



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Projet de fin d'études :
Quelles applications pour l'écorce liquéfiée ?



Février 2012

Encadrement : Emmanuel FREDON
Co-encadrement : Xavier DURET

Marie-Christine LAGEL
Gwendoline MONTPEZAT

TABLE DES MATIERES

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABLE DES MATIERES | 2 |
| AVANT-PROPOS..... | 3 |
| INTRODUCTION..... | 4 |
| 1. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE..... | 5 |
| 1.1. Les écorces et leurs propriétés..... | 5 |
| 1.1.1. Anatomie et biologie de l'écorce | 5 |
| 1.1.2. La composition chimique des écorces | 6 |
| 1.1.3. Les voies de valorisation | 6 |
| 1.2. Les écorces liquéfiées | 7 |
| 1.2.1. La liquéfaction | 7 |
| 1.2.2. La synthèse des résines..... | 8 |
| 1.2.3. Les propriétés des résines à base d'écorces | 9 |
| 1.2.4. Les utilisations de l'écorce liquéfiée | 10 |
| 1.3. Les différentes applications des écorces liquéfiées et plus généralement de la biomasse liquéfiée | 11 |
| 1.3.1. Les résines à base de bois | 11 |
| 1.3.2. Les résines à base de molécules telles que les tanins et la lignine | 12 |
| 1.4. L'utilisation de résines thermodurcissables pour la préservation du bois | 13 |
| 2. LA FABRICATION DES EPROUVETTES ET L'IMPREGNATION..... | 14 |
| 2.1. Préparation des éprouvettes..... | 14 |
| 2.2. La synthèse des résines..... | 15 |
| 2.2.1. Résines phénoliques | 15 |
| 2.2.2. Résines phénoliques contenant des écorces liquéfiées | 16 |
| 2.3. L'impregnation des éprouvettes | 16 |
| 2.3.1. Préparation des résines d'impregnation | 16 |
| 2.3.2. Protocole d'impregnation..... | 17 |
| 3. MATÉRIELS ET MÉTHODES | 19 |
| 3.1. Les tests préliminaires effectués sur les résines | 19 |
| 3.1.1. La viscosité et le pH | 19 |
| 3.1.2. Le temps de gel | 21 |
| 3.1.3. La Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) | 22 |
| 3.1.4. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) | 24 |
| 3.1.5. L'Analyse ThermoMécanique (TMA) | 26 |
| 3.2. Les tests volumiques effectués sur les éprouvettes..... | 28 |
| 3.2.1. Le lessivage..... | 28 |
| 3.2.2. L'efficacité anti-gonflement (Anti-Shrinkage Efficiency) | 29 |
| 3.2.3. La durabilité | 30 |
| 3.2.4. La dureté Brinell | 31 |
| 3.3. Les tests surfaciques effectués sur les éprouvettes | 31 |
| 3.3.1. La colorimétrie | 31 |
| 3.3.2. La mouillabilité..... | 32 |
| 4. RESULTATS ET ANALYSES | 33 |
| 4.1. Analyse de l'évolution du lessivage et de l'efficacité anti-gonflement | 33 |
| 4.1.1. Le taux de lessivage dépend du type de résine appliquée | 33 |
| 4.1.2. L'efficacité anti-gonflement (ASE) est fonction du taux d'impregnation..... | 35 |
| 4.2. L'influence des traitements sur la durabilité, sur la mouillabilité et sur la dureté Brinell | 37 |
| 4.2.1. La durabilité | 37 |
| 4.2.2. La mouillabilité..... | 41 |
| 4.2.3. La dureté Brinell | 42 |
| 4.3. La colorimétrie | 44 |
| 5. PISTE DE DEVELOPPEMENT..... | 46 |
| CONCLUSION | 48 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 49 |
| ANNEXES | 52 |

AVANT-PROPOS

Nous souhaitons remercier M. Duret et M. Fredon pour nous avoir permis de participer à la thèse de M. Duret sur l'étude des écorces liquéfiées. Nous les remercions également pour leur aide et leur soutien lors de toutes nos expériences et plus particulièrement lors des disparitions de nos éprouvettes.

Nous souhaitons également remercier Mme Antoine pour sa disponibilité et ses compétences techniques qui nous ont été précieuses lors de l'utilisation des différents matériels, ainsi que M. Masson.

Nous avons une pensée pour toutes les personnes ayant contribué au bon déroulement de notre projet.

Enfin, nous déplorons les vols d'éprouvettes dont nous avons été victimes et nous remercions grandement les personnes qui nous ont permis d'en retrouver une partie.

INTRODUCTION

Le bois est un matériau naturel et vivant qui doit être protégé lorsqu'il est mis en œuvre. Les produits actuels de protection du bois comme par exemple les résines phénol-formaldéhyde, sont souvent à base de composants chimiques qui peuvent se révéler nocifs pour la santé humaine comme le formaldéhyde. C'est pourquoi il nous paraît important d'essayer de réduire la quantité de ces composants dans les produits de préservation du bois.

Pour cela, il est possible de remplacer une partie des composants chimiques par un matériau naturel : l'écorce. Nous avons donc choisi d'étudier l'influence des écorces liquéfiées sur les propriétés des résines phénoliques. Pour cela, nous avons décidé de tester plusieurs propriétés sur des éprouvettes de hêtre imprégnées de différentes résines pour pouvoir comparer les résultats obtenus et évaluer les performances de chacune.

Tout d'abord, nous allons vous présenter les différentes étapes de préparation de nos éprouvettes, de nos résines ainsi que la phase d'imprégnation des éprouvettes. Dans un second temps, nous allons décrire les différents essais effectués sur nos éprouvettes ainsi que les tests préliminaires qui ont été faits au préalable sur les résines avec leurs résultats. Puis, nous analyserons l'ensemble des résultats obtenus pour essayer de formuler des conclusions quant aux performances des différentes résines. Le but de cette étude étant de définir si les écorces liquéfiées confèrent aux résines les mêmes propriétés que les composants chimiques utilisés traditionnellement.

Enfin, il nous paraît important d'essayer d'élargir les possibilités d'utilisation des résines phénoliques contenant des écorces liquéfiées. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser nos résines en tant qu'adhésifs et de fabriquer des panneaux de particules avec plusieurs de ces résines. Leur étude nous permettra de déterminer si c'est une utilisation viable des résines phénoliques à base d'écorces liquéfiées.

1. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

En raison des récentes crises et de la diminution des gisements de pétrole qui entraîne une augmentation des coûts des matières premières utilisées par l'industrie, l'intérêt pour la biomasse a donc été relancé. Cet intérêt est mondial, comme le prouve le protocole de Kyoto (ratifié en 2010 par 168 pays) et les divers accords récents.

Concernant les matières lignocellulosiques, leur valorisation peut se faire par des conversions thermochimiques (voie sèche) parmi de nombreux procédés.

Les écorces sont des coproduits de la filière bois disponibles localement et renouvelables avec des valorisations de faible valeur ajoutée. Elles sont très utilisées dans les chaudières pour la production d'énergie. La fabrication de compost et de paillage utilisé en horticulture sont des valorisations, bien connues, des écorces. Mais depuis quelques années, les chercheurs du monde entier s'intéressent à la liquéfaction des écorces par procédé de solvolyse. Ces recherches ouvrent donc un large choix d'applications possibles.

1.1. Les écorces et leurs propriétés

1.1.1. Anatomie et biologie de l'écorce

La partie d'un arbre appelée écorce est la partie la plus externe. C'est elle qui protège le bois et le reste du tronc des attaques externes des organismes vivants (animaux, insectes xylophages, moisissures...) mais aussi des effets de l'environnement direct de l'arbre tels que le soleil, la pluie, le vent...

Cette écorce comprend deux parties distinctes appelées écorce interne (comprenant phloème et phelloderme) et écorce externe (ou suber). Le phelloderme et le suber sont générés par une assise génératrice de cellules appelée zone subéro-phellodermique qui produit sur sa face interne le phelloderme et sur sa face externe le suber plus connu sous le nom de liège. C'est ce liège qui constitue la partie visible de l'écorce de l'arbre. Le phloème quant à lui, est produit par l'assise libéroligneuse tout comme le bois (ou xylème) mais en quantité moindre.

Le suber est lui-même composé de cellules à paroi très épaisse qui se vident pour se remplir d'air une fois mortes (pour former le périderme) ce qui leur confère de très bonnes propriétés isolantes.

De plus, elles ne contiennent plus de composé glycosidique ce qui les protège également des attaques xylophages.

Ces différentes zones ont des rôles structuraux différents par rapport au tronc (soutien, conduction...) et ont donc des compositions internes différentes. Mais elles sont toutes composées de cellules vivantes, contenant entre autres de la cellulose, de la lignine, des tanins ainsi que d'autres composés organiques, bien que ce soit dans des proportions différentes. ⁽¹⁾

1.1.2. La composition chimique des écorces

La composition des écorces, tout comme celle du bois, varie selon l'espèce et les conditions environnementales de l'arbre.

On observe une présence plus importante d'extractibles dans les écorces que dans le bois. Les principaux extractibles sont les tanins, les flavonoïdes et les composés phénoliques mais il en existe un grand nombre présents en très petite quantité.

D'autre part, l'écorce externe, notamment le périoderme, comprend un taux élevé de subérine (molécule qui permet d'étanchéiser les cellules) ainsi que de lignine (molécule importante dans la structuration de la paroi). Comme tous les résineux, l'Epicéa contient entre 25 et 35% de lignine, une lignine dont la structure est « condensée » (nombreuses liaisons C-C entre les unités constitutives).

Une quantité importante d'acides gras (notamment des cires) est présente sur la partie externe du périoderme. Ils ont un rôle de protection hydrique. Au contraire, les composés organiques hydrosolubles comme les sucres se retrouvent dans la partie la plus interne de l'écorce : le phloème, qui est un tissu vivant au sein duquel les molécules peuvent circuler. ⁽²⁾

1.1.3. Les voies de valorisation

Les écorces peuvent être utilisées telles quelles dans le domaine horticole par le mulchage (recouvrement des sols) comme limiteurs d'érosion, isolants thermique contre le gel durant l'hiver, régulateur d'humidité ou plus simplement comme ornement en décoration. L'utilisation des écorces dépend de leur taille.

Une autre utilisation des écorces brutes est le compostage : après broyage, on les laisse se décomposer pendant deux ans et elles peuvent être ajoutées à d'autres matériaux naturels pour faire du compost.

Elles peuvent également, une fois broyées et mélangées à d'autres substrats, être brûlées dans des chaudières adaptées pour produire de l'énergie ou tout simplement de la chaleur (chauffage). Le principal inconvénient de cette utilisation est le fort taux de cendres et l'encrassement rapide de la chambre de combustion.

Certaines molécules contenues dans les écorces possèdent également des propriétés intéressantes. Une fois extraites, elles peuvent être utilisées à des fins médicales, homéopathiques, cosmétiques ou relaxantes. Les écorces sont également utilisées pour l'extraction des tanins dans la fabrication des adhésifs notamment chez le pin et le mimosa. ⁽³⁾

Les expériences de recherche menées actuellement cherchent à utiliser les écorces liquéfiées dans des résines phénoliques ayant pour but la protection du bois mis en œuvre. L'objectif final serait, non seulement de créer des résines plus écologiques, mais également d'utiliser les propriétés isolantes et protectrices de l'écorce vis-à-vis du bois de l'arbre pour des constructions en bois.

L'épicéa est une ressource locale très présente en France. Ceci serait un avantage dans la fabrication locale ou nationale de produits de protection du bois. En plus d'être plus écologiques, ces résines utiliseraient des ressources nécessitant très peu de transport entre la récolte de la matière première, la fabrication du produit et sa mise en œuvre.

1.2. Les écorces liquéfiées

1.2.1. La liquéfaction

Sans détailler le protocole complet de la liquéfaction des écorces, il est important de préciser que la liquéfaction consiste en une solvolysé de la biomasse sous forme de fines particules conduisant à une fragmentation chimique des bio-polymères végétaux. ⁽⁴⁾

Il est à noter que les écorces sont liquéfiées en présence de phénol, d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou d'acide chlorhydrique (HCl) servant de catalyseur. Cette étude nous montre que les résines préparées avec H_2SO_4 présentent une plus grande viscosité que celles préparées avec HCl . ⁽⁵⁾

La biomasse comme le liège peut également être dissoute dans un liquide ionique, le liège est préalablement purifié de ses extractibles et est broyé en poudre. La fraction volumique utilisée est généralement de 2 : 1 (liquide ionique : liège). Une fois mélangée la mixture est chauffée sans agitation, pendant 4 heures à 100°C (ce qui est inférieur à la température de dégradation du liquide ionique).

Ce liquide ionique, biocompatible et biodégradable est généralement à base d'hexanoate de cholinium. De plus, le liquide ionique semble être le solvant le plus prometteur pour la dissolution du liège prétraité, et en particulier vis-à-vis de la séparation des grandes quantités de subérine contenues dans le liège. ⁽⁶⁾

Ce procédé comporte tout de même un inconvénient important : les liquides ioniques sont très coûteux. En revanche, ils se recyclent très bien mais ce recyclage est également coûteux.

1.2.2. La synthèse des résines

D'une manière générale, les résines PF à base d'écorces liquéfiées sont réalisées en faisant réagir des écorces liquéfiées, du formaldéhyde et de l'hydroxyde de sodium.

Pour obtenir une résine résol PF à base d'écorces liquéfiées, on fait réagir 100 parties d'écorces liquéfiées avec 155 parties de formol (37% en liquide) et avec 64 parties d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium concentrée à 40%. Dans un premier temps, les écorces liquéfiées, le formol et un tiers de l'hydroxyde de sodium sont introduits dans un ballon. En 30 minutes, la température est élevée à 85°C et y est maintenue pendant 10 minutes. Enfin les deux tiers restants d'hydroxyde de sodium sont ajoutés et le mélange réactionnel est maintenu à 85°C pendant 60 minutes.

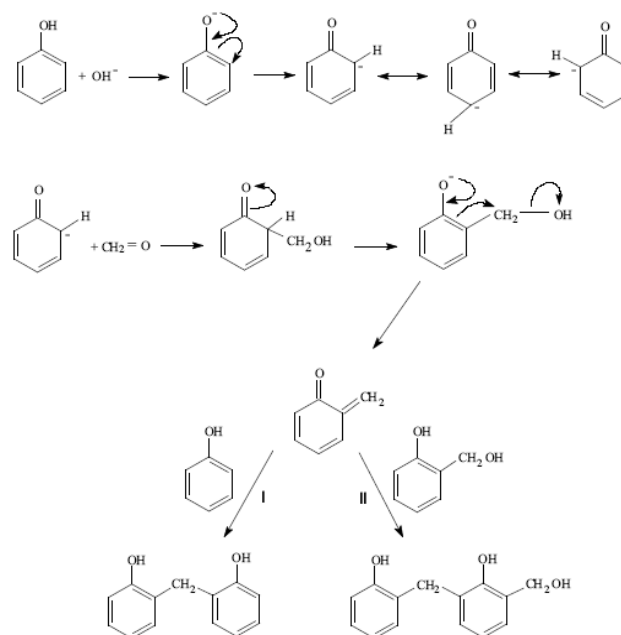


Figure 1 : Mécanisme réactionnel du mélange phénol-formaldéhyde en milieu alcalin.

1.2.3. Les propriétés des résines à base d'écorces

L'écorce contient des phénols et des réactifs aldéhydes comme les tanins et les phlobaphènes qui peuvent être des substituants au phénol dans le cadre de la fabrication de composés phénoliques ou phénol/formol.

Les écorces liquéfiées en milieu alcalin peuvent former des molécules très réactives avec le phénol et/ou le formol. Après une liquéfaction en milieu alcalin, la viscosité est généralement très élevée et difficile à contrôler. Ce paramètre est important par rapport à la conservation de la résine et à son application sur des produits bois.

Le traitement à haute température effectué durant la liquéfaction entraîne la destruction des composants des parois des cellules tels que les polysaccharides, liens glycosidiques, acide uronique ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), acides pectiques et sucres réducteurs.

Après un tel traitement, tous les produits sont mélangés dans une solution unique et il faut les séparer par précipitation acide et lavage. Sinon, certains produits en solution peuvent gêner les futures réactions.

Une liquéfaction faite avec excès d'alcalinité peut engendrer une forte production d'acides gras et de savons. Le degré de séparation et de purification nécessaire dépend de l'utilisation future. On peut alors faire réagir le produit avec du phénol pour produire une résine insoluble et infusible.

Pour fabriquer les résines, plus les températures sont élevées plus la fabrication sera rapide, et elle sera d'autant plus lente que les températures seront basses. De plus, il est important de toujours rester dans le domaine alcalin ($\text{pH} > 7$) dans le cas des résines de type résols. ⁽⁷⁾

1.2.4. Les utilisations de l'écorce liquéfiée

En effet, les écorces liquéfiées contenant des composés phénoliques sont des substituts de phénol dans la formulation d'adhésifs pour les dérivés du bois, des substituts du chrome dans le tannage du cuir et sont une source de composés antioxydants. ⁽⁸⁾

La technologie de liquéfaction des écorces de bois convertit les composants chimiques des écorces en un matériau de polymères liquides possédant certaines propriétés et qui peut donc être utilisé dans la production d'adhésifs (thermodurcissables et thermoplastiques phénol-formaldéhyde), de matériaux en mousse et de fibres de carbone. ⁽⁹⁾

Ainsi, les écorces liquéfiées peuvent être utilisées dans la fabrication de panneaux composites, de colles à bois, d'adhésifs pour parquet, d'adhésifs pour des produits thermoformés et également pour les poutres lamellées. ⁽¹⁰⁾

Des recherches ont également été menées sur la production de panneaux d'écorces à base de résine PF-écorces liquéfiées.

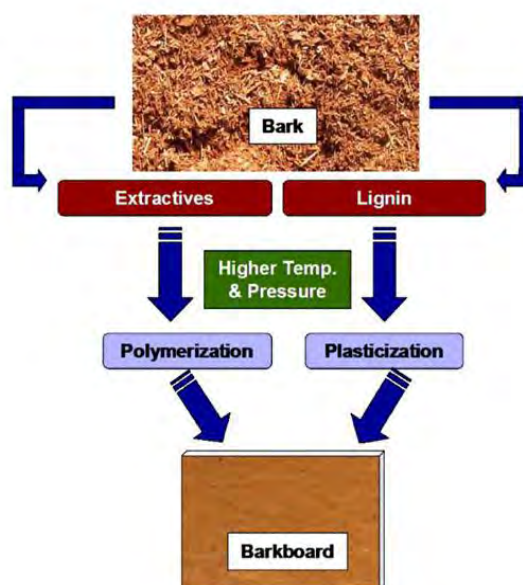


Figure 2 : Schéma simplifié du principe de fabrication d'un panneau à base d'écorces

Le problème le plus important dans la commercialisation ou dans la production industrielle de panneaux d'écorces à base de résine PF-écorces liquéfiées est qu'ils requièrent de hautes températures et de longs temps de pression. De plus, une quantité très importante d'humidité est relâchée lors de la presse des panneaux. Les écorces liquéfiées ont des caractéristiques adhésives considérables, ce qui nous laisse penser que les propriétés mécaniques des produits finis ne peuvent qu'être améliorées. Mais les tests ont prouvé que les panneaux d'écorces produits avec de la résine PF possèdent de meilleures propriétés que ceux contenant des écorces liquéfiées. Ces panneaux d'écorces peuvent être utilisés pour l'isolation des toitures. ⁽¹¹⁾

1.3. Les différentes applications des écorces liquéfiées et plus généralement de la biomasse liquéfiée

1.3.1. Les résines à base de bois

Il existe une méthode de production d'adhésif Phénol-Formaldéhyde (PF) à partir d'huile de liquéfaction de matière végétale lignocellulosique. En effet, la fraction phénolique contenue dans l'huile de liquéfaction réagit avec du formaldéhyde ce qui donne une résine PF. Et ensuite cette résine est formulée afin de donner un adhésif. ⁽¹²⁾

Les adhésifs phénol-formol avec ajout de bois liquéfié contiennent encore du phénol et du formaldéhyde libres toxiques mais cela en quantité bien moindre que les adhésifs purs. De plus, ces adhésifs à base de bois liquéfié durcissent à des températures plus basses que les adhésifs actuels, ce qui implique des économies d'énergies. ⁽¹³⁾ Les adhésifs formaldéhyde-bois liquéfié dans le phénol présentent une bonne qualité et une bonne durabilité au niveau du collage. ⁽¹⁴⁾

La résinification du bois liquéfié dépend de plusieurs facteurs. Tout d'abord, la résinification du bois liquéfié est complète d'autant plus que le ratio molaire formaldéhyde/bois liquéfié est important.

De plus, lorsque la température de résinification (température de réaction) augmente, la viscosité de la résine obtenue augmente et la quantité de phénol libre diminue. Et plus la quantité d'hydroxyde de sodium est importante, moins la viscosité de la résine finale est importante. La quantité de phénol libre dans la résine diminue avec une augmentation de la quantité de formaldéhyde.

Enfin, les résultats de l'étude de Zhang Qiu-hui, Zhao Guang-jie et Hu Shi-yu indiquent que le degré de résinification du bois liquéfié est complet lorsque la température est au-dessus de 90°C. ⁽¹⁵⁾

Selon l'étude de Zhang Qiu-hui, Zhao Guang-jie, Yu Li-li et Jie Shu-jun, la résine à base de bois liquéfié satisfait aux exigences de la norme GB/T14732-93 en référence aux taux de formaldéhyde libre contenus dans les panneaux de bois (panneaux de fibres et contreplaqués) fabriqués à l'aide de résines PF. ⁽¹⁵⁾

L'efficacité anti gonflement des panneaux de bois fabriqués avec une résine PF à base de bois liquéfié est plus faible que celle des panneaux de bois fabriqués avec une résine PF pure.

Les produits finis fabriqués avec des résines PF à base de bois liquéfié ont une plus faible toxicité et ont une meilleure biodégradabilité que ceux faits avec des résines PF pures. La résistance à la compression sur des échantillons de produits finis ayant été enfouis dans le sol pendant 30 jours est plus importante pour les produits à base de résine PF, ceci étant dû à une plus grande biodégradabilité des produits à base de résine PF-bois liquéfié. ⁽⁹⁾

1.3.2. Les résines à base de molécules telles que les tanins et la lignine

Les recherches sur les adhésifs à base de tanins d'acacia ont débuté dans les années 1950 par Dalton (Etudes initiales entre 1950 et 1953). Haute viscosité et vie en pot courte sont les inconvénients de la plupart des adhésifs tanins-formaldéhyde et des adhésifs tanin-formaldéhyde renforcés avec des résines UF et PF, en comparaison avec les résines UF et PF commerciales.

L'étude menée par Marcos Santana¹, Melissa Baumann et Anthony Conner sur l'utilisation de tanins liquéfiés dans la préparation des adhésifs phénol-formaldéhyde pour application contreplaqué montre que le tanin est aisément liquéfié par le phénol en présence de 5% d'acide sulfurique, ce qui donne une solution de 33% de tanin.

Cette solution de tanin-phénol peut être utilisée lors de l'addition de formaldéhyde et d'hydroxyde de sodium afin d'obtenir des résines résols.

Ces adhésifs tanins liquéfiés-formaldéhyde possèdent une vie en pot et une durée de vie appréciables.

L'étude a montré que les forces de cisaillement et de rupture des contreplaqués (pin radiata) préparés avec des résines tanins liquéfiés-formaldéhyde

sont comparables aux résines commerciales phénol-formaldéhyde et à celles réalisées en laboratoire.
(16)

Certaines expériences ont également conduit à comparer des résines PF avec des résines PF dont le groupe phénol a été substitué par de la lignine. Nous pouvons dire que jusqu'à 50% de substitution en masse des molécules de phénol par la lignine, la résine substituée possède une résistance au cisaillement et une force adhésive plus importante que la résine non substituée et un temps de gel plus court.

Ainsi, pour la préparation de l'adhésif où le phénol est en partie substitué par de la lignine, la quantité de 50% en masse de lignine provenant d'écorces est optimale. Au-dessus, de cette valeur, les propriétés de la résine ne sont pas améliorées.

L'adhérence et la résistance au cisaillement de la colle contenant de la lignine ont été jugées meilleures que celles observées pour la colle phénol-formaldéhyde simple : cela reflète la copolymérisation de la lignine avec la colle phénol-formaldéhyde.

Les paramètres optimisés pour la préparation du PLF adhésif sont F:PL ratio de 2:0, une concentration en catalyseur de 10%, temps de réaction de 4 h, et la température de réaction de 80 ° C.
(17)

1.4. L'utilisation de résines thermodurcissables pour la préservation du bois

La liquéfaction des écorces effectuée par solvolysé de celles-ci, permet de nos jours des très larges applications (adhésifs, panneaux de particules, composites, matériaux en mousse...). La plus étudiée est la formulation de résines à base d'écorces liquéfiées.

Ces résines possèdent un réel potentiel pour concurrencer les résines commercialisées actuellement sur le marché et dérivant presque exclusivement de pétrole.

Ces résines, confèrent aux produits finis une meilleure biodégradabilité et une moindre toxicité (concentrations de phénol et de formaldéhyde libres moins importantes). De plus, des économies d'énergie peuvent être réalisées, en effet, les adhésifs à base d'écorces liquéfiées ont des températures de durcissement moindres.

Concernant les résistances mécaniques des produits finis contenant des résines à base d'écorces liquéfiées, elles ne sont pas améliorées mais se sont pas non plus diminuées par rapport à l'utilisation de résines pures.

Cependant, les inconvénients des résines à base d'écorces liquéfiées sont principalement une haute viscosité et une efficacité anti-gonflement moindre.

A l'avenir et grâce à des recherches mondiales, les résines pourront également être utilisées en construction bois pour leurs propriétés isolantes et protectrices du bois, jouant ainsi le même rôle naturel que l'écorce.

2. LA FABRICATION DES EPROUVETTES ET L'IMPREGNATION

2.1. Préparation des éprouvettes

Pour commencer, Xavier Duret nous a fourni un lot d'éprouvettes de hêtre imprégnées avec des écorces liquéfiées. Afin de pouvoir comparer les résultats des tests effectués sur ces échantillons et sur ceux que nous allons réaliser, nous avons également choisi de travailler sur du hêtre.

Notre planche de hêtre provenant des racks de stockage situés dans la halle, son humidité initiale était proche de 12%.

Nous avons réalisé trois types d'éprouvettes :

- Eprouvettes notées D, de dimensions 5x10x20 mm, destinées au test de la durabilité vis-à-vis des champignons. Les cernes d'accroissement ne doivent pas être parallèles à la plus grande face (pour que le bois d'été n'empêche pas la pénétration du champignon).
- Eprouvettes notées L, de dimensions 5x20x40 mm, destinées au test de lessivage.
- Eprouvettes notées SD, de dimensions 20x20x50 mm, destinées au test de l'efficacité anti-gonflement (ASE). Les cernes d'accroissement doivent être parallèles à deux faces et perpendiculaires aux deux autres faces (cela permet d'observer les variations dimensionnelles tangentiels et radiales).

Concernant les machines, nous avons utilisé la déligneuse, la dégauchisseuse, la raboteuse (corroyeuse pour les éprouvettes de section 20x20 mm) puis la tronçonneuse.

Afin de rendre nos éprouvettes anhydres, nous les avons placées dans une étuve à 103°C jusqu'à stabilisation totale de la masse après refroidissement dans un dessiccateur. Puis nous les avons pesées.

Les valeurs moyennes que nous avons obtenues sont présentées ci-dessous :

| Eprouvette | Masse moyenne (grammes) | Volume moyen (m ³) |
|-----------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Durabilité : D1 à D42 | 0,6482 | / |
| Lessivage : L1 à L15 | 2,3918 | / |
| ASE : SD1 à SD38 | 12,823 | 2,041E-05 |

Tableau 1: Valeurs moyennes obtenues pour les différents types d'éprouvettes

Il est à noter que nous avons dû réaliser d'autres éprouvettes après disparition des premières éprouvettes imprégnées par Xavier Duret et ayant déjà été lessivées par nos soins.

2.2. La synthèse des résines

Afin de comparer l'effet de l'utilisation des écorces liquéfiées dans la synthèse de résine phénolique, et également d'étudier l'influence de la viscosité des résines, nous avons réalisé quatre résines différentes :

- Résine phénolique haute viscosité (HV)
- Résine phénolique basse viscosité (BV)
- Résine phénolique contenant des écorces liquéfiées haute viscosité (HV)
- Résine phénolique contenant des écorces liquéfiées basse viscosité (BV)

Nous avons également étudié une résine phénolique contenant des écorces liquéfiées prétraitées, ayant été synthétisée par Xavier Duret.

2.2.1. Résines phénoliques

Nous avons introduit dans un ballon de 500 mL, 94 grammes de phénol, 40 grammes de méthanol à 20% et 55 grammes de paraformaldéhyde à 96%. Nous avons porté, sous reflux, ce mélange réactionnel à 40°C et agité magnétiquement.

Dans un second temps, 20 grammes d'une solution de soude à 32% ont été ajoutés en quatre fois 5 grammes toutes les 10 minutes.

Ensuite, afin d'obtenir une résine haute viscosité, le mélange a été porté à 94°C (à 50°C pour une résine basse viscosité) pendant environ 60 minutes. La réaction a été stoppée à l'aide d'un bain de glace lorsque la viscosité du mélange était de 150 à 200 Cp à 25°C. Enfin, le pH de la résine obtenue a été ajusté à 11.⁽¹⁸⁾

2.2.2. Résines phénoliques contenant des écorces liquéfiées

Nous avons comme produit de départ des écorces liquéfiées dans le phénol, préparées par Xavier Duret. Cette liquéfaction a été effectuée à une température de 160°C, dans un ballon, sous reflux, dans un bain d'huile avec agitation mécanique. Un rapport solide/liquide de ¼ a été défini. De l'acide sulfurique à 3% en masse par rapport à celle de phénol est ajouté.

La liquéfaction est maintenue pendant 120 minutes. Le rendement de la liquéfaction est de 90%.

Concernant la synthèse de la résine, le protocole est identique à celui mis en œuvre pour les résines phénoliques. Le seul changement est le remplacement des 94 grammes de phénol par 94 grammes d'écorces liquéfiées (à pH 6).

2.3. L'imprégnation des éprouvettes

2.3.1. Préparation des résines d'imprégnation

Nous avons déterminé les extraits secs de nos résines (Tableau 2). Pour cela, nous avons suivi le protocole décrit dans la norme NF EN ISO 3251. Nous avons mis 1 gramme de résine dans une coupelle d'aluminium et nous l'avons pesé avant et après séchage dans une étuve à 103°C. Nous avons fait cette manipulation deux fois pour chaque résine.

La formule est la suivante :
$$ES (\%) = \frac{M_{\text{coupelle de résine anhydre}} - M_{\text{coupelle}}}{M_{\text{résine humide}}} \times 100$$

| Type de résine | Extrait sec |
|------------------------------------|-------------|
| Phénolique Haute Viscosité | 65,5% |
| Phénolique Basse Viscosité | 67,5% |
| Ecorces Liquéfiées Haute Viscosité | 53,1% |
| Ecorces Liquéfiées Basse Viscosité | 53,9% |

Tableau 2 : Extraits secs des différentes résines synthétisées

Ensuite, nous avons dilué nos résines car les résines d'imprégnation doivent être diluées à 10% d'extrait sec.⁽¹⁸⁾

Pour cela, nous avons raisonné sur 100g de résine humide. En considérant la première résine (phénolique haute viscosité) : si pour 100 grammes de résine humide on a 65,5 grammes d'extrait sec, alors 10 grammes d'extrait sec correspond à $\frac{10 \times 100}{65,5} = 15,27$ grammes de résine humide (Tableau 2).

Ainsi, pour obtenir la résine d'imprégnation phénolique haute viscosité, on ajoute 15,27 grammes à $(100 - 15,27) = 84,73$ grammes d'eau distillée.

Afin d'avoir suffisamment de résine d'imprégnation dans l'autoclave, nous avons préparé 500 grammes de chaque résine.

2.3.2. Protocole d'imprégnation

Les éprouvettes sont introduites dans l'autoclave et on applique le vide pendant 30 minutes. Ensuite, sans rompre le vide, la résine d'imprégnation est introduite dans la cuve. Lorsque les éprouvettes sont entièrement recouvertes de résine, la pression atmosphérique est rétablie. Les éprouvettes sont maintenues durant deux heures dans la solution d'imprégnation.

Nous avons rencontré quelques problèmes avec le matériel destiné à l'imprégnation de nos éprouvettes, les grilles rondes et le poids destinés à être utilisés avec cet autoclave avaient disparu. Nous avons donc dû fabriquer de nouvelles grilles rondes et trouver un nouveau poids adapté à la taille de l'autoclave (Figure 3).



Figure 3 : Autoclave utilisé lors de l'imprégnation de nos éprouvettes

Nous pouvons faire une remarque quant au positionnement des échantillons dans l'autoclave : il est préférable de positionner les éprouvettes SD verticalement plutôt que horizontalement. En effet, lors de l'imprégnation ces éprouvettes ont tendance à gonfler et donc à se toucher, ce qui peut donc altérer la qualité de l'imprégnation.

Ensuite, une fois les deux heures écoulées, nous avons égoutté et essuyé les éprouvettes. Nous avons placé celles-ci dans une étuve à 50°C pendant une nuit pour sécher les éprouvettes tout en évitant leurs déformations. Enfin, les éprouvettes ont été placées durant une nuit dans une étuve à 100°C pour permettre à la résine de terminer sa réticulation.⁽¹⁸⁾

Il est à noter que les éprouvettes ayant été imprégnées avec la résine phénolique basse viscosité se sont toutes fendues (Figure 4), ceci malgré la nuit passée dans l'étuve à 50°C.



Figure 4 : Epreuves SD7 à SD12

3. MATERIELS ET METHODES

3.1. Les tests préliminaires effectués sur les résines

Pour connaître les conditions optimales de mise en œuvre de nos résines sur les éprouvettes, nous avons besoin de connaître certaines de leurs propriétés. Nous avons donc réalisé des essais préliminaires sur les résines avant de commencer les essais sur les éprouvettes traitées.

3.1.1. La viscosité et le pH

Nous avons dû vérifier la viscosité des résines lors de leur préparation (Figure 5) pour essayer de leur conférer une viscosité finale équivalente.



Figure 5 : Réalisation d'un essai de viscosité à 20 tours/mn et 25°C

Nous avons obtenu les valeurs suivantes :

| Type de résine | Viscosité (cP) |
|----------------|----------------|
| Phénolique BV | 77 |
| Phénolique HV | 315 |
| Ecorces BV | 65 |
| Ecorces HV | 190 |

Tableau 3 : Valeurs de viscosité des résines

Nous avons rencontré des difficultés lors de la synthèse de la résine phénolique à haute viscosité. En effet, dès notre première mesure de viscosité (au bout de 20 minutes de chauffage, alors qu'il était recommandé d'attendre 40 à 60 minutes dans le protocole), nous avons trouvé une viscosité de 315 cP ce qui est supérieur à la valeur théorique conseillée (150 à 200 cP). Nous avons donc stoppé immédiatement la synthèse.

Pour les autres synthèses, les réactions ont été plus conformes au protocole et nous n'avons pas rencontré de soucis de ce genre. Les autres valeurs de viscosité sont donc conformes aux recommandations du protocole : 150 à 200 cP pour les résines à haute viscosité et inférieure à 80 cP pour les résines de basse viscosité (Tableau 3).

De plus, pour des raisons de réactivité des résines, leur pH a dû être ajusté aux alentours de 11 avant l'imprégnation des éprouvettes. Pour cela, nous avons utilisé de la soude à 32%, la même que celle utilisée précédemment lors de la fabrication des résines. Voici les valeurs obtenues avant et après ajustement du pH :

| Type de résine | pH mesuré | pH final |
|----------------------|-----------|----------|
| Phénolique BV | 10,15 | 11,08 |
| Phénolique HV | 10,3 | 11,12 |
| Ecorces BV | 10,2 | 11,14 |
| Ecorces HV | 10,2 | 11,19 |

Tableau 4 : Valeurs de pH des résines

On remarque que les valeurs sont très proches les unes des autres avant l'ajustement et qu'il en va de même après (Tableau 4). Cela laisse supposer que la réactivité des différentes résines était équivalente avant leur imprégnation.

3.1.2. Le temps de gel



Figure 6 : Réalisation d'un essai de temps de gel

Selon le protocole que nous avons suivi, 10g de résine ont été introduits dans un tube à essai placé dans un bain d'huile à 120°C. Nous avons ensuite effectué une agitation permanente de haut en bas avec un agitateur jusqu'à ce que ce mouvement entraîne le déplacement du tube à essai (Figure 6).⁽¹⁸⁾

La transition sol-gel intervient lorsqu'un réseau macromoléculaire se forme suite à l'agrégation de polymères.

Nous obtenons les résultats suivants :

| Type de résine | Temps de gel | Ebullition |
|----------------|---------------|--------------|
| Phénolique BV | 20 min 17 sec | |
| Phénolique HV | 21 min 40 sec | |
| Ecorces BV | 12 min 15 sec | 8 min 30 sec |
| Ecorces HV | 9 min 50 sec | 7 min 20 sec |

Tableau 5 : Valeurs de temps de gel des résines

On remarque que les résines contenant des écorces ont un temps de gel moins long que les résines phénoliques pures. On peut donc en déduire que les espèces présentes dans les résines contenant des écorces sont plus réactives que les autres (Tableau 5). La conservation en pot et hors pot des résines avec écorces sera donc moins longue.

D'autre part, nous avons observé lors des tests de temps de gel que toutes les résines se sont mises à bouillir à partir de 110°C. Les résines contenant des écorces ont réagi à cette température et elles ont presque débordé de leur tube à essai. Nous avons donc dû les sortir du bain d'huile et les maintenir

au-dessus de celui-ci en vérifiant que la résine ne débordait pas. Les résultats du test de temps de gel ont donc pu s'en trouver modifiés.

3.1.3. La Chromatographie par Perméation de Gel (GPC)

Nous disposions de quatre échantillons de résine (mélange de plusieurs constituants) de poids moléculaire supérieur à 2000 MW et solubles à température ambiante. C'est pourquoi, nous avons choisi une technique de séparation des constituants de nos échantillons selon leur taille en utilisant la chromatographie par perméation de gel (Figure 7).



Figure 7 : Chromatographe à perméation de gel du laboratoire du CRITT

Le principe est de séparer les molécules selon leur taille (ou masse moléculaire).

Cette technique consiste à introduire une quantité prédéfinie de 20 μ L de produit à tester dans le chromatographe. Le mélange va passer entre les molécules de gel et selon leur affinité plus ou moins grande avec la phase stationnaire, les différents composants du mélange ne vont pas ressortir au même moment.

Au préalable, la colonne aura été étalonnée avec des solutions contenant des molécules de masse moléculaire connue. ⁽¹⁹⁾

On obtient des résultats sous forme de courbes comme suit (Annexe A) :

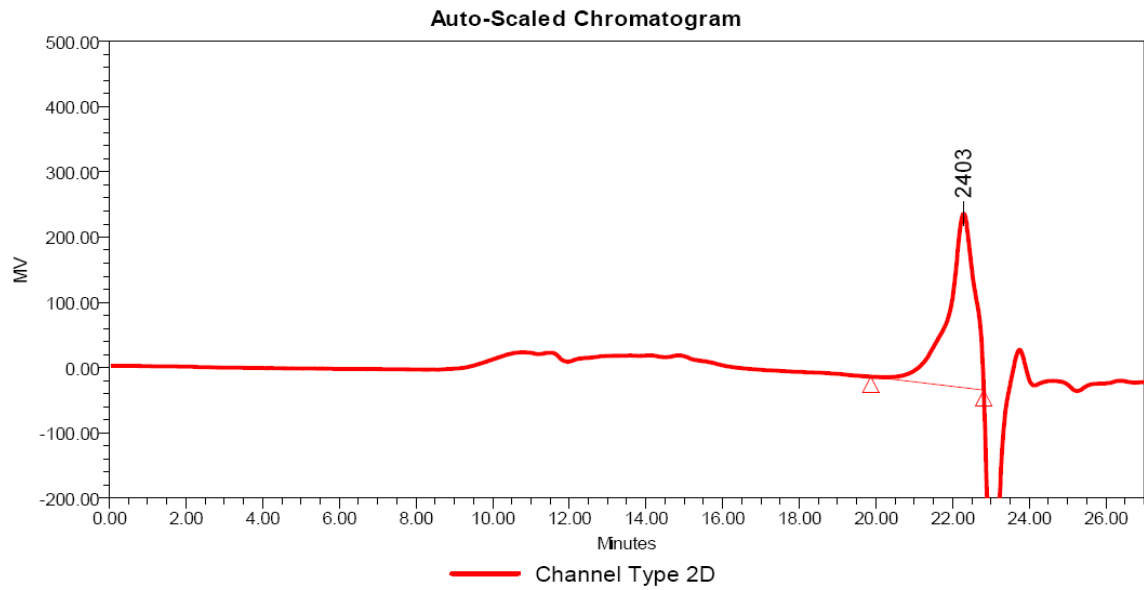


Figure 8 : Graphe issu de la GPC de la résine basse viscosité contenant des écorces

Il faut ensuite traiter les résultats en les comparant à une courbe de calibration tracée à partir d'étalons internes. Nous avons utilisé des étalons de polyéthylène glycol de 200 à 8 000 MW. Voici la courbe de calibration que nous avons obtenue :

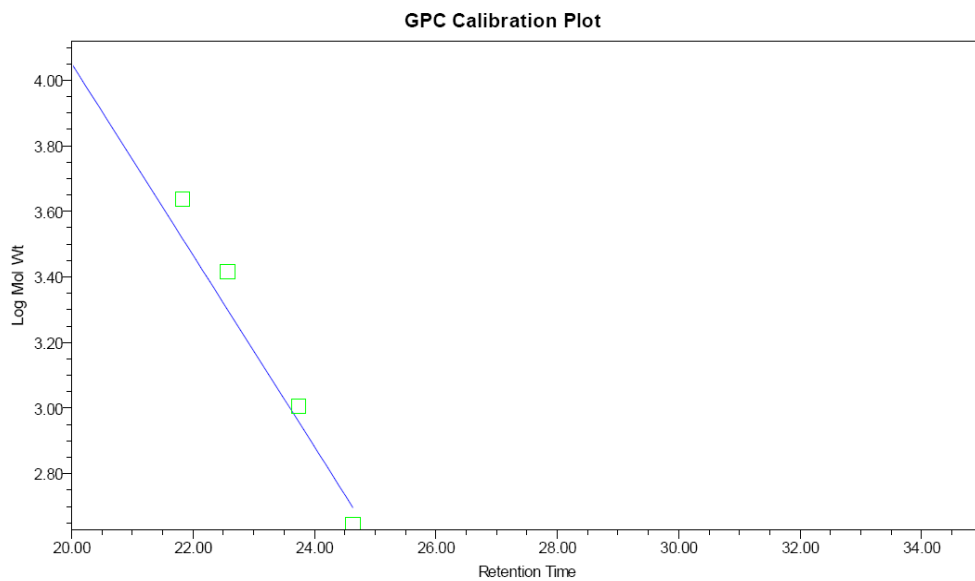


Figure 9 : Courbe de calibration

On peut ensuite calculer et comparer les masses molaires moyennes M_n , M_w , etc (Tableau 6).

| Type de résine | M_n | M_w | MP | M_z | $M_z + 1$ | % Area |
|----------------|-------|-------|------|-------|-----------|--------|
| Phénolique BV | 2312 | 2413 | 2305 | 2537 | 2697 | 100 |
| Phénolique HV | 2717 | 2887 | 2844 | 3087 | 3321 | 100 |
| Ecorces BV | 2604 | 2855 | 2403 | 3249 | 3864 | 100 |
| Ecorces HV | 2784 | 3110 | 2439 | 3668 | 4596 | 100 |

Tableau 6 : Valeurs moyennes des différentes masses molaires obtenues par type de résine

De façon générale, on observe que les masses molaires moyennes sont plus élevées pour les résines contenant des écorces liquides que pour les résines phénoliques pures. Ceci peut s'expliquer par le fait que les molécules issues des écorces liquéfiées réagissent avec les molécules de phénol pour former des molécules plus volumineuses.

De plus, on remarque que les résines à haute viscosité ont des masses molaires moyennes plus élevées que les résines de basse viscosité. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ces résines ont réagi plus longtemps et à plus haute température que les résines de basse viscosité. Elles possèdent donc les molécules les plus volumineuses.

3.1.4. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Nous avons choisi cette méthode d'étude pour déterminer la composition chimique de nos différentes résines.

Cette technique consiste à étudier un film mince de résine déposé sur une fenêtre de KBr anhydre. Une source de lumière infrarouge se reflète sur un miroir fixe et un miroir à mouvement alternatif avant de traverser l'échantillon à analyser. ⁽²⁰⁾

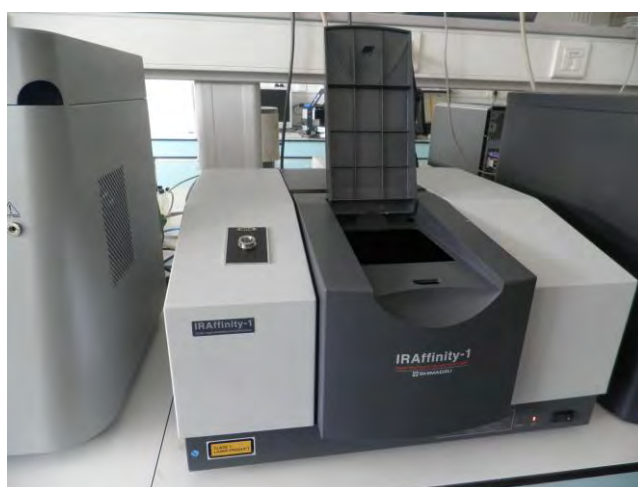


Figure 10 : Le spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier du laboratoire du CRITT

Pour obtenir un spectre de transmission, il faut faire la différence entre le fond et l'échantillon lui-même. Nous avons obtenu des résultats de la forme suivante (Annexe B) :

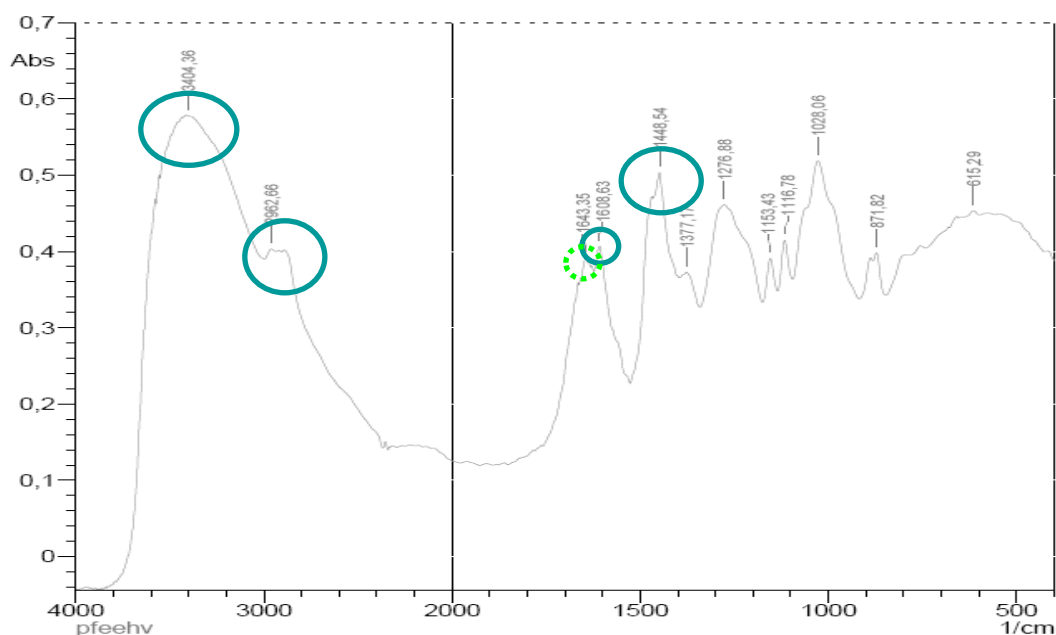


Figure 11 : Diagramme FTIR de la résine de haute viscosité contenant des écorces liquéfiées

Nous avons choisi d'étudier l'absorbance plutôt que la transmittance pour une plus grande facilité d'interprétation. Pour les quatre résines étudiées, on observe des caractéristiques communes (identifiées par des cercles en traits pleins).

La première est un pic assez large aux alentours de 3400 cm^{-1} qui correspond à la fonction O-H des alcools. Sachant que notre résine est à base de phénol, on peut en déduire que cette fonction alcool est celle des molécules de phénol.

Une autre caractéristique commune à nos résines est la présence d'un plateau d'intensité moyenne de 0,4 pour un nombre d'onde de 2900 cm^{-1} . Ce pic représentant la fonction aldéhyde, peut correspondre à la molécule de paraformaldéhyde utilisée dans la préparation de nos résines.

Enfin, la dernière fonction commune à nos résines et que l'on retrouve sur les spectres infrarouge est le cycle aromatique comprenant des liaisons C=C. Ces liaisons sont représentées par deux pics : un à 1600 cm^{-1} et l'autre à 1450 cm^{-1} (Figure 11).

D'autre part, on observe que, sur les spectres de FTIR des résines contenant des écorces liquéfiées, il y a un pic dont l'intensité est plus importante que sur les spectres des résines phénoliques pures (identifié par un cercle en pointillés). Ce pic se situe à 1645 cm^{-1} environ et forme un plateau avec le

pic à 1600 cm^{-1} dans les spectres des écorces. Selon les tables, ceci peut s'expliquer par la déformation des liaisons H-O-H des molécules de cellulose.

De façon générale, on n'observe pas de différence particulièrement notable sur les spectres de FTIR de nos résines. Les légères différences d'intensité qui peuvent parfois être observées sont sans doute dues à des différences de manipulation où à des incertitudes de mesures.

3.1.5. L'Analyse ThermoMécanique (TMA)

Nous avons choisi d'utiliser ce test pour évaluer différentes valeurs comme, le module d'élasticité et la température de polymérisation de la résine.

Ce test consiste à mesurer les variations dimensionnelles d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température.

Notre échantillon se présente sous la forme de deux fines lamelles de placage de hêtre séparées par une couche de résine (Figure 12).



Figure 12 : Un échantillon de résine avant sa mise en place dans l'appareil de TMA

Une contrainte de flexion est appliquée pour déterminer le module d'élasticité du matériau (Figure 13). Dans notre cas, cette contrainte est une déflexion de 0,1 à 0,5N. ⁽²⁰⁾

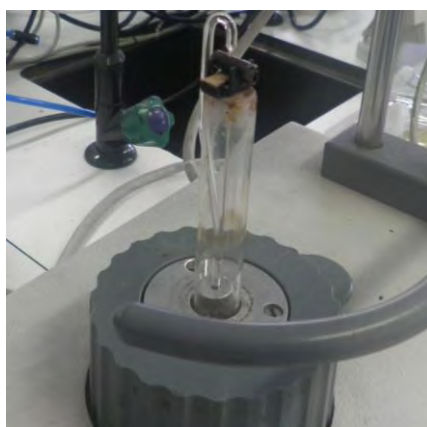


Figure 13 : L'échantillon est mis en place sous contrainte de flexion avant d'être inséré dans le four

Nous avons obtenu les résultats suivants (Annexe C) :

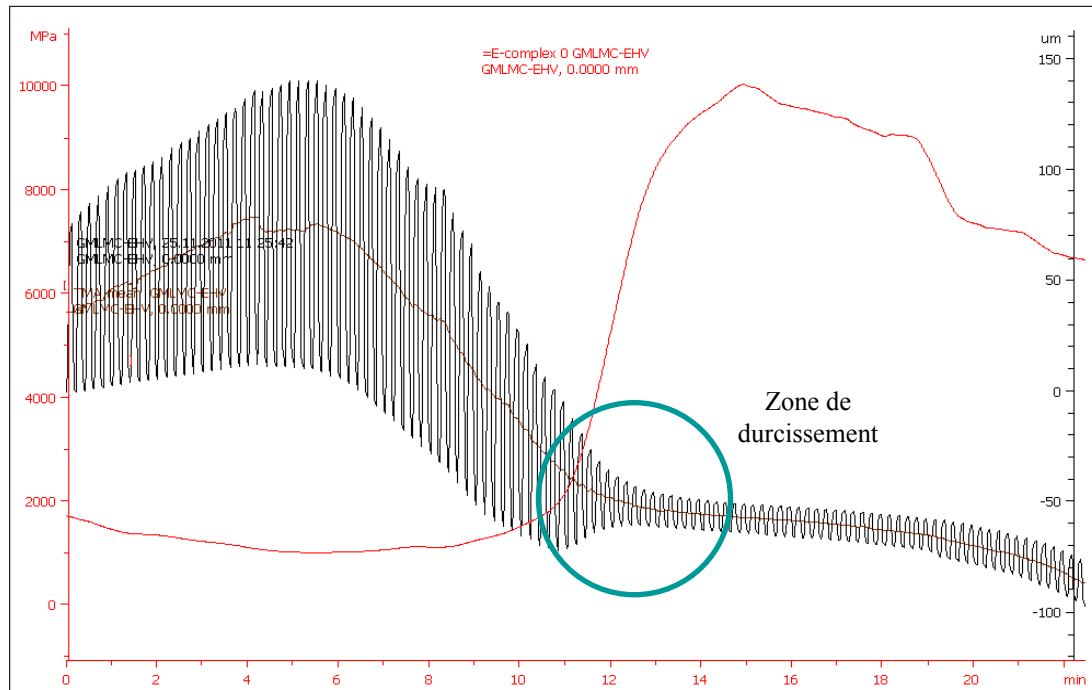


Figure 14 : Courbe de résultat de TMA de la résine de haute viscosité avec des écorces liquéfiées

On observe une augmentation du module d'élasticité au bout de onze minutes (Figure 14), ce qui correspond à la polymérisation de la résine qui a un comportement thermodurcissable ici.

Dans le même temps, on remarque que le déplacement du mobile sur notre échantillon diminue. Son amplitude passe de 100 μ m à 20 μ m. On peut en déduire que la résine n'est plus sous forme liquide mais solide, ce qui correspond à la phase de durcissement de la résine par polymérisation.

Le module d'élasticité atteint un maximum (10 000MPa) au bout de 15 minutes ce qui correspond à une température de 180°C environ. A partir de ce point, la polymérisation est finie. Si on continue d'augmenter la température, on assiste à une dégradation du produit mais aucune réaction supplémentaire ne se fera.

Les courbes situées en Annexe C nous permettent de comparer le comportement des différentes résines.

On observe que la résine de basse viscosité contenant des écorces a un module d'élasticité maximal inférieur à celui de la résine à haute viscosité : 5 000MPa contre 10 000MPa. En revanche, il est plus difficile de comparer les modules d'élasticité des deux résines phénoliques pures car le temps des essais (17min) n'a pas suffi pour observer des maxima de module d'élasticité.

De façon générale, on remarque que l'écart de module d'élasticité entre les deux résines phénoliques est moins important que l'écart entre les modules des résines avec écorces (respectivement 1 000 pour les résines phénoliques au maximum contre 5 000 pour les mélanges résine-écorces).

Le protocole de fabrication des résines (haute ou basse viscosité) aurait donc une influence sur leur module d'élasticité dans le cas des résines contenant des écorces mais pas pour les résines phénoliques pures.

3.2. Les tests volumiques effectués sur les éprouvettes

3.2.1. Le lessivage

Durant cet essai, nous avons utilisé les éprouvettes prévues initialement pour le lessivage ainsi que certaines des éprouvettes destinées aux essais de durabilité car cela était inclus dans le protocole de l'essai de durabilité.

Les éprouvettes ont été pesées, après imprégnation, une fois anhydres.

Cet essai a été fait selon la norme NF X 41-565. Il comprend quatre phases distinctes :

- Phase 1 : macération des éprouvettes dans l'eau à température ambiante pendant 1, 2 puis 4 heures avec un changement de l'eau entre chaque cycle (Figure 15).



Figure 15 : les éprouvettes durant une phase de macération

- Phase 2 : séchage des éprouvettes à l'air libre à température ambiante pendant 16 heures.
- Phase 3 : nouvelle série de macérations des éprouvettes dans l'eau à température ambiante pendant 8, 16 et 48 heures avec changement de l'eau entre chaque cycle.
- Phase 4 : séchage dans une étuve à 103°C.

Une fois anhydres, les éprouvettes ont été pesées à nouveau. Puis, nous avons utilisé la formule suivante pour déterminer le pourcentage de produit lessivé :

$$P(\%) = \frac{M_{pol} - M_{lessivé}}{M_{pol} - M_0}$$

M_{pol} = masse de l'éprouvette anhydre après imprégnation

M_0 = masse initiale de l'éprouvette anhydre

$M_{lessivé}$ = masse de l'éprouvette anhydre ayant été imprégnée puis lessivée

Les éprouvettes utilisées pour le test de lessivage ont ensuite été remises à l'étuve pour pouvoir être conservées en vue d'effectuer des tests supplémentaires ensuite. ⁽¹⁸⁾

3.2.2. L'efficacité anti-gonflement (Anti-Shrinkage Efficiency)

Cet essai se réalise en deux temps.

Tout d'abord, il faut mesurer les éprouvettes ayant été imprégnées ainsi que les éprouvettes témoins une fois anhydres (longueur, largeur et épaisseur).

Ensuite, il y a une phase de macération (Figure 16), en une seule fois, sans changement de l'eau, à température ambiante pour que les éprouvettes puissent s'imbiber totalement d'eau. Pour cela, nous avons immergé complètement l'ensemble des éprouvettes dans une grande quantité d'eau pour s'assurer qu'aucun séchage ne serait possible.



Figure 16 : les éprouvettes d'ASE pendant leur macération

Enfin, les éprouvettes ont été mesurées immédiatement après leur sortie de l'eau.

En comparant les volumes anhydres et saturés des éprouvettes, on peut trouver le gonflement avec la formule suivante :

$$S_{sat}(\%) = \frac{V_{saturé} - V_{anhydre}}{V_{anhydre}}$$

$V_{saturé}$ = Volume de l'éprouvette saturée d'eau

$V_{anhydre}$ = Volume de l'éprouvette anhydre

Ensuite, on calcule l'efficacité anti-gonflement avec la formule suivante :

$$ASE(\%) = \frac{S_0 - S}{S_0}$$

S_0 = Gonflement de l'éprouvette témoin

S = gonflement de l'éprouvette traitée

Les éprouvettes utilisées pour le test de stabilité dimensionnelle ont ensuite été remises à l'étuve pour pouvoir être conservées en vue d'effectuer des tests supplémentaire. ⁽¹⁸⁾

3.2.3. La durabilité

Nous avons également mis en place des tests de durabilité face aux attaques fongiques. Pour cela, nous avons utilisé des souches de *Poria Placenta* que nous avonsensemencées dans des boîtes de pétri stériles, sur du milieu de culture à base d'agar-agar. Une fois que les souches ont eu colonisé l'ensemble des boîtes, nous avons placé les éprouvettes dans les boîtes sur des joints de plastique pour éviter le contact direct entre le champignon et les éprouvettes. Les boîtes ont enfin été refermées hermétiquement avec du parafilm.

Pour pouvoir tirer des conclusions pertinentes de ces essais, nous avons placé dans chaque boîte de pétri trois sortes d'éprouvettes différentes : une éprouvette ayant été imprégnée par un type de résine, une éprouvette imprégnée par cette même résine mais ayant été lessivée et une éprouvette témoin n'ayant subi aucun traitement ni lessivage.

Les éprouvettes ont ensuite été laissées 10 semaines dans ce milieu. Cette durée étant trop longue pour que nous puissions étudier les résultats durant notre projet, ces résultats seront analysés par Xavier Duret dans le cadre de sa thèse.

3.2.4. La dureté Brinell

Nous avons choisi de tester la dureté des éprouvettes pour estimer si l'application des résines avait un effet sur l'état de surface des éprouvettes.

Ces essais ont été effectués dans la salle climatisée de la dalle d'essai du CRITT sur la machine Instron 30kN (Figure 19). Nous avons utilisé les éprouvettes ayant préalablement servi pour les essais de stabilité dimensionnelle, après les avoir retrouvées dans la halle.

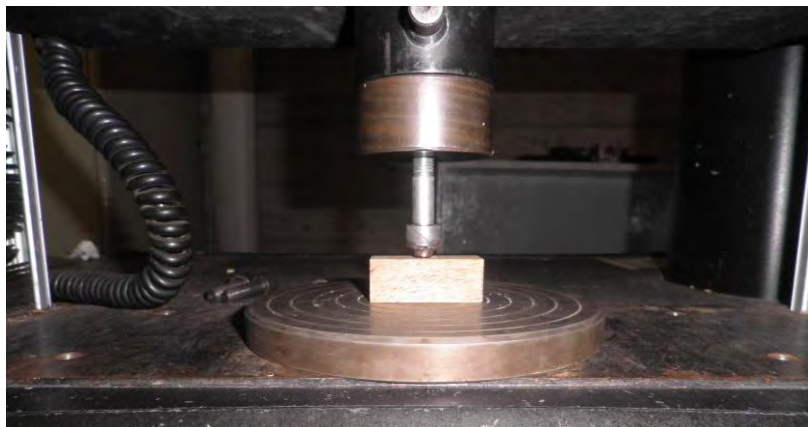


Figure 17 : Test de dureté Brinell sur la machine Instron 30kN

Durant ces tests, le logiciel charge l'éprouvette de 0,1 à 0,4kN avant de relâcher l'effort pour pouvoir ensuite évaluer la dureté du bois.

3.3. Les tests surfaciques effectués sur les éprouvettes

3.3.1. La colorimétrie

Les tests de colorimétrie ont été réalisés avec un colorimètre CR 300 Konica Minolta (Figure 17). Pour réaliser cet essai, nous avons utilisé les éprouvettes ayant subi le test de lessivabilité auparavant. En effet, pendant les vacances de Noël, certaines de nos éprouvettes ont été déplacées sans que nous en soyons informées, nous n'avons donc que les éprouvettes du test de lessivage à notre disposition pour faire les essais de colorimétrie.

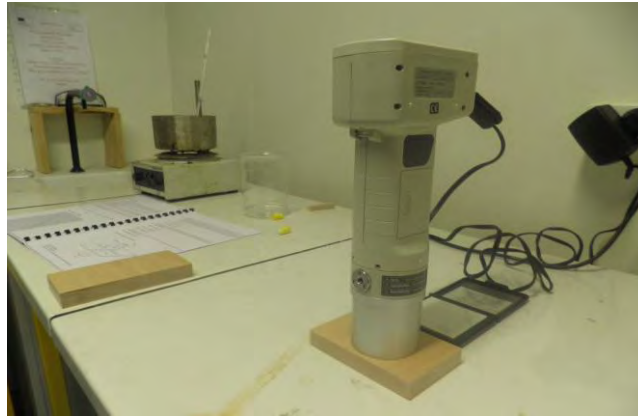


Figure 18 : Réalisation d'un test colorimétrique

Cet appareil possède une fonction d'auto calibrage qui permet ensuite d'effectuer plusieurs séries de mesures qui pourront être comparées.

Une fois calibré, l'appareil est déposé sur la surface de l'éprouvette qui doit elle-même se trouver sur un support le plus plat et horizontal possible. Une mesure est ainsi effectuée, elle comporte quatre flashes dont les valeurs vont être sommées pour calculer ensuite une moyenne globale.

3.3.2. La mouillabilité

Les essais de mouillabilité ont été réalisés à l'aide d'un goniomètre. Pour cela, nous avons utilisé les éprouvettes ayant servi pour le test de lessivage ainsi que le test de colorimétrie (non invasifs et non destructifs).

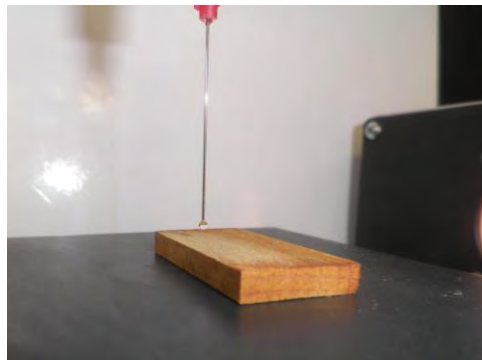


Figure 19 : Test de mouillabilité effectué sur une éprouvette

Avant chaque essai, l'éprouvette est poncée avec un abrasif de grammage 120. Elle est ensuite placée sur le support juste dessous la seringue. Une caméra est dirigée sur la face de l'éprouvette perpendiculaire au support. Une mise au point manuelle permet de définir la surface de référence de calcul de l'angle de contact (surface de l'éprouvette).

Une goutte d'eau est ensuite déposée depuis la seringue sur l'échantillon (Figure 18). La caméra permet alors de mesurer la forme et la taille de la goutte d'eau déposée sur l'éprouvette. Un logiciel calcule directement l'angle de contact entre la surface du bois et la goutte de liquide.

Si l'un des essais ne fonctionne pas (soit car la référence de calcul change en cours de manipulation ou que l'angle de contact calculé est négatif), l'essai est refait sur l'autre face de l'éprouvette après ponçage.

4. RESULTATS ET ANALYSES

Pour commencer, il nous paraît important de préciser que : toutes les valeurs données sont des valeurs moyennes. En effet, nous avons calculé les écarts-types de nos résultats pour chacune de nos expérimentations et ils sont tous inférieurs à 5%, et dans la majeure partie des cas ils sont inférieurs à 3%. Les valeurs moyennes sont donc représentatives de l'ensemble des valeurs réelles obtenues.

4.1. Analyse de l'évolution du lessivage et de l'efficacité anti-gonflement

4.1.1. Le taux de lessivage dépend du type de résine appliquée

Résultats de l'imprégnation :

- Les lots Résine Basse Viscosité, Résine Haute Viscosité et Ecorces Basse Viscosité ont été imprégnés par Gwendoline et Marie-Christine (lots 1, 2 et 3).
- Les lots Ecorces Haute Viscosité et Ecorces prétraitées ont été imprégnés par Xavier Duret (lots 4 et 5).

| Type de résine | Taux d'imprégnation (%) |
|---------------------|-------------------------|
| Phénolique BV | 122,6 |
| Phénolique HV | 106,9 |
| Ecorces BV | 106,7 |
| Ecorces HV | 112,5 |
| Ecorces prétraitées | 124,0 |

Tableau 7 : Valeurs moyennes des taux d'imprégnabilité des différents lots d'éprouvettes

On remarque que les lots 1 et 5 sont les seuls à avoir un taux d'imprégnation supérieur à 120% (respectivement 122,6% et 124%). Les autres ont un taux qui reste supérieur à 100% (respectivement

106,9%, 106,7% et 112,5%) (Tableau 7). Ces taux d'imprégnation sont tous corrects, sachant que l'épicéa est une essence de classe 3 considérée comme peu à non imprégnable.

Résultats du lessivage :

Suite au test de lessivage, on obtient les résultats suivants :

| Type de résine | Taux de lessivage (%) |
|---------------------|-----------------------|
| Phénolique BV | 15,9 |
| Phénolique HV | 15,4 |
| Ecorces BV | 33,1 |
| Ecorces HV | 31,2 |
| Ecorces prétraitées | 19,1 |

Tableau 8 : Valeurs moyennes des taux de lessivage des éprouvettes

De façon générale, les éprouvettes imprégnées avec des résines phénoliques pures ont un pourcentage de lessivage inférieur à 20% (15,7% en moyenne). En revanche, les éprouvettes imprégnées avec les résines contenant des écorces liquéfiées ont un taux de lessivage supérieur à 30% (respectivement 33,1 et 31,2%). L'imprégnation avec une résine PF contenant des écorces liquéfiées prétraitées donne une valeur de lessivage intermédiaire de 19,1% (Tableau 8).

La présence d'écorces liquéfiées augmente légèrement le lessivage des éprouvettes mais ne leur confère pas un réel caractère lessivable.

Une comparaison des taux d'imprégnation et de lessivage nous conduit aux résultats suivants :

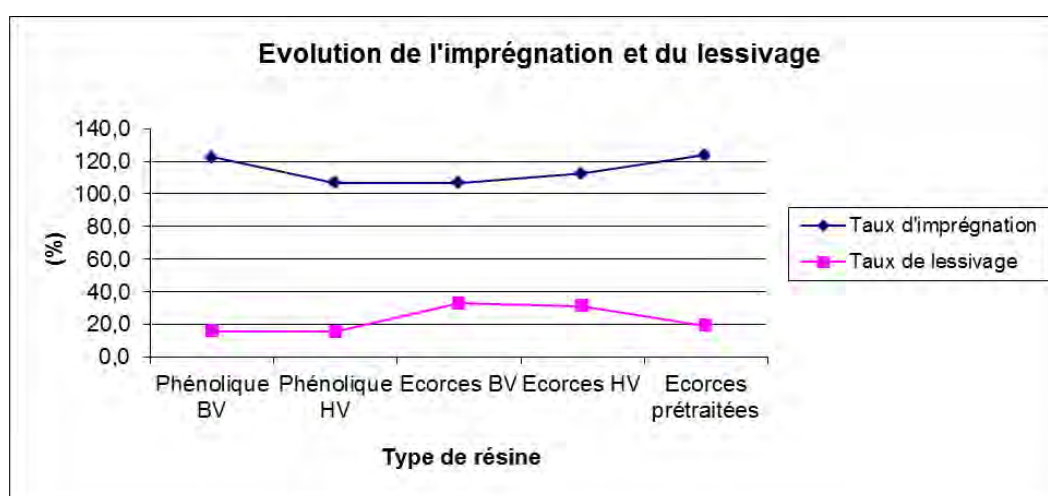


Figure 20 : Evolution de l'imprégnation et du lessivage en fonction du type de résine imprégnée

On remarque que le taux de lessivage n'est pas corrélé au taux d'imprégnation. Ce dernier ne semble avoir aucune influence particulière sur le taux de lessivage.

En revanche, on observe que la présence d'écorces liquéfiées dans les résines entraîne une augmentation du taux de lessivage des éprouvettes de 10% environ (Figure 20).

Le taux de lessivage n'est donc pas influencé par le taux d'imprégnation des éprouvettes mais par le type de résine utilisée.

4.1.2. L'efficacité anti-gonflement (ASE) est fonction du taux d'imprégnation

Résultats de l'imprégnation :

| Type de résine | Taux d'imprégnation (%) |
|---------------------|-------------------------|
| Phénolique BV | 122,5 |
| Phénolique HV | 101,8 |
| Ecorces BV | 84,6 |
| Ecorces HV | 104,2 |
| Ecorces prétraitées | 115,2 |

Tableau 9 : Evolution des taux moyens d'imprégnation entre les différents lots d'éprouvettes

Les résultats obtenus sont corrélés à ceux observés lors de l'expérience de lessivage avec toutefois des écarts plus conséquents entre les pourcentages d'imprégnation des différents lots : les résultats variant entre 84 et 122% (Tableau 9).

Ces variations peuvent s'expliquer par le fait que les éprouvettes destinées au test d'efficacité anti-gonflement ont un volume plus important que les autres éprouvettes, l'imprégnation a donc eu un effet plus conséquent.

Résultats de l'efficacité anti-gonflement :

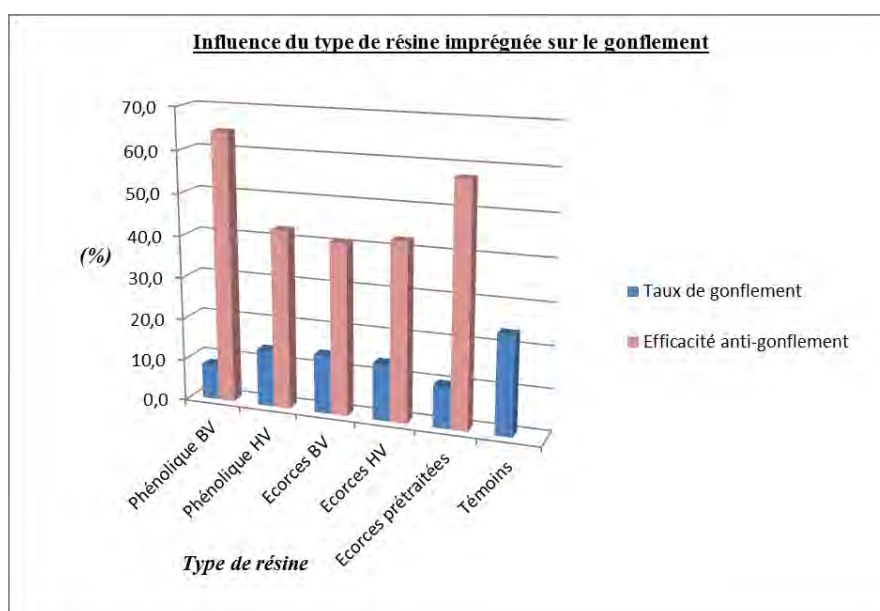


Figure 21 : Evolution de l'efficacité anti-gonflement en fonction du type de résine imprégnée

On observe que la variation dimensionnelle des éprouvettes imprégnées est plus faible (inférieure à 15%) que pour les éprouvettes témoins (supérieure à 25%) (Figure 21). On remarque donc que l'imprégnation a eu un effet positif sur l'efficacité anti-gonflement car les dimensions des éprouvettes varient moins après imprégnation.

Après comparaison entre le taux d'imprégnation et l'efficacité anti-gonflement, on obtient les résultats suivants :

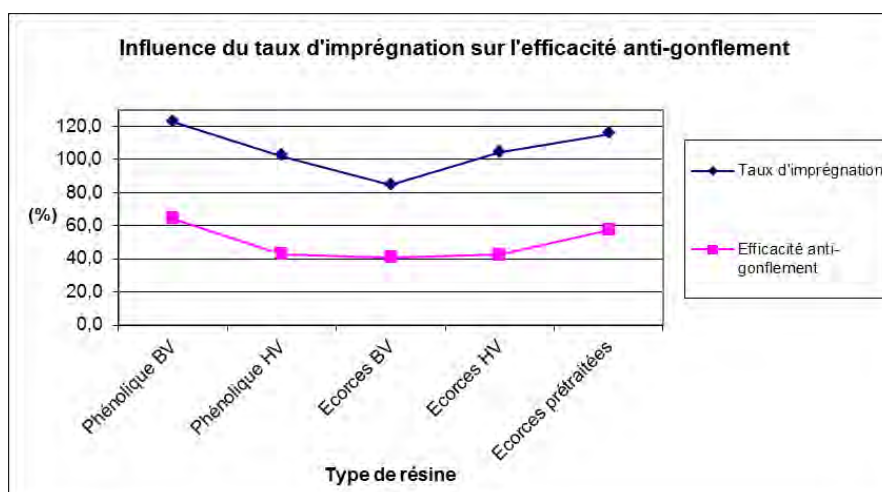


Figure 22 : Evaluation de l'influence du taux d'imprégnation sur l'efficacité anti-gonflement

On observe que l'efficacité anti-gonflement est directement corrélée au taux d'imprégnation. On note que les lots ayant le taux d'imprégnation le plus élevé (lot 1 et 5) sont ceux qui ont une efficacité anti-gonflement plus importante (Figure 22).

L'efficacité anti-gonflement est donc directement liée au taux d'imprégnation et non au type de traitement appliqué.

Durant cette expérience, nous avons été confrontées au fait qu'un lot d'éprouvettes avait des dimensions irrégulières. En effet, toutes les éprouvettes du lot « Phénolique HV » possédaient des fentes ainsi que des surfaces qui n'étaient pas planes (Figure 23). Pour mesurer la hauteur et l'épaisseur de ces éprouvettes, nous avons donc dû prendre des mesures en différents endroits de nos éprouvettes et faire des moyennes pour chacune d'elles.

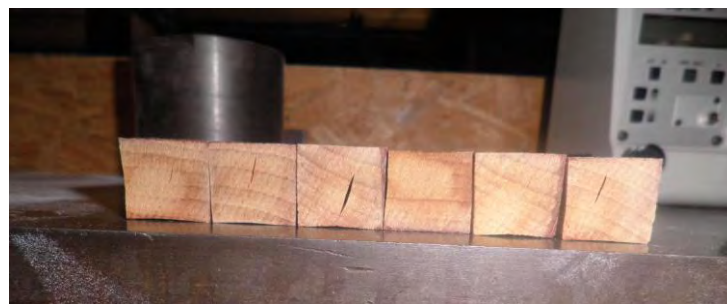


Figure 23 : Les éprouvettes du lot Phénolique HV vues en coupe transversale

4.2. L'influence des traitements sur la durabilité, sur la mouillabilité et sur la dureté Brinell

4.2.1. La durabilité

Résultats de l'imprégnation :

Le taux d'imprégnation est important dans le cas des tests de durabilité car il aura une grande influence sur la capacité des éprouvettes à résister au champignon.

| Type de résine | Taux d'imprégnation (%) |
|---------------------|-------------------------|
| Phénolique BV | 109,8 |
| Phénolique HV | 91,4 |
| Ecorces BV | 92,9 |
| Ecorces HV | 98,6 |
| Ecorces prétraitées | 113,3 |

Tableau 10 : Valeurs moyennes des taux d'imprégnabilité des éprouvettes de durabilité

De même que pour l'imprégnation des éprouvettes précédentes, on constate une meilleure imprégnation des lots 1 et 5 par rapport aux lots 2, 3 et 4 (Tableau 10).

Résultats du lessivage :

Parmi les éprouvettes destinées aux essais de durabilité, une partie a dû être lessivée pour pouvoir ensuite comparer les effets des attaques fongiques entre les éprouvettes imprégnées et les éprouvettes imprégnées et lessivées.

| Type de résine | Taux de lessivage (%) |
|---------------------|-----------------------|
| Phénolique BV | 17,1 |
| Phénolique HV | 17,0 |
| Ecorces BV | 36,4 |
| Ecorces HV | 33,7 |
| Ecorces prétraitées | 25,3 |

Tableau 11 : Valeurs moyennes des taux de lessivage des éprouvettes de durabilité

On observe les mêmes tendances que pour les éprouvettes de lessivage et d'efficacité anti-gonflement : les lots 1 et 2 ont le taux de lessivage le plus faible, les lots 3 et 4 le plus élevé et le lot 5 a un taux lessivage intermédiaire (Tableau 11).

Résultats du test de durabilité :

Nous avons effectué une observation visuelle des boîtes de pétri contenant nos éprouvettes et la souche de *Poria Placenta*.

Sur la figure 24 et sur l'Annexe D, nous pouvons observer après sept semaines de temps d'incubation, les résultats du test sur les éprouvettes imprégnées avec les résines phénoliques (haute et basse viscosités) et les résines à base d'écorces (haute et basse viscosités).

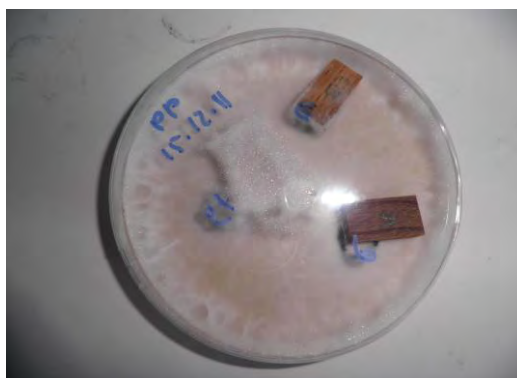


Figure 24: Exemple de boîte de Pétri après 7 semaines d'incubation

Sur la Figure 25 et sur l'Annexe D, nous pouvons observer à quatre semaines de temps d'incubation, les résultats du test sur les éprouvettes imprégnées avec les résines à base d'écorces prétraitées.

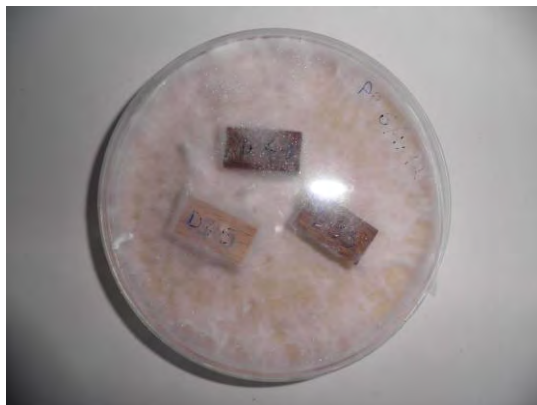


Figure 25 : Exemple de boîte de Pétri après 4 semaines d'incubation

Nous avons défini un système de notation visuelle comme précisé dans le Tableau 12.

| Note | Pourcentage de surface de l'échantillon attaqué par le champignon |
|------|-------------------------------------------------------------------|
| 0 | 0 |
| 1 | 1 - 25 |
| 2 | 26 - 50 |
| 3 | 51 - 75 |
| 4 | 76 - 100 |

Tableau 12 : Système de notation des échantillons attaqués par *Poria Placenta*

Après sept semaines d'incubation, nous avons obtenu les résultats présentés dans le Tableau 13.

| | Type de résine lessivée | | | | Type de résine non lessivée | | | | Témoins |
|------|-------------------------|---------------|------------|------------|-----------------------------|---------------|------------|------------|---------|
| | Phénolique BV | Phénolique HV | Ecorces BV | Ecorces HV | Phénolique BV | Phénolique HV | Ecorces BV | Ecorces HV | |
| Note | 1,3 | 3,0 | 2,7 | 3,3 | 0,0 | 1,7 | 1,3 | 2,7 | 4,0 |

Tableau 13 : Résultats observés après sept semaines d'incubation

Après quatre semaines d'incubation, nous avons obtenu les résultats présentés dans le Tableau 14.

| | Résine d'imprégnation lessivée | Résine d'imprégnation non lessivée | Témoins |
|------|--------------------------------|------------------------------------|---------|
| | Ecorces prétraitées | Ecorces prétraitées | |
| Note | 2,0 | 2,3 | 3,0 |

Tableau 14 : Résultats observés après quatre semaines d'incubation

D'une manière générale, nous pouvons dire que les éprouvettes ayant été imprégnées sont moins attaquées par le champignon que les éprouvettes témoins.

Nous pouvons également dire que le lessivage des éprouvettes entraîne une attaque plus importante par le champignon que sur les éprouvettes non lessivées.

Concernant les éprouvettes non lessivées, on observe que le traitement avec les écorces liquides est légèrement moins efficace que le traitement phénolique simple.

En regardant les résultats des boîtes de pétri ayant un temps d'incubation de sept semaines, on peut remarquer que la résine conférant une meilleure résistance au champignon est la résine phénolique basse viscosité (ayant ou non été lessivée). Ceci est à mettre en relation avec le fait que ces éprouvettes ont un taux d'imprégnation plus important.

La résine à base d'écorces la plus performante est celle basse viscosité (possédant également le taux d'imprégnation le plus faible). Ainsi, au vu de ces résultats, nous pouvons dire que le taux d'imprégnation ne joue pas forcément de rôle quant à la durabilité des échantillons.

Il est à noter que, pour les échantillons ayant un temps d'incubation de quatre semaines, les éprouvettes les plus attaquées sont celles qui n'ont pas été lessivées. Ces échantillons ont tous été imprégnés avec la résine contenant des écorces prétraitées.

Enfin, nous ne pouvons pas comparer la résine à base d'écorces et celle à base d'écorces prétraitées car les temps d'incubation ne sont pas les mêmes.

Au cours de nos expériences, nous avons également remarqué qu'un champignon s'est développé sur les éprouvettes témoins du test d'efficacité anti-gonflement. Nous avons observé ceci après 3 semaines de stockage dans une salle chaude et humide (salle des étuves).

Sachant que toutes les éprouvettes ayant servi au test de stabilité dimensionnelle étaient stockées au même endroit et que seules les éprouvettes témoins ont subi des attaques de moisissures, on peut en déduire que les différents traitements ont été efficaces.



Figure 26 : Eprouvettes témoins SD25 à 30 ayant été colonisées par un champignon

4.2.2. La mouillabilité

Notre but était d'observer si l'imprégnation des éprouvettes avec des résines à base d'écorces liquéfiées entraînait une diminution de la mouillabilité du bois.

Le mouillage est défini par l'équation de Young-Dupré, qui est la suivante :

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta,$$

γ_{sg} = Tension superficielle de l'interface solide/gaz

γ_{sl} = Tension superficielle de l'interface solide/liquide

γ_{lg} = Tension superficielle de l'interface liquide/gaz

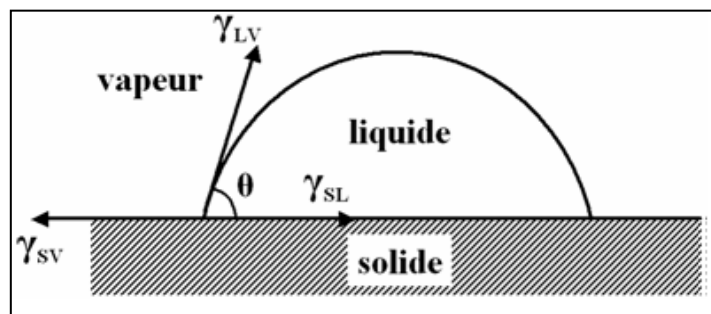


Figure 27 : Schéma montrant les grandeurs utilisées dans l'équation de Young-Dupré

On observe le mouillage du solide par le liquide si l'angle θ est inférieur à $\pi/2$.

Sur la Figure 28 et sur l'Annexe E, nous pouvons voir les résultats que nous avons obtenus pour nos éprouvettes.

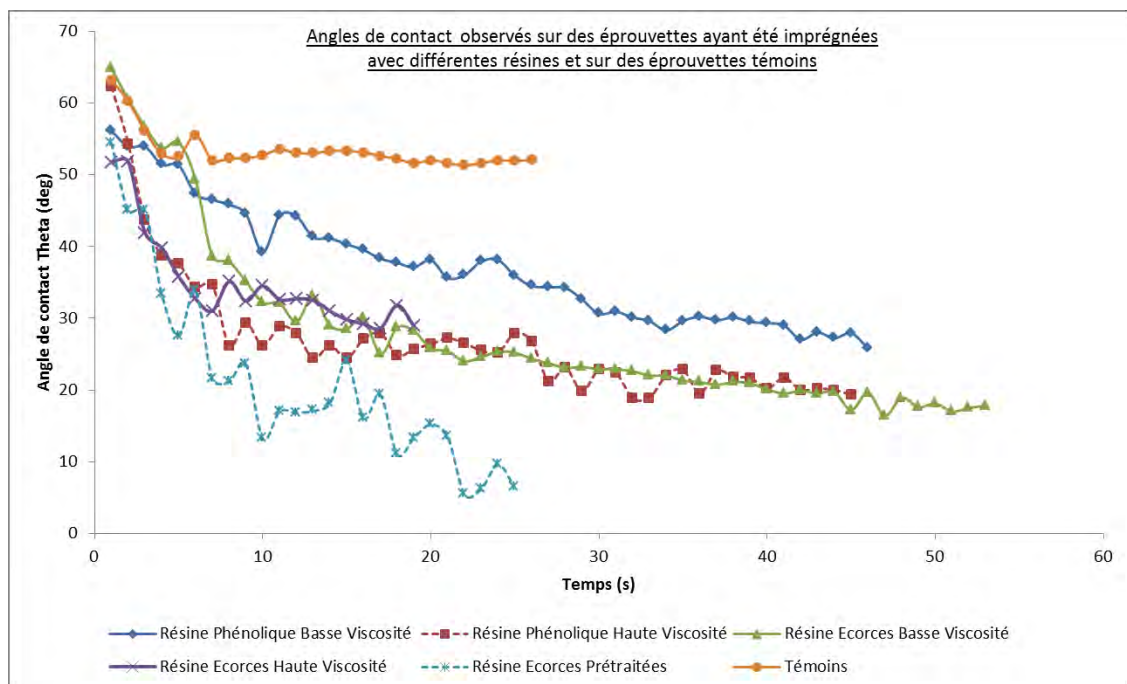


Figure 28 : Comparaison des différents angles de contact selon le type de résine

Après la chute de la goutte, nous pouvons remarquer que dans tous les cas, l'angle de contact est inférieur à 90° , ce qui indique que toutes les éprouvettes de bois, traitées ou non, sont mouillables par l'eau distillée.

Nos résultats nous montrent que le bois imprégné par les résines est plus mouillable par l'eau distillée que le bois non traité. De plus, nous pouvons dire que les résines à base d'écorces et la résine phénolique haute viscosité rendent le bois plus mouillable que la résine phénolique basse viscosité.

Concernant la viscosité des résines à base d'écorces, on note que dans les six premières secondes, les éprouvettes imprégnées par la résine basse viscosité sont moins mouillables que le bois non traité. Enfin, nous observons que la résine à base d'écorces prétraitées rend le bois encore plus mouillable que les résines à base d'écorces non prétraitées et les résines phénoliques.

Nous pouvons en déduire que les résines à base d'écorces ne rendent pas le bois moins mouillable et que le taux d'imprégnation n'a pas réellement d'importance vis-à-vis de la mouillabilité.

Nous avons observé que pour deux échantillons (L3 et L14), il y avait deux zones visibles à l'œil nu et sur lesquelles la goutte d'eau déposée ne réagissait pas de la même manière (Figure 29 et Annexe E). Nous avons donc observé que la mouillabilité de ces deux éprouvettes dépendait de l'endroit où nous avons déposé la goutte d'eau.



Figure 29 : Éprouvette L3 imprégnée avec la résine phénolique basse viscosité

4.2.3. La dureté Brinell

Les mesures de dureté que nous avons réalisées nous ont permis de comparer la dureté du bois non traité par rapport à la dureté obtenue du bois imprégné par différentes résines.

Nous avons rencontré quelques problèmes lors des tests ainsi que lors de l'exploitation des résultats. En effet, certaines éprouvettes étaient déjà fendues après la phase de réticulation dans l'étuve à 100°C et avant le test de dureté (lot Phénolique Haute Viscosité).

Pendant nos essais, nous avons ainsi observé la rupture de plusieurs de ces éprouvettes déjà fendues ce qui a entraîné un manque de résultats pour évaluer leur dureté. En revanche, certaines de ces éprouvettes déjà fendues sont restées stables et nous ont fourni des résultats exploitables (Figure 30 et Annexe F).

D'autre part, des éprouvettes qui n'étaient pas fendues avant le test de dureté Brinell ont fendu pendant ce test. On remarque que la plupart des éprouvettes qui ont fendu ou qui se sont rompues totalement étaient imprégnées avec la résine contenant des écorces prétraitées (Annexe F).



Figure 30 : Vue de dessus des éprouvettes SD7, 9 et 11 (de gauche à droite)

SD7 : fente finale égale à la fente initiale

SD9 : augmentation de la fente de l'éprouvette pendant le test

SD11 : rupture totale de l'éprouvette

Sur le Tableau 15, nous pouvons observer les différentes valeurs de dureté Brinell que nous avons obtenues.

| Type de résine | Dureté Brinell (daN/mm ²) |
|---------------------|---------------------------------------|
| Phénolique BV | 3,08 |
| Phénolique HV | 2,55 |
| Ecorces BV | 3,84 |
| Ecorces HV | 3,31 |
| Ecorces prétraitées | 3,21 |
| Témoins | 3,49 |

Tableau 15 : Résultats du test de dureté Brinell

Nous remarquons que nos mesures sont cohérentes avec les tables (Tableau 16) données dans la norme XP B 53-669 de Janvier 2003. En effet, nous trouvons une dureté Brinell de 34,9 N/mm² alors que la valeur théorique est de 30 à 40 N/mm².

| Essence | | Classe de dureté |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Aulne Epicéa | Pin sylvestre Sapin | A dureté Brinell entre 10 et 20 N/mm ² |
| Bouleau Bossé Châtaignier Mélèze Merisier | Noyer Pin maritime Sipo Teck | B dureté Brinell entre 20 et 30 N/mm ² |
| Afrormosia Angélique Charme Chêne Erable Eucalyptus Frêne | Hêtre Iroko Makoré Moabi Movingui Orme | C dureté Brinell entre 30 et 40 N/mm ² |
| Cabreuva Doussié Ipé | Jatoba Merbau Wengé | D dureté Brinell > 40 N/mm ² |

Tableau 16 : Classes de dureté Brinell de différentes essences de bois, selon la norme XP B 53-669

Ainsi, nous observons que la seule résine qui confère au bois une dureté plus importante est la résine à base d'écorces basse viscosité. Comparé à des résines à base d'écorces non prétraitées, le prétraitement des écorces entraîne une diminution de la dureté Brinell des échantillons. De plus, les échantillons ayant été imprégnés avec les résines à base d'écorces ont une meilleure dureté Brinell que ceux ayant été imprégnés avec des résines phénoliques.

Nous pouvons également observer que les résines basse viscosité confèrent aux échantillons de meilleures duretés Brinell que les résines haute viscosité.

Enfin, les éprouvettes traitées avec la résine phénolique basse viscosité et ayant le meilleur taux d'imprégnation possèdent les valeurs de dureté les plus importantes des résines phénoliques. Ce qui n'est pas le cas pour les éprouvettes traitées avec les résines à base d'écorces.

4.3. La colorimétrie

Nous avons utilisé l'échelle suivante pour analyser les résultats de colorimétrie :

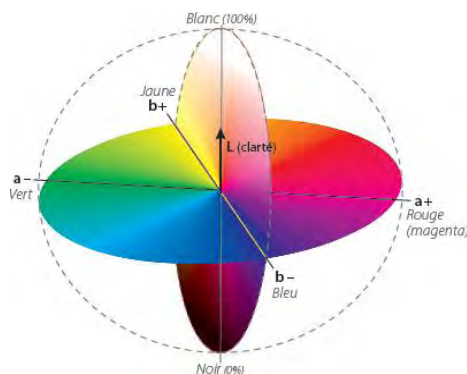


Figure 31 : Echelle colorimétrique

Ce test a été effectué sur les éprouvettes ayant préalablement servi pour le test de lessivage. Nous avons choisi l'hypothèse selon laquelle le lessivage n'a entraîné aucun changement de couleur des éprouvettes.

| Type de résine | L* moyen | a* moyen | b* moyen |
|----------------------------|----------|----------|----------|
| Phénolique BV | 34,5 | 11,1 | 16,2 |
| Phénolique HV | 37,6 | 12,1 | 22,6 |
| Ecorces BV | 34,0 | 10,6 | 11,9 |
| Ecorces HV | 32,6 | 11,9 | 14,8 |
| Ecorces prétraitées | 36,9 | 8,9 | 9,1 |
| Témoins | 26,6 | 8,8 | 9,1 |

Tableau 17 : Valeurs colorimétriques moyennes pour les différents lots d'éprouvettes

Le lot d'éprouvettes témoin a un coefficient L* plus faible que les lots imprégnés (25 en moyenne contre 35 pour les autres lots). Le lot témoin est donc moins blanc et plus foncé. Ce résultat semble étrange compte tenu du fait que visuellement, ces échantillons paraissent plus clairs.

On peut émettre l'hypothèse que les échantillons traités ont un aspect plus brillant que les témoins et réfléchissent donc mieux la lumière, d'où un coefficient L* plus élevé.

D'autre part, les quatre premiers lots sont plus jaunes que le lot témoin. Ces lots sont également plus rouges, en particulier le lot Phénolique HV avec une valeur de 22,6 (Tableau 17). Les éprouvettes traitées sont donc plus colorées. L'évolution de cette couleur se fait dans le même sens que celle du vieillissement naturel du bois.

En revanche le lot des écorces prétraitées montre des résultats très semblables à ceux du lot témoin excepté dans le cas de la luminosité L où il s'apparente aux autres lots imprégnés.

Il est difficile d'interpréter ces résultats car aucune tendance commune ne se dégage entre les différents lots étudiés. La viscosité du mélange ne semble avoir aucune influence sur la couleur, pas plus que la présence ou non d'écorces liquéfiées. Le taux d'imprégnation semble avoir une influence sur le jaune et le rouge (a*moyen et b*moyen) car les lots les mieux imprégnés (Phénolique BV et Ecorces HV) ont des valeurs légèrement plus élevées.

Un plus grand nombre de tests serait nécessaire pour obtenir des conclusions plus précises.

5. PISTE DE DEVELOPPEMENT

Nous avons choisi de tester la faisabilité de la fabrication de panneaux de particules contenant des colles à base d'écorces liquéfiées prétraitées ou non. Le prétraitement consiste en l'hydrolyse des écorces.

Nous avons utilisé des copeaux de bois à un taux d'humidité de 3%. Le taux d'encollage choisi est de 8%. Nous avons effectué un cycle de : 2 minutes à 70 bars, 1 minute à 24 bars et 2 minutes à 13 bars.

Nous avons décidé de fabriquer des panneaux de 350x350x14 mm, et de masse volumique de 700 kg/m³. Ainsi, après calculs, la masse de colle à prélever pour un panneau est de 125,7 grammes et la masse de copeaux est de 1052,9 grammes.

Nous avons utilisé la presse Dolouets (Figure 32) et le mélangeur automatique (un cycle de 1 minute par panneau). Les colles utilisées ont toutes été ajustées à pH 11 avec de la soude à 32%, ce pH étant celui de la zone de meilleure réactivité de la résine phénol-formaldéhyde.

Nous avons tout d'abord réalisé un panneau avec de la colle phénol-formaldéhyde standard, colle ayant été réalisée par Xavier Duret.



Figure 32 : Panneau de particules en sortie de presse, réalisé avec une colle phénol-formaldéhyde standard

Ensuite nous avons fait deux autres panneaux avec des colles à base d'écorces (hydrolysées et non hydrolysées).

Nous pouvons observer, malgré la différence de couleur entre les colles à base d'écorces qui sont noires et la résine phénol-formaldéhyde standard qui est plutôt jaune, qu'il n'y a pas de grande différence de couleur des panneaux obtenus (Figure 33).



**Figure 33 : A gauche : panneau réalisé avec une colle à base d'écorces hydrolysées
A droite : panneau réalisé avec une colle phénol-formaldéhyde standard**

CONCLUSION

Cette étude avait pour but d'évaluer les performances de résines phénoliques contenant des écorces liquéfiées pour pouvoir les comparer à celles de résines phénoliques classiques. Le but à long terme est de développer l'utilisation d'écorces ou tout autre type de biomasse dans les produits de préservation du bois tout en conservant les mêmes propriétés de protection.

Nous avons observé que les efficacités anti-gonflement ainsi que contre le lessivage et les attaques fongiques avaient été améliorées suite à l'imprégnation des éprouvettes avec les résines biosourcées. De plus, nous avons remarqué que ces résines conféraient des propriétés équivalentes à celles des résines phénoliques standards.

Par ailleurs, d'autres propriétés comme l'évolution de la dureté, de la mouillabilité ou encore de la couleur sont plus difficiles à interpréter. Sachant que les résultats ne varient pas tous de la même façon au sein d'un même lot, il est difficile d'extraire des valeurs moyennes représentatives sur lesquelles on pourrait se baser pour formuler des conclusions.

Les résines contenant des écorces possèdent donc des propriétés comparables à celles des résines phénoliques classiques, même si des tests sur un plus grand nombre d'échantillons restent nécessaires pour pouvoir affirmer qu'elles sont réellement aussi efficaces dans la durée.

Quant à l'utilisation de ces résines en tant qu'adhésif pour les panneaux de particules, nous avons vu que c'était possible et que cela produisait de bons panneaux. Mais il reste de nombreux tests supplémentaires à effectuer pour déterminer la meilleure composition de résine ainsi que le cycle de pressage des panneaux le plus efficace.

Nous avons donc observé des résultats encourageants sur le comportement des résines à base d'écorces liquéfiées. Mais il reste encore beaucoup de travail à faire dans le domaine des écorces liquéfiées pour pouvoir les intégrer de façon optimale à des résines pour en tirer les meilleures propriétés possibles.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) PEYCRU Pierre, FOGELGESANG Jean-François, GRANDPERRIN Didier, AUGERE Bernard, *Biologie tout-en-un 1ère année BCPST*, 2ème édition, J'intègre, 2009, 800 pages.
- (2) DURET X., FREDON E., GERARDIN P., MASSON E., «Synthèse sur les écorces», *Compte rendu interne*, CRITT Bois, LERMAB, Epinal, France, 2009.
- (3) HUON Christophe, Cours ENV3, 2ème année ingénieur ENSTIB.
- (4) CRIBOIS, *Liquéfaction d'écorces en vue de leur valorisation pour le développement de nouveaux produits de traitement du bois* [en ligne]. Disponible sur : <http://www.cribois.net/cv/TH_XD.pdf> (consulté le 21.12.2011).
- (5) LEE Wen-Jau, LIU Cheng-Tzu, «Preparation of liquefied bark-based resol resin and its application to particle board», 2002, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 87, Issue 11, Pages 1837-1841.
- (6) GARCIA Helga, FERREIRA Rui, PETKOVIC Marija, FERGUSON Jamie L., LEITAO Maria C., GUNARATNE H. Q. Nimal, SEDDON Kenneth R., REBELO Luis Paulo N., PEREIRA Cristina Silva, «Dissolution of cork biopolymers in biocompatible ionic liquids», *Green Chemistry*, 2010, Volume 12, Issue 3, Pages 353-524.
- (7) CONS PAPER BAHAMAS LTD, *Resins from bark*, BRANDTS Theodorus Gerardus, LICHTENBERGER Joseph Alois, United States Patent 3517052, 23 Juin 1970.
- (8) VÁZQUEZ G., GONZÁLEZ-ALVAREZ J., SANTOS J., FREIRE M.S., ANTORRENA G. , «Evaluation of potential applications for chestnut (*castanea sativa*) shell and eucalyptus (*eucalyptus globulus*) bark extracts», *Industrial Crops and Products*, 2009, volume 29, pages 364–370.

- (9) ZHANG Qiu-hui, ZHAO Guang-jie, YU Li-li, JIE Shu-jun, «Preparation of liquefied wood-based resins and their application in molding material», *Forestry Studies in China*, 2007, Volume 9, Issue 1, Pages 51-56.
- (10) DYNEA, «New adhesives development to meet the challenge of tomorrow», conference, SIGVARTSEN Turid, DUNKY Manfred, *Wood Adhesives Conference*, San Diego, 2005.
- (11) GUPTA Gireesh Kumar, *Development of bark-based environmental-friendly composite panels*, Thèse Sciences en Foresterie. Toronto : Université de Toronto, 2009, 117 pages.
- (12) THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE UNITED STATES, *Method for making adhesive from biomass*, RUSSELL Janet A., RIEMATH William F., United States Patent 4508886, 2 Avril 1985.
- (13) WIPO, *Adhesive with the addition of liquid wood and the process of its preparation* [en ligne]. Disponible sur :
<<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=WO2010056213&recNum=1&maxRec=&office=&prevFilter=&sortOption=&queryString=&tab=PCT+Biblio>> (consulté le 22/12/2011).
- (14) LI Gai-yun, QIN Te-fu, TOHMURA Shin-ichiro, IKEDA Atsushi, «Preparation of phenol formaldehyde resin from phenolated wood», *Journal of Forestry Research*, 2004, Volume 15, Issue 3, Pages 211-214.
- (15) ZHANG Qiu-hui, ZHAO Guang-jie, HU Shi-yu, «Factors affecting the resinification of liquefied phenolated wood», *Forestry Studies in China*, 2005, Volume 7, Issue 2, Pages 38-42, Disponible sur :
<<http://www.springerlink.com/content/1008-1321/>> (consulté le 22/12/2011).
- (16) SANTANA Marcos, BAUMANN Melissa and CONNER Anthony, «Resol resins Prepared with Tannin Liquefied in Phenol», *Holzforschung*, 1995, Volume 49, Pages 146-152.
- (17) KHAN Mozaffar Alam, ASHRAF Sayed Marghoob, MALHOTRA Ved Prakash, «Eucalyptus Bark Lignin Substituted Phenol Formaldehyde Adhesives: A Study on Optimization of Reaction Parameters and Characterization», *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, Volume 92, Issue 6, Pages 3514-3523.

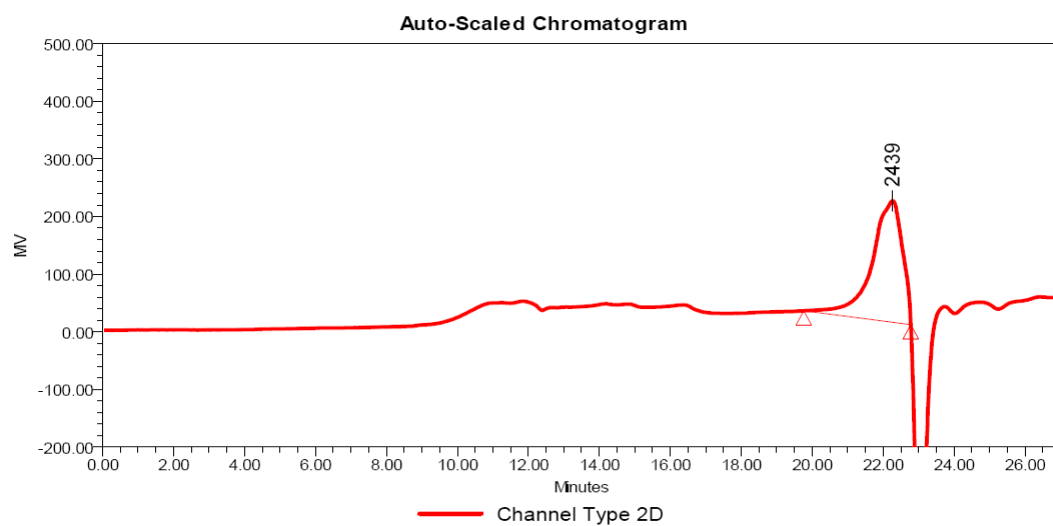
(18) DURET X., FREDON E., GERARDIN P. et MASSON E., «Les protocoles expérimentaux pour la synthèse et l'imprégnation des résines thermodurcissables», *Compte rendu interne*, CRITT Bois, LERMAB, Epinal, France, 2011.

(19) CATALYSE, «Les techniques chromatographiques : orientées sur les matériaux composites», conférence, PANAIWA Lionel, *Conférence Eurocopter*, Marseille, 2006.

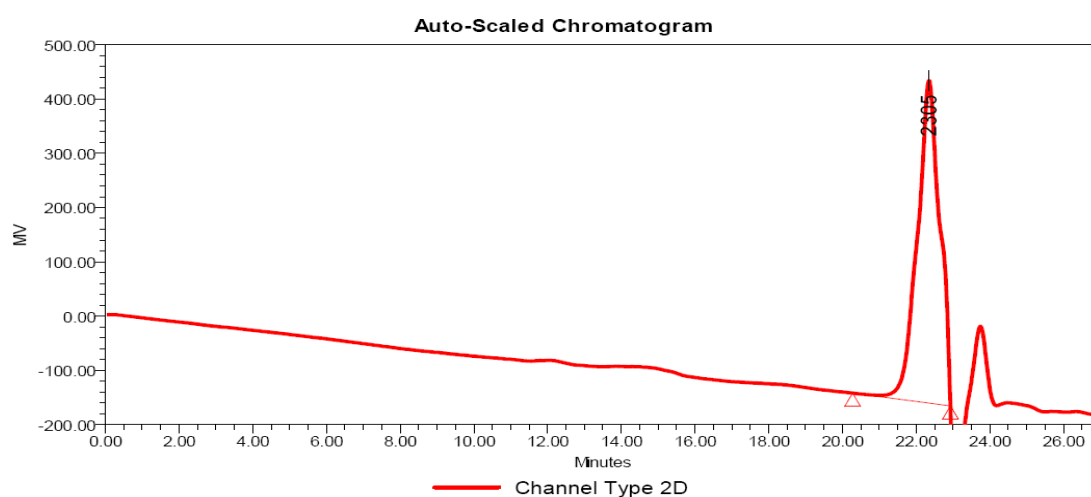
(20) CELZARD Alain, Cours OM51, 3ème année ingénieur ENSTIB.

ANNEXES

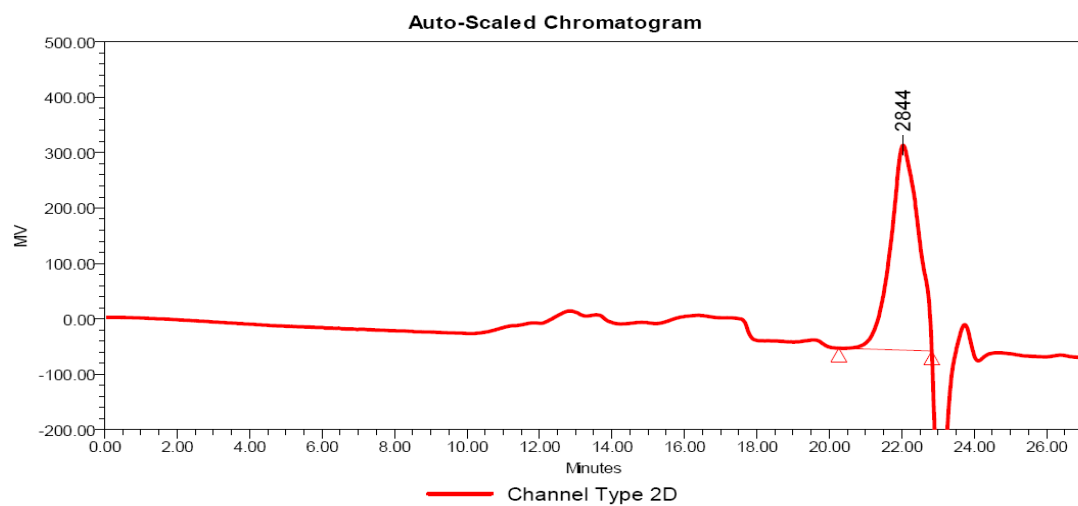
Annexe A : La chromatographie par perméation de gel (GPC)



Annexe 1 : Courbe de GPC de la résine à haute viscosité contenant des écorces liquéfiées

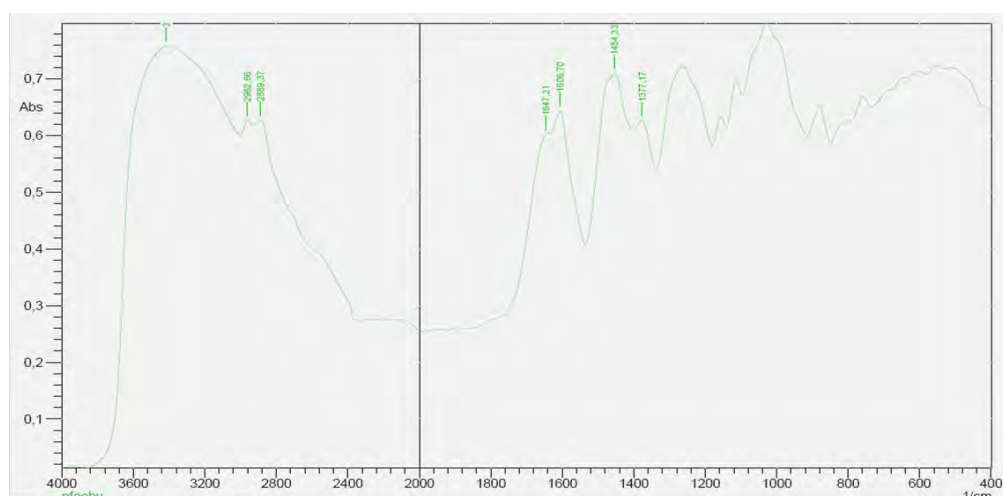


Annexe 2 : Courbe de GPC de la résine phénolique de basse viscosité

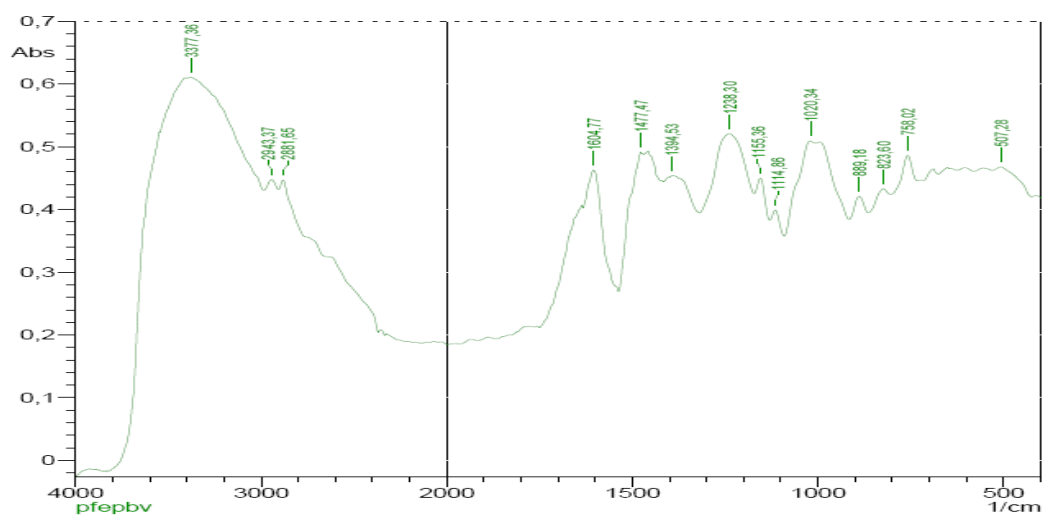


Annexe 3 : Courbe de GPC de la résine phénolique de haute viscosité

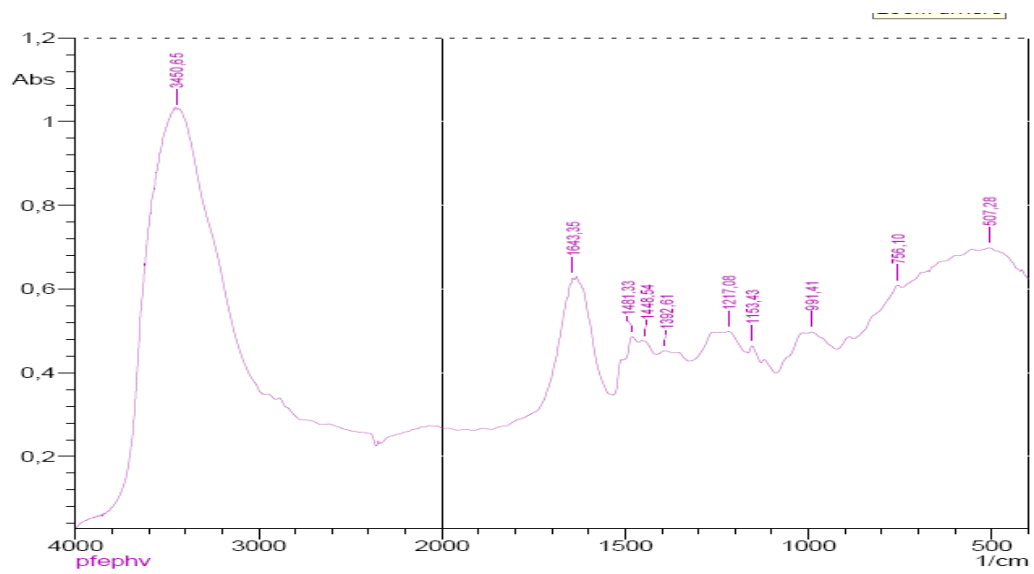
Annexe B : La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR)



Annexe 4 : Courbe de FTIR de la résine de basse viscosité contenant des écorces liquéfiées

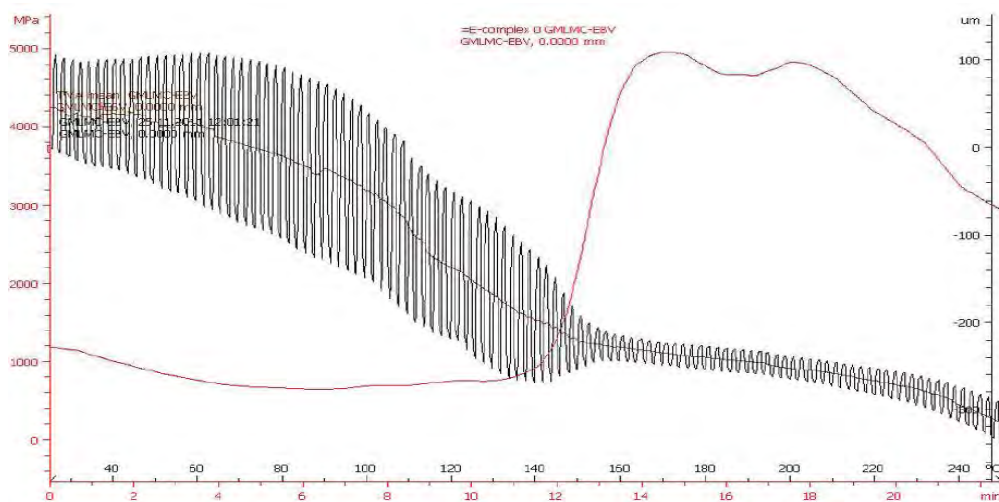


Annexe 5 : Courbe de FTIR de la résine phénolique de basse viscosité

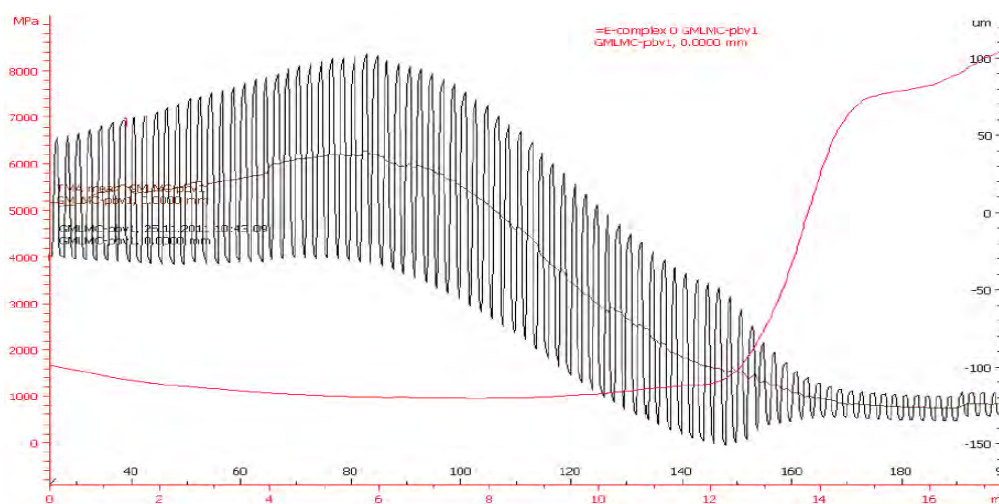


Annexe 6 : Courbe de FTIR de la résine phénolique de haute viscosité

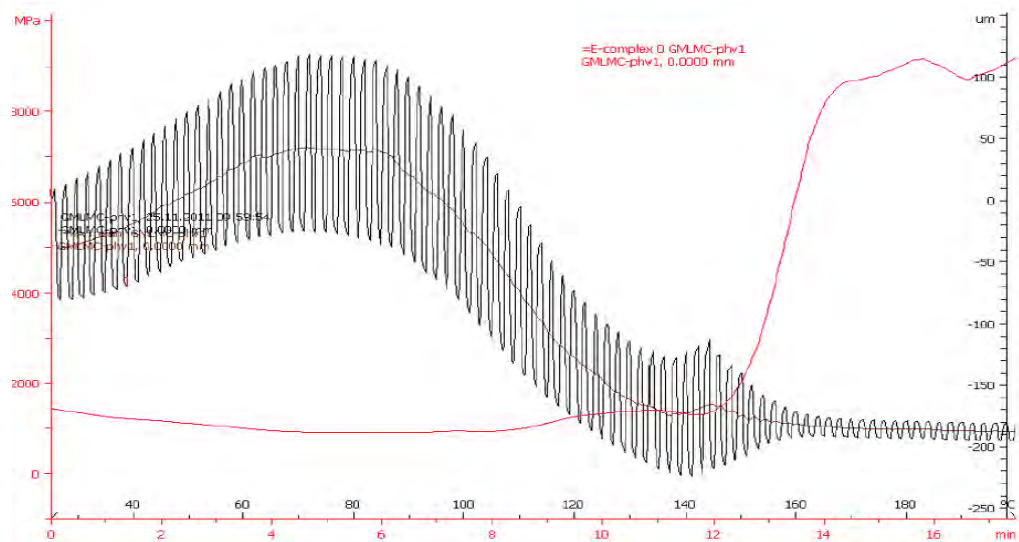
Annexe C : L'Analyse ThermoMécanique (TMA)



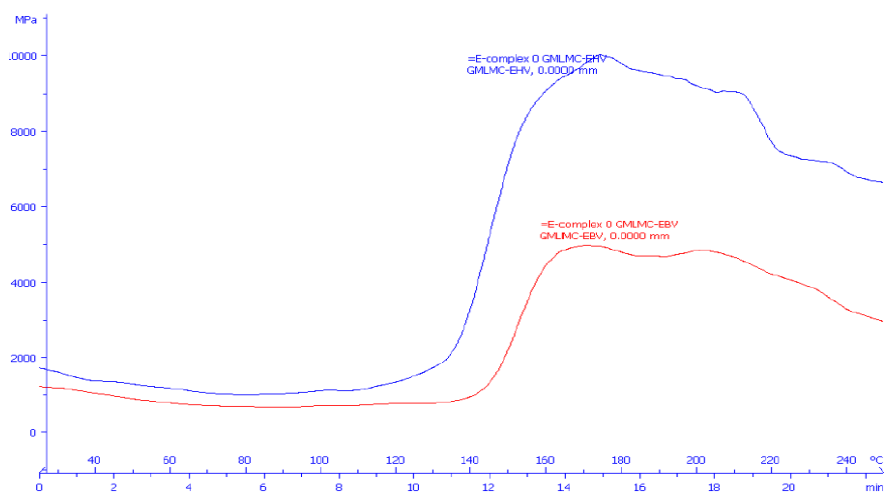
Annexe 7 : Courbe de TMA de la résine de basse viscosité contenant des écorces liquéfiées



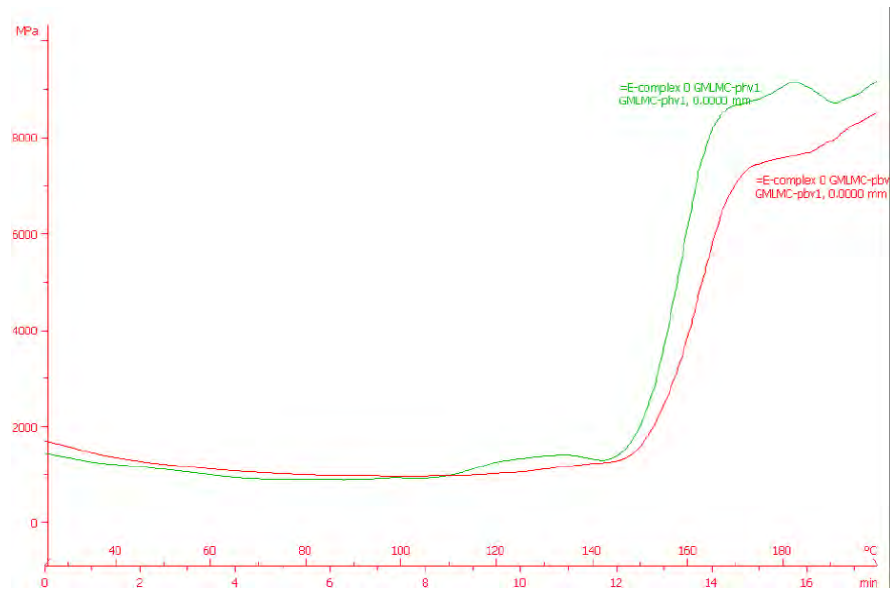
Annexe 8 : Courbe de TMA de la résine phénolique de basse viscosité



Annexe 9 : Courbe de TMA de la résine phénolique de haute viscosité

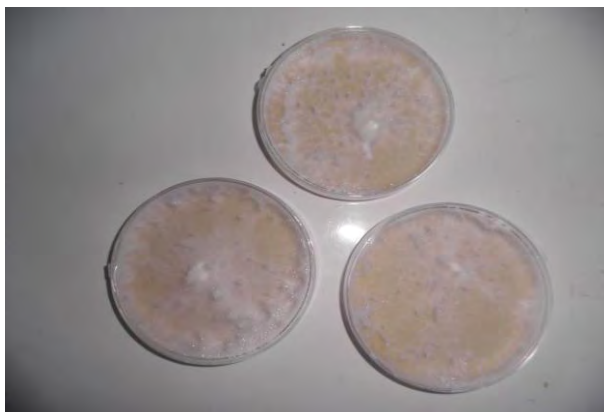


**Annexe 10 : Comparaison des modules d'élasticité des résines contenant des écorces liquéfiées
(EBV = résine de basse viscosité, EHV = résine de haute viscosité)**

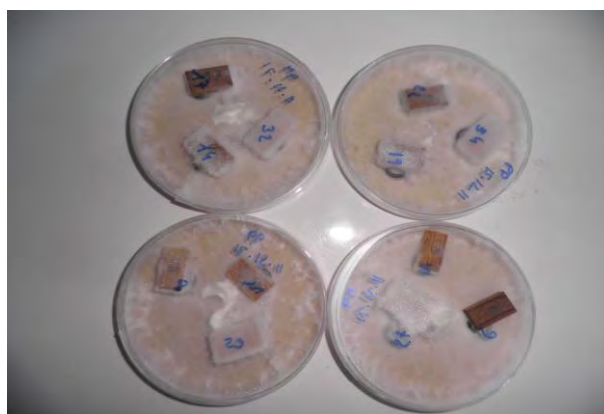


**Annexe 11 : Comparaison des modules d'élasticité des résines phénoliques
(PBV = Résine de basse viscosité, PHV = résine de haute viscosité)**

Annexe D : Résultats observés pour le test de durabilité



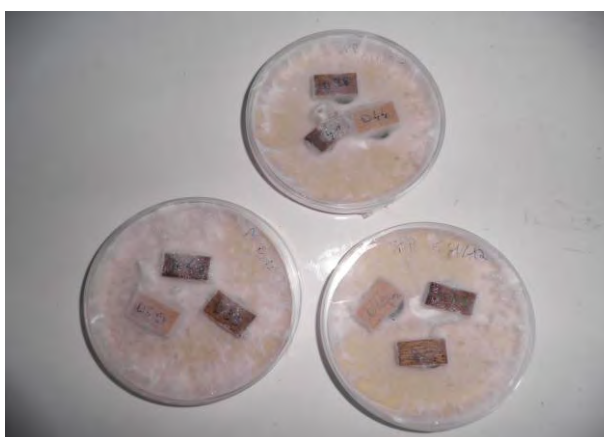
Annexe 12 : Boîtes de Pétriensemencées avec une souche de *Poria Placenta*



Annexe 13 : Etat de nos éprouvettes après 7 semaines d'incubation

Traitements : Résines phénoliques basse et haute viscosités

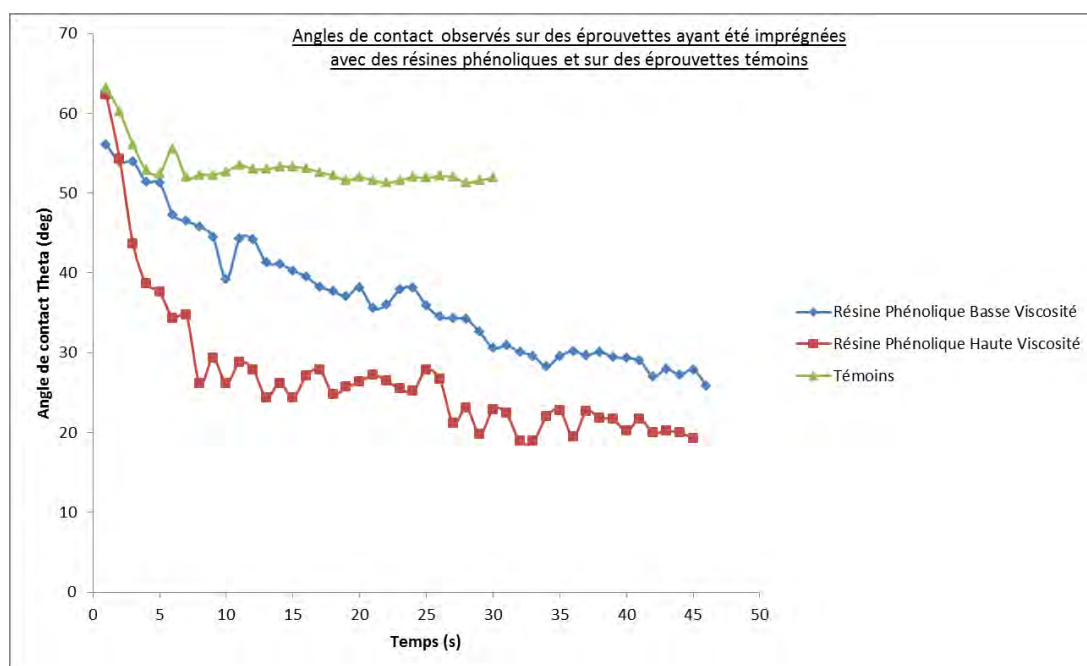
Résines à base d'écorces basse et haute viscosités



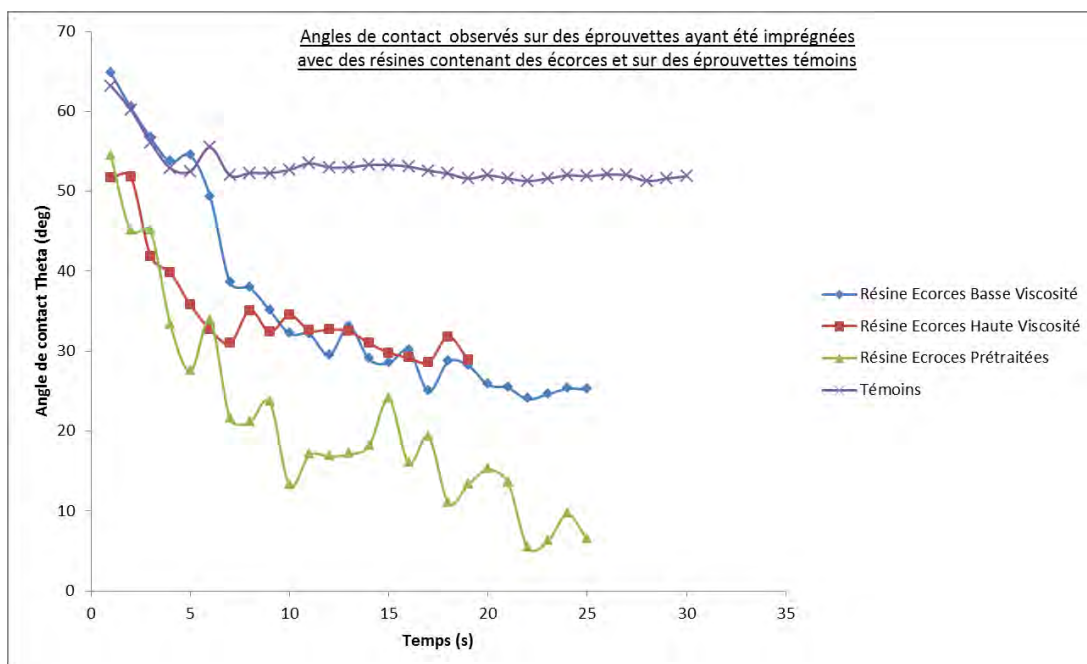
Annexe 14 : Etat de nos éprouvettes après 4 semaines d'incubation

Traitement : résine à base d'écorces prétraitées

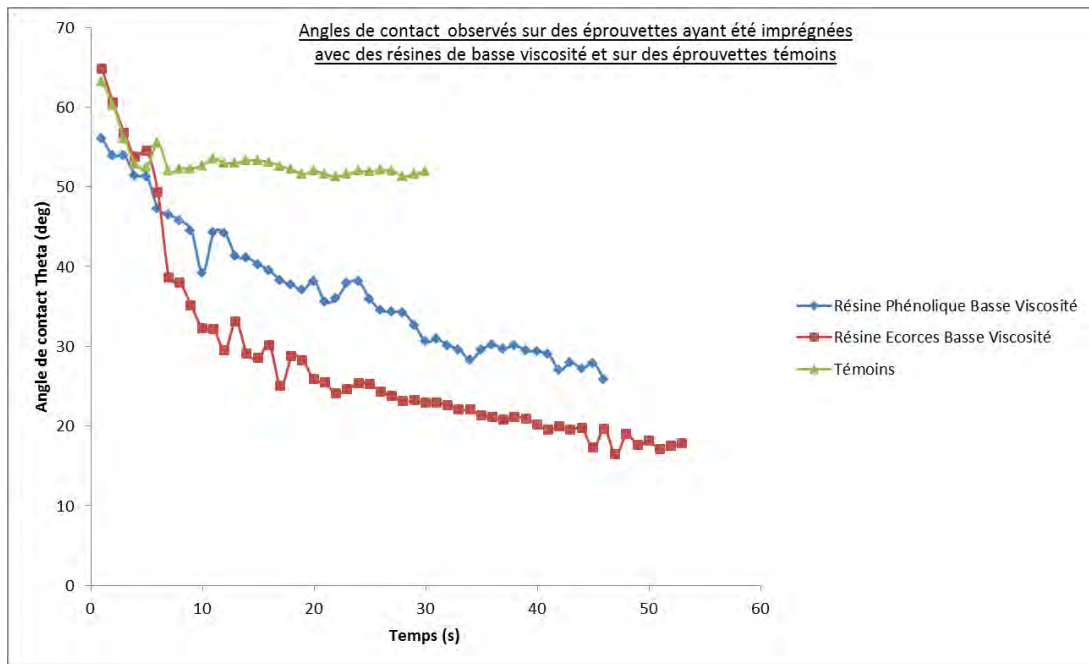
Annexe E : Résultats du test de mouillabilité



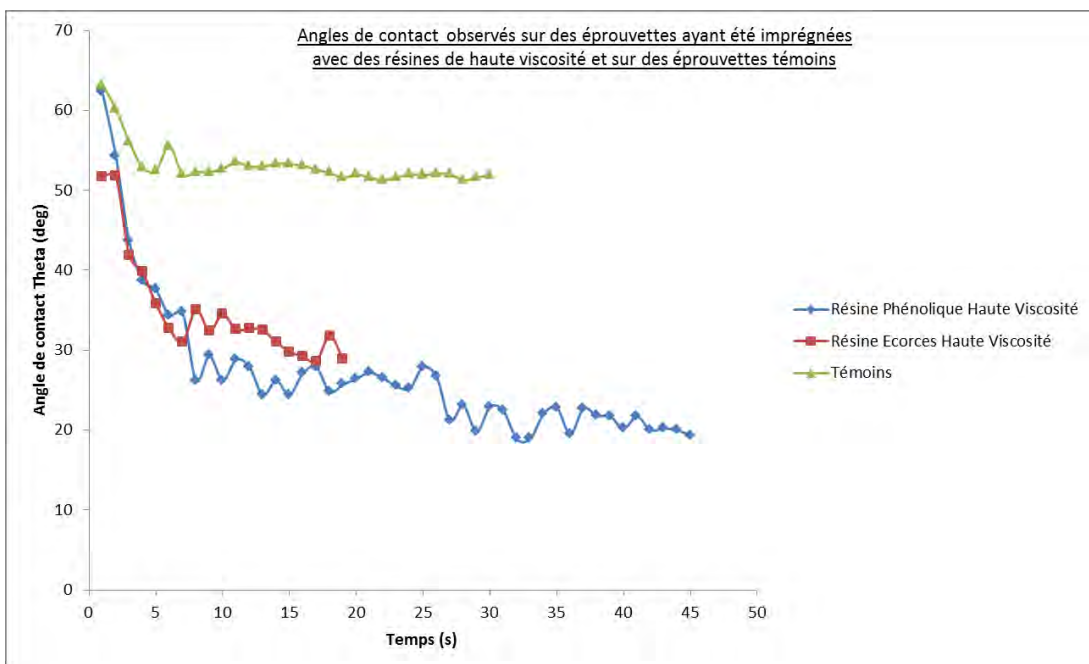
Annexe 15 : Comparaison des résines phénoliques



Annexe 16 : Comparaison des résines à base d'écorces



Annexe 17 : Comparaison des résines basse viscosité

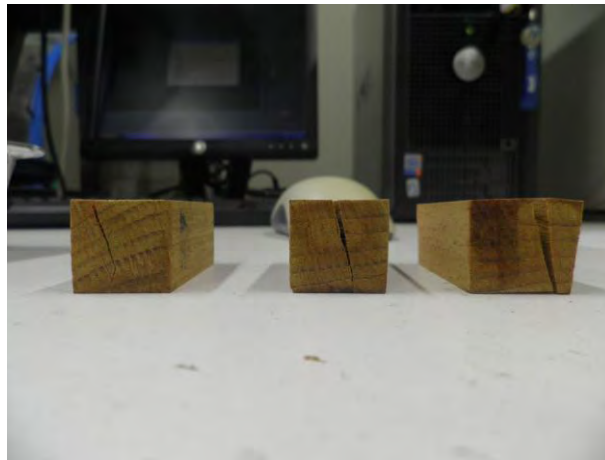


Annexe 18 : Comparaison des résines haute viscosité



Annexe 19 : Éprouvette L10, imprégnée avec la résine à base d'écorces haute viscosité

Annexe F : Résultat du test de dureté Brinell



Annexe 20 : Vue de côté des éprouvettes SD7, 9 et 11 (de gauche à droite)

SD7 : fente finale égale à la fente initiale

SD9 : augmentation de la fente de l'éprouvette pendant le test

SD11 : rupture totale de l'éprouvette



Annexe 21 : Eprouvettes SD32 à SD38, imprégnées avec de la résine à base d'écorces prétraitées, fendues pendant le test de dureté

Quelles applications pour l'écorce liquéfiée ?

Résumé :

Devant l'augmentation du prix du pétrole et la diminution de ressources en énergies fossiles, il paraît important de valoriser la biomasse, notamment dans l'industrie des produits de finition pour le bois. C'est pourquoi notre projet a pour but d'évaluer les performances des produits de protection du bois contenant des écorces liquéfiées.

Nous avons choisi d'utiliser des écorces liquéfiées dans une solution de phénol pour préparer des résines de type phénol-formaldéhyde dans lesquelles le phénol a été remplacé par le mélange écorces liquéfiées-phénol. Des éprouvettes de hêtre ont été imprégnées avec les différentes résines.

On a ensuite testé les éprouvettes pour comparer les propriétés de ces résines. Nous avons étudié le lessivage, la stabilité dimensionnelle et la durabilité des éprouvettes face aux attaques de *Poria Placenta*.

Par la suite, nous avons également étudié certaines propriétés des résines comme leur temps de gel ou encore leur composition chimique.

Enfin, nous avons choisi d'effectuer des tests de colorimétrie, de mouillabilité ainsi que de dureté Brinell pour comparer les propriétés physiques des éprouvettes imprégnées des différentes résines.

Nous avons obtenu des résultats encourageants car les propriétés des résines contenant des écorces liquéfiées sont proches de celles des résines phénoliques standards. L'utilisation d'écorces liquéfiées permet donc d'obtenir des résines plus naturelles ayant des capacités de protection similaires à celles des résines synthétiques pures.

Mots-clés :

Ecorces – liquéfaction – résine – imprégnation – phénol – préservation

Which applications for liquefied bark?

Abstract :

Because of the increase in the oil price and the decrease of the resources in fossil fuels, it seemed important to develop the biomass, in particular for the industry of wood finishes. That's why our project aimed to estimate the performance of wood protection products using liquefied bark.

We chose to use liquefied bark in a phenol solution to prepare phenol-formaldehyde resins in which the phenol had been replaced by the mixture of 1 liquefied bark in 1 phenol. Beech samples were impregnated with the different resins.

We tested then, the samples to compare the properties of these resins. We studied the washability, the anti-shrinkage efficiency and the durability of the samples against *Poria Placenta* attacks.

After that, we also studied some of the properties of the resins such as their gel time or their chemical composition.

In the end, we did some colorimetry tests, wettability tests and Brinell hardness tests to compare the physical properties of the samples impregnated with different resins.

We obtained encouraging results because the properties of the resins with liquefied bark are close to those of the standard phenolic resins. The use of liquefied bark allows to obtain resins more natural with surface protection capacities close to those of the pure synthetic resins.

Keywords :

Bark – liquefaction – resin – impregnation – phenol – preservation