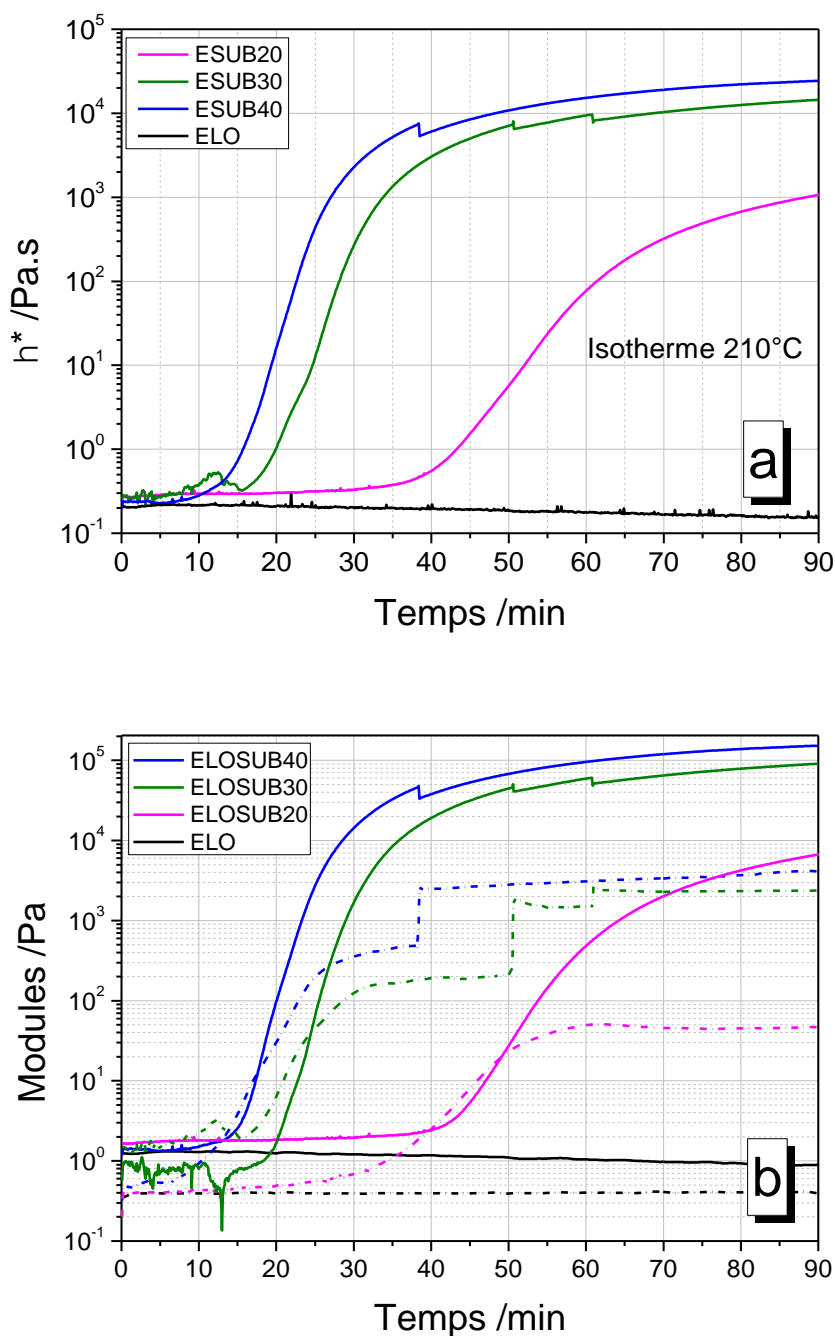


Figure 4.6. Variation a) de la viscosité complexe b) des modules de stockage (traits pleins) et de perte (pointillés) en fonction du temps à une température de 210 °C

Dans le cas de ESUB30 et ESUB40, la viscosité reste à une valeur faible ( $\sim 0.3$  Pa.s) pendant moins de 15 min puis la viscosité augmente brusquement de plus de 4 décades afin d'atteindre un plateau à 50 min mettant en évidence la fin de la réticulation du système. Le point de gel apparaît à  $t_{gel} = 17.8$  min et  $t_{gel} = 24.5$  min pour ESUB40 et ESUB30. Dans le cas de ESUB20, la viscosité reste à une valeur faible ( $\sim 0.3$  Pa.s) pendant 35 min, puis la viscosité augmente avec une pente plus faible sans atteindre de plateau de manière similaire à la **Figure 4.5a**. À  $t_{gel} = 49$  min, la gélification du système s'opère et le module de perte atteint un plateau après avoir passé le point de gel. Cependant le module de stockage continue d'augmenter, la réticulation du système n'est pas encore terminée. Le système ESUB20 met plus de temps à réagir par rapport à ESUB30 et ESUB40. Comme la subérine et le ELO sont deux grosses macromolécules, les mouvements de leurs longues chaînes peuvent être contraints à cause d'une gêne stérique et les fonctions chimiques ont des difficultés à réagir entre elles. Plus on ajoute de monomères de subérine dans le milieu réactionnel, plus on ajoute de fonctions et donc la probabilité qu'une fonction soit accessible augmente et le processus de réticulation est facilité.

### 3.3. Etude de la cinétique de réaction

Dans le but d'étudier les mécanismes qui régissent la polymérisation du ELO avec la subérine la méthode isoconversionnelle avancée a été appliquée à des mesures de rhéologie isothermes. Afin d'observer au mieux les mécanismes, il était nécessaire de prendre un ratio ELO/Subérine où la vitesse de réticulation n'était pas trop élevée : le choix s'est porté sur l'échantillon ESUB20 d'après les courbes de viscosité et de modules décrites dans la **Figure 4.6a** et la **Figure 4.6b**. Le module de stockage  $G'$  de l'échantillon ESUB20 a été mesuré à différentes températures (200 °C, 210 °C et 220 °C) et son taux de conversion  $\alpha$  a été calculé (voir **Equation 2.7**) en fonction du temps pour chacune de ces températures.

Dans un premier temps l'énergie d'activation apparente  $E_a$  a été calculée par la méthode isoconversionnelle avancée (voir **Chapitre 2 – Partie 3.1.3**) [104–106] en fonction du taux de conversion  $\alpha$  (**Figure 4.7**).

Pour  $\alpha < 0.6$  :

L'énergie d'activation oscille entre 50 et 55 kJ.mol<sup>-1</sup> et la viscosité complexe augmente jusqu'à environ 30 Pa.s ce qui reste faible. De plus  $\alpha = 0.26$  est le taux de conversion correspondant à  $t_{gel}$  (temps où la gélification du système commence), la masse moléculaire augmente due à la progression de la réaction. Dans la littérature,  $E_a = 55$  kJ.mol<sup>-1</sup> est caractéristique de l'ouverture d'un cycle époxy lors d'une réaction entre un cycle époxy et un amine primaire [112].

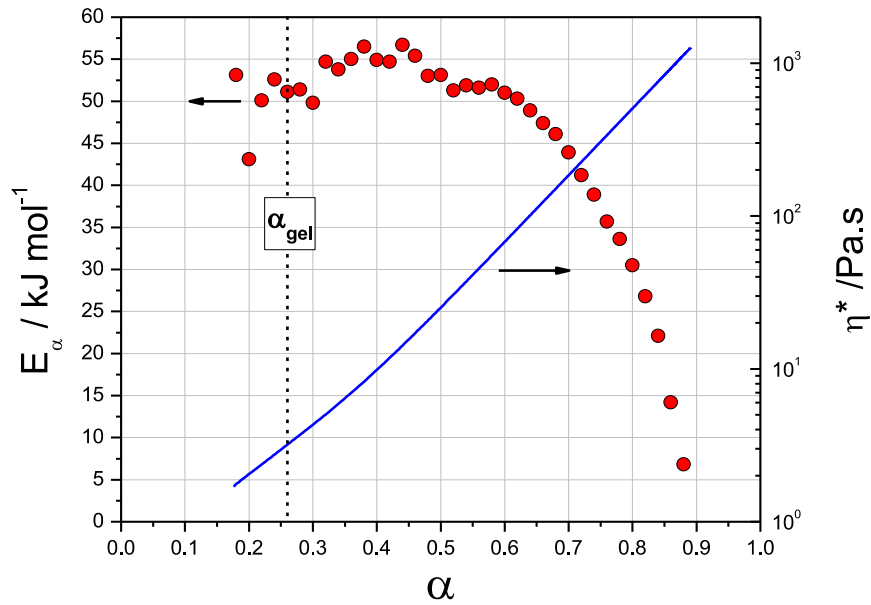


Figure 4.7. Energie d'activation de E<sub>SUB</sub>20 (cercles) et viscosité complexe de E<sub>SUB</sub>20 (traits pleins) en fonction du taux de conversion

Pour  $\alpha > 0.6$  : L'énergie d'activation diminue jusqu'à 5 kJ.mol<sup>-1</sup>, et la viscosité augmente de plusieurs décades jusqu'à 1 kPa.s. Cette forte diminution de  $E_\alpha$  jusqu'à des valeurs très faibles montre que le procédé est contrôlé par la diffusion [173]. L'augmentation de la viscosité réduit fortement la mobilité moléculaire et à terme la réticulation est gouvernée par la diffusion de petites molécules qui n'ont pas encore réagi.

A titre de comparaison, nous avons calculé l'énergie d'activation à la gélification d'après une méthode fréquemment employée dans la littérature [174]. En effet, il est possible de déterminer la valeur de  $E_\alpha$  pour un taux de conversion  $\alpha$  donné pour une série de mesures de rhéologie isothermes obtenues à différentes températures  $T_i$ . L'hypothèse est qu'à la gélification le taux de conversion est constant, comme démontré dans la théorie de Flory [175]. Pour cela il faut faire l'hypothèse que le point de gel survient à un taux de conversion  $\alpha_{gel}$  constant [174,176]. Pour cela il faut utiliser la méthode isoconversionnelle intégrale. Sous conditions isothermes, en faisant l'approximation que  $E_\alpha$  est constante, la forme intégrale de l'Equation 2.1 est la suivante [87,173,176]:

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A_{\alpha,i} \cdot t_{\alpha,i} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT_i}\right) \quad \text{(Equation 4.1)}$$

En passant au logarithme cette équation, l'équation suivante peut être écrite sous conditions isothermes [87,173,176]:

$$\ln(t_{\alpha,i}) = \ln\left(\frac{g(\alpha)}{A_\alpha}\right) + \frac{E}{RT_i} \quad (\text{Equation 4.2})$$

Le but est de calculer l'énergie d'activation  $E_\alpha$  pour le taux de conversion  $\alpha_{\text{gel}}$ , correspondant au moment où le système perd en mobilité moléculaire en commençant à créer un réseau entre la résine et le durcisseur. La **Figure 4.8**, présente la variation de  $t_{\text{gel}}$  (le temps auquel le point de gel survient) en fonction de  $1/T_{\text{iso}}$  ( $T_{\text{iso}}$  : température isothermes pour lesquelles les mesures isothermes ont été effectuées). Les valeurs de  $t_{\text{gel}}$  et  $T_{\text{iso}}$  sont détaillées dans le **Tableau 4.3**.

Tableau 4.3. Données à  $\alpha_{\text{gel}}$  du temps de point de gel ( $t_{\text{gel}}$ ) et de la température isotherme ( $T_{\text{iso}}$ ) correspondante

Données à $\alpha_{\text{gel}}$	
$t_{\text{gel}} / \text{s}$	$T_{\text{iso}} / \text{K}$
2368	493.15
3263	483.15
4253	473.15

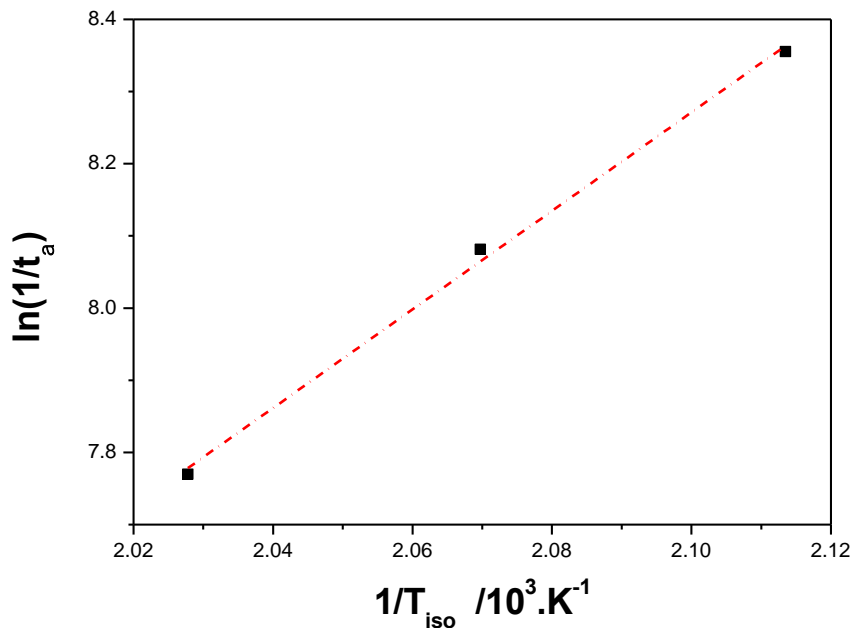


Figure 4.8. Variation de  $\ln(t_{\text{gel}})$  en fonction de l'inverse de  $T_{\text{iso}}$  pour différentes températures de mesures isothermes à un taux de conversion  $\alpha_{\text{gel}}$  constant.

Grâce à une régression linéaire, et l'**Equation 4.2**, la valeur de  $E_{\alpha\text{-gel}}$  est de  $56.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  soit environ  $57 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (voir **Tableau 4.4** pour les résultats de la régression linéaire). On obtient une valeur très proche de la valeur obtenue précédemment pour  $\alpha = 0.26$  qui est de  $51.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  d'après la **Figure 4.7**. La différence pouvant s'expliquer par

l'approximation utilisée pour établir l'**Equation 4.2**. En effet, dans la méthode isoconversionnelle avancée l'intégration s'effectue sur de faibles segments  $\Delta\alpha$  ce qui évite l'erreur commise en considérant  $E_\alpha$  constant sur tout le domaine d'intégration (entre 0 et 1). Cette valeur est proche de la valeur nécessaire pour ouvrir les cycles époxy dans le cadre d'une réaction entre un époxy et un amine primaire (55 kJ.mol<sup>-1</sup>).

Tableau 4.4. Paramètres de la régression linéaire effectuée en Figure 4.8

Paramètres régression linéaire		
Pente $m$ /K	Ordonnée à l'origine $n$	Coefficient de détermination $R_2$
6826.3	-6.061	0.9956

Il a été démontré que les cycles époxy du ELO s'ouvraient à l'étape de gélification pour réagir avec les fonctions de la subérine. Cette remarque a été démontrée en suivant  $E_\alpha$  en fonction de  $\alpha$  et en calculant  $E_\alpha$  pour un  $\alpha$  particulier.

## 4. Etude des propriétés thermo-mécaniques des résines ELO/subérine

### 4.1. Analyse thermogravimétrique

La **Figure 4.9** présente l'évolution de la masse des films de ELO réticulés avec la subérine comparés avec la subérine et la dérivée de la masse correspondant à la vitesse de dégradation des échantillons en fonction de la température. L'expérience a été effectuée de 25 °C à 800 °C à une vitesse de 10 °C.min<sup>-1</sup> sous un flux de 50 mL d'air. Jusqu'à la température de 350 °C, ESUB30 et ESUB40 ont le même profil de perte de masse et sont les échantillons qui perdent le moins de masse par rapport à ELO et ESUB20. De même, à partir de 600 °C, leurs dégradations conduisent à la même quantité de résidus et ce sont les échantillons qui ont la plus grande masse de résidus. Il peut être remarqué que l'échantillon qui perd le plus vite de la masse est le ELO réticulé. L'ajout de subérine permet alors de ralentir la dégradation du matériau. D'après les valeurs de  $T_{10\%}$  résumées dans le **Tableau 4.5**, ELO est l'échantillon qui a la valeur la plus faible avec 352 °C. Concernant ESUB20, ESUB30, et ESUB40 leurs valeurs sont plus élevées de minimum 6 °C ce qui montre que la subérine permet au matériau de commencer à se dégrader à des températures plus élevées. De plus la subérine seule commence à se dégrader à 280 °C selon Cordeiro et al. [153] et à 260 °C pour l'échantillon de subérine utilisé dans le cadre de cette étude d'après le **Chapitre 3 – Partie 2.5**, ce qui confirme bien une augmentation de la résistance thermique du fait de la réticulation entre ELO et la subérine.

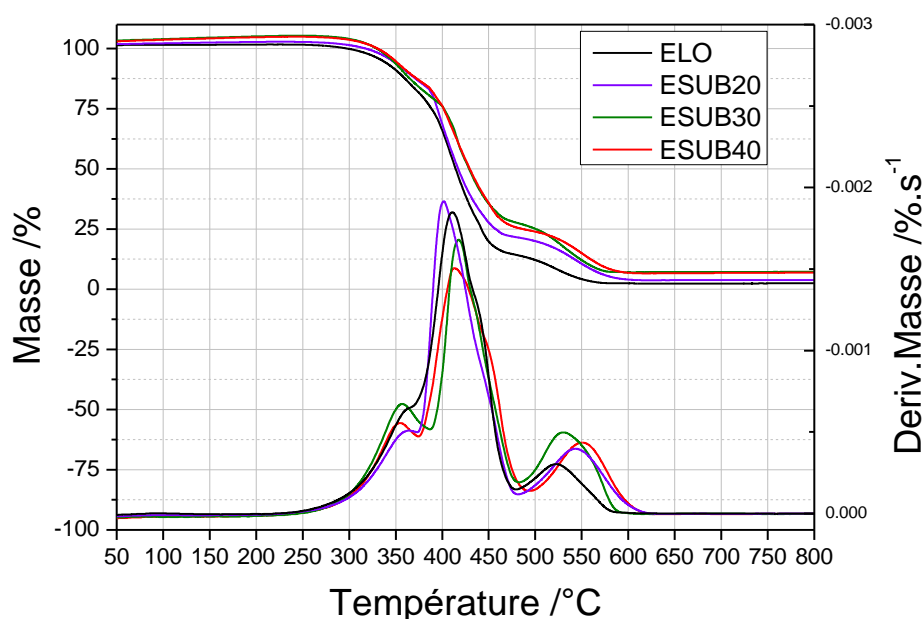


Figure 4.9. Variation de la perte de masse en fonction de la température à une vitesse de chauffage de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous  $50\text{ mL}$  d'air et de sa courbe dérivée pour le ELO réticulé seul et les systèmes ELO/Subérine réticulés

En comparant avec la dégradation d'un thermodurcissable réticulé à partir d'un monomère de subérine comme Rüdiger et al. (voir **Figure 4.3b**), les films réticulés perdent 10 % de masse à partir de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  ce qui est comparable avec les échantillons étudiés dans ce chapitre [171]. La dérivée de perte de masse, représentant la vitesse de dégradation de l'échantillon, montre trois pics de dégradation majeurs pour tous les échantillons. Ces trois pics font référence à trois étapes différentes dans le processus de dégradation des échantillons. Le premier pic de dégradation peut s'observer entre  $354\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $374\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour les quatre échantillons, il correspond à la température nécessaire pour rompre les liaisons esters présentes dans ces macromolécules [70]. Or ce pic de dégradation est le plus intense et apparaît aux températures les plus faibles pour ESUB30 et ESUB40 ( $356\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $354\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivement).

Tableau 4.5. Température de dégradation obtenues par TGA des films de ELO et des mélanges ELO/Subérine a)  $T_{10\%}$  : la température de dégradation thermique correspondant à 10% de perte de masse b) première température de dégradation c) deuxième température de dégradation d) troisième température de dégradation.

Echantillons	$T_{10\%} / ^{\circ}\text{C}$ a)	$T_{\text{max}1} / ^{\circ}\text{C}$ b)	$T_{\text{max}2} / ^{\circ}\text{C}$ c)	$T_{\text{max}3} / ^{\circ}\text{C}$ d)
<b>ELO</b>	$352 \pm 1$	$374 \pm 1$	$414 \pm 1$	$525 \pm 1$
<b>ESUB20</b>	$363 \pm 1$	$364 \pm 1$	$404 \pm 1$	$546 \pm 1$
<b>ESUB30</b>	$358 \pm 1$	$356 \pm 1$	$419 \pm 1$	$533 \pm 1$
<b>ESUB40</b>	$363 \pm 1$	$354 \pm 1$	$414 \pm 1$	$553 \pm 1$

En effet, leurs quantités de subérine est plus importante, plus de fonctions esters se sont formées lors de la réticulation. Le pic majeur de dégradation qui apparaît entre 404 °C et  $\sim 420$  °C correspond à la dégradation des longues chaînes d'acides gras [82,113]. Nous pouvons remarquer que le pic est moins intense pour ESUB40 et ESUB30, la dégradation de la structure de la macromolécule est plus lente ce qui traduit une meilleure stabilité thermique. De plus, elle survient à 419 °C pour ESUB30 ce qui est la plus haute température par rapport aux trois autres échantillons. Enfin la troisième étape de dégradation survient après 520 °C et est lié à la carbonisation du produit. Le premier échantillon qui subit cette étape de carbonisation est ELO à 525 °C. Pour les échantillons contenant de la subérine, le pic correspondant est plus intense, cette étape est donc plus rapide. Elle apparaît également à des températures plus hautes, pour ESUB40 la carbonisation survient à 553 °C.

## 4.2. Analyse mécanique

### 4.2.1. Analyse dynamique mécanique

La **Figure 4.10a** présente, pour le film de ELO réticulé, la variation du module élastique  $E'$  et de  $\tan(\delta)$  en fonction de la température pour une vitesse de chauffage de 2 °C.min<sup>-1</sup> un déplacement de 2  $\mu\text{m}$  et une fréquence de 1 Hz.

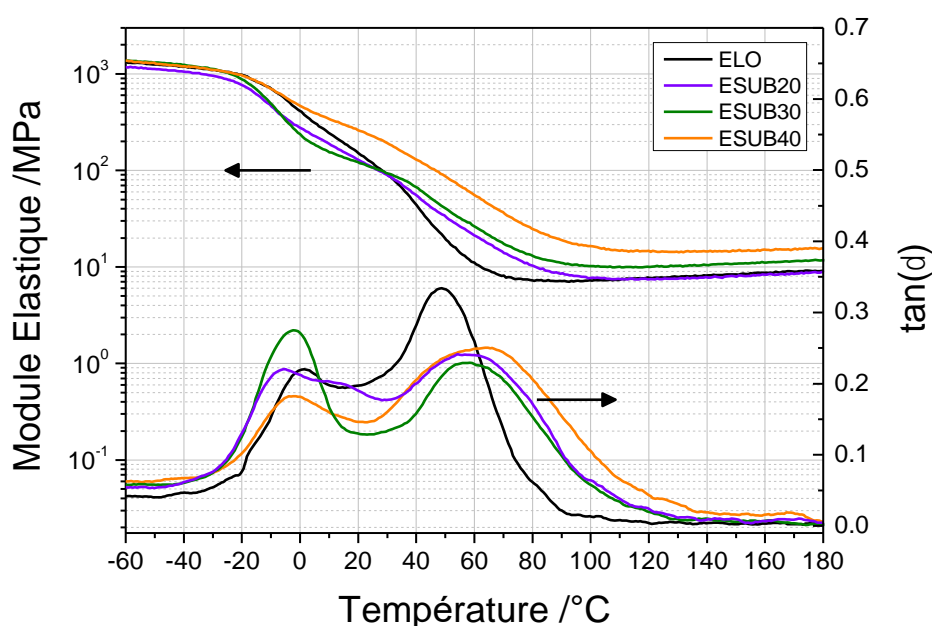


Figure 4.10. Module élastique  $E'$  et  $\tan(\delta)$  en fonction de la température avec une vitesse de chauffage de 2 °C.min<sup>-1</sup> avec un déplacement de 2  $\mu\text{m}$  à une fréquence de 1 Hz du ELO réticulé ainsi que des mélanges ELO/Subérine

A l'état vitreux, le module élastique des quatre échantillons est sensiblement identique ( $\sim 1150$  MPa). Ces valeurs de modules élastiques sont comparables avec celles trouvées pour des thermodurcissables à partir de l'acide 9,10-époxy-18-hydroxyoctadécanoïque qui est un monomère extrait de la subérine d'après Torron et al. [172]. A l'état

caoutchoutique le module élastique est le plus élevé pour ESUB40 ( $\sim 14$  MPa à  $T = 120$  °C). La chute du module élastique survient pour tous les échantillons vers  $-20$  °C et se termine à environ  $100$  °C. Entre  $-20$  °C et  $100$  °C, les échantillons gagnent en mobilité moléculaire où la mise en forme est possible. Cette plage de température est très large et peut être intéressante pour des applications industrielles. Il peut être noté que la relaxation se produit en deux étapes et s'observe grâce aux courbes de  $\tan(\delta)$  dans la **Figure 4.10**. En effet, sur les courbes de  $\tan(\delta)$  deux pics se distinguent. Il pourrait s'agir d'une relaxation  $\beta$  suivie d'une relaxation  $\alpha$  ou de deux relaxations  $\alpha$  caractéristiques d'hétérogénéités dans le matériau. Afin de compléter ces observations, dans la **Figure 4.11a** et la **Figure 4.11b**, les courbes de DMA de ELO et ESUB30 sont représentées à différentes fréquences. Ces mesures sont effectuées dans le but de vérifier si les pics se décalent en changeant de fréquence. Si la température du pic est invariante avec la fréquence cette relaxation sera attribuée à une transition  $\beta$  (transition physique où des mouvements locaux au niveau des chaînes du polymère se produisent). Dans le cas de la **Figure 4.11a**, les transitions se décalent vers des températures plus hautes quand la fréquence augmente pour les deux relaxations présentées. Ces deux relaxations pourraient mettre en avant deux relaxations  $\alpha$  distinctes.

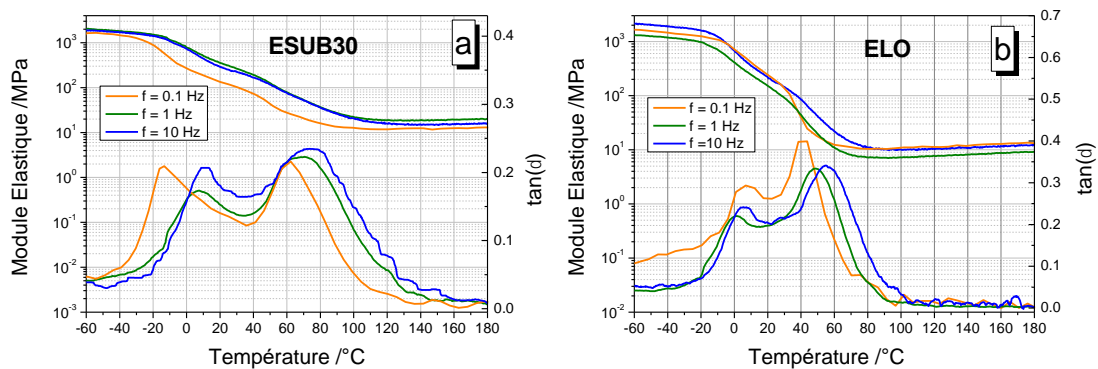


Figure 4.11. Module élastique  $E'$  et  $\tan(\delta)$  en fonction de la température avec une vitesse de chauffage de  $2$  °C.min $^{-1}$  avec un déplacement de  $2$   $\mu$ m à différentes fréquences (0,1, 1 et 10 Hz) du a) ESUB30 et b) ELO réticulé seul

Cependant, la première relaxation du ELO présentée en **Figure 4.11b** montre que l'augmentation de la fréquence ne modifie pas de manière significative la température du pic de  $\tan(\delta)$ . En revanche lors de la seconde relaxation, l'augmentation de la fréquence modifie la température du pic de  $\tan(\delta)$  passant de  $43$  °C pour  $f = 0.1$  Hz à  $55$  °C pour  $f = 10$  Hz. Ces observations pourraient faire penser à une transition de même type qu'une transition  $\beta$  pour la relaxation se déroulant à  $\sim 3$  °C et à une transition  $\alpha$  se déroulant entre  $43$  et  $55$  °C. Or les transitions de type  $\beta$  sont des phénomènes lents avec une faible amplitude. Dans le cas de la **Figure 4.10**, les chaînes des monomères étant très longues, et le système étant très dense pour les quatre échantillons analysés

(voir **Figure 4.4d**), les courbes de  $\tan(\delta)$  pourraient alors mettre en évidence une relaxation qui se produit en deux étapes. Les longues chaînes vont commencer à devenir mobiles dans un premier temps (entre -5 et 1 °C d'après la **Figure 4.10**), puis l'augmentation de la température va permettre un réarrangement de chaînes pour gagner en mobilité moléculaire afin que le système passe à l'état caoutchoutique. Les températures auxquelles se déroulent ces deux étapes sont les températures  $T_{\alpha 1}$  et  $T_{\alpha 2}$  et sont détaillées dans le **Tableau 4.6**.

*Tableau 4.6. Température de relaxation  $T_{\alpha 1}$  (prise au maximum du premier pic de la courbe de  $\tan(\delta)$ ) et température  $T_{\alpha 2}$  (prise au maximum du second pic de la courbe  $\tan(\delta)$ )*

<b>Echantillon</b>	$T_{\alpha 1}$ /°C a)	$T_{\alpha 2}$ /°C b)
<b>ELO</b>	1 ± 1	49 ± 1
<b>ESUB20</b>	-5 ± 1	57 ± 1
<b>ESUB30</b>	-2 ± 1	58 ± 1
<b>ESUB40</b>	-1 ± 1	66 ± 1

Il peut d'ailleurs être noté que la température de  $T_{\alpha 1}$  varie entre -5 et 1 °C entre les quatre échantillons alors que  $T_{\alpha 2}$  subit une variation de 15 °C entre ELO et ESUB40. La température  $T_{\alpha 2}$  pourrait alors correspondre à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des systèmes analysés dépendant alors de la quantité de subérine présente. La température de transition vitreuse (ou  $T_g$ ) est de 49 °C pour le ELO réticulé seul et augmente jusqu'à 66 °C pour le système ESUB40. Ces valeurs de  $T_g$  sont très hautes comparées à l'étude de Torron et al. où selon la méthode de catalyse utilisée pour réticuler ses matériaux therm durcissables, la  $T_g$  varie entre 0 °C et 40 °C [172]. Par ailleurs, Jian et al. a fait réticuler de l'huile de soja époxydée (ESO) avec un polyamide se terminant par des fonctions carbonyles en bout de chaînes, avec une longueur de chaîne carbonée variant de 32 à 94 carbones, à 210 °C [177]. A titre de comparaison la  $T_g$  en DMA de ces matériaux varie entre 0 et 25 °C selon la longueur de la chaîne carbonée qui réagit avec le ESO [177].

Cette première analyse des propriétés mécaniques nous indique que ces matériaux présentent une large plage de température qui peut être utilisée pour leur mise en forme et possèdent une  $T_g$  élevée se rapprochant des valeurs attendues pour un polymère thermoplastique.

#### 4.2.2. Tests de traction

Les résultats des tests de traction (effectués à 25 °C) pour le ELO réticulé seul et les systèmes ELO/subérine réticulés sont présentés en **Figure 4.12** avec le module d'Young  $E$  (**Figure 4.12a**), la contrainte à la rupture  $\sigma$  (**Figure 4.12b**) et l'allongement à la rupture  $\varepsilon$  (**Figure 4.12c**). L'échantillon de ELO réticulé seul présente un allongement à la rupture environ 1.6 fois supérieur aux systèmes ELO/Subérine mais présente un module d'Young 5 fois inférieur à ESUB30 et une contrainte à la rupture 3

fois inférieure à ESUB30. L'ajout de subérine peut permettre d'augmenter la résistance et la rigidité d'un matériau et donc réduire sa capacité à s'étirer. Cependant, ESUB20 possède un module d'Young proche de celui mesuré pour ELO et sa valeur de  $\varepsilon$  est plus faible de moitié que ELO. Cette quantité de subérine n'est donc pas suffisante pour améliorer la résistance et la rigidité du ELO mais elle permet de limiter ses capacités d'allongement car  $\varepsilon$  pour ESUB20 n'est que de 15.5 % (**Figure 4.12c**) qui est la plus faible valeur tout échantillon confondu. ESUB30 présente la plus grande valeur de  $E$  (**Figure 4.12a**) et  $\sigma$  (**Figure 4.12b**) avec 500 MPa et 22 MPa respectivement. De même parmi les trois systèmes ELO/subérine, le plus grand allongement à la rupture est attribué à ESUB30 (~ 18 %). Ce ratio semble être le plus adapté pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques.

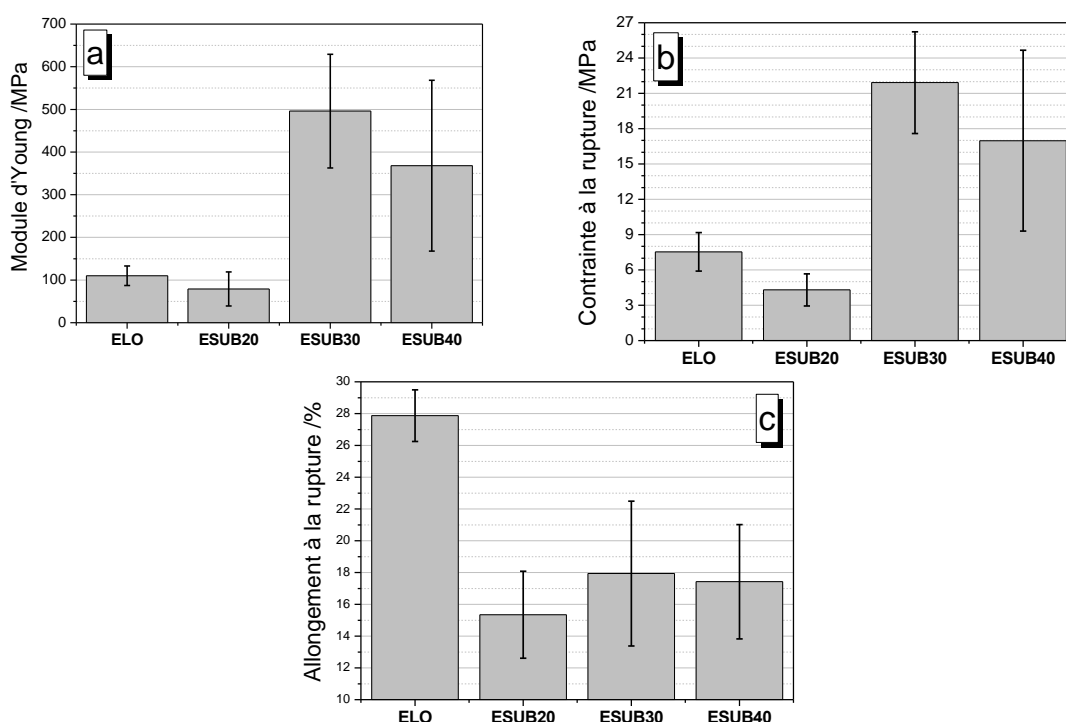


Figure 4. 12. Propriétés de traction des films de ELO et des mélanges ELO/Subérine à 25°C avec une vitesse de traction de 2 mm.min<sup>-1</sup> a) module d'Young  $E$  b) contrainte à la rupture  $\sigma$  c) élongation à la rupture  $\varepsilon$

En comparant avec le travail de Jian et al. le matériau réticulé avec le durcisseur à la plus longue chaîne carbonée possède un module d'Young de 375 MPa et une contrainte à la rupture de 25 MPa ce qui ressemble fortement aux propriétés mécaniques exposées pour les systèmes ELO/subérine [177]. Son allongement à la rupture est cependant beaucoup plus important (~ 150 %) car la  $T_g$  de ces matériaux est plus proche de 25 °C par rapport aux systèmes ELO/Subérine étudiés ici qui possèdent une  $T_g$  variant de 58 à 64 °C environ (voir **Figure 4.10**).

## Conclusion

Les applications de la subérine ont été explorées aussi bien dans le domaine médical que dans le domaine des matériaux. En créant des nanoparticules de subérine il est possible d'y incorporer des composants antimicrobiens pouvant aussi lutter contre des cellules cancéreuses humaines. La subérine est donc un produit naturel pouvant être utilisé dans des applications à haute valeur ajoutées.

Puis la subérine a joué le rôle de durcisseur dans la polymérisation de l'huile de lin époxydée afin de concevoir une résine complètement bio-sourcée. L'étude de la réactivité entre le ELO et la subérine a été suivie par analyse structurale (FT-IR) et par rhéométrie isotherme et non-isotherme. L'analyse structurale a permis de valider l'existence de la réaction chimique entre les cycles époxy et les fonctions de la subérine en indiquant la présence de fonctions esters et éthers. Les mesures de rhéologie isothermes et non-isothermes ont montré que l'ajout de subérine permet d'accélérer la réaction de polymérisation du ELO et que le point de gel se produit à haute température ( $>200$  °C). Ce phénomène peut s'expliquer par les longues chaînes du ELO et des monomères constituant la subérine qui peuvent ralentir les mécanismes de réticulation à cause d'une gêne stérique. L'analyse par FT-IR et la rhéométrie ont montré que plus la quantité de subérine est importante dans le milieu réactionnel, plus le mécanisme de polymérisation se fait rapidement et à plus faible température. Les analyses thermo-mécaniques ont révélé que les chaînes des films réticulés de ELO/subérine peuvent se relaxer sur une large plage de température. De plus, la transition vitreuse de ces matériaux est élevée se rapprochant des propriétés mécaniques d'un polymère thermoplastique.

# Chapitre 5 :

## Etude d'un composite liège-poly(alcool furfurylique)

---

*D'après : Menager C, Guigo N, Wu X, Vincent L, Sbirrazzuoli N.  
"Green" composites prepared from polyfurfuryl alcohol and cork residues:  
thermal and mechanical properties. Compos Part A Appl Sci Manuf 2019:105473.*

L'objectif de ce chapitre est de présenter une première association liège/liant biosourcé grâce à l'utilisation du poly(alcool furfurylique) (PFA) qui est indirectement issu de la biomasse lignocellulosique. Dans un premier temps, une introduction à la biomasse lignocellulosique sera réalisée en présentant le rôle de l'hémicellulose, l'extraction du furfural ainsi que la polymérisation de l'alcool furfurylique. Puis une présentation des applications du PFA dans différents domaines des résines et composites thermodurcissable sera effectuée.

Pour avoir une première vue d'ensemble du comportement du poly(alcool furfurylique) associé au liège, deux granulométries de liège vont être employées. L'interface entre la matrice et le liège sera mise en évidence grâce à des mesures de microscopie électronique à balayage. Puis les propriétés thermo-mécaniques seront étudiées par le biais de la TGA, la DMA ou de tests de traction. Enfin, les propriétés de résistance à l'eau est un critère important pour les biocomposites. De fait, absorption et vitesse d'absorption des composites seront également discutés. L'ensemble de ces résultats seront comparés avec les résultats obtenus avec un échantillon de liège compressé dans les mêmes conditions mais sans PFA.

## 1. Le poly(alcool furfurylique) : un polymère issu de la biomasse lignocellulosique

### 1.1. L'hémicellulose

La biomasse lignocellulosique est définie comme une matière organique issue de la nature comme par exemple les résidus agricoles, les plantes aquatiques, le bois, les résidus de bois [178]. Elle est considérée comme une matière première prometteuse dans la fabrication de biocarburants, de matériaux et de molécules plateformes du fait de son abondance, sa disponibilité et son caractère renouvelable à l'échelle d'une vie humaine [179-181]. La biomasse lignocellulosique est composée de trois constituants majeurs : la cellulose (42-54 %), l'hémicellulose (23-36 %) et la lignine (22-28 %) [182-185]. Ils sont tous les trois liés ; en effet la cellulose est présente sous la forme de microfibrilles incorporées dans une matrice composée de lignine et d'hémicellulose [186]. L'hémicellulose adhère aux microfibrilles de cellulose par des liaisons hydrogènes et des interactions de van der Waals permettant d'obtenir un réseau possédant une résistance élevée [187]. La répartition des trois constituants varie selon le type de plantes, l'âge de la plante ou de ses conditions de culture [188].

L'hémicellulose est le second plus abondant polysaccharide présent dans la nature après la cellulose. Associé avec la cellulose et la lignine, elle contribue à la rigidité des parois des cellules végétales au sein des tissus lignifiés [189]. L'hémicellulose est un polymère amorphe à chaînes courtes mais fortement ramifié composé d'unités de polysaccharides à 5 ou 6 carbones. Les polysaccharides présents dans l'hémicellulose sont les suivants : le xylane, le xyloglucane, le mannane et le  $\beta$ -glucane [183,190,191]. Les monomères associés aux polysaccharides précédents sont présentés en **Figure 5.1**.

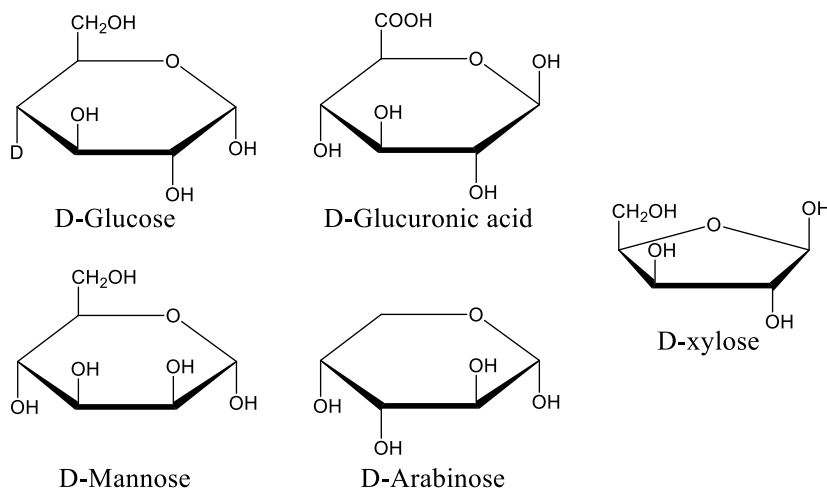


Figure 5.1. Monomères de l'hémicellulose

La nature hautement ramifiée de l'hémicellulose lui permet d'être convertie facilement, par conséquent elle se dégrade plus facilement que la cellulose quand elle subit un traitement thermique [192]. De plus, l'hémicellulose est biodégradable, biocompatible et bioactive ce qui lui permet d'être utilisée dans divers domaines comme la médecine, le secteur de l'énergie ou les matériaux polymères [187].

## 1.2. Le furfural : extraction et caractéristiques

Le furfural a été identifié par le Département de l'Énergie des États-Unis (DOE) comme la molécule faisant partie du top-12 des molécules plateformes produites à partir de sucres pouvant servir dans la production de produits chimiques ou de matériaux à haute valeur ajoutée [193,194]. En effet le furfural s'obtient à partir de la dégradation du xylane issue de la biomasse lignocellulosique. Le xylane est un type de polysaccharides entrant dans la composition de l'hémicellulose et demeure l'un de ses constituants majeurs. Ce polysaccharide est constitué de monomères de xyloses. La formation du furfural s'effectue en deux étapes. La première étape est une hydrolyse acide de l'hémicellulose scindant les chaînes de cette dernière en xylose qui est un sucre à cinq carbones (ou sucre-C5). Puis le furfural est obtenu suite à une triple déshydratation du xylose comme l'illustre la **Figure 5.2**.

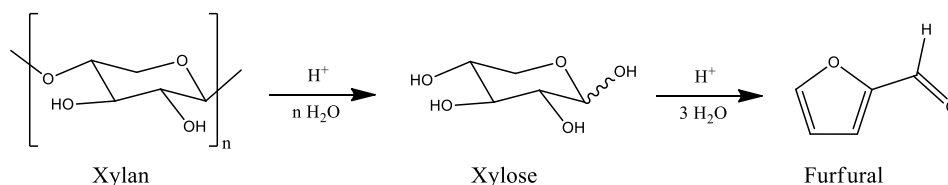


Figure 5.2. Schéma réactionnel simplifié de la conversion du xylane en furfural [195]

La première entreprise qui a commercialisé du furfural est The Quaker Oats (Etats-Unis) en 1921 en utilisant comme matière première des grains d'avoine, des épis de blé ou des résidus de canne à sucres [196]. Cependant en raison de la faible demande et des coûts élevés de la maintenance, le rendement et la production du furfural n'a pas

beaucoup été améliorée jusque dans les années 1980 [196]. Actuellement, 370 kilotonnes de furfural sont produites par an dans le monde [197]. La production augmente tous les ans de 3.1 % et le prix de la tonne est estimé à 1500 \$ [197]. La majorité (90 %) de la production du furfural est partagée en trois pays : la Chine qui domine le marché, puis l'Afrique du Sud et la République Dominicaine.

Le furfural s'utilise dans divers domaines. Il peut servir de solvant dans le raffinage du pétrole ou les adhésifs de synthèse [196]. Il peut aussi servir dans la formulation d'herbicides [198].

Le furfural est aussi une molécule plateforme à l'origine de la synthèse d'autres molécules comme l'illustre la **Figure 5.3**. Dans le cadre de ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'utilisation du furfural dans la synthèse de l'alcool furfurylique.

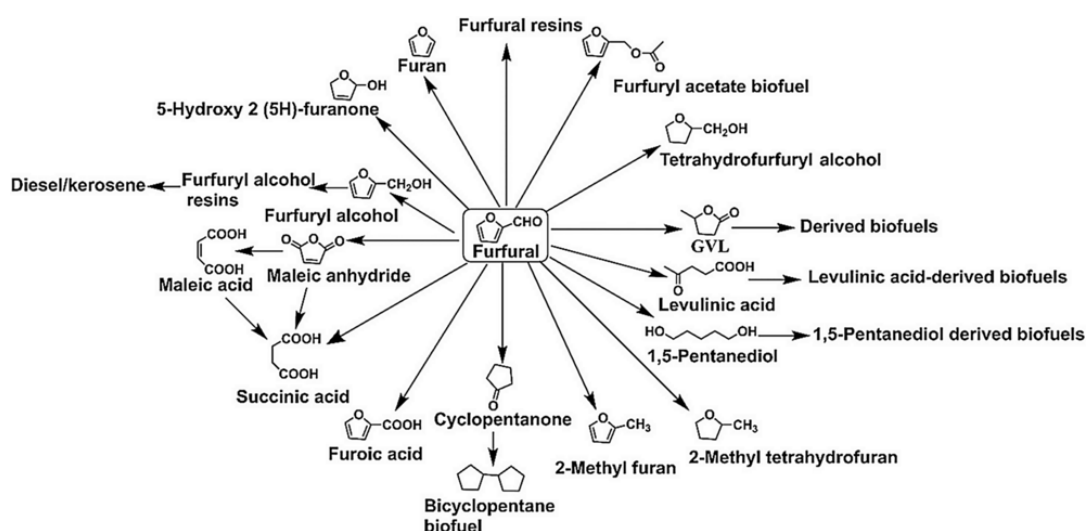


Figure 5.3. Les différentes voies de conversion du furfural comme molécule plateforme dans le domaine des produits chimiques et des carburants [187]

### 1.3. L'alcool furfurylique et sa polymérisation en poly(alcool furfurylique)

L'alcool furfurylique est un liquide incolore qui prend une couleur jaune/ambree en s'oxydant à l'air libre. Il s'obtient grâce la réduction du furfural par hydrogénation catalytique comme illustré en **Figure 5.4**.

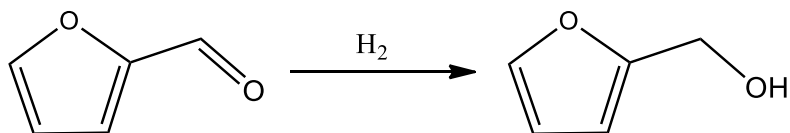


Figure 5.4. Hydrogénation catalytique du furfural en alcool furfurylique [199]

La plupart du furfural produit dans le monde est converti en alcool furfurylique. En effet, sa principale propriété est sa capacité à polymériser en présence d'un catalyseur acide [200]. Le matériau obtenu après polymérisation est de couleur noire, non-toxique, stable thermiquement et inerte aux solvants acides et alcalins [200].

L'alcool furfurylique polymérise en deux étapes. Traditionnellement, la première étape est une condensation qui s'effectue en présence d'une faible quantité de solution acide aqueuse, en utilisant un acide inorganique tels que H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl ou NH<sub>3</sub> ; dans ce cas la réaction est très exothermique et potentiellement explosive [201]. Il est alors nécessaire de contrôler le pH et la température de la réaction. Des acides organiques peuvent aussi être utilisés comme l'acide p-toluène sulfonique, l'acide maléïque, l'acide oxalique [195] ou l'anhydride maléïque [202]. Lors de cette étape de condensation deux possibilités de réactions sont possibles : la première est une réaction d'alkylation à la position C5 du cycle furane obtenant alors une structure en tête-à-queue [195,203–205]. La seconde possibilité est une réaction d'éthérification entre les groupes -OH pour donner une structure en tête-à-tête ; les liaisons éthers peuvent cependant subir une perte d'une molécule de formaldéhyde, la structure tête-à-tête redevient alors une structure en tête à queue [195,203–205]. Cette première étape de polymérisation est représentée en **Figure 5.5**. La réaction peut être arrêtée dès que la viscosité de la solution obtenue est satisfaisante.

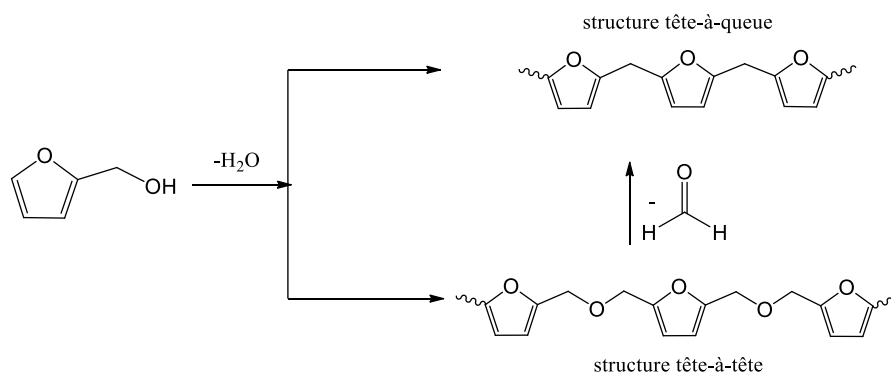


Figure 5.5. Auto-condensation de l'alcool furfurylique en présence d'une solution acide aqueuse [204]

La seconde étape dans le processus de polymérisation de l'alcool furfurylique est la réticulation complète des prépolymères obtenus précédemment par chauffage à haute température. Les doubles liaisons des cycles furanes se condensent en créant une autre chaîne avec une double liaison d'un autre cycle furane [203] (voir **Figure 5.6**).

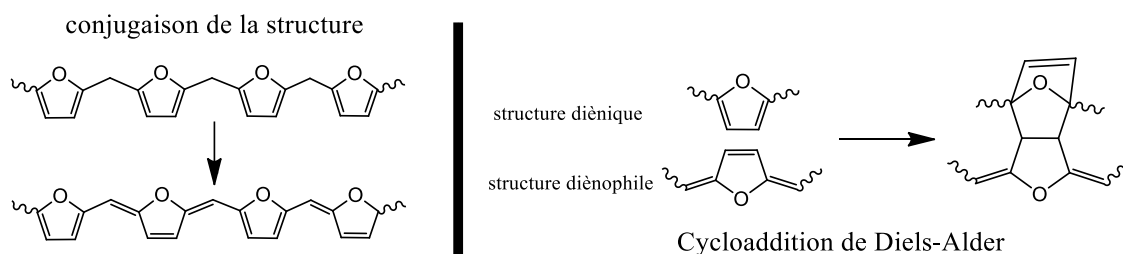


Figure 5.6. Mécanisme de la polymérisation (réticulation) de l'alcool furfurylique [195]

Choura et al. [203] proposent le mécanisme suivant : une cycloaddition 4+2 de type Diels-Alder entre un cycle furane possédant deux doubles liaisons avec un cycle dihydrofuranique située sur une autre séquence de cycle furane mais qui ont des liaisons

conjuguées [195,203–205]. Le polymère obtenu après cette étape s'appelle le **poly(alcool furfurylique)** (PFA).

#### 1.4. Les applications du PFA

De par sa haute résistance aux solvants et aux transferts thermiques, le PFA est employé dans un large éventail d'applications, notamment comme liant pour les sables de fonderies, ou dans la conception de stratifiés ou de moules pour y couler du métal [196]. Il est aussi utilisé dans la fabrication de ciments ou de béton de polymères anti-corrosifs [206] ou dans la protection du bois [113,207].

Le PFA joue également un rôle important dans le domaine des composites ; premièrement dans le renforcement des fibres de carbone afin d'améliorer la résistance aux transferts thermiques des bateaux, des canalisations ou des valves [200]. Actuellement, il existe des nouveaux composites « bio-sourcés » élaborés à partir de PFA et de fibres naturelles comme les fibres de chanvre [208], les fibres d'ester de cellulose [209] ou de lignine [210,211]. L'imprégnation du PFA dans ces fibres naturelles montre une bonne adhésion entre les fibres et la matrice ainsi qu'une amélioration des performances thermiques et mécaniques (notamment une meilleure contrainte à la rupture et un module élastique plus élevé) [208–211]. L'incorporation de silice ( $\text{SiO}_2$ ) dans la matrice thermodurcissable de PFA permet également d'obtenir de meilleures propriétés thermiques et mécaniques du matériau [210,212,213].

Dans le cadre de ce chapitre, un nouveau composite 100% bio-sourcé va être élaboré en associant le PFA avec des granules de liège de différentes granulométries à différents ratios massiques liège/PFA.

## 2. Préparation des composites PFA/Liège

### 2.1. Pré-polymérisation du PFA

Dans un premier temps, l'alcool furfurylique a été mélangé avec l'anhydride maléique à un ratio massique de 2 % de liège à température ambiante. Le mélange a ensuite été chauffé à 100°C pendant 45 min jusqu'à obtention d'une résine fluide (une colonne réfrigérante a été installée au-dessus du ballon car l'alcool furfurylique est très volatil). Le mélange obtenu est une résine de PFA en partie polymérisée, sa viscosité dynamique est de 0.5 Pa.s (mesurée à 25 °C), son pH est de 2.8 et sa densité est de 1.4. Une solution eau-PFA avec un ratio massique de 50 % a été utilisée pour mesurer le pH.

### 2.2. Choix du liège utilisé

Deux types de liège sont comparés dans le cadre de cette étude. Le premier type de liège est du liège impalpable. Il constitue le premier type de déchet dans les usines de bouchons de liège ou de panneaux agglomérés en liège, il est sous forme de poudre et est constitué d'un ensemble de grains de liège possédant un diamètre inférieur à 200  $\mu\text{m}$  (voir **Figure 3.5**). Le second type de liège est un liège en granules où la taille des granules varie entre 2 et 4 mm. Ce liège est généralement utilisé dans le cadre de la réalisation de

panneaux isolants et/ou de bouchons. Cette comparaison permet de balayer un large spectre de comportements que peut avoir le liège selon la taille de ses grains.

### 2.3. Préparation des composites PFA/liège

Le **Tableau 5.1.** résume les différents types de composites liège/PFA réalisés. Dans un premier temps, l'éthanol (96 %) est mélangé au PFA afin d'atteindre un rapport massique éthanol/PFA de 30 %. L'ajout d'éthanol permet de réduire la viscosité du PFA et de favoriser son imprégnation dans le liège. Puis le PFA est mélangé au liège en respectant les proportions décrites dans le **Tableau 5.1.** Le mélange PFA/liège est ensuite inséré dans un moule en téflon (précédemment préchauffé à 160 °C à l'étuve) qui est par la suite chauffé à 160 °C pendant 45 min dans une presse sous une pression de 10 bars. Après démoulage le composite est chauffé dans une étuve ventilée pendant 2 h à 180 °C pour que la réticulation du PFA soit complète et permettre la libération des composés volatils encore présents dans le PFA (i.e. l'eau de la polycondensation du PFA).

*Tableau 5.1. Compositions massiques des composites liège/PFA*

Échantillon	Composition des composites /%	
	Liège	PFA
CPFA50	50	50
CPFA25	75	25
CPFA15	85	15
Cork	100	0

## 3. Caractérisation des composites PFA/Liège

Dans cette partie, les noms de composites CPFA15G, CPFA25G et CPFA50G font référence aux composites liège/PFA agglomérés avec du liège en granules. Les noms de composites CPFA15P, CPFA25P et CPFA50P font référence aux composites liège/PFA agglomérés avec du liège impalpable. Les matériaux CorkP et CorkG font références respectivement au liège impalpable compressé et au liège en granules compressé.

### 3.1. Morphologie des composites PFA/liège

Grâce à l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) il est possible d'observer les surfaces de fractures du liège impalpable compressé, du liège en granules compressé et des composites CPFA25P, CPFA25G et CPFA50P (**Figure 5.7**). À l'échelle microscopique, le liège présente une structure de mousse à cellules fermées. La méthode par compression-moulage du liège impalpable et du liège en granules provoque la compression des cellules de liège comme présenté en **Figure 5.7**.

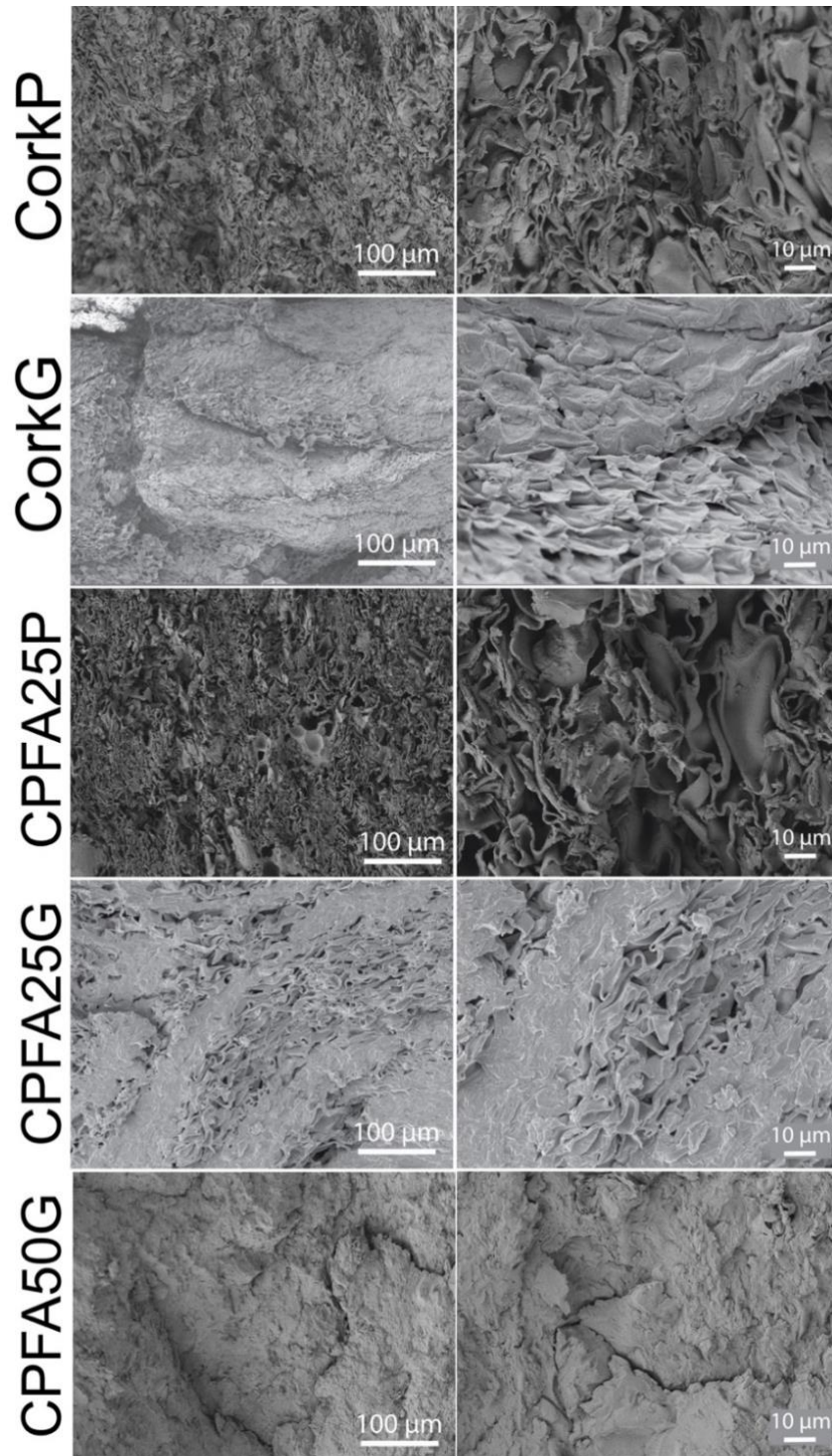


Figure 5. 7. Surface de fracture en microscopie électronique à balayage (MEB) pour les échantillons de liège *impalpable* compressé (CorkP), de liège en granules compressé (CorkG), les composites liège/PFA avec liège *impalpable* CPFA25P, CPFA25P et CPFA50P et les composites liège/PFA avec liège en granules CPFA25G.

Dans le cas de CPFA25P et CPFA25G, les cellules de lièges sont aussi compressées mais certaines ont été remplies par le PFA. De plus, l'échantillon CPFA25P montre une structure homogène sans séparations de phases avec une bonne adhésion au niveau de

l'interface ; la morphologie du liège est préservée. Cependant, dans le cas de CPFA25G, on peut remarquer que certaines cellules ont complètement été remplies par le PFA et l'interface entre les cellules de liège est toujours observable. Ce phénomène met en avant la bonne adhésion entre le PFA et les granules de liège. D'autre part, quand le ratio de PFA augmente, les cellules de liège ne sont plus perceptibles car le liège a entièrement été recouvert par la matrice comme c'est le cas pour l'échantillon CPFA50P. La morphologie de l'échantillon CPFA50 semble homogène et il n'y a pas de séparation de phases entre le liège et le PFA.

### 3.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres FT-IR du liège et des composites liège/PFA (agglomérées avec le liège impalpable) sont présentés en **Figure 5.8**.

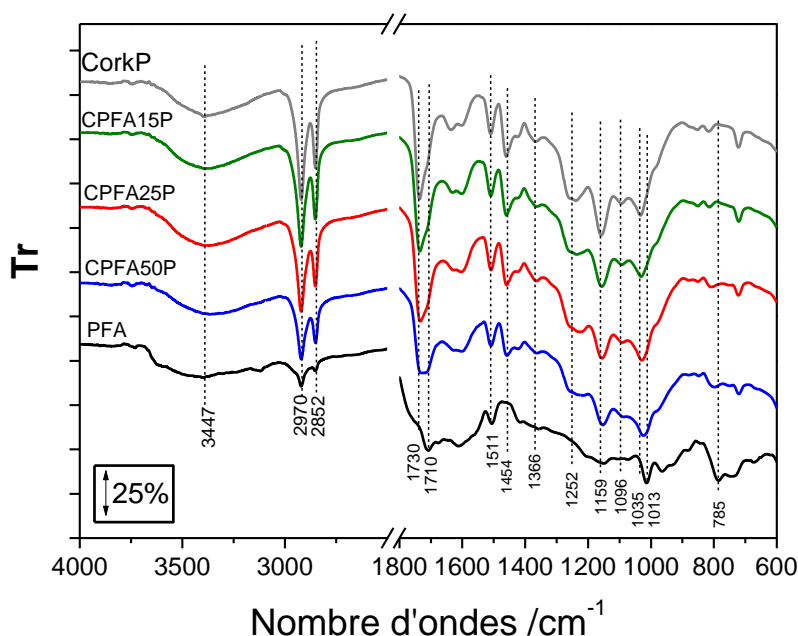


Figure 5. 8. Spectres infrarouge en transmission du liège impalpable, du PFA et des composites liège/PFA (agglomérés avec du liège impalpable).

Le spectre du liège montre les bandes caractéristiques de la subérine, de la lignine et des polysaccharides présents dans le liège. La bande large des carbonyles à  $1735\text{ cm}^{-1}$  est typique des esters et acides aliphatiques de la subérine et la bande à  $1170\text{ cm}^{-1}$  est aussi typique de la bande ester de la liaison C-O-C présente dans la subérine. Les bandes situées à  $1508\text{ cm}^{-1}$ ,  $1466\text{ cm}^{-1}$ ,  $1258\text{ cm}^{-1}$  mettent en avant les guaiacylpropanes de la lignine dans le liège [214]. Enfin les bandes à  $1035$  et  $1087\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la liaison C-O de la fraction cellulosique et hemicellulosique du liège. Le spectre FT-IR du PFA réticulé seul décrit en **Figure 5.8** est en accord avec les précédentes études [215–218] et met en évidence les pics caractéristiques à  $1510\text{ cm}^{-1}$  (liaison C=C furanique),  $1013\text{ cm}^{-1}$  (élongation C-O du furane et le vibration du C-H dans le plan) et  $785\text{ cm}^{-1}$  (la vibration du C-H hors du plan). De plus, le cycloadduit de Diels-Alder C=C et la bande cétone

C=O formées pendant la réaction d'ouverture du cycle furane sont mis en valeur par le large pic à 1710  $\text{cm}^{-1}$  [216–218]. Les spectres infrarouges des composites PFA/liège montrent les mêmes pics caractéristiques décrits précédemment que l'on peut attribuer au liège avec cependant quelques changements notables. Premièrement la bande représentant l'élongation de la liaison O-H à 3383  $\text{cm}^{-1}$  du spectre du liège devient plus large en présence de PFA entre 3200 et 3100  $\text{cm}^{-1}$ . Cela montrerait que l'ajout de PFA conduit à un environnement différent qui change significativement le réseau des liaisons hydrogènes dans le liège. De plus, la bande C=O à 1735  $\text{cm}^{-1}$  devient aussi plus large quand le PFA est ajouté et une nouvelle bande se développe à 1710  $\text{cm}^{-1}$  (**Figure 5.8**). Le développement de cette bande visible pour les composites peut être associé à une fonction cétone que l'on observe dans le spectre du PFA [216] ou des acides carboxyliques qui peuvent être formés pendant l'hydrolyse des esters présents dans la subérine. Enfin, la bande C-O à 1032  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux polysaccharides du liège est progressivement décalée à 1013  $\text{cm}^{-1}$  pour les composites PFA/liège. Le pic à 1012  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la bande la plus intense dans le spectre de PFA et est attribuée aux vibrations hors du plans des liaisons C-H furaniques [217,218] comme on peut l'observer dans le spectre du PFA. Pour l'échantillon CPFA50, le pic à 1012  $\text{cm}^{-1}$  est très intense ; il signifie que le PFA a une plus grande contribution par rapport à la contribution de la cellulose et de l'hémicellulose du liège. Logiquement, la contribution de la vibration hors du plan de la liaison C-H dans le PFA devient plus importante dans les composites PFA/liège.

### 3.3. Analyse thermogravimétrique

La **Figure 5.9** montre la variation de la perte de masse pour le liège seul, le PFA, et les composites CPFA15, CPFA25 et CPFA50. Une première perte de masse est observée pour le liège et les composites PFA/liège à environ 300 °C, suivi par au moins deux ou trois étapes de perte de masse. La température de dégradation  $T_{10\%}$  est de 282 °C pour le liège seul d'après le **Tableau 5.2**. Par ailleurs, pour le PFA, la  $T_{10\%}$  est de 378 °C ce qui est en accord avec de précédentes études sur cette matrice qui soulignent sa très haute stabilité thermique [212,215,216]. D'après la **Figure 5.9a**, l'ajout de 15 % de PFA n'augmente pas significativement cette température de dégradation, qui est de 292 °C selon le **Tableau 5.2**, alors que l'ajout de 25 % de PFA dans le liège augmente de 21 °C la  $T_{10\%}$  ; en effet la  $T_{10\%}$  pour CPFA25P et CPFA25G est de 303 °C. Par conséquent, l'incorporation du PFA dans le liège imperceptible permet d'améliorer significativement la stabilité thermique du matériau. La **Figure 5.9b** présente la dérivée de la perte de masse en fonction de la température et l'intensité des pics est proportionnelle à la vitesse de dégradation de l'échantillon. La vitesse de perte de masse est plus faible pour les composites CPFA25P, CPFA25G et CPFA50P. Il peut également être observé que l'ajout de PFA ralentit la première décomposition entre 250 °C et 375 °C.

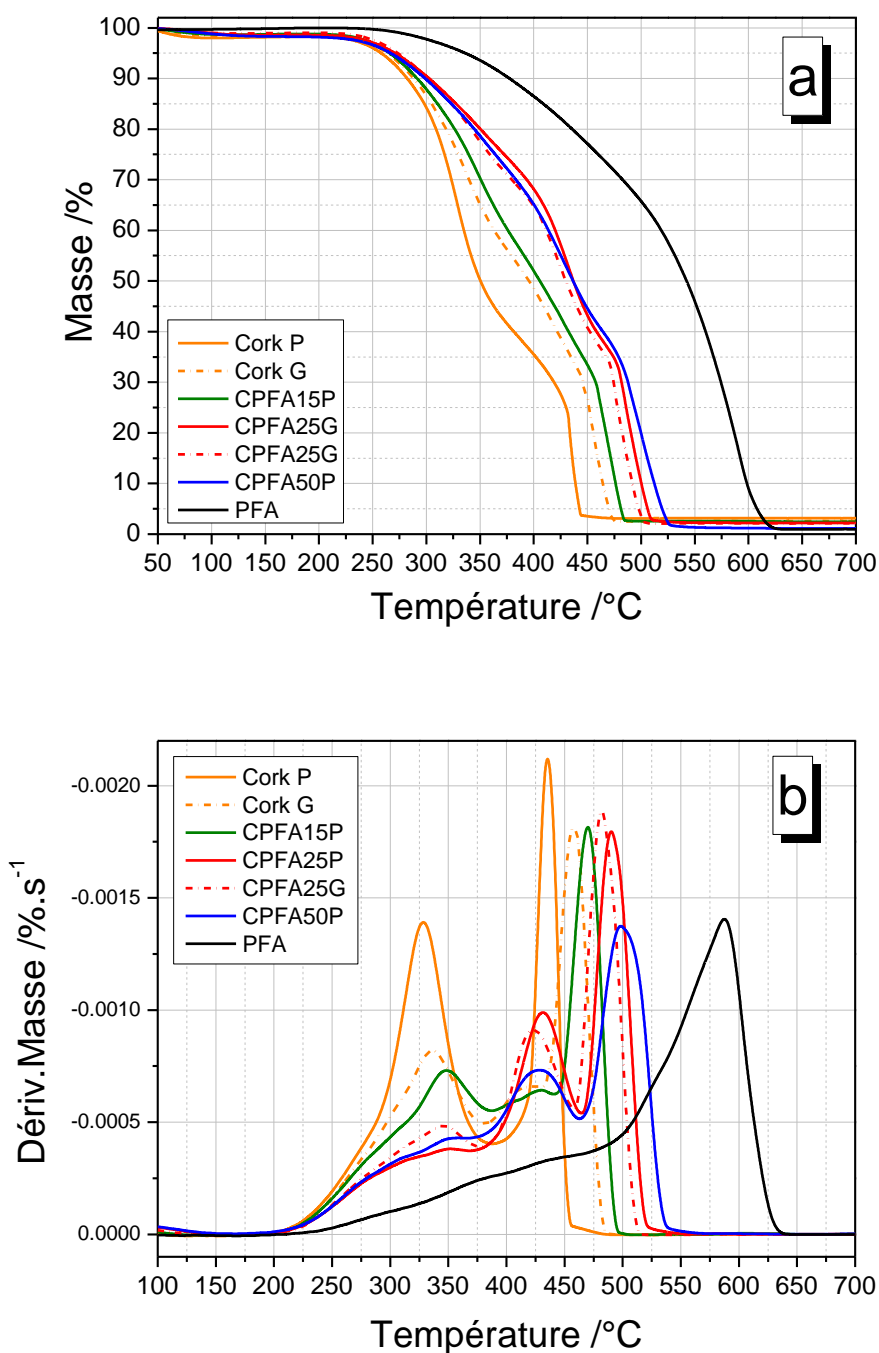


Figure 5. 9. Courbe de thermogravimétrie du PFA, du liège impalpable (trait plein), du liège en granules (tirets) et des différents composites liège/PFA à 10K/min et sous 50 mL d'air (a) et de sa courbe dérivée associée (b)

Dans un premier temps, on observe un premier pic à 329 °C pour le liège impalpable et un premier pic à 347 °C pour CPFA15P. Il a déjà été démontré que la dégradation du liège brut se produit à cette plage de température [154,155], et qu'elle peut être attribuée à la dégradation de la subérine [153]. En revanche, ce premier pic est très faible pour les échantillons possédant 25 % et 50 % de PFA, la décomposition du liège est alors ralentie

par la présence du PFA. La dégradation du PFA pour ces échantillons peut s'observer à  $T \sim 430$  °C. Au-delà de cette température, la décomposition est suivie par une étape de carbonisation qui se produit en présence d'oxygène. La vitesse de carbonisation du liège brut atteint un maximum à 435 °C ce qui est légèrement plus faible que la valeur reportée dans l'étude faite par Cordeiro et al. qui est de 470 °C [153]. Par ailleurs, d'après la **Figure 5.9b**, on observe que le pic associé à la carbonisation du PFA est de 587 °C ce qui est en accord avec de précédentes résultats qui indiquent une température de carbonisation supérieure à 550 °C [212,216]. Pour les composites CPFA15P et CPFA25P, la vitesse de carbonisation n'est pas modifiée par l'ajout de PFA car leurs pics ont la même intensité. Cependant, l'intensité du pic associé à la carbonisation de l'échantillon CPFA50P est similaire à celle trouvée pour le PFA. D'après la **Figure 5.7**, les cellules du liège du CPFA25P ne sont pas totalement recouvertes par le PFA ce que l'on peut facilement observer pour CPFA50P où elles sont complètement recouvertes par le PFA. Cette observation met en valeur le fait que la stabilité thermique de CPFA15P et de CPFA25P sont proches de celle du liège alors que celle de CPFA50P est plus proche de comportement de dégradation du PFA.

Tableau 5. 2. Température de dégradation obtenues par TGA du liège et des composites liège/PFA a)  $T_{10\%}$  : la température de dégradation thermique correspondant à 10% de perte de masse b) première température de dégradation c) deuxième température de dégradation d) troisième température de dégradation.

Echantillons	$T_{10\%}$ (°C) a)	$T_{\max 1}$ (°C) b)	$T_{\max 2}$ (°C) c)	$T_{\max 3}$ (°C) d)
<b>CorkP</b>	$282 \pm 1$	$329 \pm 1$	$435 \pm 1$	x
<b>CorkG</b>	$277 \pm 1$	$337 \pm 1$	$458 \pm 1$	x
<b>CPFA15P</b>	$292 \pm 1$	$347 \pm 1$	$429 \pm 1$	$470 \pm 1$
<b>CPFA25P</b>	$303 \pm 1$	$351 \pm 1$	$432 \pm 1$	$489 \pm 1$
<b>CPFA25G</b>	$303 \pm 1$	$345 \pm 1$	$423 \pm 1$	$482 \pm 1$
<b>CPFA50P</b>	$299 \pm 1$	$350 \pm 1$	$429 \pm 1$	$499 \pm 1$
<b>PFA</b>	$378 \pm 1$	x	$587 \pm 1$	x

Par ailleurs, les courbes de thermogravimétrie des échantillons CorkP et CPFA25P ont été comparées avec CorkG et CPFA25G pour observer l'influence de la taille des grains de liège utilisés (**Figure 5.9**). On peut observer que  $T_{10\%} = 303$  °C pour CPFA25G et CPFA25P mais que la vitesse de dégradation thermique est plus élevée pour CPFA25G. En raison de la faible surface spécifique des granules, le PFA ne peut pas suffisamment recouvrir et protéger le liège de la dégradation thermique par rapport à CPFA25P. Enfin, la carbonisation de CPFA25G se produit plus tôt que CPFA25P et l'intensité de ce pic est similaire à celle du liège en granules brut.

### 3.4. Etude des propriétés mécaniques

#### 3.4.1. Analyse mécanique dynamique

La **Figure 5.10a** montre la variation du module élastique en fonction de la température. Le module élastique  $E'$  de CPFA50P est deux fois plus important que celui de CPFA25P et de CPFA15P et cinquante fois plus grand que pour le liège impalpable que l'on soit dans l'état vitreux ou l'état caoutchoutique. En effet, l'incorporation d'une matrice réticulée et rigide comme le PFA augmente significativement la rigidité du matériau même à un faible ratio tel que 25 %. Il peut aussi être noté que le module élastique de l'échantillon CPFA50 est proche de celui du PFA réticulé seul en s'appuyant sur l'étude de Bosq et al. [212] ;  $E'$  commence à diminuer à partir de 20 °C pour tous les échantillons présentés en **Figure 5.10a**. Cette diminution correspond à la relaxation principale (i.e. la transition vitreuse) de la subérine contenue dans le liège. En effet, la courbe de la **Figure 5.10b** met en évidence le facteur d'amortissement  $\tan(\delta)$  des échantillons en fonction de la température. Dans le cas du liège impalpable et du liège en granules, on observe un seul maximum de la courbe  $\tan(\delta)$  à 19 °C. On peut attribuer ce maximum à la relaxation mécanique  $\alpha$  de la subérine qui correspond à la mise en mouvement de segments de chaînes d'une centaine d'atomes qui doivent bouger de façon coopérative suite à une sollicitation mécanique. Cette transition est souvent associée à la transition vitreuse qui correspond à la transition d'un état rigide vers un état caoutchoutique. Dans le cas des composites liège/PFA, on peut observer deux pics sur la courbe de  $\tan(\delta)$ . Le premier pic qui correspond à la relaxation de la subérine apparaît à 18 °C, 21 °C et 26 °C pour CPFA15P, CPFA25P et CPFA50P respectivement. En présence de PFA, les chaînes de la subérine sont plus contraintes par rapport au liège brut. Par ailleurs, la capacité d'amortissement qui est proportionnelle à la surface sous la courbe de  $\tan(\delta)$  est similaire entre les échantillons de liège compressé seuls et les composites PFA/liège se situant entre -40 °C et 60 °C. À 125 °C, on peut noter un faible pic dans la courbe de  $\tan(\delta)$  pour CPFA25P. Ce dernier est plus intense à 130 °C dans le cas de CPFA50. Cette faible relaxation correspond à la relaxation qui se produit au niveau des chaînes moléculaires du PFA. En effet, la température de transition vitreuse du PFA se situe entre 70 °C et 130 °C selon les conditions de réticulation [210,212,216,219] ; cette seconde relaxation dans les composites pourrait donc correspondre à la relaxation  $\alpha$  du PFA. La présence de deux pics dans la courbe de  $\tan(\delta)$  indique que l'incorporation du PFA dans le liège ne permet pas d'obtenir un composite homogène. De plus, en comparant le comportement des échantillons CPFA25P et CPFA25G on peut noter que l'utilisation de granules de liège au lieu du liège impalpable n'a pas un impact significatif dans les propriétés viscoélastiques du composite liège/PFA. En effet, le module élastique de CPFA25G est comparable à celui de CPFA25P que l'on soit dans le l'état vitreux ou l'état caoutchoutique et le second pic dans la courbe de  $\tan(\delta)$ , que l'on attribue à la relaxation du PFA, est observable à 125 °C pour ces deux échantillons.

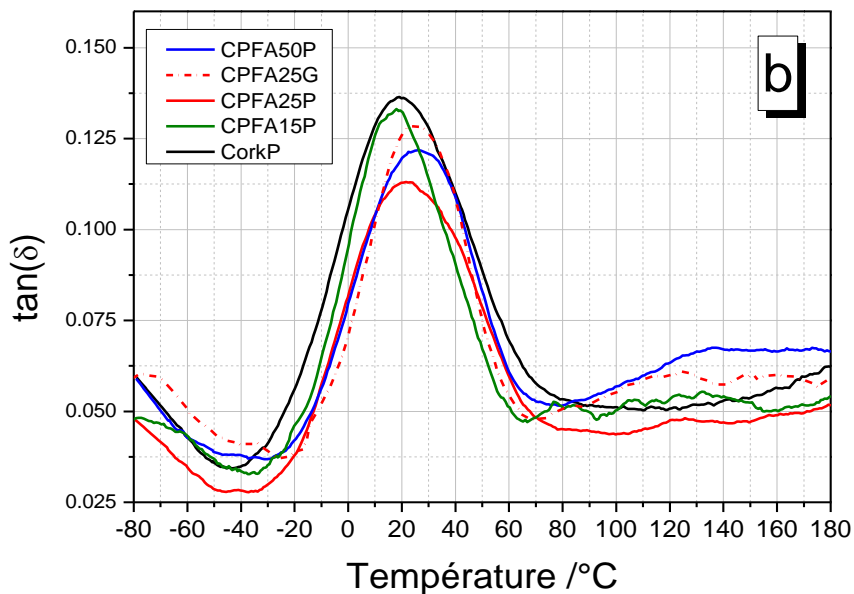
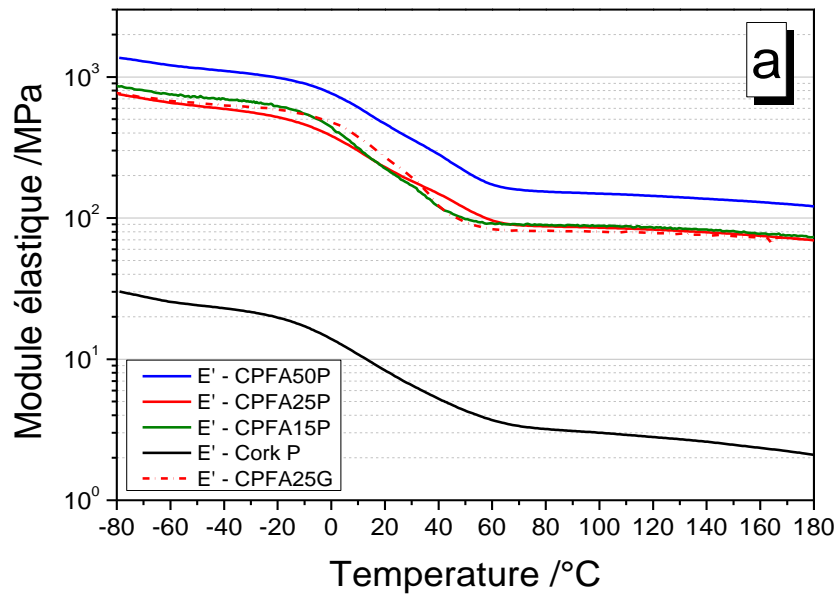


Figure 5. 10. a) Module élastique  $E'$  pour le liège et les composites liège/PFA en liège impalpable (trait plein) et CPFA25G (tirets) et b)  $\tan(\delta)$  en fonction de la température à une vitesse de chauffe de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  et une fréquence de  $1\text{Hz}$

### 3.4.2. Tests de traction

Les résultats des tests de traction pour le liège et les composites liège/PFA sont présentés en **Figure 5.11** avec le module d'Young  $E$  (**Figure 5.11a**), la contrainte maximale avant la rupture du matériau  $\sigma$  (**Figure 5.11b**) et l'élongation maximale avant la rupture du matériau  $\varepsilon$  (**Figure 5.11c**). Pour chaque ratio liège/PFA les deux types de lièges sont comparés : le liège impalpable et le liège en granules. On peut noter que les

propriétés de traction du liège compressé décrites en **Figure 5.11** sont en accord avec les données trouvées en littérature [5].

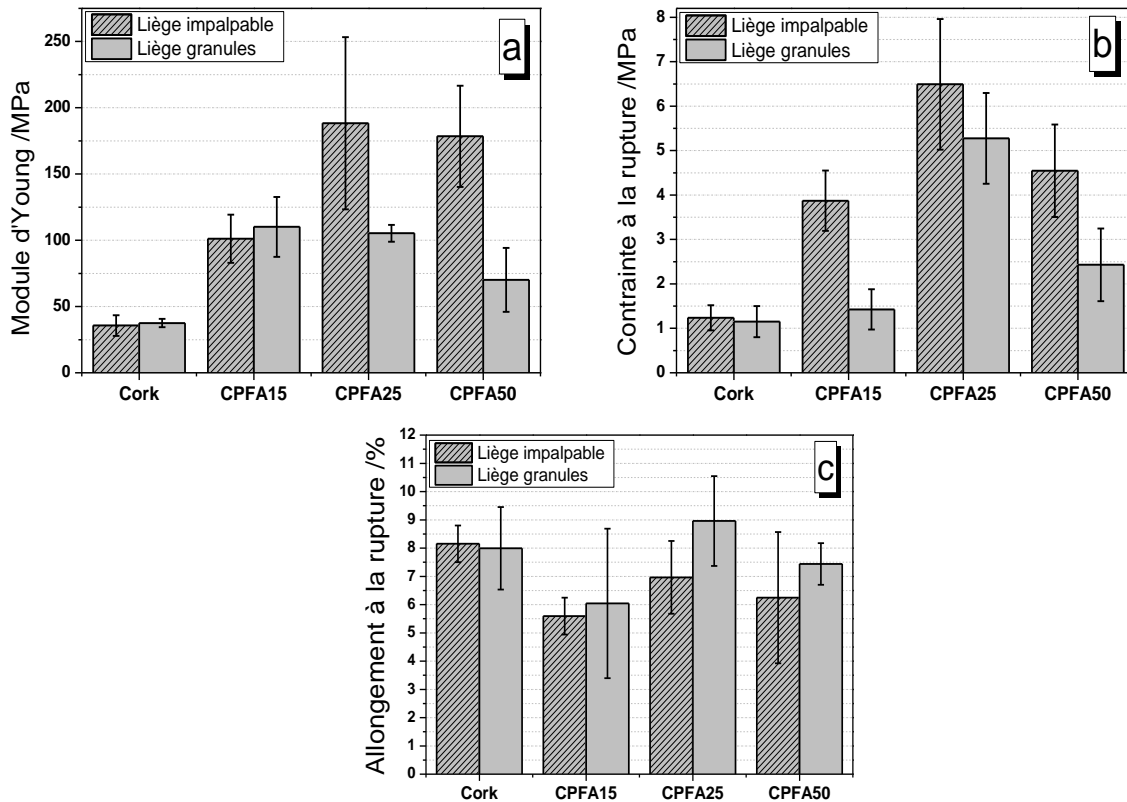


Figure 5. 11. Propriétés de traction du liège et des composites liège/PFA à 25°C avec une vitesse de traction de 5 mm/min a) module d'Young  $E$  b) contrainte à la rupture  $\sigma$  c) élongation à la rupture  $\varepsilon$

D'après la **Figure 5.6**,  $E$  et  $\sigma$  sont nettement plus hauts pour les échantillons CPFA15, CPFA25 et CPFA50 par rapport au liège brut qu'il soit impalpable ou en granules. Ces observations confirment les résultats trouvés en DMA (**Figure 5.11a**) ; c'est-à-dire une augmentation du module élastique pour les échantillons en présence de PFA. Cependant il existe une différence entre les propriétés en traction des composites selon qu'ils aient été préparés avec du liège impalpable ou du liège en granules. En effet, les valeurs de  $E$  et  $\sigma$  sont plus élevées quand du liège impalpable est utilisé dans l'élaboration des composites liège/PFA. L'ajout de PFA dans le liège impalpable permet d'obtenir un composite plus rigide avec un meilleur transfert de contraintes par rapport au liège en granules. Cette remarque est en accord avec l'étude de Jardin et al. qui ont mis en évidence que les composites en liège élaborés avec du liège possédant une granulométrie élevée se dégradent plus facilement. En effet, les grains de liège de plus grande taille emmagasinent moins d'énergie par unité de volume car la densité des particules est plus petite [220]. Par ailleurs, les propriétés de traction présentées en **Figure 5.11** peuvent être comparées avec les travaux de Crouvisier-Urion et al. qui ont menés des expériences en

traction sur des granules de liège agglomérées avec une résine en polyuréthane [221]. On remarque alors qu'indépendamment du ratio liège/matrice choisi, le module d'Young se situe dans une plage allant de 70 à 188 MPa en utilisant le PFA alors qu'il est proche de 5 MPa en utilisant la résine en polyuréthane [221]. L'utilisation du PFA avec le liège permet donc d'obtenir des composites avec une grande rigidité même avec seulement 15 % de matrice dans le matériau. D'après la **Figure 5.11b**, il est également intéressant de remarquer que la contrainte maximale avant la rupture passe par un maximum au niveau de l'échantillon CPFA25, pour les deux types de liège. Pour l'échantillon CPFA15, on observe une plus faible valeur de  $\sigma$ ; la quantité de matrice n'est pas suffisante pour assurer une cohésion optimale entre toutes les particules de liège. Par ailleurs, l'échantillon CPFA50 contient une trop grande quantité de matrice ce qui facilite la création et la propagation de fissures au sein du matériau, et explique également une plus faible valeur de  $\sigma$  par rapport à l'échantillon CPFA25. Enfin, l'ajout de PFA fait chuter légèrement les valeurs de  $E$ , mais l'élasticité du liège est préservée car l'expérience se déroule à température ambiante ( $\sim 25$  °C) et la relaxation  $\alpha$  de la subérine du liège des composites PFA/liège (**Figure 5.10b**) s'observe autour de 20 °C.

### 3.5. Propriétés d'absorption d'eau

Les taux d'absorptions d'eau (en %) du liège et des composites liège/PFA sont rassemblés en **Figure 12a**. Le taux d'absorption d'eau a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$W_A = \frac{w_t - w_0}{w_0} \times 100 \quad (\text{Equation 5.1})$$

où  $w_0$  est la masse initiale avant immersion et  $w_t$  et le poids après immersion

La cellulose et la lignine présentes en partie dans le liège contiennent des groupements hydroxyles qui peuvent interagir avec les molécules d'eau. L'échantillon de liège impalpable compressé atteint un taux d'absorption d'eau maximal après seulement 6 h d'immersion d'après la **Figure 12a**. En revanche, les échantillons de composites PFA/liège CPFA15P, CPFA25P et CPFA50P absorbent moins d'eau et particulièrement CPFA50P qui a absorbé moins de 0.5 % d'eau après 120 h d'immersion. Le PFA est une matrice plutôt hydrophobe et d'après la **Figure 5.8**, elle a entièrement recouvert les cellules de liège pour l'échantillon CPFA50P ; ce composite est donc maintenant hydrophobe. Dans le cas de CPFA15P et CPFA25P, toutes les cellules n'ont pas été recouvertes par le PFA, l'eau a donc pu être absorbée au sein de ces espaces vides. Par conséquent, le maximum d'absorption d'eau ( $\sim 45$  %) est plus faible et atteint plus tardivement comparé au liège brut après 72 h d'immersion. L'augmentation du taux de PFA dans le composite améliore les propriétés hydrophobes du composite ; ce qui est en accord avec les travaux de Deka et al. avec des fibres de chanvre [208]. L'absorption d'eau est aussi plus lente pour les granules de liège rapport au liège impalpable.

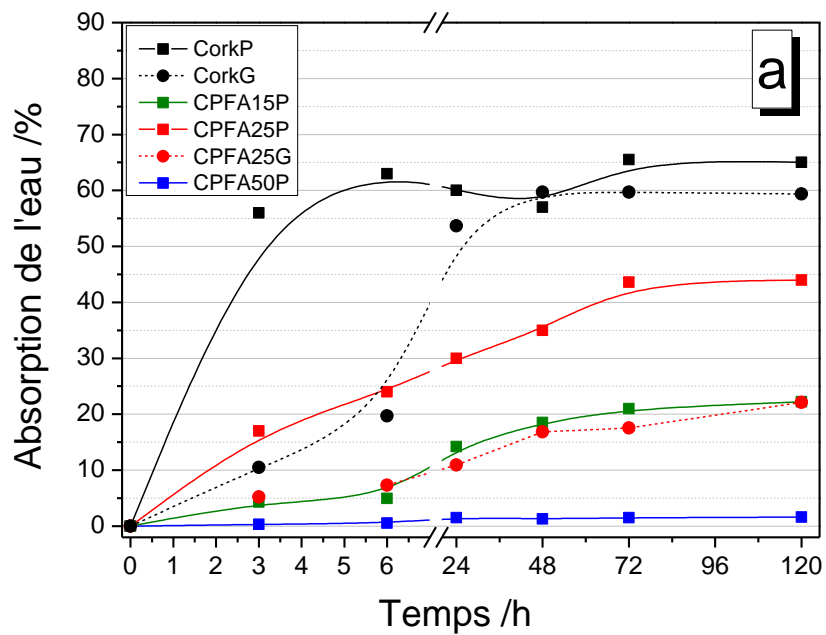


Figure 5. 12a. Variation de l'absorption d'eau en fonction du temps pour le liège et les composites liège/PFA

Une étude de la cinétique de cette absorption d'eau a été réalisée afin d'évaluer la constante de vitesse  $k$  de chaque échantillon. Les données sont sélectionnées entre la plus faible et la plus haute valeur d'absorption d'eau et normalisées pour calculer un taux de conversion  $\alpha$  relatif à l'absorption croissante de l'eau dans le matériau. Un ajustement non linéaire a été appliqué aux données grâce à l'utilisation du logiciel OriginPro 8.5 pour évaluer les paramètres cinétiques d'après l'équation suivante :

$$\alpha = 1 - [(n-1)kt + 1]^{1/(1-n)} \quad (\text{Equation 5.2})$$

où  $n$  représente l'ordre de réaction en cinétique chimique et correspondant plutôt à un paramètre d'ajustement dans ce cas. Le taux de conversion  $\alpha$  expérimental et simulé sont représentés en fonction du temps en **Figure 12b**.

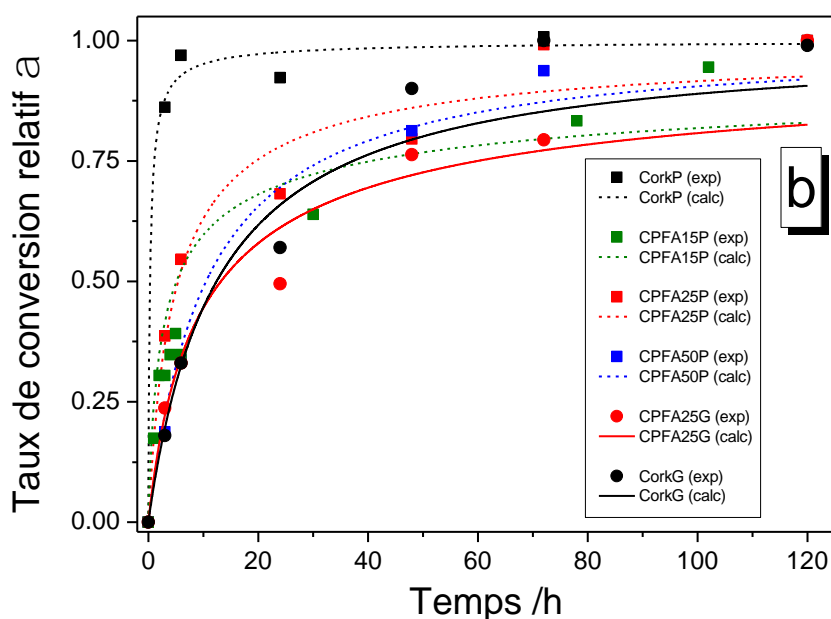


Figure 5. 12b. Variation du taux de conversion relatif en fonction du temps

Il peut être observé que  $\alpha$  augmente rapidement durant les premières heures d'immersion puis atteint une valeur constante, ce qui prouve l'existence d'un processus décélérant. Dans le cas du liège impalpable compressé, le taux de conversion est maximal (i.e.  $\alpha \rightarrow 1$ ) après seulement 20 h d'immersion, l'eau n'est plus absorbée après ce temps par le matériau. Dans le cas de CPFA25P et CPFA50P, le taux de conversion est plus faible car le PFA empêche l'eau d'être absorbée.

Tableau 5. 3. Paramètres de cinétique d'absorption de l'eau du liège impalpable compressé et des composites liège/PFA

Echantillons	$k / s^{-1}$	$n$
<b>CorkP</b>	$(90 \pm 10) \cdot 10^{-5}$	$2.3 \pm 0.9$
<b>CPFA15P</b>	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$2.5 \pm 0.8$
<b>CPFA25P</b>	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$2.4 \pm 0.5$
<b>CPFA50P</b>	$(2.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$	$2.0 \pm 0.4$

Les valeurs obtenues pour  $k$  et  $n$  sont rassemblées dans le **Tableau 5.3**. On peut alors remarquer que la constante de vitesse diminue quand le taux de PFA augmente. En effet, les constantes de vitesse des échantillons CPFA25 et CPFA50 sont respectivement 15 fois et 35 fois plus faibles que pour le liège seul. L'ajout de PFA permet de diminuer la vitesse d'absorption d'eau dans le matériau. De plus, l'ordre de réaction est

relativement constant autour de 2 pour les trois échantillons ce qui montre que le modèle cinétique d'absorption d'eau est similaire pour tous les échantillons [91]. Quand le PFA est incorporé dans des granules de liège l'ajustement non-linéaire n'est pas précis (**Figure 5.12b**) et par conséquent il est impossible de comparer les données obtenues avec le liège en poudre. Cependant la capacité d'absorption d'eau de l'échantillon CPFA25G est plus faible comparée au liège brut en granules (**Figure 5.12a**).

## Conclusion

Ce travail représente une première approche dans la préparation d'un composite 100% bio-sourcé à partir de granules de liège et de PFA, issu de la biomasse lignocellulosique, pour obtenir un matériau therm durcissable. Les propriétés mécaniques et thermiques des composites PFA/liège ont été comparées entre l'utilisation de liège impalpable ou de liège en granules. Les observations à propos des fractures de surface sont en accord avec les mesures d'absorption d'eau et le comportement thermique et mécanique des composites. Le PFA a rempli les cellules de liège et son caractère hydrophobe a permis de ralentir l'absorption de l'eau dans le cas des composites liège/PFA. De plus, l'ajout de PFA dans le liège lui permet d'augmenter sa température de dégradation thermique en passant d'environ 280 °C pour le liège impalpable seul à environ 300 °C pour le composite CPFA50P. Ces résultats mettent donc en avant une meilleure stabilité thermique pour les composites liège/PFA. Concernant les propriétés mécaniques, on peut observer que l'ajout de PFA a amélioré la rigidité des matériaux car le module élastique est plus haut pour les composites par rapport au liège seul. Par ailleurs la transition vitreuse de la subérine du liège et du PFA sont mises en évidence dans les mesures de DMA. Le comportement mécanique aux fortes déformations, mis en évidence par les tests de traction, montre que le module d'Young et la contrainte maximale à la rupture atteignent un maximum pour le composite contenant 25 % de PFA. De plus, quand on remplace le liège impalpable par le liège en granules, les composites liège/PFA sont moins rigides car le matériau est moins dense mais on observe une meilleure homogénéité entre le liège et le PFA.

L'utilisation du PFA pour élaborer un composite avec le liège permet d'obtenir un therm durcissable chargé présentant des meilleures propriétés thermiques et mécaniques. Cette association pourrait être appliquée dans le domaine du bâtiment ou de l'automobile par exemple. Cependant, l'alcool furfurylique est un produit très volatil, qui présente une certaine toxicité à l'état de monomère et sa réaction de polymérisation est une réaction exothermique. Les composites devront donc être réalisés en prenant certaines précautions, en partant d'une résine PFA pré-polymérisée par exemple (exemple : résine QuaCorr®).

Dans le prochain chapitre nous allons donc nous intéresser à un autre type de matrice totalement biosourcée, non toxique (ou très peu toxique) et dont la polymérisation est faiblement exothermique à associer avec le liège : l'huile de lin époxydée. Nous évaluerons si cette matrice peut permettre de conduire à de propriétés suffisantes, et si

tel est le cas, dans quelles conditions de mise en oeuvre (température, type de durcisseur, etc). Nous comparerons également ses performances avec celles des résines existantes sur le marché.

## **Chapitre 6 :**

**Etude des propriétés thermiques et  
mécaniques de composites en liège  
agglomérés. Comparaison avec des résines  
à base d'ELO avec des résines  
commerciales**

---

L'objectif de ce chapitre est d'exploiter une autre voie pour élaborer des composites en liège en utilisant un liant bio-sourcé. Après avoir étudié la réticulation du ELO avec des diacides carboxyliques et avec de la subérine, une étude des composites liège/ELO va être réalisée. Trois types de durcisseurs différents vont être comparés. Leurs morphologies de fracture grâce à la technique du MEB, les propriétés thermiques et les propriétés mécaniques des composites vont être étudiés. L'objectif est d'examiner s'il est possible de remplacer les résines en polyuréthane utilisées jusqu'à présent dans le commerce pour agglomérer le liège par une résine à base de ELO. Pour cela, dans une seconde partie, des échantillons commerciaux et un échantillon préparé au laboratoire avec une colle en polyuréthane commerciale vont être étudiés. Leurs morphologies ainsi que leurs propriétés thermiques et mécaniques vont être analysées et comparées avec celles des composites liège/ELO.

## 1. Les composites en liège aggloméré

Les produits en liège agglomérés sont utilisés dans de diverses applications : isolation thermique, isolation acoustique dans les studios d'enregistrement, revêtements dans les sols pour absorber les impacts, l'emballage, les semelles de chaussures et évidemment en tant que bouchon [222]. Un des premiers produits fabriqués grâce à du liège aggloméré est un gilet de sauvetage au XIX<sup>ème</sup> siècle. Le capitaine John Ross Ward a rempli ses gilets de blocs de liège aggloméré (ces derniers étaient les modèles présents sur le Titanic). Ce premier essai ouvre un nouveau champ d'opportunités où le liège de basse qualité et les résidus de liège peuvent être utilisés. Au XX<sup>ème</sup> siècle, le premier bouchon en liège aggloméré a été développé en se servant de différents types de liants comme la dextrine, la caséine ou la gélatine [222]. C'est en 1968 que le polyuréthane a commencé à être utilisé en tant que liant avec les granules de liège.

Dans le commerce, le liège aggloméré peut prendre deux formes. La première forme est du liège expansé : les granules de liège sont pressées et chauffées à 300 °C permettant à la subérine contenue dans les grains de se dégrader et donc de les agglomérer ensemble. Ce type de liège est très répandu pour isoler les bâtiments. La seconde forme est du liège aggloméré avec un liant de type résine thermodurcissable comme par exemple le polyuréthane ou la mélamine (1,3,5-triazine-2,4,6-triamine associé avec du formaldéhyde) [222]. Le choix du liant détermine les propriétés du composite final et par conséquent les applications possibles. Les produits issus de ce type d'agglomération de liège peuvent prendre diverses formes : en feuilles, rouleaux, de panneaux avec différents finis (polis, peint ou vernis). Le liège peut aussi être utilisé en tant que cœur d'une structure sandwich [223,224] en raison de sa légèreté, de sa bonne isolation acoustique et ses excellentes propriétés amortissantes [222] pour des applications dans le domaine aérospace [225]. Le liège peut aussi être aggloméré avec des thermoplastiques (polyéthylène PE ou polypropylène PP). Cette solution permet de s'abstenir de l'utilisation de solvants et réduire la toxicité lors de la mise en œuvre [226–228].

Le pétrole n'est une ressource inépuisable et une volonté d'utiliser des thermoplastiques issus de ressources naturelles émerge depuis une quinzaine d'années [229]. Des essais pour mettre en œuvre des composites avec du liège et des thermoplastiques bio-sourcés et/ou biodégradables ont été effectués. En 2015, Fernandes et al. a étudié l'association liège/thermoplastique biodégradable avec notamment le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (PHBV) qui est synthétisé naturellement par des bactéries [230]. Les composites avec du liège peuvent aussi être renforcés grâce à l'ajout de fibres naturelles comme des fibres de noix de coco ajoutés dans un composite liège/polyéthylène à haute densité (HDPE) [231]. L'association liège/HDPE a aussi été renforcée par de l'ajout de lignine et de subérine extraite à partir du liège [232]. Cependant dans ces études l'ajout de résines ou de polymères bio-sourcés a toujours été effectué avec un ratio massique de liège inférieur ou égal à 30 %. Or, dans le commerce les produits à base de liège contiennent entre 8 % et 15 % de liant selon la granulométrie utilisée. Ce travail se base donc sur un ratio de résine bio-sourcée équivalent à celui utilisé industriellement.

## 2. Préparation des échantillons

### 2.1. Liège et matrices utilisées

Dans le cadre de ce travail de thèse, différentes granulométries de granules de liège ont été testées afin de comparer leurs performances quand elles sont mélangées à diverses résines bio-sourcées. Dans le cadre de ce chapitre, la granulométrie mise en avant sera composée de grains de liège avec un diamètre compris entre 1 mm et 2 mm. En effet, cette granulométrie est utilisée dans le milieu industriel pour fabriquer des panneaux agglomérés ou des bouchons agglomérés destinés aux bouteilles de vin. En utilisant cette granulométrie pour concevoir les composites, nous nous rapprochons des conditions observées industriellement.



*Figure 6.1. Granulométrie comprise entre 1 et 2 mm.*

Le but de ce chapitre est d'étudier les propriétés thermiques et mécaniques de composites à base de liège et d'un liant à base de ELO. Pour mettre en forme les composites, le ELO a été réticulé avec trois durcisseurs différents : l'acide subérique, la subérine extraite à partir de granules de liège (voir **Chapitre 3**) et l'anhydride maléïque. Ces trois durcisseurs ont l'avantage de pouvoir être obtenus à partir de matières

premières naturelles et renouvelables. L'objectif est donc de comparer les performances de ces trois résines quand elles agissent en tant que liant avec le liège.

## 2.2. Méthode de préparation

Les composites liège/ELO vont être préparés avec un ratio 10 % ELO et 90 % liège. Dans le milieu industriel, selon les granulométries utilisées, la quantité de résine introduite dans les produits agglomérés avec des granules de liège est comprise entre 8 et 25 % de résine [5,233]. Ces échantillons vont être comparés avec un échantillon de liège en granules compressé et aggloméré sans résine. Dans le **Tableau 6.1**, les différents noms des échantillons étudiés sont présentés.

Tableau 6.1. Compositions massiques des composites liège/ELO étudiés

Noms échantillons	Composition des résines /%		Durcisseur utilisé
	Liège	ELO	
CoEMA	90	10	anhydride maléique
CoAcS			acide subérique
CoSub			subérine extraite
Liège	100	0	x

Pour l'échantillon contenant uniquement du liège, le liège est inséré dans un moule en téflon et chauffé sous une presse pendant 2 h sous une pression de 8 bar. Les paragraphes suivants vont détailler les différents protocoles d'élaboration des composites selon le durcisseur utilisé.

### 2.2.1. Durcisseur : acide subérique

Quand l'acide subérique est utilisé comme durcisseur, le ratio molaire entre les fonctions acides carboxyliques et les fonctions époxydes du ELO est de 0.8 comme dans le **Chapitre 2**.

Afin de préparer le composite, le ELO est chauffé à 45 °C afin d'abaisser la viscosité du milieu et de permettre d'éliminer les cristaux qui peuvent être formés lors du stockage de l'huile de lin époxydée. Puis le ELO est mélangé avec l'acide subérique à 45 °C à l'agitateur magnétique afin que les grains de l'acide subérique soient répartis de manière homogène au sein du ELO. Puis le liège est ajouté et est mélangé à l'aide d'une spatule afin d'imprégner le plus de grains de liège possible avec le mélange élaboré précédemment. Puis l'ensemble est inséré dans un moule en téflon (précédemment préchauffé à l'étuve à 170 °C) qui est par la suite chauffé à 170 °C pendant 1 h 30 sous une presse sous une pression de 8 bar. Puis le composite est démoulé.

### 2.2.2. Durcisseur : subérine extraite

Quand la subérine est utilisée en tant que durcisseur dans ce chapitre, il est question de la subérine extraite à l'aide du protocole n° 1 à partir de liège en grains c'est-à-dire l'échantillon GSubFPO<sub>1</sub> (voir **Chapitre 3**). De plus le ratio ELO/subérine choisi pour

la conception du composite avec le liège est le ratio 70 % ELO et 30 % subérine c'est-à-dire l'échantillon ESUB30 du **Chapitre 4**.

Afin de préparer le composite, le ELO et la subérine sont mélangés à l'aide d'un agitateur magnétique à 70 °C afin de permettre à la subérine de fondre et de rendre le mélange homogène. Puis le liège est ajouté et est mélangé à l'aide d'une spatule afin d'imprégner le plus de grains de liège possible avec le mélange élaboré précédemment. Puis l'ensemble est inséré dans un moule en téflon (précédemment préchauffé à l'étuve à 180 °C) qui est par la suite chauffé à 180 °C pendant 2 h sous une presse sous une pression de 8 bar. Puis le composite est démoulé.

### 2.2.3. *Durcisseur : anhydride maléïque*

Quand l'anhydride maléïque est utilisé, le ratio molaire entre les fonctions anhydrides et les fonctions époxy du ELO est de 1. Afin de préparer le composite, le ELO et l'anhydride maléïque sont mélangés à l'aide d'un agitateur magnétique à 45 °C afin de permettre à l'anhydride maléïque de fondre et de rendre le mélange homogène. Puis le liège est ajouté et est mélangé à l'aide d'une spatule afin d'imprégner le plus de grains de liège possible avec le mélange élaboré précédemment. Puis l'ensemble est inséré dans un moule en téflon (précédemment préchauffé à l'étuve à 180 °C) qui est par la suite chauffé à 180 °C pendant 1 h 30 sous une presse sous une pression de 8 bar. Puis le composite est démoulé.

## 3. Etude thermo-mécanique des composites liège/ELO

### 3.1. Morphologie des composites

Grâce à l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) il est possible d'observer les surfaces de fractures des échantillons Cork, CoAcS, CoEMA et CoSub (**Figure 6.2a** et **Figure 6.2b**). De la même manière que dans le **Chapitre 5**, une structure en mousse à cellules fermées peut être observée pour ces échantillons. Dans la **Figure 6.2a**, il est intéressant de noter que les parois des cellules de liège sont plus fines pour l'échantillon Cork en comparaison avec CoAcS, CoEMA et CoSub. La résine adhère au niveau des parois des cellules jouant un rôle de renforcement.

a

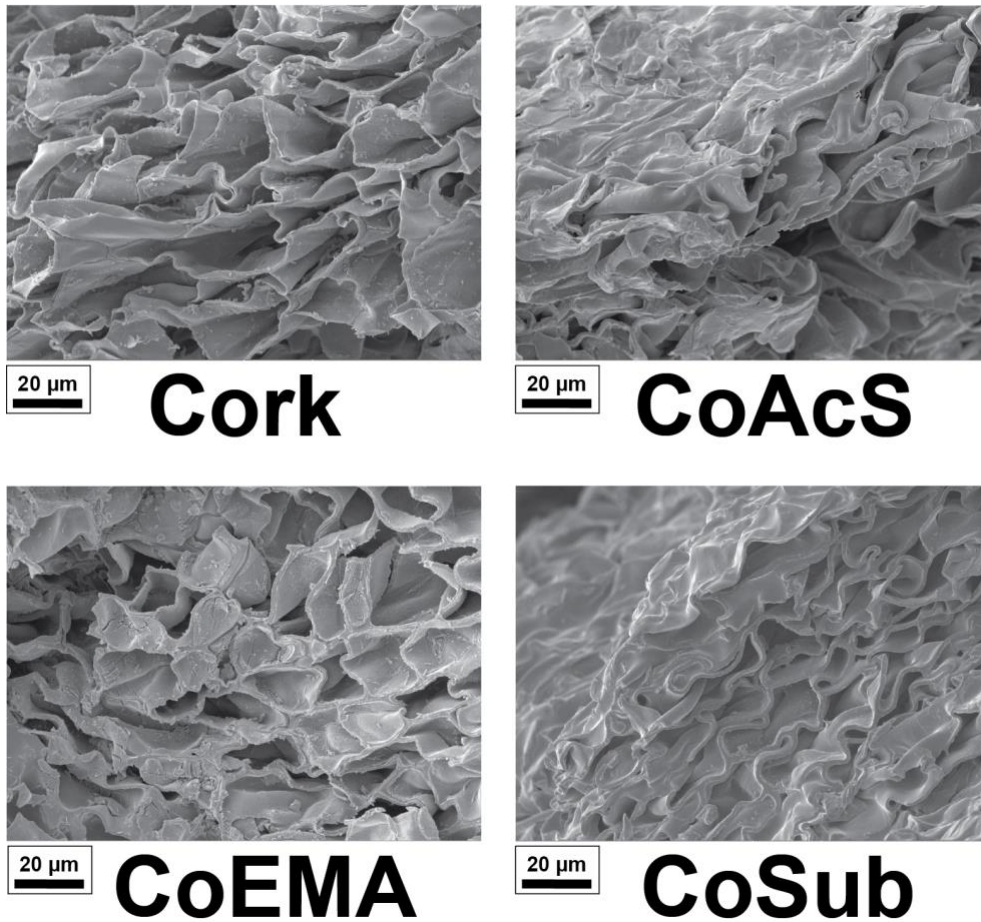


Figure 6.2a. Surface de fracture en microscopie électronique à balayage (MEB) pour les échantillons Cork, CoAcS, CoEMA et CoSub (grossissement  $\times 2500$ )

La **Figure 6.2b** présente les surfaces de fracture en MEB avec un plus grand grossissement, afin d'observer l'adhésion de la résine au niveau de la paroi cellulaire du liège. Dans le cas de Cork, deux parois de deux cellules voisines se distinguent facilement, du vide peut même être aperçu entre deux cellules. Dans le cas de CoSub et CoAcS, ces espaces sont comblés par la résine de ELO et remplissent même certaines cellules. Le caractère résineux de la subérine peut être observé car les cellules paraissent enrobées. Dans le cas de CoEMA, la résine a également adhéré aux parois des cellules, en couche assez épaisse, mais a eu tendance à craquer. Cette observation peut indiquer une meilleure réticulation de cette résine par rapport à l'utilisation de l'acide subérique ou de la subérine en tant que durcisseur. Ou alors que la résine ELO/anhydride maléique est une résine plus rigide mais également plus fragile par rapport à l'utilisation d'autres durcisseurs.

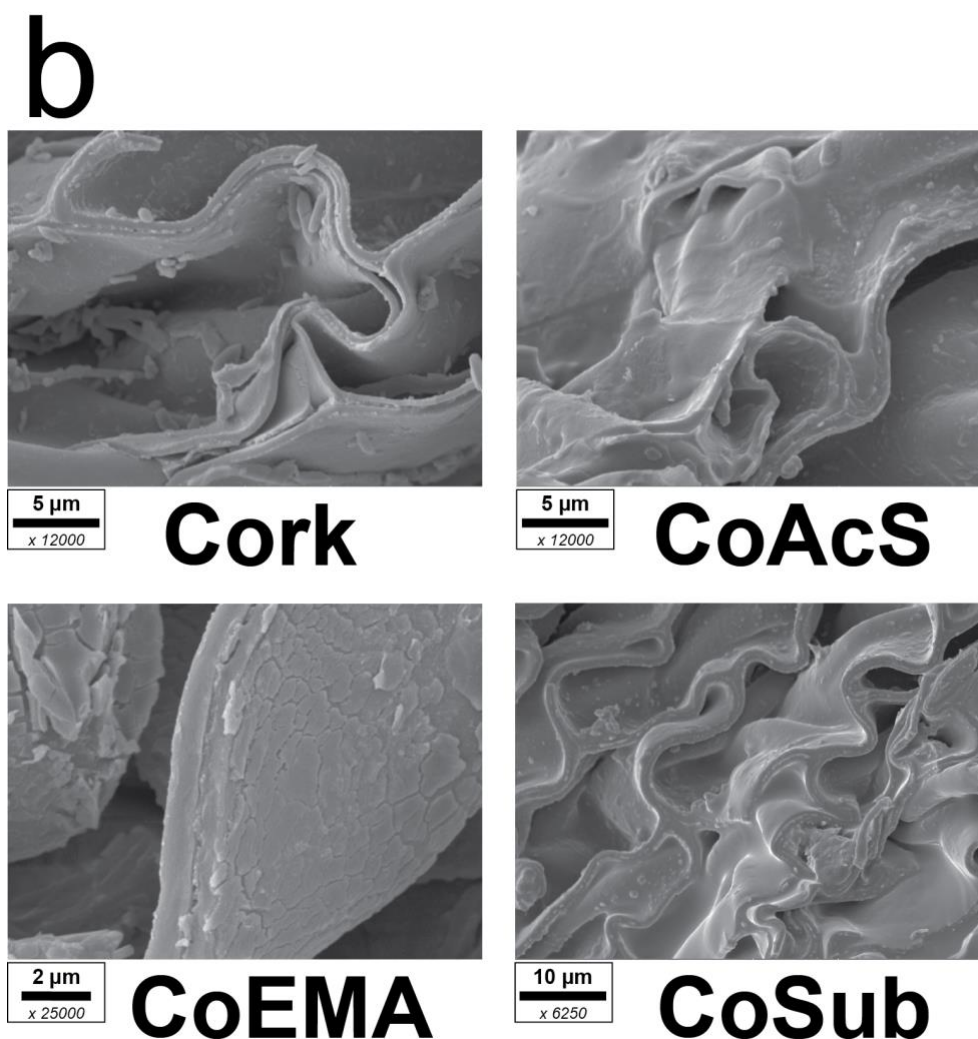


Figure 6.2b. Surface de fracture en microscopie électronique à balayage (MEB) pour les échantillons Cork, CoAcS, CoEMA et CoSub avec un plus fort grossissement (indiqué sous l'échelle)

### 3.2. Etude de la dégradation

#### 3.2.1. Analyse thermogravimétrique

La **Figure 6.3** présente la variation de masse des composites liège/ELO et du liège compressé en fonction de la température à une vitesse de chauffage de  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Jusqu'à la température de  $225\text{ °C}$  les quatre échantillons présentent les mêmes profils de perte de masse. Une première perte de masse caractérisée par la  $T_{10\%}$  est observée à  $275\text{ °C}$  pour le liège et les composites ELO/Subérine perdent 10 % de masse entre  $290$  et  $300\text{ °C}$ . Comme la quantité de résine est très faible dans les composites, les composites liège/ELO présentés ici commencent à se dégrader à des températures proches des températures observées dans la littérature pour le liège seul [155]. Cependant l'ajout de résine permet d'augmenter cette température de première dégradation. De plus il peut être observé que l'échantillon le plus stable thermiquement est l'échantillon CoSub. D'après la courbe dérivée, il peut être observé un premier pic de dégradation pour les quatre échantillons entre  $333\text{ °C}$  et  $343\text{ °C}$ . La vitesse de dégradation est la plus

haute pour le liège seul, avec le pic de dégradation le plus intense ; l'ajout de la résine de ELO permet de ralentir le procédé de dégradation. Plus précisément, l'utilisation de l'anhydride maléique en tant que durcisseur permet de diminuer considérablement la vitesse de dégradation. L'intensité des pics pour les échantillons CoSub et CoAcS est plus importante que pour l'échantillon CoEMA. En effet, ce pic de dégradation correspond à la dégradation de la subérine d'après Sen et al. [154]. L'échantillon CoSub contient de la subérine au sein de la résine en plus de la subérine contenue dans le liège et CoAcS possède des longues chaînes carbonées à l'inverse de CoEMA ce qui peut expliquer le phénomène.

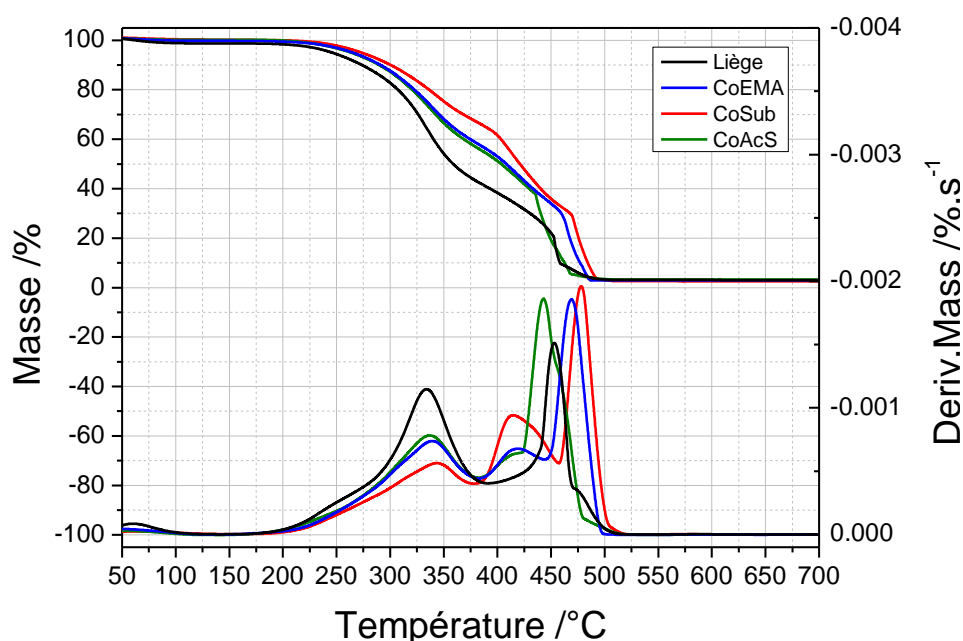


Figure 6.3. Courbe de thermogravimétrie du liège et des composites liège/ELO réticulés avec trois durcisseurs différents à  $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  sous  $50\text{ mL}$  d'air et sa courbe dérivée

Puis une seconde étape de dégradation peut-être observée à environ  $415\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour les composites liège/ELO. En effet, la dégradation du ELO survient selon la littérature à une température de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  [74,82,113]. L'ajout de liège en plus de la réticulation du ELO avec le durcisseur permet de retarder la dégradation du ELO. L'intensité de ce pic de dégradation est d'ailleurs plus faible quand l'acide subérique ou la subérine sont utilisés par rapport à l'anhydride maléique. La matrice du composite a tendance à se dégrader plus rapidement quand l'anhydride maléique est utilisé. Par ailleurs ce pic de dégradation correspond également à rupture des liaisons esters formées lors de la réticulation de l'huile de lin époxydée et des trois différents durcisseurs [73]. En effet, dans le **Chapitre 2** et le **Chapitre 4**, il a été indiqué que le ELO formait des liaisons esters lors de sa réticulation avec l'acide subérique et la subérine extraite. Or des liaisons esters se forment également entre les fonctions époxy et la fonction anhydride [78]. La molécule d'anhydride maléique étant plus petite, il y a moins de gêne stérique et les liaisons

peuvent être plus facilement rompues ce qui pourrait expliquer la grande vitesse de dégradation. Enfin, la carbonisation des échantillons survient à des températures distinctes pour les quatre échantillons. La carbonisation se produit à 442 °C pour l'échantillon CoAcS ce qui est la plus faible température alors que pour CoSub et CoEMA la carbonisation se produit à 469 °C et 477 °C respectivement. Par ailleurs, dans le **Chapitre 2**, il était indiqué que la carbonisation du ELO avec l'acide subérique survenait à 520 °C environ. Et d'après la **Figure 6.3**, la carbonisation du liège se produit à 450 °C. Le composite liège/ELO est donc plus stable thermiquement grâce à l'ajout des résines. Cependant la carbonisation est plus lente pour le liège seul.

### 3.2.2. Etude de la cinétique de dégradation

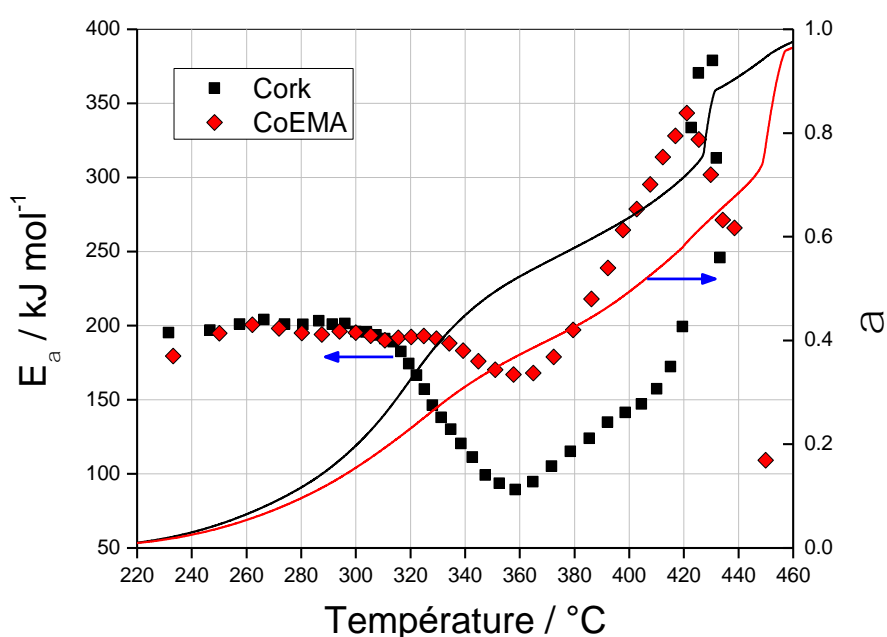


Figure 6.4. Energie d'activation apparente  $E_a$  (à gauche) et taux de conversion  $\alpha$  (à droite) en fonction de la température pour l'échantillon Liège et CoEMA

En chauffant, les polymères se dégradent en formant des produits de plus faible masse moléculaire [173]. Ce procédé implique la rupture de liaisons entre des atomes individuels. Selon le matériau, l'énergie d'activation de dégradation thermique peut varier et dévoiler un mécanisme en plusieurs étapes. La cinétique de dégradation de l'échantillon liège et du composite CoEMA a été étudiée par la méthode isoconversionnelle avancée non isotherme [91,173]. Le taux de conversion  $\alpha$  a été calculé d'après la méthode énoncée dans le **Chapitre 2 - Partie 3.1.2**. La **Figure 6.4** présente l'énergie d'activation  $E_a$  et le taux de conversion en fonction de la température.

### Pour $T < 320$ °C

L'échantillon Liège et CoEMA possèdent le même profil de dégradation entre 220 °C et 460 °C. Pour  $T < 320$  °C, Liège et CoEMA ont la même énergie d'activation de dégradation qui est à peu près constante à  $\sim 200$  kJ.mol<sup>-1</sup>, nous sommes dans le cas d'un contrôle de la réaction globale par mécanisme en une seule étape. Dans ce cas, il est possible de déterminer la fonction décrivant le modèle de réaction  $g(\alpha)$  [94]. Dans un premier temps,  $\ln(\mathcal{A})$  a été déterminé en utilisant la méthode de Tang et al. [234] puis la fonction  $g(\alpha)$  a été calculée grâce à la méthode des paramètres cinétiques invariants (IKP method) [98,234,235]. Cette méthode est basée sur l'observation que la même courbe expérimentale  $\alpha = \alpha(T)$  peut être décrite convenablement par de nombreuses fonctions  $g(\alpha)$  et pour un unique  $\alpha = \alpha(T)$  [235]. La formule de  $g(\alpha)$  est présentée dans l'**Equation 4.1** et les fonctions réactionnelles théoriques comparées avec les fonctions  $g(\alpha)$  expérimentales sont listées dans le **Tableau 6.2**.

Tableau 6.2. . Modèle de réaction utilisés dans la chimie à l'état solide

N°	Modèle de réaction	$g(\alpha)$
1	Loi de puissance	$\alpha^{1/4}$
2	Loi de puissance	$\alpha^{1/3}$
3	Loi de puissance	$\alpha^{1/2}$
4	Loi de puissance	$\alpha^{3/2}$
5	Diffusion 1D	$\alpha^2$
6	Mampel (1 <sup>er</sup> ordre)	$-\ln(1 - \alpha)$
7	Avrami-Esrofeev	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
8	Avrami-Esrofeev	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
9	Avrami-Esrofeev	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
10	Diffusion 3D	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
11	Contraction d'une sphère	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
12	Contraction d'un cylindre	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
13	Diffusion 2D	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
14	Second ordre	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$

La **Figure 6.5** présente la variation de  $\ln(\mathcal{A})$  en fonction du taux de conversion  $\alpha$  pour Cork et CoEMA. Pour  $0 < \alpha < 0.3$ , la valeur de  $\ln(\mathcal{A})$  est constante, le calcul de  $g(\alpha)$  pour Cork et CoEMA a donc été effectué pour cette plage de taux de conversion. La **Figure 6.6** compare les fonctions  $g(\alpha)$  expérimentales de Cork et CoEMA avec les différents modèles de réaction présentés dans le **Tableau 6.2**. Le modèle de réaction se rapprochant le plus du comportement des modèles de réactions expérimentaux de Cork et CoEMA est donc  $g_{10}(\alpha)$  qui correspond à mécanisme de diffusion 3D.

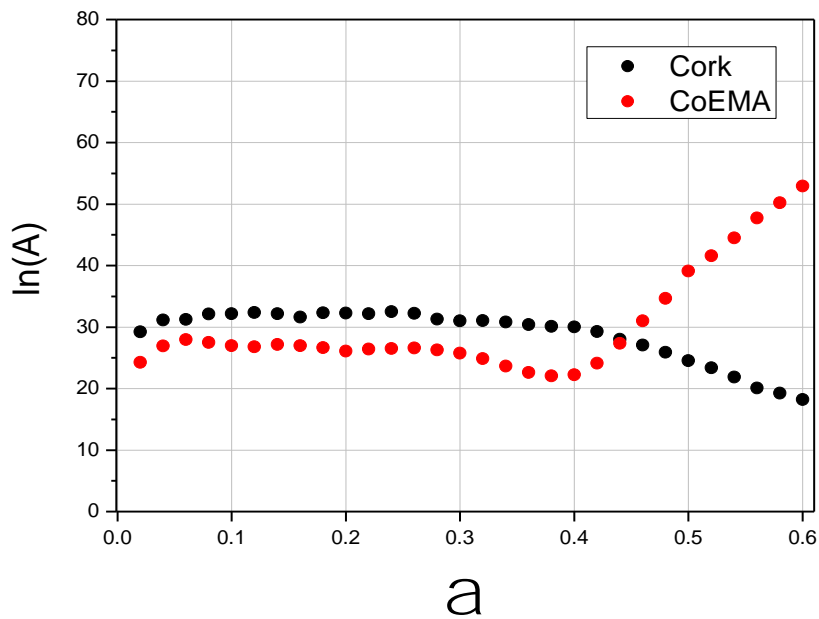


Figure 6.5. Variation de  $\ln(A)$  en fonction du taux de conversion  $\alpha$ .

#### Pour $T > 320$ °C

L'énergie d'activation de dégradation de Cork et CoEMA diminue jusqu'à 360 °C de plus de 100 kJ.mol<sup>-1</sup> pour Cork et seulement de 20 kJ.mol<sup>-1</sup> pour CoEMA. D'après la littérature, on peut estimer qu'à partir de 320 °C, la dégradation de la subérine du liège se produit [15]. La diminution de l'énergie d'activation est donc plus faible pour CoEMA. L'ajout de résine permet alors d'augmenter la stabilité thermique du liège. A partir de 360 °C, une augmentation continue de l'énergie d'activation peut être observée pour CoEMA (jusqu'à 350 kJ.mol<sup>-1</sup>) et Cork (jusqu'à 200 kJ.mol<sup>-1</sup>) ce qui témoigne d'une rupture aléatoire des chaînes [236]. Les chaînes des molécules associées à la résine et au liège dans CoEMA sont impliquées dans ce processus, ce qui explique l'augmentation plus importante pour CoEMA. Enfin à partir de 420 °C, le caractère aléatoire de  $E_\alpha$  pour les deux échantillons met en avant le procédé de carbonisation des matériaux. D'après la **Figure 6.3**, la carbonisation du liège seul était plus lente et la **Figure 6.4** montre que  $E_\alpha$  augmente jusqu'à 380 kJ.mol<sup>-1</sup>. L'énergie mise en jeu pour cette étape est plus importante pour Cork par rapport à CoEMA ce qui explique la perte de vitesse observée dans la **Figure 6.3**.

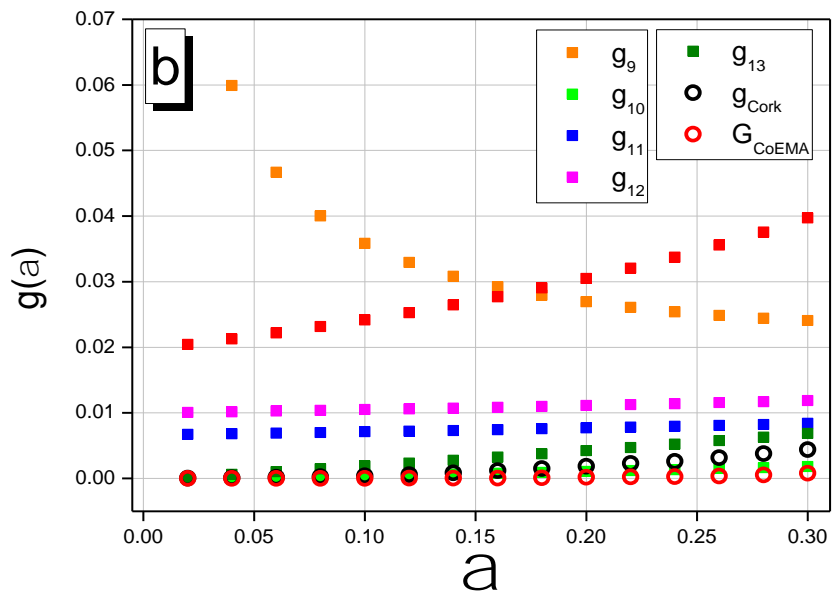
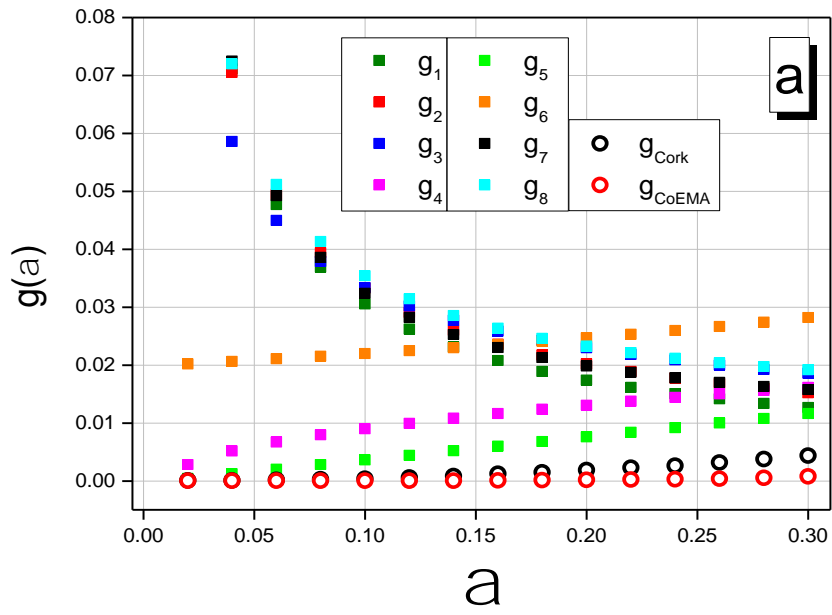


Figure 6.6. Variation de  $g_{\text{Cork}}$  et  $g_{\text{CoEMA}}$  (cercles vides) comparés avec les modèles de réactions théoriques a) de  $g_1$  à  $g_8$  et b) de  $g_9$  à  $g_{13}$  (carrés pleins) en fonction de  $\alpha$

### 3.3. Etude des propriétés mécaniques

La **Figure 6.7** présente le module élastique  $E'$  et la variation de  $\tan(\delta)$  en fonction de la température pour le liège et les composites liège/ELO.

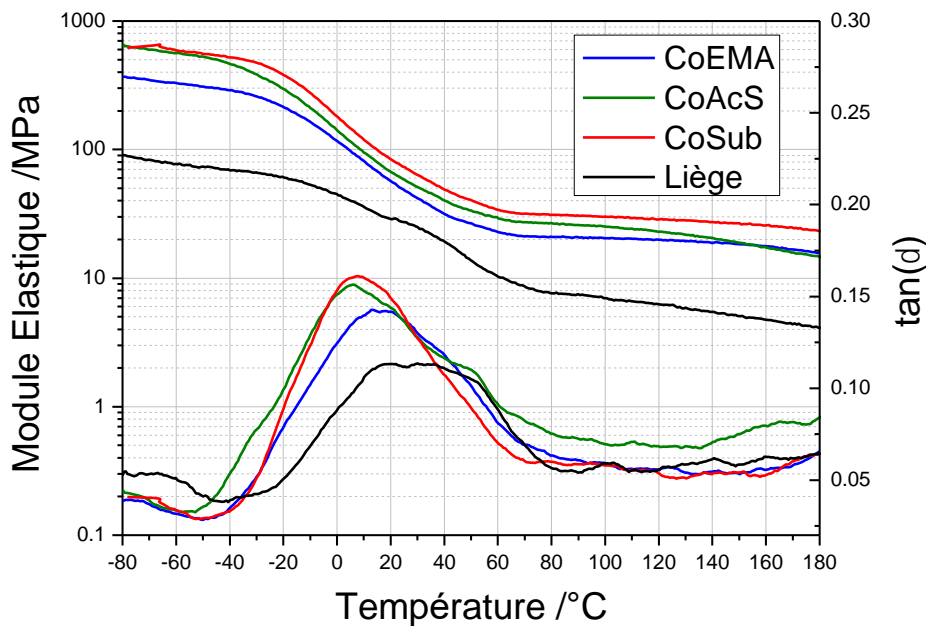


Figure 6.7. Variation du module élastique  $E'$  et de  $\tan(\delta)$  en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz et une vitesse de chauffage de 2 °C.min<sup>-1</sup>

Il peut être observé dans un premier temps que les modules élastiques des composites liège/ELO sont plus élevés que pour l'échantillon composé uniquement de liège. De la même manière que dans le **Chapitre 5**, l'ajout d'une résine permet d'augmenter la rigidité du liège aussi bien à l'état vitreux ou caoutchoutique. Le module élastique de l'échantillon CoEMA chute de 300 à 20 MPa pour passer de l'état vitreux à l'état caoutchoutique ce qui est le plus faible écart entre les trois composites (CoAcS passe de 600 à 30 MPa). L'utilisation de l'anhydride maléique ne facilite pas la relaxation et la mobilité des chaînes ce qui peut être expliqué par la structure de la molécule. D'après les courbes de  $\tan(\delta)$ , la relaxation des chaînes du liège s'effectue entre -20 et 80 °C et un pic peut être observé entre 20 et 50 °C. Cette observation est due aux nombreux composés chimiques constituant le liège et est en accord avec les données de la littérature [237]. Le liège seul présente un pic de relaxation lié à la relaxation de la subérine [237]. Cependant le pic de  $\tan(\delta)$  du liège est moins haut que pour les composites ce qui montre que la résine se relaxe en plus de la subérine. Les courbes de  $\tan(\delta)$  des composites sont moins étalées et le pic est plus haut et est unique ce qui montre que la matrice a réagi avec le liège et forme alors une entité homogène. La relaxation  $\alpha$  de CoEMA et CoAcS se situe à une température  $T_\alpha$  d'environ 10 °C alors que pour CoEMA,  $T_\alpha = 18$  °C. La structure de la molécule d'anhydride maléique permet au composite une meilleure réticulation. Il est intéressant de noter que les plus hautes valeurs de module sont obtenues avec la subérine, qui est un constituant du liège.

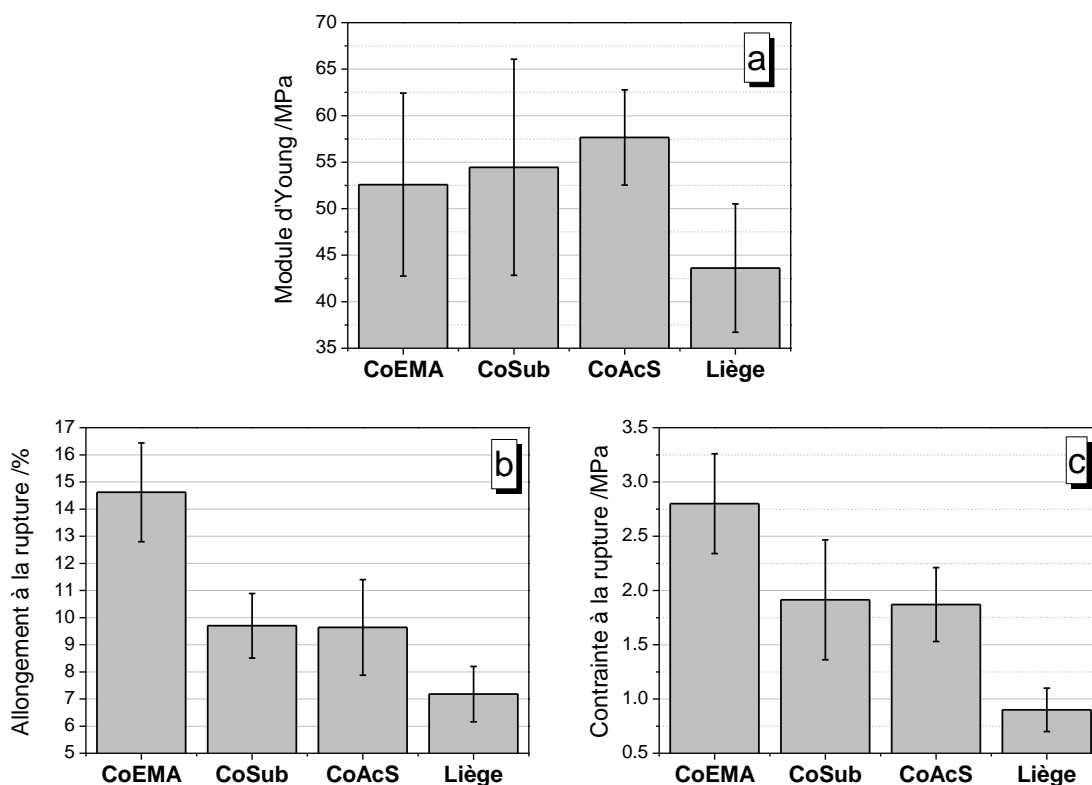


Figure 6.8. Courbes d'essais de traction à  $2 \text{ mm.min}^{-1}$  avec a) le module d'Young  $E$  b) l'allongement à la rupture  $\varepsilon$  et c) la contrainte à la rupture  $\sigma$

Les essais de traction réalisés à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  et présentés en **Figure 6.8**, montrent le module d'Young  $E$  (**Figure 6.8a**), la contrainte à la rupture  $\sigma$  (**Figure 6.8b**) et l'allongement à la rupture  $\varepsilon$  (**Figure 6.8c**). En accord avec les résultats de DMA, il peut être observé que le liège sans matrice à l'intérieur est plus fragile avec une faible contrainte à la rupture par rapport aux composites liège/ELO. De plus, comme le maximum de  $\tan(\delta)$  de CoEMA se situe à environ  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ , les valeurs de  $\sigma$  et  $\varepsilon$  sont maximales d'après la **Figure 6.8b** et la **Figure 6.8c** [117]. L'utilisation de l'anhydride maléique en tant que durcisseur avec le ELO avec le liège permet alors d'obtenir un matériau dont la mise en forme va être facilitée. Le module d'Young  $E$  est plus faible pour CoEMA ce qui est en accord avec les résultats du module élastique  $E'$  en **Figure 6.7**. L'utilisation de CoEMA semble à privilégier car la mise en forme du matériau semble être facilitée.

#### 4. Etude des propriétés thermo-mécaniques d'échantillons commerciaux

Les propriétés thermo-mécaniques d'échantillons issus de matériaux commercialisés ou de grains de liège agglomérés avec une colle utilisée en industrie vont être étudiées afin de les comparer aux échantillons fabriqués au laboratoire avec le ELO.

#### 4.1. Présentation des échantillons

Dans cette partie, plusieurs échantillons déjà commercialisés vont être étudiés.

- **Bouchon aggloméré AggloB** : approvisionné par l'entreprise *Prima-Liège* il est composé de liège aggloméré avec une colle en polyuréthane alimentaire et mis en forme par un système d'extrusion.
- **Panneau aggloméré MIXT** : fournit par l'entreprise *Lièges-Mélior*, il est composé de granules de lièges (avec une granulométrie comprise entre 1 et 4 mm) agglomérées par une colle en polyuréthane. Il peut être utilisé en tant que sous-couche de parquets flottants.

Puis un dernier échantillon, **Resi**, a été élaboré au laboratoire avec des grains de lièges de granulométrie 1-2 mm et une résine en polyuréthane provenant de l'entreprise *Resibras*. Cette résine est polymérisée à chaud avec le liège (avec une température comprise entre 110 et 120 °C) et sert dans l'agglomération de granules de liège pour fabriquer des bouchons.

Un composite contenant 10 % de résine a été élaboré au laboratoire. La granulométrie utilisée dans les deux cas est comprise entre 1 et 2 mm. La résine a été mélangée à température ambiante avec le liège et a été insérée dans un moule en téflon qui est pressé à 120 °C pendant une heure sous une pression de 8 bars. Le moule en téflon a été pré-chauffé à 120 °C au préalable.

Dans le **Tableau 6.3** les noms des différents échantillons comparés et analysés dans cette dernière partie sont présentés.

Tableau 6.3. Noms attribués aux différents échantillons commerciaux

Nom attribué	Échantillon correspondant	
<b>Resi</b>	Composite liège/liant en polyuréthane avec 10 % de liant	
<b>AggloB</b>		Bouchon aggloméré
<b>MIXT</b>		Panneau aggloméré MIXT

#### 4.2. Morphologie des échantillons

La **Figure 6.9** présente les surfaces de fracture des échantillons MIXT et RESI à deux grossissements différents. Il peut être noté que l'échantillon MIXT, qui est un échantillon provenant du commerce possède une résine qui recouvre les grains de liège ainsi que les cellules de liège. Cependant il n'est pas possible de distinguer un renforcement au niveau des parois qui sont recouvertes entièrement par la résine quand les cellules sont recouvertes. La résine en polyuréthane semble se placer comme une couche supplémentaire sur la surface de l'échantillon MIXT. Pour l'échantillon Resi, des zones avec ou sans résines peuvent être distinguées. Quand la résine recouvre les cellules de liège, les parois des cellules sont difficilement visibles. L'utilisation du polyuréthane

ne montre pas d'interactions avec les parois cellulaires du liège en comparaison avec les composites liège/ELO.

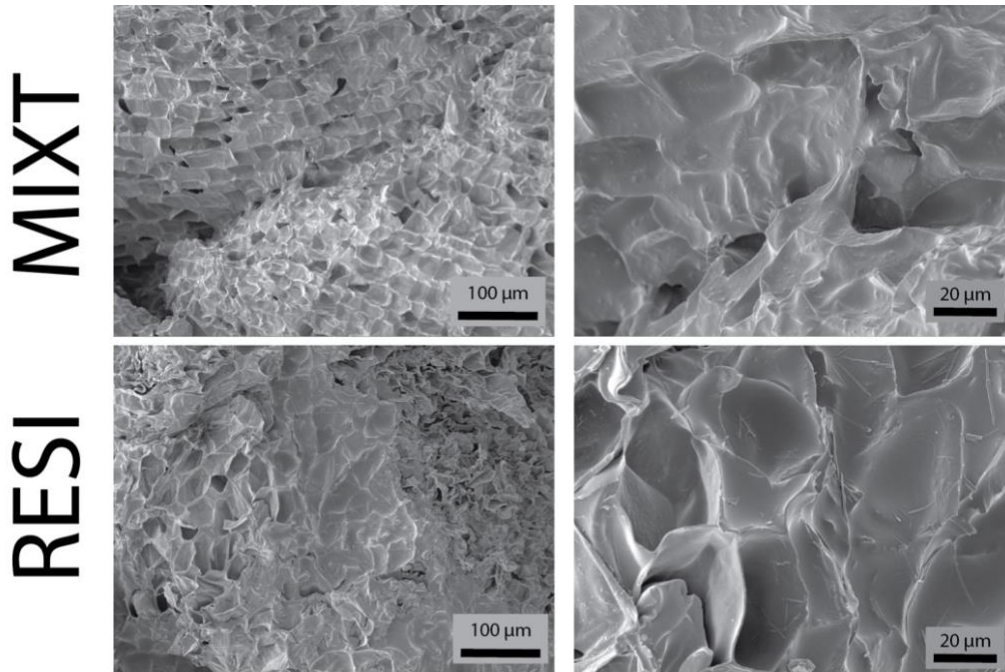


Figure 6.9. Surface de fracture en microscopie électronique à balayage (MEB) pour les échantillons Cork, CoAcS, CoEMA et CoSub

#### 4.3. Analyse thermogravimétrique

La **Figure 6.10** présente la dégradation des échantillons commerciaux en fonction de la température avec la variation de la masse et de sa dérivée. MIXT se dégrade à des températures plus faibles que les autres échantillons, sa température  $T_{10\%}$  est la plus faible à 257 °C. Resi et AggloB possèdent une  $T_{10\%}$  plus élevée à environ 283 °C ce qui se rapproche des valeurs trouvées pour les composites liège/ELO présentés précédemment même si ces derniers commencent à se dégrader à des températures plus proches de 290 °C. Les composites liège/ELO se dégradent alors à des températures plus élevées que les échantillons commerciaux, surtout par rapport à MIXT. En observant la variation de la dérivée de la perte de masse des échantillons, deux étapes majeures de dégradation peuvent être distinguées. Ces deux étapes sont la rupture des liaisons des acides gras de la subérine et la carbonisation. La première étape s'identifie grâce à un pic compris entre 313 °C (pour MIXT et AggloB) et 325 °C (pour Resi) qui sont des températures qui se trouvent dans la littérature pour le liège seul [154]. La colle en polyuréthane ne réagit pas avec le liège et ne sert que de liant et donc ne modifie pas la résistance thermique du matériau.

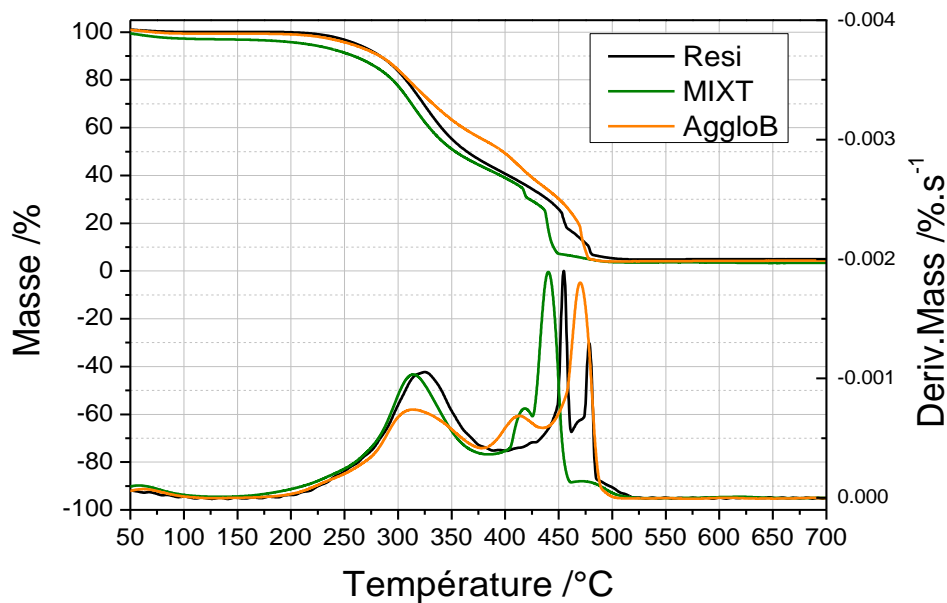


Figure 6.10. Variation de la masse des échantillons commerciaux et de sa dérivée en fonction de la température

En effet dans le cas des composites liège/ELO, ce premier pic de dégradation apparaît entre 333 °C et 343 °C et l'ajout de ELO a permis de modifier le comportement du liège. La carbonisation des échantillons s'effectue à 439 °C pour MIXT 469 °C pour AggloB qui sont des valeurs comparables à celles mesurées pour les composites liège/ELO. Il semble que la carbonisation de Resi se déroule en deux étapes : une première étape à 456 °C qui correspondrait à la carbonisation du liège et une seconde étape à 479 °C qui correspondrait à la carbonisation de la résine en polyuréthane. De même, la dégradation de la résine en polyuréthane peut s'observer pour les échantillons AggloB et MIXT où un pic dans la courbe dérivée apparaît à 412 et 425 °C respectivement. Dans la littérature, la dégradation des cycles aromatiques des polyuréthane s'effectue entre 400 °C et 500°C [238]. La stabilité thermique de ces échantillons est comparable à celle mesurée pour les composites liège/ELO ; cependant la dégradation des échantillons commerciaux commence à des températures plus basses faibles. Au niveau de la stabilité thermique, les composites liège/ELO pourraient être utilisés pour les mêmes applications que les échantillons de liège agglomérés déjà commercialisés

#### 4.4. Étude des propriétés mécaniques

La **Figure 6.11** présente la variation du module élastique et de  $\tan(\delta)$  en fonction de la température pour AggloB, MIXT et Resi. À 70 °C, les modules élastiques sont compris entre 110 MPa et 230 MPa et à 120 °C, le module élastique est compris entre 11 MPa et 16 MPa pour les échantillons commerciaux.

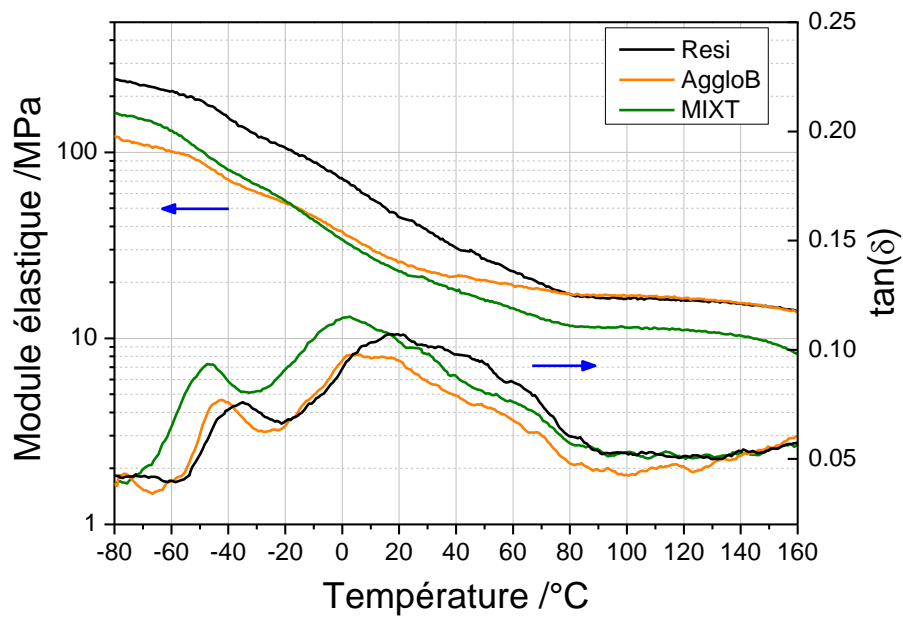


Figure 6.11. Module élastique et  $\tan(\delta)$  des échantillons de liège commerciaux en fonction de la température

Ces valeurs sont deux fois plus faibles par rapport à CoEMA et trois fois plus faible par rapport à CoAcS et CoSub (voir **Figure 6.7**) aussi bien à l'état vitreux qu'à l'état caoutchoutique. Les résines à base de ELO, indépendamment du durcisseur utilisé apportent plus de rigidité quand elles sont associées avec le liège par rapport à la colle en polyuréthane.

Par ailleurs, d'après les pics observés sur la courbe de  $\tan(\delta)$ , les échantillons commerciaux possèdent deux transitions  $\alpha$  distinctes à  $\sim -40$  °C et à  $\sim 10$  °C. Ces deux transitions  $\alpha$  peuvent être associées grâce à la littérature aux températures de transitions vitreuses du polyuréthane et du liège pris séparément. En effet, la température de transition vitreuse du polyuréthane est comprise entre 50 °C et 30 °C [238–240]. Cette remarque montre que le liège et la résine en polyuréthane ne réagissent pas ensemble pour former un matériau homogène alors que les courbes de  $\tan(\delta)$  des composites liège/ELO ne présentent qu'un seul pic. De plus, il peut être noté que la relaxation des échantillons commerciaux s'étale de -70 °C à 80 °C ce qui est presque similaire aux composites liège/ELO. La plage de température de la mise en forme des composites liège/ELO est donc comparable à celle des matériaux utilisés dans le domaine du bâtiment ou du bouchon.

D'après la **Figure 6.12**, le module d'Young  $E$  et la contrainte à la rupture  $\sigma$  de l'échantillon MIXT sont 2.5 fois plus faibles que pour les composites liège/ELO. Les composites liège/ELO sont donc plus rigides et plus résistants par rapport à MIXT. L'allongement à la rupture de MIXT est cependant équivalent à celui de CoSub et CoAcS. Au niveau des propriétés mécaniques en traction les échantillons CoSub et CoAcS sont donc des composites plus rigides et plus résistants mais avec la même

élasticité. L'incorporation d'une résine en polyuréthane dans le liège permet d'obtenir un matériau avec un meilleur  $\varepsilon$  et une meilleure rigidité par rapport à l'incorporation d'une résine réticulé avec du ELO. Cependant CoEMA et Resi ont quasiment la même valeur de  $\sigma$  ce qui montre que CoEMA possède une résistance à la traction similaire à un échantillon contenant une résine en polyuréthane.

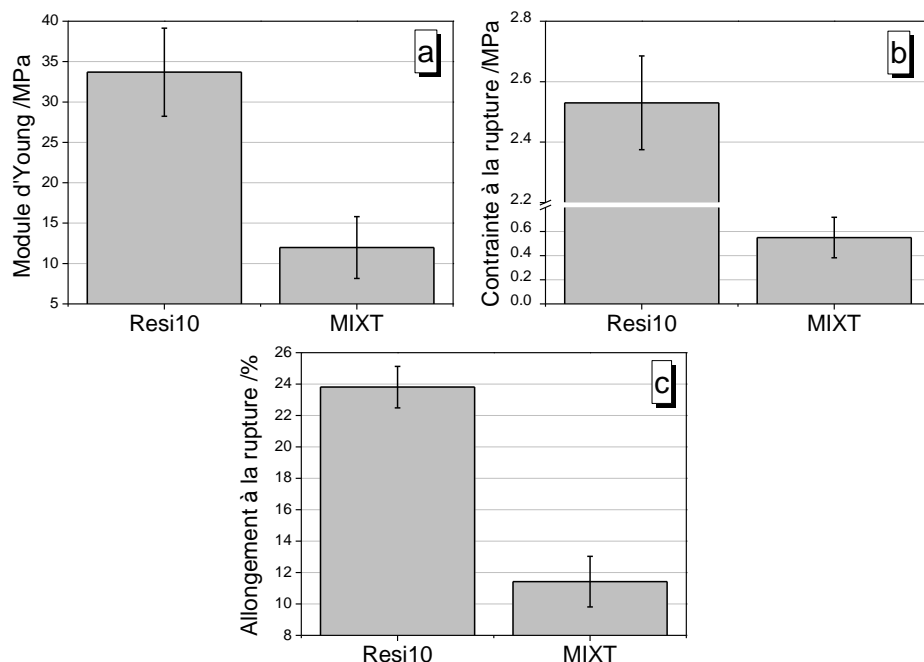


Figure 6.12. Courbes d'essais de traction à  $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  avec a) le module d'Young  $E$  b) l'allongement à la rupture  $\varepsilon$  et c) la contrainte à la rupture  $\sigma$

## Conclusion

Une nouvelle proposition de liant bio-sourcé pour agglomérer le liège a été explorée. Plusieurs durcisseurs ont été comparés et leurs propriétés thermiques et mécaniques ont été analysées en prenant comme référence un échantillon contenant uniquement du liège. Dans un premier temps, l'ajout du ELO, peut-être le durcisseur avec lequel il est réticulé, permet d'augmenter la stabilité thermique du liège. Cette observation a été confirmée grâce à l'étude de la cinétique de dégradation de l'échantillon de liège seul avec CoEMA avec la méthode isoconversionnelle avancée non-isotherme. Par ailleurs, il a été démontré que la première étape du mécanisme de dégradation d'un échantillon contenant du liège est un mécanisme de diffusion en trois dimensions. L'étude de la morphologie et des propriétés mécaniques des composites ont montré que CoEMA, CoSub et CoAcS sont homogènes et que l'ajout de résine renforce les parois cellulaires du liège. CoEMA est l'échantillon le plus rigide mais possédant la plus grande valeur de  $\varepsilon$ , avec  $T_{\alpha} = 18 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ce qui est proche de la température ambiante. Sa mise en forme est donc facilitée par rapport à CoSub et CoAcS. Des échantillons dits « commerciaux » ont été comparés avec les composites élaborés au laboratoire. La résine ne semble pas former un matériau aux propriétés homogènes car les résultats de DMA montrent deux

relaxations  $\alpha$  distinctes. De plus, la stabilité thermique des composites réticulés avec le ELO semble similaire à celle des échantillons commerciaux. Ces résultats semblent encourageants pour tester en condition « industrielle » un composite liège/ELO.

# **Chapitre 7 :**

## **Conclusions et perspectives**

---

Dans le cadre de cette thèse plusieurs voies de valorisation du liège ont été étudiées en utilisant soit le liège en grains seul soit en utilisant la subérine extraite à partir du liège. La valorisation du liège est importante pour de nombreuses raisons. La première est écologique, il est nécessaire de préserver les subéraies qui représentent un « piège à CO<sub>2</sub> » et de nombreuses espèces vivantes y trouvent refuge. La deuxième raison est que la fabrication de produits à base de liège comme les bouchons génèrent des tonnes de résidus et constituent alors un déchet non utilisé. Enfin, en France, l'exploitation des subéraies et des chênes-lièges est moins active qu'au Portugal et en Espagne ce qui peut entraîner des incendies des forêts de chêne-liège et une détérioration des sols.

## 1. Conclusions

Ce manuscrit de thèse a exploré une première voie de valorisation dans le **Chapitre 2** en se focalisant sur l'élaboration de résines bio-sourcées à l'aide d'huile de lin époxydée. Dans un premier temps, le mécanisme de polymérisation de l'huile de lin époxydée a été étudié en utilisant des acides dicarboxyliques en tant que durcisseur (sans initiateurs de réaction) grâce à la méthode isoconversionnelle avancée non-isotherme. Ce premier travail permet de mettre en évidence l'impact de la longueur de la chaîne carbonée de l'acide dicarboxylique utilisé sur la réticulation du ELO. L'acide succinique en tant que durcisseur se démarque en ayant une plus haute énergie d'activation que l'acide subérique et l'acide sébacique et ce même après la gélification du système avec une viscosité qui augmente constamment. Cependant, la réaction débute dans le même domaine de température que les autres systèmes et les vitesses de réactions sont similaires voir supérieures ce qui a été expliqué par la présence d'un plus grand nombre de chocs efficaces entre les molécules pour ce système (facteur pré-exponentiel plus élevé). Un unique programme de température a été appliqué pour effectuer les films solides ELO/acides dicarboxyliques. Ce programme a montré que l'acide succinique permet d'obtenir une plus grande rigidité mais également une meilleure élasticité. Ce premier travail permet d'avoir une première compréhension des mécanismes de la polymérisation et de l'influence de chacun des paramètres clé (temps, température, viscosité, ratios) afin de pouvoir réaliser des composites résine/liège et optimiser les conditions opératoires dans une seconde partie du travail de thèse.

La réticulation du ELO a aussi été étudiée en utilisant un autre type de durcisseur qui est un produit naturel extrait du liège : la subérine. La subérine est le composant majoritaire du liège et est responsable des nombreuses propriétés du liège comme l'hydrophobie, l'élasticité ou la légèreté par exemple. Avant d'étudier la résine ELO/Subérine il a été nécessaire d'optimiser et d'élaborer un nouveau procédé d'extraction de la subérine dans le **Chapitre 3**. Les monomères constituant la subérine sont composés essentiellement de longues chaînes aliphatiques avec en majorité des acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques et des  $\omega$ -hydroxyacides. La subérine a déjà fait l'objet de brevets dans le secteur des cosmétiques et a déjà été mise en avant pour des applications

pharmacologiques mais elle n'a jamais été produite en grande quantité pour élaborer des résines thermodurcissables. Dans le cadre de cette thèse, le but a été de trouver un moyen d'extraire la subérine en se rapprochant le plus possible de contraintes liées aux industries chimiques en proposant un protocole simple, peu toxique et faible en consommation d'énergie. Le protocole qui a été proposée est une hydrolyse basique mais qui présente une particularité : le produit final de subérine prend la forme de deux textures différentes après une re-solubilisation dans de l'acétate d'éthyle. La première fraction prend la forme d'une pâte résineuse caractéristique de la subérine. La seconde fraction prend la forme d'une poudre. Au niveau des fonctions chimiques présentes, la fraction poudre contient essentiellement des longues chaînes aliphatiques sans insaturations avec des fonctions acides carboxyliques en bout de chaîne alors que la fraction pâte contient toutes les fonctions trouvées habituellement dans la littérature connue de la subérine. Par ailleurs, la fraction poudre cristallise quasi instantanément et les températures de fusion demeurent élevées même à une grande vitesse de refroidissement. Le caractère cristallin de cette poudre est mis en avant grâce à la présence de sphérolites par microscopie optique. L'utilisation de cette subérine sous forme de poudre est aussi intéressante car la poudre est une matière non-collante facilement manipulable. Cependant le rendement de la poudre est seulement de 10 % environ en comparaison avec la fraction pâte qui est d'environ 26 %. Un second protocole a été élaboré dans lequel le liège n'a pas subi de pré-extraction des extractibles et n'a pas été chauffé durant tout le protocole. Ce protocole permet alors de se rapprocher des contraintes d'une extraction à l'échelle industrielle. Le rendement demeure plus faible (indépendamment de la fraction de subérine étudiée) mais les mêmes fonctions chimiques sont retrouvées pour la fraction pâte et la fraction poudre par rapport au protocole précédent. Cependant, une augmentation de molécules polyaromatiques et de résidus terpéniques qui sont caractéristiques des extractibles présents dans le liège a été mise en évidence. Il a d'ailleurs été montré que la granulométrie du liège ne modifie pas les fonctions présentes dans la subérine extraite. Un nouveau protocole d'extraction de subérine peut donc être proposé permettant d'obtenir deux types de produits « subériques » différents sans l'étape de pré-extraction, sans avoir à chauffer lors de l'hydrolyse basique et pouvant être appliqué à tout type de granulométrie de liège, y compris les résidus avec une granulométrie inférieure à 200  $\mu\text{m}$ . La fraction poudre de la subérine pourrait intéresser le milieu pharmaceutique et cosmétique pour l'utiliser dans des applications à haute valeur ajoutée (crème anti-rides, médicament).

Puis, la fraction pâte de la subérine extraite a été testée en tant que durcisseur pour concevoir des résines thermodurcissables ELO/subérine dans le **Chapitre 4**. La réactivité de différents ratios massiques entre la subérine et le ELO a été comparée. Plus la quantité de subérine dans le système est importante, plus la réticulation du système se produit rapidement ou à plus basse température. Ceci indique donc que la subérine est

un bon initiateur de la réaction de polymérisation de ces deux systèmes. Cependant, l'huile de lin époxydée et la subérine sont deux macromolécules avec de très longues chaînes où les mécanismes de réticulation peuvent être ralentis à cause d'une gêne stérique. L'étude des propriétés mécaniques des films réticulés ELO/Subérine pendant 24 h à 210 °C a révélé des matériaux possédant une température de transition vitreuse élevée. Ces résultats encourageants montrent que le ELO et la subérine peuvent être utilisés ensemble pour élaborer des résines thermodurcissables totalement bio-sourcées.

Dans une seconde partie de ce travail de thèse, une valorisation du liège a été effectuée en proposant une nouvelle méthode d'agglomération en utilisant deux types de résines bio-sourcées : le poly(alcool furfurylique) dans le **Chapitre 5** et l'huile de lin époxydée dans le **Chapitre 6**. Les composites ont été élaborés par compression moulage en utilisant différentes granulométries de liège. Le poly(alcool furfurylique) (PFA) est un polymère issu de la biomasse lignocellulosique qui constitue une des matières premières renouvelables les plus prometteuses pour la fabrication de biocarburants et de biomatériaux. L'incorporation de PFA dans le liège a permis d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du liège tout comme son hydrophobie. Une bonne adhésion existe aussi entre le liège et la matrice. L'alcool furfurylique étant un monomère très volatil et toxique lorsqu'il est sous forme de monomère, des précautions devraient être prises si ce composite devait être produit à l'échelle industrielle. Il faudrait alors utiliser des résines PFA déjà prépolymérisés en amont et ne contenant plus d'alcool furfurylique afin de mélanger cette résine au liège sans danger. En effet, les composites liège/PFA pourraient être utilisés en tant que matériau pour l'intérieur des automobiles par exemple. Après avoir étudié sa réactivité seule, l'huile de lin époxydée a été utilisée en tant que liant pour fabriquer un second type de composite liège/liant bio-sourcé. Plusieurs durcisseurs issus de ressources renouvelables ont été comparés : l'acide subérique, la subérine et l'anhydride maléïque. Il a pu être observé par microscopie électronique que les parois des cellules de liège sont renforcées par l'ajout du ELO indépendamment du durcisseur utilisé. L'acide subérique et la subérine sont des durcisseurs comportant des longues chaînes au contraire de l'anhydride maléïque qui possède des chaînes courtes. Ces différences se remarquent au niveau des propriétés mécaniques : l'association ELO/anhydride maléïque conduit à une plus grande rigidité et une température de transition vitreuse plus élevée. Par ailleurs, ces trois composites ont été préparés avec 10 % en masse de matrice par rapport au liège ce qui est un ratio souvent utilisé pour des produits vendus dans le commerce (bouchons agglomérés, panneaux). Les propriétés thermo-mécaniques de ces trois types de composites à base de ELO ont donc été comparées avec des échantillons de liège agglomérés à base de colles en polyuréthane déjà commercialisées. Il a pu être observé que le système ELO/anhydride maléïque est celui qui se rapproche le plus des propriétés observées pour les échantillons dits « commerciaux ».

Par ailleurs, au cours de ce travail de thèse, une collaboration avec le Centre de micro-robotique de l'Institut Italien de Technologie a été mise en place. Des nanoparticules ont été fabriquées à partir de subérine extraite au laboratoire où des agents anticancéreux ont été ajoutés. Il a été démontré que ces nanoparticules peuvent encapsuler des médicaments luttant contre le cancer et peuvent détruire les cellules touchées par ce dernier

## 2. Perspectives

Le travail présenté tout au long de ce manuscrit offre la voie à de nombreuses perspectives.

Au cours de cette thèse, l'huile de lin époxydée a été étudiée dans le cadre de l'élaboration de résines therm durcissables. Or l'huile de lin époxydée pourrait aussi être utilisée pour remplacer les mousses expansives en polyuréthane en la faisant polymériser avec des durcisseurs avec une courte chaîne carbonée et en ajoutant des agents moussants. Ces mousses pourraient d'ailleurs être mélangées avec des grains de liège afin de fabriquer une « mousse de liège » insérée au sein d'une structure dite « sandwich » ou en tant qu'isolant dans le bâtiment.

Un nouveau type de durcisseur bio-sourcé a été évoqué pour faire réticuler l'huile de lin époxydée : la subérine. Cependant, la température permettant de faire gélifier le matériau est trop haute et le mécanisme de réticulation est trop lent. Afin de catalyser les réactions d'ouverture des cycles oxiranes des deux composés, des nanocharges telles que des argiles pourraient y être incorporées. Leur dispersion au sein du système pourrait faciliter les interactions entre les longues chaînes des deux macromolécules et ainsi abaisser la température de gélification. Ce procédé pourrait alors permettre à cette résine de pouvoir être fabriquée plus facilement en industrie avec une température plus faible.

Certaines mesures supplémentaires pourraient être entreprises sur les composites à base de liège et de ELO. Dans un premier temps, une analyse mécanique en compression et des tests d'impact pourraient être pertinents pour le secteur du bâtiment ou le secteur du bouchon. De même, l'analyse des composés organiques volatils qui se dégagent lors de la dégradation des composites au chauffage peuvent donner des informations sur la sécurité de l'emploi de ces matériaux au sein d'une paroi pour isoler. Enfin, une étude reliant les propriétés viscoélastiques des composites avec des mesures acoustiques pourraient donner accès à leurs amortissements acoustiques et vibratoires. Ces mesures acoustiques pourraient être accomplies grâce à un montage type « tube de Kundt » [241,242].

Enfin, ce travail de thèse s'est concentré sur l'élaboration de matériaux therm durcissables bio-sourcés avec du liège. Il serait pertinent de mélanger le liège avec

un polymère thermoplastique à la fois bio-sourcé et biodégradable comme du poly(butylène succinate) (PBS) et faire des films grâce à une extrudeuse de film à plat (ou cast-film). Ce type de composites liège/PBS pourrait alors être utilisé en tant qu'emballage par exemple.

Grâce à la collaboration avec les entreprises *Lièges-Mélior* et *Ma Terre Bio*, un déplacement dans une entreprise fabriquant des bouchons de champagne au Portugal est en cours de préparation afin de pouvoir valider l'application « bouchon » avec des tests organoleptiques, ou de reprise en élasticité sur les échantillons liège/ELO obtenus. Et le nouveau protocole d'extraction de la subérine sans chauffage avec séparation des produits a pour projet d'être breveté par les partenaires industriels du projet « IsoLiège ». Ce travail de thèse a permis alors de relier le monde académique et le monde industriel à propos de la question de la valorisation de la filière liège varoise. De nouvelles applications faisant partie aussi bien du secteur médical ou du secteur du bâtiment ont été proposées. Ces nouvelles solutions pourront alors peut-être développer l'exploitation régulière des chênes-lièges au sein des subéraies françaises afin de préserver ce joyau propre à la flore méditerranéenne.

# **Chapitre Annexe :**

## **Méthodes expérimentales**

---

Ce chapitre présente les différents appareils qui ont été utilisés au cours de cette thèse ainsi que les méthodes expérimentales appliquées quand ces dernières n'ont pas déjà été spécifiées précédemment.

## **A. Spectroscopie Infrarouge**

Les différents matériaux dans cet ouvrage ont été analysés par spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR) à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker TENSOR 27 en réflexion totale (ATR) en utilisant un cristal de diamant. Les spectres ont été acquis entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 600  $\text{cm}^{-1}$  en accumulant 64 scans avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

## **B. Résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Les expériences de RMN du proton ( $^1\text{H}$ ) en phase liquide ont été enregistrées sur un Bruker AVANCE III HD dans du  $\text{DMSO-}d_6$ . Une sonde directe travaillant à des fréquences de 400.17 MHz a été utilisée. Le signal du solvant à 2.5 ppm a été utilisé comme référence.

## **C. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisés au Centre Commun de Microscopie Appliquée grâce à un microscope à balayage à canon à effet de champ JEOL 6700F équipé d'une platine de cyofracture Gatan Alto 2500 et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés YAG Aurata.

## **D. Analyse thermogravimétrique (TGA)**

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon au sein d'un four où l'on peut réguler la température et les flux de gaz entrants. Les mesures de TGA ont été effectuées à l'aide d'une TGA/SDTA 851e de Mettler-Toledo équipée d'une microbalance de haute sensibilité ( $\pm 0.1 \mu\text{g}$ ). Les résultats sont analysés en utilisant le logiciel STARe. La méthode utilisée pour l'ensemble des chapitres a été la suivante : chauffage de 25 à 800  $^{\circ}\text{C}$  à 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous un flux d'air de 50  $\text{mL}/\text{min}$ . Les creusets utilisés ont un volume de 70  $\mu\text{L}$  sont en alumine et les masses initiales des échantillons étaient les suivantes :

- entre 2 et 4 mg pour les résines issues du **Chapitre 2**
- entre 4 et 6 mg pour les produits issus du **Chapitre 3**
- entre 3 et 5 mg pour les résines issues du **Chapitre 4**
- entre 7 et 10 mg pour les composites issus des **Chapitre 5 et 6**

## E. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse permettant de mesurer la différence de flux de chaleur entre une capsule de référence et une capsule renfermant un échantillon. Les mesures de DSC ont été réalisées grâce à une DSC1 de Mettler-Toledo équipée d'un capteur FRSS (avec 56 thermocouples Au-Au/Pd). Les résultats sont analysés en utilisant le logiciel STAR<sup>e</sup>. L'étalonnage de la température et de l'enthalpie ont été effectués en utilisant de l'indium ( $T_f = 156.56\text{ °C}$ ) et du zinc ( $T_f = 419.52\text{ °C}$ ). Les échantillons, avec une masse comprise entre 3 et 5 mg, sont placés dans des creusets de 40  $\mu\text{L}$  en aluminium.

## F. Calorimétrie différentielle à balayage rapide (FSC)

La Flash DSC 1 (FSC) de Mettler-Toledo est un appareil de calorimétrie à balayage rapide dont les vitesses de chauffe et de refroidissement dépassent nettement celles des techniques de DSC classiques : entre  $0.5\text{ °C.s}^{-1}$  et  $40\,000\text{ °C.s}^{-1}$  pour la vitesse de chauffe et entre  $0.1\text{ °C.s}^{-1}$  et  $5\,000\text{ °C.s}^{-1}$  pour la vitesse de refroidissement pour une plage de température comprise entre  $-90$  et  $400\text{ °C}$ . Pour cela, l'échantillon est directement placé sur le capteur ce qui permet de s'affranchir de l'inertie thermique liée au creuset. L'étalonnage de l'appareil est effectué grâce à de l'indium. La masse de l'échantillon analysée est de  $0.26\text{ ng}$ .

## G. Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique permet d'analyser la viscoélasticité d'un échantillon quand il est soumis à une température donnée et à une sollicitation mécanique oscillatoire (traction, compression, cisaillement ou flexion selon le montage choisi). Les mesures de DMA ont été réalisées grâce au TT DMA 1 de Mettler-Toledo en mode traction avec un déplacement imposé de  $2\text{ }\mu\text{m}$ , une fréquence de  $1\text{ Hz}$  et en mode *Autotension*. Une précharge a été imposée aux échantillons en amont de la mesure de  $0.5\text{ N}$  pour les échantillons issus du **Chapitre 2 et 4** et de  $1\text{ N}$  pour les échantillons issus du **Chapitre 5 et 6**. Les échantillons ont une longueur utile de  $5\text{ mm}$ , une largeur comprise entre  $3$  et  $4\text{ mm}$  et une épaisseur de  $0.5\text{ mm}$  pour les échantillons issus du **Chapitre 2 et 4** et une épaisseur comprise entre  $1.5$  et  $2.5\text{ mm}$  pour les composites du **Chapitre 5 et 6**.

## H. Essais de traction

Les essais de traction ont été effectués grâce à la machine de traction Shimadzu EZ-LX avec une force d'étirage maximale de  $1\text{ kN}$ . La longueur utile entre les mors est de  $15\text{ mm}$ , la largeur des échantillons est comprise entre  $3$  et  $4\text{ mm}$  et l'épaisseur des échantillons est de  $0.5\text{ mm}$  pour les échantillons issus du **Chapitre 2 et 4** et est comprise entre  $1.5$  et  $2.5\text{ mm}$  pour les composites issus du **Chapitre 5 et 6**. Le module élastique a été déterminé par extrapolation de la pente de la courbe dans le domaine élastique. Les

valeurs de  $E$ ,  $\sigma$  et  $\varepsilon$  ont été calculées en faisant la moyenne à partir d'un panel de 8 mesures pour chaque échantillon. La vitesse d'étirage appliquée est de 2 mm.min<sup>-1</sup> dans le **Chapitre 2, 4, 6** et de 5 mm.min<sup>-1</sup> dans le **Chapitre 5**.

## I. Rhéologie

La viscosité ainsi que la mesure des modules  $G'$  et  $G''$  lors du mécanisme de polymérisation ont été effectuées grâce au rhéomètre Thermo Scientific HAAKE MARS. Les mesures ont été obtenues sur une géométrie plan-plan d'un diamètre de 10 mm et un entrefer de 1 mm.

- dans le **Chapitre 2**, pour le mélange ELO/acide sébacique et le mélange ELO/acide subérique un balayage en température a été effectué entre 140 °C et 250 °C à une vitesse de 1 °C.min<sup>-1</sup> et une oscillation imposée avec une fréquence de 1 Hz et une déformation de 1 %. Les mêmes conditions ont été utilisées pour le mélange ELO/acide succinique avec un balayage en température allant de 100 °C à 250 °C.
- dans le **Chapitre 4**, des mesures isothermes et des mesures non-isothermes ont été réalisées. Les mesures isothermes ont été effectuées à une température de 210 °C avec une oscillation imposée d'une fréquence de 1 Hz et une déformation de 50 % pendant 90 min. Les mesures non-isothermes ont été effectuées grâce à un balayage en température entre 150 °C et 250 °C pour ESUB20 et ESUB30 avec une fréquence de 1 Hz et une déformation de 1 %. Le balayage en température s'est réalisé dans les mêmes conditions pour ESUB40 mais entre 120 °C et 250 °C.

# Bibliographie

---

- [1] J. Graça, *Front. Chem.* **2015**, *3*, 1–11.
- [2] I. M. Aroso, A. R. Araújo, R. A. Pires, R. L. Reis, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 11130–11146.
- [3] C. Fialho, F. Lopes, H. Pereira, *For. Ecol. Manage.* **2001**, *141*, 251–258.
- [4] S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel, R. L. Reis, *Int. Mater. Rev.* **2005**, *50*, 345–365.
- [5] H. Pereira, *Cork: Biology, Production and Uses*, Elsevier, **2011**.
- [6] *APCOR – Association Portugaise Du Liège*, **2018**.
- [7] “Récolte du liège - Amorim France,” can be found under <http://www.amorimfrance.fr/le-liege/article/recolte-du-liege>, **n.d.**
- [8] S. Luyssaert, E.-D. Schulze, A. Börner, A. Knohl, D. Hessenmöller, B. E. Law, P. Ciais, J. Grace, *Nature* **2008**, *455*, 213–215.
- [9] “Le liège, 100% naturel, écologique et développement durable - Amorim France,” can be found under <http://www.amorimfrance.fr/l-environnement/naturel-ecologique-et-developpement-durable>, **n.d.**
- [10] N. Berrahmouni, X. Escuté, P. Regato, C. Stein, *L’univers Du Liège, Une Source de Richesses Pour La Nature et Les Hommes*, **2008**.
- [11] M. N. Bugalho, M. C. Caldeira, J. S. Pereira, J. Aronson, J. G. Pausas, *Front. Ecol. Environ.* **2011**, *9*, 278–286.
- [12] J. G. Pausas, *J. Veg. Sci.* **1997**, 703–706.
- [13] M. D. Díaz-Villa, T. Marañón, J. Arroyo, B. Garrido, *J. Veg. Sci.* **2003**, *14*, 701–709.
- [14] M. Carrete, J. A. Donázar, *Biol. Conserv.* **2005**, *126*, 582–590.
- [15] M. Diàz, P. Campos, F. J. Pulido, in *Farming Birds Eur. Common Agric. Policy Its Implic. Birds Conserv.*, London, **1997**, pp. 178–209.
- [16] H. Pereira, M. E. Rosa, M. A. Fortes, *LAWA J.* **1987**, *8*, 213–218.
- [17] A. V. Marques, H. Pereira, D. Meier, O. Faix, *Holzforschung* **1994**, *48*, 43–50.
- [18] C. Leite, H. Pereira, *Front. Mater.* **2017**, *3*, 1–19.
- [19] A. V. Marques, H. Pereira, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *100*, 88–94.
- [20] A. V. Marques, J. Rencoret, A. Gutiérrez, J. C. del Río, H. Pereira, *Holzforschung* **2016**, *70*, 275–289.
- [21] H. Pereira, *Wood Sci. Technol.* **1988**, *22*, 211–218.

- [22] R. Sun, J. Mark Lawther, W. . Banks, *Ind. Crops Prod.* **1998**, *7*, 121–128.
- [23] A. Oosterveld, J. S. Harmsen, A. G. J. Voragen, H. A. Schols, *Carbohydr. Polym.* **2003**, *52*, 285–296.
- [24] S. M. Rocha, M. A. Coimbra, I. Delgadillo, *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 2003–2007.
- [25] A. Asensio, *Carbohydr. Res.* **1987**, *161*, 167–170.
- [26] A. Asensio, *Carbohydr. Res.* **1987**, *165*, 134–138.
- [27] G. Snakkers, G. Nepveu, E. Guilley, R. Cantagrel, *Ann. For. Sci.* **2000**, *57*, 251–260.
- [28] S. Varea, M. C. García-Vallejo, E. Cadahía, B. Fernández De Simón, *Eur. Food Res. Technol.* **2001**, *213*, 56–61.
- [29] N. Boudaoud, L. Eveleigh, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 1530–1533.
- [30] V. V. Kane, R. Stevenson, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1394–1396.
- [31] R. F. Chandler, S. N. Hooper, *Phytochemistry* **1979**, *18*, 711–724.
- [32] E. Conde, M. C. García-Vallejo, E. Cidahía, *Wood Sci. Technol.* **1999**, *33*, 271–283.
- [33] V. Castola, A. Bighelli, S. Rezzi, G. Melloni, S. Gladiali, J. M. Desjobert, J. Casanova, *Ind. Crops Prod.* **2002**, *15*, 15–22.
- [34] “Histoire du liège - Amorim France,” can be found under <http://www.amorimfrance.fr/le-liege/article/histoire-du-liege>, **n.d.**
- [35] J. Aronson, J. S. Pereira, J. G. Pausas, *Cork Oak Woodlands on the Edge: Ecology, Adaptive Management, and Restoration*, Island Press, **2012**.
- [36] J. Daligaux, *Provence Hist.* **1995**, *181*, 385–408.
- [37] R. Piazzetta, *Note Sur La Filière Liège Française*, **2013**.
- [38] J. S. Pereira, M. N. Bugalho, M. da C. Caldeira, *Du Chêne-Liège Au Liège, Un Système Durable*, **2008**.
- [39] “Liège et alternatifs - Amorim France,” can be found under <http://www.amorimfrance.fr/le-liege/article/liege-et-alternatifs>, **n.d.**
- [40] F. Barreca, C. R. Fichera, *Wood Fiber Sci.* **2016**, *48*, 96–103.
- [41] L. Gil, *Lisboa: APCOR* **2007**.
- [42] O. Castro, J. M. Silva, T. Devezas, A. Silva, L. Gil, *Mater. Des.* **2010**, *31*, 425–432.
- [43] C. Dal Farra, N. Domloge, D. Peyronel, *Utilisation Cosmetique Ou Pharmaceutique d'un Extrait de Liege Hydrolyse*, **2004**.

- [44] C. A. May, *Epoxy Resins : Chemistry and Technology.*, M. Dekker, **1988**.
- [45] F. L. Jin, X. Li, S. J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *29*, 1–11.
- [46] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, J.-P. Pascault, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1082–1115.
- [47] M. Copilet, M. Fernandez, *Pigging Prod. Serv. Assoc.* **2019**.
- [48] Anses, *Substances Reprotoxiques et Perturbateurs Endocriniens*, **2013**.
- [49] E. C. Dodds, W. Lawson, *Nature* **1936**, *137*, 996.
- [50] J. R. Rochester, *Reprod. Toxicol.* **2013**, *42*, 132–155.
- [51] L. N. Vandenberg, T. Colborn, T. B. Hayes, J. J. Heindel, D. R. Jacobs, D.-H. Lee, T. Shioda, A. M. Soto, F. S. vom Saal, W. V. Welshons, et al., *Endocr. Rev.* **2012**, *33*, 378–455.
- [52] H. Fulcrand, L. Rouméas, G. Billerach, C. Aouf, E. Dubreucq, in *Recent Adv. Polyphen. Res.*, **2019**, pp. 285–334.
- [53] M. A. R. Meier, J. O. Metzger, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1788–1802.
- [54] A. Dotan, in *Handb. Thermoset Plast.*, Elsevier Inc., **2014**, pp. 577–622.
- [55] R. P. Wool, in *Bio-Based Polym. Compos.*, Elsevier, **2007**, pp. 56–113.
- [56] J.-M. Raquez, M. Deléglise, M.-F. Lacrampe, P. Krawczak, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 487–509.
- [57] N. Prileschajew, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1909**, *42*, 4811–4815.
- [58] A. Corma Canos, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
- [59] P. Saithai, J. Lecomte, E. Dubreucq, V. Tanrattanakul, *Express Polym. Lett.* **2013**, *7*, 910–924.
- [60] F. Björkling, S. E. Godtfredsen, O. Kirk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1301–1303.
- [61] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. O. Metzger, M. Rüschen-Klaas, H. J. Schäfer, M. P. Schneider, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2000**, *39*, 2206–2224.
- [62] C. Aouf, E. Durand, J. Lecomte, M.-C. Figueroa-Espinoza, E. Dubreucq, H. Fulcrand, P. Villeneuve, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1740–1754.
- [63] A. Kuksis, W. Pruzanski, in *Fat. Acids*, AOCS Press, **2017**, pp. 83–119.
- [64] M. Rüschen-Klaas, S. Warwel, *Ind. Crops Prod.* **1999**, *9*, 125–132.

- [65] E. A. Baroncini, S. Kumar Yadav, G. R. Palmese, J. F. Stanzione, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, DOI 10.1002/app.44103.
- [66] O. Fenollar, D. Garcia-Sanoguera, L. Sanchez-Nacher, J. Lopez, R. Balart, in *J. Mater. Sci.*, Springer US, **2010**, pp. 4406–4413.
- [67] H. Miyagawa, A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289*, 636–641.
- [68] S. K. Sahoo, V. Khandelwal, G. Manik, *Polym. Adv. Technol.* **2018**, *29*, 565–574.
- [69] H. Miyagawa, A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289*, 629–635.
- [70] J. M. Pin, N. Sbirrazzuoli, A. Mija, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1232–1243.
- [71] M. D. Samper, J. M. Ferri, A. Carbonell-Verdu, R. Balart, O. Fenollar, *Express Polym. Lett.* **2019**, *13*, 407–418.
- [72] C. Ding, A. S. Matharu, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2217–2236.
- [73] S. K. Sahoo, V. Khandelwal, G. Manik, *Polym. Adv. Technol.* **2018**, *29*, 2080–2090.
- [74] N. Supanchaiyamat, P. S. Shuttleworth, A. J. Hunt, J. H. Clark, A. S. Matharu, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1759–1765.
- [75] C. Ding, P. S. Shuttleworth, S. Makin, J. H. Clark, A. S. Matharu, *Green Chem.* **2015**, *17*, 4000–4008.
- [76] H. Fraenkel-Conrat, H. S. Olcott, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1420–1421.
- [77] L. Shechter, J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 86–93.
- [78] H. Lee, K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill Book Company, New-York, **1982**.
- [79] P.-J. Madec, E. Maréchal, in *Anal. Adv. Polym. Sci.*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1984**, pp. 153–228.
- [80] M. D. Samper, R. Petrucci, L. Sánchez-Nacher, R. Balart, J. M. Kenny, *Compos. Part B Eng.* **2015**, *71*, 203–209.
- [81] A. R. Mahendran, N. Aust, G. Wuzella, A. Kandelbauer, *Macromol. Symp.* **2012**, *311*, 18–27.
- [82] J. R. Kim, S. Sharma, *Ind. Crops Prod.* **2012**, *36*, 485–499.
- [83] C.-S. Wang, L.-T. Yang, B.-L. Ni, G. Shi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114*, 125–131.
- [84] R. T. Zeng, Y. Wu, Y. D. Li, M. Wang, J. B. Zeng, *Polym. Test.* **2017**, *57*, 281–287.
- [85] F. I. Altuna, V. Pettarin, R. J. J. Williams, *Green Chem.* **2013**, *15*, 3360–3366.

- [86] R. B. Prime, *Therm. Charact. Polym. Mater.* **1997**, 1381–1387.
- [87] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1867–1873.
- [88] D. A. Frank-Kameneckij, *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*, Plenum Press, **1969**.
- [89] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes; the Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion and Electrochemical Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, **1941**.
- [90] N. Sbirrazzuoli, L. Vincent, S. Vyazovkin, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2000**, *54*, 53–60.
- [91] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, *Thermochim. Acta* **2011**, *520*, 1–19.
- [92] S. Vyazovkin, *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*, Springer International Publishing, Cham, **2015**.
- [93] B. N. N. Achar, G. W. Brindley, J. H. Sharp, in *Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem*, **1966**.
- [94] N. Sbirrazzuoli, *Thermochim. Acta* **2013**, *564*, 59–69.
- [95] S. V. Vyazovkin, A. I. Lesnikovich, *J. Therm. Anal.* **1985**, *30*, 831–840.
- [96] S. V. Vyazovkin, A. I. Lesnikovich, *J. Therm. Anal.* **1987**, *32*, 249–258.
- [97] S. V. Vyazovkin, A. I. Lesnikovich, *Thermochim. Acta* **1990**, *165*, 11–15.
- [98] S. Vyazovkin, W. Linert, *Chem. Phys.* **1995**, *193*, 109–118.
- [99] P. Budrugaec, E. Segal, *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1073–1080.
- [100] A. Cadenato, J. M. Morancho, X. Fernández-Francos, J. M. Salla, X. Ramis, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *89*, 233–244.
- [101] H. L. Friedman, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **2007**, *6*, 183–195.
- [102] T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* **1970**, *2*, 301–324.
- [103] J. H. Flynn, L. A. Wall, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* **1966**, *4*, 323–328.
- [104] S. Vyazovkin, D. Dollimore, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, *36*, 42–45.
- [105] S. Vyazovkin, *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 393–402.
- [106] S. Vyazovkin, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 178–183.
- [107] N. Sbirrazzuoli, A. Mititelu-Mija, L. Vincent, C. Alzina, *Thermochim. Acta* **2006**, *447*, 167–177.
- [108] N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, *Thermochim. Acta* **2002**, *388*, 289–298.
- [109] N. Sbirrazzuoli, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1592–1597.

- [110] P. Budrugaec, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *68*, 131–139.
- [111] N. Sbirrazzuoli, *Molecules.* **2019**, *24*, 1683.
- [112] N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, A. Mititelu, C. Sladic, L. Vincent, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1815–1821.
- [113] G. Falco, Huiles végétales époxydées et alcool furfurylique : deux types de monomères pour l'élaboration de thermodurcissables et de composites biosourcés, Université Côte d'Azur, **2016**.
- [114] N. Supanchaiyamat, A. J. Hunt, P. S. Shuttleworth, C. Ding, J. H. Clark, A. S. Matharu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 23304–23313.
- [115] T. Murayama, J. P. Bell, *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* **1970**, *8*, 437–445.
- [116] D. Katz, A. V. Tobolsky, *Polymer (Guildf).* **1963**, *4*, 417–421.
- [117] M. Shimbo, N. Nishitani, T. Takahama, *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 1709–1721.
- [118] A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, in *Monomers, Polym. Compos. from Renew. Resour.*, Elsevier, **2008**, pp. 305–320.
- [119] “Définitions : subérine - Dictionnaire de français Larousse,” can be found under <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/subérine/75027?q=subérine#74175>, **n.d.**
- [120] A. Marouf, J. Reynaud, *La Botanique de A à Z - 1 662 Définitions*, Dunod, **2007**.
- [121] A. Speranza, G. L. Calzoni, *Atlas de La Structure Des Plantes : Guide de l'anatomie Microscopique Des Plantes Vasculaires En 285 Photos*, Belin, **2005**.
- [122] R. Gorenflot, B. de Foucault, *Biologie Végétale : Les Cormophytes, Cours et Questions de Révision*, Dunod, **2005**.
- [123] P. H. Raven, R. F. Evert, S. E. Eichhorn, *Biologie Végétale*, De Boeck, **2014**.
- [124] D.-J. Chevalier, “La structure secondaire des tiges,” can be found under <https://planet-vie.ens.fr/article/2592/structure-secondaire-tiges>, **2019**.
- [125] B. G. Bowes, J. D. Mauseth, *Structure Des Plantes*, **2012**.
- [126] R. Franke, L. Schreiber, *Curr. Opin. Plant Biol.* **2007**, *10*, 252–259.
- [127] M. J. B. P. Orfila, *Eléments de Chimie, Appliquée à La Médecine et Aux Arts*, Baillière, **1828**.
- [128] W. Jensen, *Pap. ja puu* **1952**, *34*, 467-468 470.
- [129] A. Guillemonat, *Ann. Fac. Sci* **1960**, *30*, 43–54.

- [130] I. Ribas, *Ind. Chim.* **1952**, *68*, 333–350.
- [131] P. E. Kolattukudy, K. Kronman, A. J. Poulouse, *Plant Physiol.* **1975**, *55*, 567–573.
- [132] P. J. Holloway, *Chem. Phys. Lipids* **1972**, *9*, 158–170.
- [133] J. Graça, H. Pereira, *Phytochem. Anal.* **2000**, *11*, 45–51.
- [134] J. Graça, H. Pereira, *Holzforschung* **1997**, *51*, 225–234.
- [135] P. E. Kolattukudy, in *Biopolym. Online Biol. Chem. Biotechnol. Appl.*, Wiley-VCH Verlag, **2005**, pp. 41–73.
- [136] P. J. Holloway, *Phytochemistry* **1983**, *22*, 495–502.
- [137] J. Graça, H. Pereira, *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 5476–5483.
- [138] M. A. Bernards, *Can. J. Bot.* **2002**, *80*, 227–240.
- [139] M. A. Bernards, N. G. Lewis, *Phytochemistry* **1998**, *47*, 915–933.
- [140] C. Coquet, E. Ferré, D. Peyronel, C. Dal Farra, A. M. Farnet, *C. R. Biol.* **2008**, *331*, 853–858.
- [141] N. Cordeiro, M. N. N. Belgacem, A. J. D. J. D. Silvestre, C. Pascoal Neto, A. Gandini, *Int. J. Biol. Macromol.* **1998**, *22*, 71–80.
- [142] M. H. Lopes, A. M. Gil, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 383–391.
- [143] M. F. Santos Bento, H. Pereira, M. Á. Cunha, A. M. C. Moutinho, K. J. Van Den Berg, J. J. Boon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *57*, 45–55.
- [144] J. Ferreira, I. Miranda, U. Şen, H. Pereira, *Ind. Crops Prod.* **2016**, *94*, 638–648.
- [145] A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, in *Monomers, Polym. Compos. from Renew. Resour.*, Elsevier, Amsterdam, **2008**, pp. 305–320.
- [146] R. Ekman, *Holzforschung* **1983**, *37*, 205–211.
- [147] R. Ekman, C. Eckerman, *Pap. ja puu* **1985**, *67*, 255–273.
- [148] C. Coquet, E. Bauza, G. Oberto, A. Berghi, A. M. Farnet, E. Ferré, D. Peyronel, C. Dal Farra, N. Domloge, *Drugs Exp. Clin. Res.* **2005**, *31*, 89–99.
- [149] R. Ferreira, H. Garcia, A. F. Sousa, M. Petkovic, P. Lamosa, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, L. P. N. Rebelo, C. S. Pereira, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 2014–2024.
- [150] D. Peyronel, *Communication Personnelle*, **2017**.
- [151] K. Alfonsi, J. Colberg, P. J. Dunn, T. Fevig, S. Jennings, T. A. Johnson, H. P. Kleine, C. Knight, M. A. Nagy, D. A. Perry, et al., *Green Chem.* **2008**, *10*, 31–36.
- [152] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301–312.

- [153] N. Cordeiro, N. . M. Belgacem, A. Gandini, C. P. P. Neto, *Bioresour. Technol.* **1998**, *63*, 153–158.
- [154] A. Şen, J. Van den Bulcke, N. Defoirdt, J. Van Acker, H. Pereira, *Thermochim. Acta* **2014**, *582*, 94–100.
- [155] M. E. Rosa, M. A. Fortes, *J. Mater. Sci. Lett.* **1988**, *7*, 1064–1065.
- [156] W. Shangguan, Z. Chen, J. Zhao, X. Song, *Wood Sci. Technol.* **2018**, *52*, 181–192.
- [157] N. Bosq, N. Guigo, E. Zhuravlev, N. Sbirrazzuoli, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 3407–3415.
- [158] J.-M. Haudin, in *Matériaux Pour Ingénieur*, **2010**, pp. 67–76.
- [159] P. Avenas, *Le J. Phys. Colloq.* **1978**, *39*, (C2)37-46.
- [160] R. B. Pearce, P. J. Holloway, *Physiol. Plant Pathol.* **1984**, *24*, 71–81.
- [161] P. J. Harris, C. M. Triggs, A. M. Robertson, M. E. Watson, L. R. Ferguson, *Chem. Biol. Interact.* **1996**, *100*, 13–25.
- [162] L. Križková, M. H. Lopes, J. Polónyi, A. Belicová, J. Dobias, L. Ebringer, *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* **1999**, *446*, 225–230.
- [163] H. Garcia, R. Ferreira, C. Martins, A. F. Sousa, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, W. Kunz, L. P. N. Rebelo, C. Silva Pereira, *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 1806–1813.
- [164] J. Heinämäki, A. Halenius, M. Paavo, S. Alakurtti, P. Pitkänen, M. Pirttimaa, U. Paaver, K. Kirsimäe, K. Kogermann, J. Yliruusi, *Int. J. Pharm.* **2015**, *489*, 91–99.
- [165] C. Coquet, E. Bauza, G. Oberto, A. Berghi, A. M. Farnet, E. Ferré, D. Peyronel, C. F. Dal, N. Domloge, *Drugs Exp. Clin. Res.* **2005**, *31*, 89–99.
- [166] Q. Zhang, L. Du, *Comput. Theor. Chem.* **2016**, *1078*, 123–128.
- [167] I. L. Liakos, C. Menager, N. Guigo, A. M. Holban, F. Iordache, F. Pignatelli, A. M. Grumezescu, B. Mazzolai, N. Sbirrazzuoli, *ACS Appl. Bio Mater.* **2019**, *2*, 3484–3497.
- [168] N. Cordeiro, M. N. Belgacem, A. Gandini, C. P. Neto, *Ind. Crops Prod.* **1997**, *6*, 163–167.
- [169] N. Cordeiro, M. N. Belgacem, A. Gandini, C. Pascoal Neto, *Ind. Crops Prod.* **1999**, *10*, 1–10.
- [170] A. Olsson, M. Lindstro, T. Iversen, *Biomacro* **2007**, *8*, 757–760.
- [171] A. Rüdiger, P. Hendil-Forsell, C. Hedfors, M. Martinelle, S. Trey, M. Johansson, *J. Renew. Mater.* **2013**, *1*, 124–140.

- [172] S. Torron, S. Semlitsch, M. Martinelle, M. Johansson, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 2198–2206.
- [173] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1515–1532.
- [174] B. Lucio, J. L. de la Fuente, *Polymer (Guildf)*. **2018**, *140*, 290–303.
- [175] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3083–3090.
- [176] S. Vyazovkin, *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, *28*, 95–101.
- [177] X. Y. Jian, X. P. An, Y. D. Li, J. H. Chen, M. Wang, J. B. Zeng, *Macromolecules* **2017**, *50*, 5729–5738.
- [178] S. K. Maity, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *43*, 1427–1445.
- [179] F. Santos, J. Colodette, J. H. Queiroz, *Viçosa, MG Univ. Fed. Viçosa* **2013**, 551.
- [180] P. Phitsuwan, K. Sakka, K. Ratanakhanokchai, *Biomass and Bioenergy* **2013**, *58*, 390–405.
- [181] M. K. D. Rambo, F. L. Schmidt, M. M. C. Ferreira, *Talanta* **2015**, *144*, 696–703.
- [182] P. S. Nigam, A. Singh, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2011**, *37*, 52–68.
- [183] P. Peng, D. She, *Carbohydr. Polym.* **2014**, *112*, 701–720.
- [184] B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries - Industrial Processes and Products : Status Quo and Future Directions*, Wiley-VCH, **2006**.
- [185] J. R. Rostrup-Nielsen, *Science (80-. )*. **2005**, *308*, 1421–1422.
- [186] G. Machado, S. Leon, F. Santos, R. Lourega, J. Dullius, M. E. Mollmann, P. Eichler, *Nat. Resour.* **2016**, *07*, 115–129.
- [187] Y. Luo, Z. Li, X. Li, X. Liu, J. Fan, J. H. Clark, C. Hu, *Catal. Today* **2019**, *319*, 14–24.
- [188] S.-T. Yang, M. Yu, in *Bioprocess. Technol. Biorefinery Sustain. Prod. Fuels, Chem. Polym.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2013**, pp. 1–26.
- [189] I. Spiridon, V. I. Popa, *Monomers, Polym. Compos. from Renew. Resour.* **2008**, 289–304.
- [190] H. V. Scheller, P. Ulvskov, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2010**, *61*, 263–289.
- [191] L. Negahdar, I. Delidovich, R. Palkovits, *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *184*, 285–298.
- [192] K. Tekin, S. Karagöz, S. Bektaş, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *40*, 673–687.
- [193] T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Eliot, L. Lasure, S. Jones, *Pacific Northwest Natl. Lab. Dep. Energy, Oak Ridge, TN* **2004**.

- [194] J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* **2010**, *12*, 539–554.
- [195] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1144–1189.
- [196] E. Eseyin, Anthonia, H. Steele, Philip, *Int. J. Adv. Chem.* **2015**, *3*, 42–47.
- [197] K. Dalvand, J. Rubin, S. Gunukula, M. Clayton Wheeler, G. Hunt, *Biomass and Bioenergy* **2018**, *115*, 56–63.
- [198] K. J. Zeitsch, *Chem. Innov.* **2000**, *30*, 29–32.
- [199] N. Bosq, Nanocomposites à matrice polymère : influence de silices nanostructurées sur la cristallisation, la transition vitreuse et les propriétés thermomécaniques, Université Nice Sophia Antipolis, **2014**.
- [200] C. R. Schmitt, in *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **1974**, pp. 121–158.
- [201] K. Zeitsch, *Sugar Series, Vol. 13*, Elsevier, The Netherlands, **2000**.
- [202] N. Guigo, A. Mija, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5359–5366.
- [203] M. Choura, N. M. Belgacem, A. Gandini, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3839–3850.
- [204] C. Moreau, M. N. Belgacem, A. Gandini, *Top. Catal.* **2004**, *27*, 11–30.
- [205] Y. Lee, E. E. Kwon, J. Lee, *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* **2019**, *18*, 317–334.
- [206] T. Sugama, L. E. Kukacka, W. Horn, *Cem. Concr. Res.* **1981**, *11*, 497–506.
- [207] P. Luckeneder, J. Gavino, R. Kuchernig, A. Petutschnigg, G. Tondi, *Polymers (Basel)*. **2016**, *8*, 1–15.
- [208] H. Deka, M. Misra, A. Mohanty, *Ind. Crops Prod.* **2013**, *41*, 94–101.
- [209] G. Toriz, R. Arvidsson, M. Westin, P. Gatenholm, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 337–345.
- [210] N. Guigo, A. Mija, R. Zavaglia, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 908–913.
- [211] H. Deka, A. Mohanty, M. Misra, *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, *299*, 552–559.
- [212] N. Bosq, N. Guigo, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli, *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *118*, 137–146.
- [213] S. Grund, P. Kempe, G. Baumann, A. Seifert, S. Spange, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 628–632.
- [214] C. P. Neto, N. Cordeiro, A. Seca, F. Domingues, A. Gandini, D. Robert, *Holzforschung* **1996**, *50*, 563–568.

- [215] N. Guigo, Biomass Based Materials : Polymers, Composites and Nano-Hybrids from Furfuryl Alcohol and Lignin, Université de Nice-Sophia Antipolis, **2008**.
- [216] G. Falco, N. Guigo, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 1805–1812.
- [217] S. Barsberg, L. G. Thygesen, *Vib. Spectrosc.* **2009**, *49*, 52–63.
- [218] S. Barsberg, R. W. Berg, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9500–9504.
- [219] J.-M. Pin, N. Guigo, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli, A. Mija, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 4149–4161.
- [220] R. T. Jardim, F. A. O. Fernandes, A. B. Pereira, R. J. Alves de Sousa, *Mater. Des.* **2015**, *68*, 121–126.
- [221] K. Crouvisier-Urien, J. P. Bellat, R. D. Gougeon, T. Karbowski, *Compos. Struct.* **2018**, *203*, 789–796.
- [222] L. Gil, *Materials (Basel)*. **2009**, *2*, 776–789.
- [223] R. a. S. Moreira, F. J. Q. de Melo, J. F. D. Rodrigues, *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 3350–3366.
- [224] J. Sargianis, H. Kim, J. Suhr, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 403.
- [225] J. M. Silva, P. V. Gamboa, C. Nunes, L. Paulo, N. Franco, in *Collect. Tech. Pap. - AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Struct. Struct. Dyn. Mater. Conf.*, American Institute Of Aeronautics And Astronautics, Reston, Virigina, **2011**.
- [226] F. Ben Abdallah, R. Ben Cheikh, M. Baklouti, Z. Denchev, A. M. Cunha, *J. Reinf. Plast. Compos.* **2006**, *25*, 1499–1506.
- [227] E. M. Fernandes, V. M. Correlo, J. F. Mano, R. L. Reis, *Compos. Part B Eng.* **2014**, *66*, 210–223.
- [228] E. M. Fernandes, V. M. Correlo, J. A. M. Chagas, J. F. Mano, R. L. Reis, *Compos. Struct.* **2011**, *93*, 3120–3129.
- [229] A. Demirbaş, *Energy Convers. Manag.* **2001**, *42*, 1357–1378.
- [230] E. M. Fernandes, V. M. Correlo, J. F. Mano, R. L. Reis, *Mater. Des.* **2015**, *82*, 282–289.
- [231] E. M. Fernandes, V. M. Correlo, J. F. Mano, R. L. Reis, *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *78*, 56–62.

- [232] E. M. Fernandes, New Functionalization - Reinforcement Strategies for Cork Plastics Composites: Opening a Wide Range of Innovative Applications for Cork Based Products, Universidade do Minho, **2013**.
- [233] R. Pons, *Lièges-Mélior, Communication Personnelle*, **2017**.
- [234] W. Tang, Y. Liu, H. Zhang, C. Wang, *Thermochim. Acta* **2003**, *408*, 39–43.
- [235] P. Budrugaec, J. M. Criado, F. J. Gotor, J. Malek, L. A. Pérez-Maqueda, E. Segal, *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, *36*, 309–315.
- [236] J. D. Peterson, S. Vyazovkin, C. A. Wight, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 775–784.
- [237] J. F. Mano, *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 257–263.
- [238] Y. Xu, Z. Petrovic, S. Das, G. L. Wilkes, *Polymer (Guildf)*. **2008**, *49*, 4248–4258.
- [239] R. A. Azzam, S. K. Mohamed, R. Tol, V. Everaert, H. Reynaers, B. Goderis, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 1316–1325.
- [240] D. S. Huh, S. L. Cooper, *Polym. Eng. Sci.* **1971**, *11*, 369–376.
- [241] N. Roche, M. N. Ichchou, M. Salvia, A. Chettah, *J. Elastomers Plast.* **2011**, *43*, 317–340.
- [242] F. Hernández-Olivares, M. R. Bollati, M. del Rio, B. Parga-Landa, *Constr. Build. Mater.* **1999**, *13*, 179–186.

