



HAL
open science

Méthodologie de transformation chimique du bois : étude des propriétés des nouveaux matériaux modifiés

Véronique Marchetti-Georges

► **To cite this version:**

Véronique Marchetti-Georges. Méthodologie de transformation chimique du bois : étude des propriétés des nouveaux matériaux modifiés. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1998. Français. NNT : 1998NAN10258 . tel-01747111

HAL Id: tel-01747111

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747111>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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-theses-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>



FACULTE DES SCIENCES

U.F.R. ENSTIB.

Groupe de Formation Doctorale Sciences du Bois.

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

en Sciences du Bois

par Véronique MARCHETTI-GEORGES

METHODOLOGIE DE TRANSFORMATION CHIMIQUE DU BOIS. ETUDE DES PROPRIETES DES NOUVEAUX MATERIAUX MODIFIES

Soutenance publique prévue le 22 Octobre 1998 devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Président :	M. B. LOUBINOUX	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I
Rapporteurs :	M. C. DECKER	Directeur de recherche CNRS, Mulhouse
	M. J.L. GARDETTE	Directeur de recherche CNRS, Clermont-Ferrand
Examineurs :	M. A. PIZZI	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I
	M. A. LEMOR	Ingénieur, Société Novance, Compiègne
	M. A. CLEMENT	Docteur d'Etat INRA, Nancy
	M. P. GERARDIN	Maître de conférences, Université Henri Poincaré, Nancy I

LERMAB. Equipe de Chimie Organique

directeur : M. B. LOUBINOUX

Faculté des Sciences - 54500 Vandœuvre-lès-Nancy.

S.C.D. - U.H.P. NANCY
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

A mon mari

A mes parents

A mon frère

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur B. Loubinoux pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir dirigé mon travail de recherche. Pour la confiance qu'il m'a toujours accordée et pour ses précieux conseils, qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Je suis très reconnaissante à Monsieur C. Decker, directeur de recherche CNRS à Mulhouse et Monsieur J.L. Gardette, directeur de recherche CNRS à Clermont-Ferrand qui ont accepté de juger ce mémoire.

Je suis très sensible également à l'honneur que me font Monsieur A. Pizzi, Monsieur A. Lemor et Monsieur A. Clément d'examiner ce travail.

Je remercie en particulier Monsieur A. Clément pour son accueil au laboratoire d'analyse minérale de l'INRA à Champenoux, ainsi que Mademoiselle M. Bitch et Monsieur C. Brechet pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur P. Gérardin, pour sa disponibilité, pour sa patience et pour ses conseils.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble des membres des laboratoires de chimie et photochimie du LERMAB ainsi qu'à Monsieur C. Mathieu pour leur aide amicale.

Sommaire

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54000 VILLERS-LES-NANCY

LISTE DES TABLEAUX , FIGURES ET ANNEXES.

INTRODUCTION	2
I. GENERALITES SUR LA MODIFICATION CHIMIQUE DU BOIS	3
I.1. STRUCTURE ET COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS	4
I.1.1. Présentation du bois	4
I.1.2. Structure de la cellulose et des hémicelluloses	6
I.1.3. Structure de la lignine	8
I.1.4. Nature des constituants secondaires du bois	10
I.1.5. Caractérisations spectrales des constituants chimiques du bois	10
I.2. TRAITEMENTS CHIMIQUES DU BOIS PAR SIMPLE IMPREGNATION	11
I.2.1. Imprégnation d'agents chimiques non polymérisables	12
I.2.2. Imprégnation de produits polymérisables. Cas des matériaux composites	12
I.3. REACTIONS DE GREFFAGE CHIMIQUE SUR LES CONSTITUANTS DU BOIS	13
I.3.1. Réactions de greffage impliquants les hydroxyles du bois	13
I.3.2. Réactions de greffage par voie radicalaire	16
II. MODIFICATION CHIMIQUE DU BOIS PAR GREFFAGE DE CAPTEURS ACIDE CARBOXYLIQUE ET AMMONIUM QUATERNAIRE. APPLICATION DES BOIS MODIFIES À L'EXTRACTION D'IONS EN SOLUTION AQUEUSE.	18
II.1. GREFFAGE DE GROUPEMENTS ACIDE CARBOXYLIQUE ET AMMONIUM QUATERNAIRE SUR LA SCIURE D'EPICEA.	19
II.1.1. Méthodes de fixation de groupements carboxyliques sur la sciure	19
<i>II.1.1.1. Estérification du bois.</i>	19
II.1.1.1.1. Rappels bibliographiques	19
II.1.1.1.2. Matériels et méthodes	21

II.1.1.1.3. Résultats et discussion	23
A) Modification du bois par les anhydrides phtalique, succinique et 2,3 pyridine dicarboxylique	23
B) Optimisation de la réaction d'estérification de l'anhydride succinique avec le bois	24
C) Effets de l'influence du catalyseur en présence de différents solvants	27
D) Estimation de la quantité d'acide, de monoesters et de diesters formés	28
<i>II.1.1.2. Greffage de l'acide acrylique sur du bois.</i>	29
II.1.1.2.1. Etude bibliographique	29
II.1.1.2.2. Matériels et méthodes	32
A) Préparation de la sciure	32
B) Réactifs utilisés	33
C) Modification de la sciure en trois étapes	33
D) Détermination de l'acidité des sciures greffées	35
E) Détermination de l'efficacité du greffage	35
F) Méthodes et techniques d'analyse des sciures greffées	35
II.1.1.2.3. Résultats et discussion	38
A) Etude préliminaire de greffage de monomères vinyliques sur la sciure d'épicéa	38
B) Méthode de greffage de l'acide acrylique sur la sciure d'épicéa	42
C) Etude de la variation de la nature du substrat. Influence de la structure de la lignine et de sa teneur au sein du bois	50
D) Caractérisation et localisation du greffage de l'acide polyacrylique sur le bois	58
E) Tentatives de greffages d'autres monomères vinyliques sur le bois	78
II.2. UTILISATION DES SCIURES GREFFÉES POUR L'ÉPURATION DE SOLUTIONS AQUEUSES CONTAMINÉES PAR DES MÉTAUX LOURDS OU DES COLORANTS	86
II.2.1. Etude bibliographique	86
II.2.2. Mise en oeuvre des essais d'extraction	92
II.2.3. Résultats et discussion	95
<i>I.2.3.1. Extraction des métaux lourds</i>	95
<i>II.2.3.2. Extraction de colorants par des sciures greffées avec la chlorure de 2(méthacryloyloxyéthyl)triméthylammonium.</i>	103
<i>II.2.3.3. Comparaison des sciures modifiées avec des résines échangeuses d'ions</i>	105
III. MODIFICATION CHIMIQUE DU BOIS PAR IMPREGNATION DE NOUVEAUX DÉRIVÉS DU POLYGLYCEROL. ÉTUDE DE LA STABILITÉ DIMENSIONNELLE DU MATÉRIAU	108
III.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	109

III.1.1. Généralités sur les polyglycérols et leurs dérivés	109
III.1.2. Mécanismes de la stabilisation dimensionnelle du bois	109
III.2. TRAITEMENTS DU BOIS PAR IMPREGNATION DE POLYGLYCEROLS ET DE LEURS DERIVES	111
III.2.1. Matériels et méthodes	111
<i>III.2.1.1. Présentation des produits chimiques utilisés</i>	111
<i>III.2.1.2. Méthodes expérimentales</i>	113
III.2.2. résultats et discussion	114
<i>III.2.2.1. Mesure de la stabilité dimensionnelle des éprouvettes imprégnées en solution aqueuse</i>	114
<i>III.2.2.2. Mesure de la stabilité dimensionnelle des éprouvettes imprégnées en solution organique</i>	117
III.3. TRAITEMENTS DU BOIS PAR IMPREGNATION DE NOUVEAUX DERIVES DU POLYGLYCEROL CAPABLES DE REAGIR IN SITU	118
III.3.1. Etude bibliographique	119
<i>III.3.1.1. Traitements chimiques du bois avec des polyglycérols pouvant réagir in situ</i>	119
<i>III.3.1.2. Modifications chimiques de composés polyhydroxylés</i>	120
III.3.2. Rappels sur les traitements déjà étudiés au laboratoire	125
<i>III.3.2.1. Modification du bois par imprégnation de monoadduits de diisocyanate</i>	125
<i>III.3.2.2. Modification du bois par imprégnation de prépolymères polyglycérol-anhydride maléique</i>	128
<i>III.3.2.3. Modification du bois par imprégnation d'un mélange glyoxal-polyglycérol</i>	130
III.3.3. Mise en oeuvre de nouvelles méthodes de traitement du bois	131
<i>III.3.3.1. Modification du bois par imprégnation d'époxyglycérol</i>	131
III.3.3.3.1. Matériels et méthodes	131
A) Préparation des époxyglycérols	131
B) Traitements des éprouvettes	132
C) Tests d'humidification	133
III.3.3.1.2. Résultats et discussion	133
A) Etude de la synthèse des époxyglycérols	133
B) Traitement des éprouvettes avec un époxyglycérol	137
C) Mesure de la stabilité dimensionnelle des éprouvettes modifiées avec l'époxyglycérol	138
<i>III.3.3.2. Modification du bois par imprégnation d'acrylate de polyglycérol</i>	139
III.3.3.2.1. Matériels et méthodes	139
III.3.3.2.2. Résultats et discussion	140
<i>III.3.3.3. Modification du bois par imprégnation de méthacrylate de polyglycérol</i>	145
III.3.3.3.1. Matériels et méthodes	145
A) Préparation du méthacrylate de polyglycérol	145
B) Traitement des éprouvettes	146
C) Tests d'humidification	146

D) Tests de lessivabilité	146
III.3.3.3.2. Résultats et discussion	146
A) Etude de la synthèse du méthacrylate de polyglycérol	146
B) Traitement des éprouvettes avec le méthacrylate de polyglycérol	164
C) Mesure de la stabilité dimensionnelle des éprouvettes modifiées avec le méthacrylate de polyglycérol	166
CONCLUSION	168
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	
ANNEXES.	

LISTE DES TABLEAUX, FIGURES ET ANNEXES

TABLEAUX

- Tableau 1 : quantités d'hémicelluloses majoritaires chez les résineux et chez les feuillus.
- Tableau 2 : greffage d'anhydrides d'acide cyclique sur sciure.
- Tableau 3 : modification du bois par des anhydrides d'acide en présence de pyridine.
- Tableau 4 : influence du temps de réaction sur le gain de masse de la sciure estérifiée.
- Tableau 5 : influence de la nature du solvant et du catalyseur sur le gain de masse de la sciure estérifiée avec l'anhydride succinique.
- Tableau 6 : estimation des indices d'acidité, de saponification et de la quantité de mono et diesters formés sur la sciure modifiée avec l'anhydride succinique.
- Tableau 7 : exemples de greffage de monomères vinyliques sur des substrats lignocellulosiques.
- Tableau 8 : gains de masse des sciures greffées avec la méthacrylate de méthyle en présence de différents initiateurs, avant et après lavage.
- Tableau 9 : gains de masse des sciures modifiées avec la méthacrylate de méthyle utilisé à différentes quantités. Estimation des acidités théoriques et dosées.
- Tableau 10 : influence de la nature du solvant et de l'initiateur sur le greffage de l'acide acrylique avec la sciure.
- Tableau 11 : influence de la quantité de H_2SO_4 ajouté sur le greffage de l'acide acrylique avec la sciure.
- Tableau 12 : influence de la quantité d'acide acrylique sur le greffage avec la sciure.
- Tableau 13 : influence de la présence d'oxygène sur le greffage de l'acide acrylique avec la sciure.
- Tableau 14 : greffage de l'acide acrylique avec de la sciure d'épicéa modifiée.
- Tableau 15 : compositions chimiques moyennes de bois.
- Tableau 16 : influence de la nature de l'essence de l'arbre sur le greffage.
- Tableau 17 : Greffage d'autres monomères vinyliques sur la sciure d'épicéa.
- Tableau 18 : mesure DCO ($mg\ O_2$) provoquée par 1 g de sciure dans 20 ml d'eau.
- Tableau 19 : caractérisation du relargage des bois.
- Tableau 20 : affinité de quelques groupements fonctionnels portés sur des résines de synthèse pour des ions.
- Tableau 21 : exemples d'extraction d'ions par des écorces de bois modifiées chimiquement.
- Tableau 22 : caractéristiques des sciures estérifiées avec l'anhydride succinique.

Tableau 23 : résultats d'extraction du cuivre et du cadmium par des sciures estérifiées avec l'anhydride succinique.

Tableau 24 : capacités maximales d'échange ionique des sciures estérifiées avec l'anhydride succinique.

Tableau 25 : caractérisation des sciures greffées avec l'acide acrylique.

Tableau 26 : extraction du cuivre, nickel et cadmium par des sciures modifiées avec l'acide acrylique.

Tableau 27 : désorption des métaux retenus sur les sciures greffées.

Tableau 28 : extraction de colorant par des sciures fonctionnalisées avec des groupements ammonium quaternaire .

Tableau 29 : teneur en eau des sciures d'épicéa brutes et modifiées chimiquement.

Tableau 30 : exemples de stabilisation dimensionnelle de quelques bois modifiés.

Tableau 31 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de hêtre par différentes solutions de glycérol, polyglycérols et dérivés.

Tableau 32 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin par différentes solution de glycérol, polyglycérols et dérivés.

Tableau 33 : modifications chimiques de polyols à poids moléculaires élevées.

Tableau 34 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de hêtre imprégnées avec différentes solutions de monoadduits.

Tableau 35 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec des solutions de prépolymères PG-AM.

Tableau 36 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin traitées avec un mélange PG10-Glyoxal.

Tableau 37 : réaction entre les polyglycérols et l'épichlorhydrine.

Tableau 38 : réaction entre PG6 ou PG10 et l'épichlorhydrine à différentes quantités.

Tableau 39 : modification des éprouvettes de pin avec l'époxypolyglycérol par imprégnation avec différentes solutions.

Tableau 40 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnés avec une solution d'époxypolyglycérol concentrée à 10 % dans CH_2Cl_2 et 8 % dans H_2O .

Tableau 41 : réaction entre PG6 et l'acide acrylique en présence de toluène ou de benzène.

Tableau 42 : réaction entre PG6 et GMA en l'absence de catalyseur.

Tableau 43 : réaction entre PG6 et GMA en présence de DMAP.

Tableau 44 : modification du bois par imprégnation de polyglycérols et de méthacrylate de polyglycérols.

Tableau 45 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin avec le méthacrylate de PG6 et le diméthacrylate du dérivé PG10.

FIGURES

Figure 1 : les constituants chimiques du bois.

Figure 2 : coupe transversale d'une tige de résineux.

Figure 3 : représentation schématique des différentes couches constituant la paroi cellulaire.

Figure 4 : structure moléculaire de cellulose.

Figure 5 : structure partielle d'un arabino-4-ométhylglucuronoxylane chez les conifères.

Figure 6 : unités phénylpropanes précurseurs de la biosynthèse de la lignine.

Figure 7 : exemple d'une structure de lignine chez un résineux.

Figure 8 : réaction entre le bois et l'anhydride acétique.

Figure 9 : réaction entre le bois et l'acide thioacétique.

Figure 10 : réaction entre le bois et le cétène.

Figure 11 : réaction entre le bois et le formaldéhyde.

Figure 12 : réaction entre le bois et la β propiolactone à différents pH.

Figure 13 : fixation du pentachlorophénol au bois.

Figure 14 : méthode de copolymérisation du bois avec le méthacrylate de méthyle.

Figure 15 : influence de la quantité d'anhydride succinique sur le gain de masse de la sciure estérifiée.

Figure 16 : influence de la quantité de pyridine sur le gain de masse de la sciure estérifiée.

Figure 17 : influence du temps de réaction sur le gain de masse de la sciure estérifiée.

Figure 18 : description de la préparation des cinq échantillons pour l'observation au microscope électronique à balayage.

Figure 19 : représentations structurales de deux chaînes de polyméthacrylate de méthyle.

Figure 20 : influence de la concentration en KMnO_4 de la solution de prétraitement sur le greffage de l'acide acrylique avec la sciure.

Figure 21 : influence de la température sur le greffage de l'acide acrylique avec la sciure.

Figure 22 : influence du temps de réaction sur le greffage de l'acide acrylique avec la sciure.

Figure 23 : spectres d'absorption IR du bois originel et de bois résiduels contenant plus de 28 % de lignine.

Figure 24 : spectres d'absorption IR du bois originel et de bois résiduels contenant moins de 28 % de lignine.

Figure 25 : spectres d'absorption IR du bois originel greffé et de bois résiduels greffés contenant plus de 28 % de lignine.

Figure 26 : spectres d'absorption IR du bois originel greffé et de bois résiduels greffés contenant moins de 28 % de lignine.

Figure 27 : clichés au MEB de la sciure de bois témoin.

Figure 28 : cliché au MEB de la sciure non copolymérisée avant lavage.

Figure 29 : cliché au MEB de la sciure greffée avant lavage.

Figure 30 : cliché au MEB de la sciure non copolymérisée après lavage.

Figure 31 : cliché au MEB de la sciure greffée après lavage.

Figure 32 : spectres d'absorption IR du bois non modifié et de ses fractions holocellulose et lignine.

Figure 33 : spectres d'absorption IR du bois traité avec l'acide acétique et de ses fractions holocellulose et lignine.

Figure 34 : spectres d'absorption IR du bois modifié avec l'acide acrylique et de ses fractions holocellulose et lignine.

Figure 35 : spectres RMN ^{13}C de la sciure non modifiée et de ses fractions holocellulose et lignine.

Figure 36 : spectres RMN ^{13}C de la sciure modifiée (gain de masse 11 %) et de ses fractions holocellulose et lignine.

Figure 37 : unité β anhydroglucopyrannose constitutive de la cellulose du bois.

Figure 38 : unité guaïcyle de la lignine d'épicea.

Figure 39 : spectres RMN ^{13}C avec suppression des bandes de rotation de la lignine dans la sciure non modifiée et modifiée (gain de masse 11 %).

Figure 40 : mécanismes de greffage possibles du monomère vinylique sur la sciure en utilisant KMnO_4 comme initiateur.

Figure 41 : spectre RMN ^1H de lignines.

Figure 42 : unités pinorésinol chez l'épicea.

Figure 43 : préparation de cellulose possédant des groupements ammonium quaternaire.

Figure 44 : spectres d'absorption IR du bois greffé avec le chlorure de 2-(méthacryloyloxyéthyl)triméthylammonium et de ses fractions holocellulose et lignine.

Figure 45 : spectres RMN ^{13}C du bois non modifié (A) et modifié (B).

Figure 46: spectres RMN ^{13}C de l'holocellulose du bois non modifié et modifié.

Figure 47 : spectres RMN ^{13}C de la lignine du bois non modifié (A) et modifié (B).

Figure 48: fixation d'un cation divalent sur le bois.

Figure 49 : colorant utilisé pour modifier le bois;

Figure 50 : modifications chimiques du bois d'Akamatsu.

Figure 51: montage expérimentale.

Figure 52 : extraction du cadmium (II) par des sciures modifiées avec l'anhydride succinique.

Figure 53 : extraction du cuivre (II) par des sciures modifiées avec différents anhydrides d'acide cyclique.

Figure 54 : caractéristiques du colorant orange G.

Figure 55 : réaction entre le dextrane et le méthacrylate de glycidyle.

Figure 56 : préparation des monoadduits de glycéride.

Figure 57 : réaction de greffage du monoadduit de glycéride avec le bois.

Figure 58 : réaction entre le polyglycérol et l'anhydride maléïque.

Figure 59 : produit de la réaction glyoxal / polyglycérol sur le bois.

Figure 60 : réaction entre le polyglycérol et l'épichlorhydrine.

Figure 61 : spectre RMN ^1H de l'époxyglycérol (A) et du mélange époxyglycérol / épichlorhydrine (B) dans CDCl_3 .

Figure 62 : réaction entre le PG et le chlorure d'acryloyle ou l'acide acrylique.

Figure 63 : spectre d'absorption infrarouge du mélange réactionnel PG6 / chlorure d'acryloyle après 5 minutes de chauffage à 55°C .

Figure 64 : spectres RMN ^1H du mélange réactionnel PG6 / chlorure d'acryloyle après 5 minutes de chauffage à 55°C .

Figure 65 : spectre RMN ^1H du mélange acide acrylique (2.14 éq.) / PG6 avant réaction (A) et après réaction (B) (dans DMSO D_6).

Figure 66 : ouverture du cycle époxyde du GMA par le polyglycérol.

Figure 67 : spectres RMN ^1H du mélange PG6 / GMA après 6 heures (A) et une nuit (B) de chauffage à 55°C (dans MeOD).

Figure 68 : spectre RMN ^1H du mélange PG6 / GMA après 3 heures de chauffage à 90°C (dans MeOD).

Figure 69 : spectre RMN du mélange PG6 / GMA après 3 heures de chauffage à 90°C avec adjonction de glycidol (A) ou d'acide méthacrylique (B) (dans MeOD).

Figure 70 : produit d'ouverture et de transestérification de la réaction PG6 / GMA en l'absence de catalyseur.

Figure 71 : anion glycidate.

Figure 72 : spectre RMN ^1H du mélange PG6 / GMA après 1 heure de chauffage à 55°C en présence de SnCl_4 (dans DMSO D_6).

Figure 73 : spectres RMN ^1H du mélange PG6 / GMA après 15 minutes (A) et 1 heure (B) de chauffage à 90°C en présence de SnCl_4 (dans DMSO D_6).

Figure 74 : ouverture du cycle époxyde du GMA par le PG en présence de SnCl_4 .

Figure 75 : spectre RMN ^1H du mélange PG6 / GMA après 15 minutes (A) et 3 heures (B) de chauffage à 55°C en présence de DMAP (dans DMSO D_6).

Figure 76 : spectre RMN ^1H du mélange PG6 / GMA après 15 minutes (A) et 3 heures (B) de chauffage à 90°C en présence de DMAP (dans DMSO D_6).

Figures 77 : données RMN ^{13}C simulées dans DMSO D_6 de GMA, glycidol et PG6.

Figure 78 : spectre RMN ^{13}C du mélange PG6 / GMA après 3 heures de chauffage à 90°C en présence de DMAP (dans DMSO D_6).

Figure 79 : produit d'ouverture et de transestérification obtenus en présence de DMAP.

Figure 80 : spectre RMN ^1H du mélange dérivé 1 (C6-C18)PG2 et GMA (1 éq.) après 15 minutes de chauffage à 90°C en présence de DMAP (dans CDCl_3).

Figure 81 : spectre RMN ^1H du mélange dérivé 1,5 (C6-C18)PG10 et GMA (1 éq.) après 15 minutes de chauffage à 90°C en présence de DMAP (dans DMSO D_6).

Figure 82 : spectre RMN ^1H du mélange dérivé 1,5 (C6-OH)PG10 et GMA (1 éq.) après 15 minutes de chauffage à 90°C en présence de DMAP (dans DMSO D6).

Figure 83 : spectre RMN ^1H du mélange monoglycéride de colza et GMA (1 éq.) après 15 minutes de chauffage à 90°C en présence de DMAP (dans DMSO D6).

ANNEXES

Annexe 1 : assignation des bandes d'absorption du spectre infrarouge par les constituants du bois.

Annexe 2 : assignation des signaux RMN ^{13}C des unités guaïcyles de la lignine d'épicéa (75).

Annexe 3 : spectre d'absorption IR du bois estérifié avec l'anhydride succinique.

Annexe 4 : spectre d'absorption IR du bois greffé avec MMA.

Annexe 5 : extraction de la lignine selon la méthode de Pepper et Weichelt.

Annexe 6 : purification de la lignine extraite.

Annexe 7 : détermination de l'azote totale par la méthode de Kjeldhal.

Annexe 8 : caractérisations spectrales des polyglycérols et de leurs dérivés.

Annexe 9 : gonflement du bois de pin non modifié (moyenne sur 8 échantillons).

Annexe 10 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution d'époxyglycérol concentrée à 10 % dans le dichlorométhane.

Annexe 11 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution d'époxyglycérol concentrée à 8 % dans l'eau.

Annexe 12 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution de méthacrylate de polyglycérol concentrée à 10 % dans l'eau.

Annexe 13 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution de méthacrylate de polyglycérol concentrée à 30 % dans l'eau

Annexe 14 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution de diméthacrylate de polyglycérol concentrée à 10 % dans l'eau.

Annexe 15: mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution de diméthacrylate de polyglycérol concentrée à 30 % dans l'eau

Annexe 16 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution de diméthacrylate du dérivé 1,5 (C6-C18)PG10 concentrée à 10 % dans l'eau

Annexe 17: mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution de diméthacrylate du dérivé 1,5 (C6-C18)PG10 concentrée à 10 % dans l'eau

INTRODUCTION

Le bois est un composite d'origine naturel qui possède des caractéristiques structurales et chimiques particulières et uniques. Sa transformation chimique permet d'obtenir des biomatériaux offrant un large domaine d'applications.

Notre travail consiste à mettre au point des méthodologies nouvelles permettant de modifier la structure chimique du bois dans des conditions les plus douces possibles.

Une voie d'exploitation originale de ce matériau vise à valoriser les sous produits issus de la filière forestière.

A l'heure actuelle, les déchets des industries du bois, qui regroupent des copeaux, des sciures ou des écorces, sont utilisés essentiellement dans la fabrication de panneaux de particules, de pâte à papier ou bien ils sont employés comme combustibles.

Compte tenu de leur structure riche en polyphénols, ces produits ont une affinité pour certains cations. Par exemple, le bois et les écorces ont fait l'objet d'études sur leur efficacité à extraire des cations métalliques ou des colorants. Néanmoins, les substrats bruts ne possèdent que de faibles capacités d'adsorption. Afin d'accroître ces dernières, divers traitements chimiques simples ont été réalisés surtout sur des écorces du fait de leur fortes teneurs en tannin; les sciures n'ont pas encore suscité le même intérêt.

Dans ce cadre, notre démarche a pour objectif de fixer chimiquement des capteurs d'ions sur de la sciure. La modification chimique du bois effectuée vise à obtenir des substrats possédant des capacités d'échange ionique comparables à celles de résines synthétiques.

Par ailleurs, nous nous sommes aussi appliqué à modifier chimiquement le bois afin de disposer d'outils pour le protéger contre les agressions extérieures, réduire sa biodégradabilité, son inflammabilité, sa dégradation par les rayons ultraviolets ou son instabilité dimensionnelle lors de variations d'humidité. Cette instabilité, responsable de déformations et de fissurage du matériau suscite actuellement de nombreux travaux de recherche. Sur ce plan, nous étudions les produits nouveaux susceptibles d'apporter une certaine stabilisation au matériau. Cette recherche s'inscrit dans le cadre d'un contrat industriel portant sur la valorisation de dérivés du glycérol.

Dans la première partie de notre mémoire, nous décrivons les caractéristiques structurales et chimiques du bois ainsi que les principales modifications chimiques effectuées jusqu'alors sur le matériau.

Dans la seconde partie, nous envisageons l'aspect extraction d'ions en solution aqueuse à l'aide de bois modifié. D'une part, nous étudions le greffage de groupements acide carboxylique et ammonium quaternaire sur le bois soit via une acétylation à l'aide d'anhydrides d'acide soit via une copolymérisation radicalaire à l'aide de monomères vinyliques. D'autres part, nous mesurons l'aptitude des bois greffés obtenus à extraire des métaux lourds et des colorants.

La troisième partie est consacrée à la transformation chimique du bois par des dérivés du glycérol. Dans un premier temps, nous établissons un état de l'art et rappelons les résultats déjà obtenus au laboratoire. Dans un second temps, nous présentons les voies de recherche nouvelles que nous avons suivies afin de fixer durablement au bois de nouveaux produits de protection issus du glycérol. La stabilité dimensionnelle des bois traités est mesurée.

I GENERALITE SUR LA MODIFICATION CHIMIQUE DU BOIS.

Le bois est un biopolymère formé majoritairement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine; exposé à différentes attaques extérieures, il se dégrade.

Les fonctions hydroxyles très abondantes dans le matériau peuvent fixer par liaisons hydrogène l'eau absorbée. Les variations d'humidité sont la cause de phénomènes de gonflement et de retrait du bois qui conduit à des dégradations physiques, elles-même cause de dégradations biologiques par les bactéries et les champignons. De plus, la lignine est très sensible aux ultraviolets et à la chaleur.

Une des méthodes utilisées pour assurer la pérennité du matériau consiste à modifier sa structure chimique. Un traitement avec des produits chimiques définis peut permettre, en effet, d'augmenter les résistances biologiques, physicochimiques ou mécaniques du bois.

Les procédés de transformation chimique du bois consistent à fixer de façon covalente un motif sur un ou plusieurs constituants du matériau ou à déposer un produit de façon simplement physique au sein de la structure du bois, ou bien encore à faire intervenir des interactions intermédiaires entre ces deux extrêmes.

La fixation d'un motif chimique sur le bois implique généralement des réactions faisant intervenir les hydroxyles de la lignine et éventuellement ceux de la cellulose.

La rétention d'un produit par le bois peut être améliorée par des interactions de forces variables (liaisons hydrogène notamment) ou par la formation de complexes avec les unités constitutives du matériau.

Si le produit de stabilisation peut être déposé simplement sur les parois du lumen, il peut être aussi retenu plus fortement de manière mécanique lorsqu'il se polymérise au sein de la structure du bois. C'est le cas des matériaux composites qui résultent en fait, d'une imbrication de deux polymères.

Les produits de traitement utilisés doivent tendre vers la non toxicité, être peu corrosifs pour les métaux et peu coûteux. En s'efforçant de satisfaire ces exigences, la recherche ne cesse de développer de nouveaux produits.

Par ailleurs, certains travaux récents de synthèse de nouveaux stabilisants visent à exploiter des sous produits d'origine naturelle abondants, renouvelables et facilement transformables.

Les nouvelles propriétés conférées au bois modifié peuvent induire des applications originales. C'est, par exemple, le cas lorsqu'un bois modifié est utilisé comme biocapteur d'ions. Cette application encore peu développée implique une fixation durable de groupements fonctionnels adéquats sur le bois.

I.1. STRUCTURE ET COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS. (1,2)

I.1.1. Présentation du bois.

Les parois des cellules de toutes les essences d'arbre sont constituées des mêmes éléments principaux qui sont la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Les proportions relatives de ces constituants majeurs peuvent varier non seulement d'une essence à l'autre mais aussi selon la partie de l'arbre considéré ou les conditions de croissance.

Par ailleurs, de nombreux composés désignés sous le nom d'extractibles sont présents de façon plus ou moins spécifiques dans chaque essence. Ils représentent, en général, une proportion inférieure à 10% de la masse totale du bois sec. Ces extractibles appartiennent aux familles des composés phénoliques (flavonoïdes, tannins, terpènes) et des acides aliphatiques (graisses, cires).

Enfin différents composés minéraux (calcium, potassium, magnésium, silicium, sodium, métaux lourds) sont retenus à raison d'environ 1% dans le bois. Les métaux lourds sont présents à des concentrations de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de ppm.

La figure 1 représente l'ensemble des constituants contenus dans le bois.

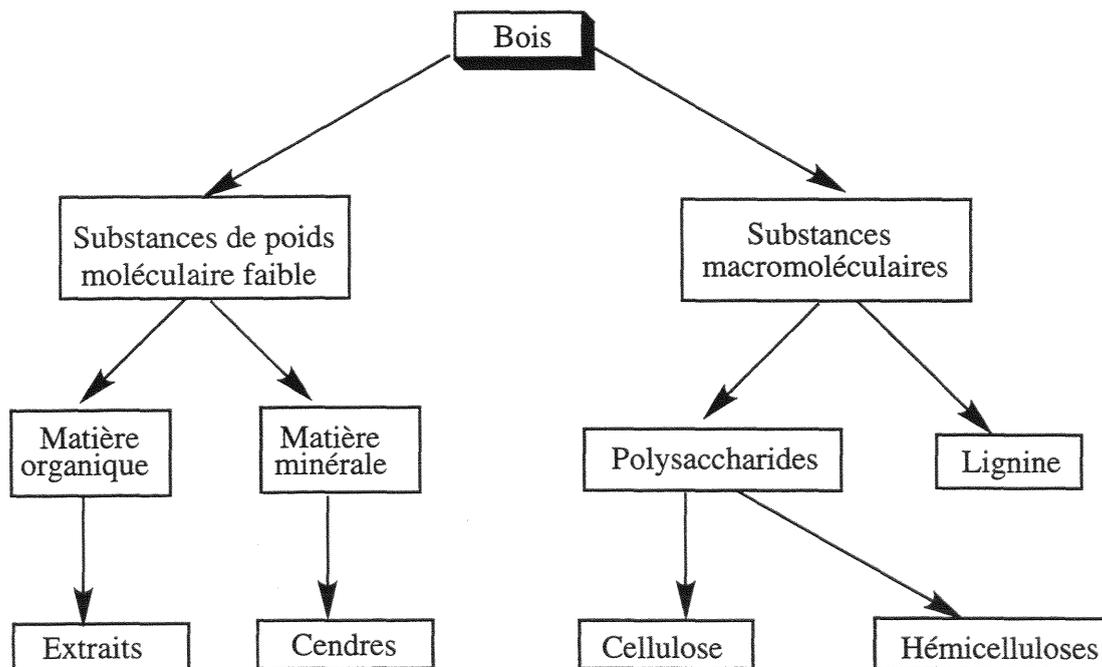


Figure 1: les constituants chimiques du bois.

L'arbre est constitué de différents tissus. Une section transversale d'une tige exposée figure 2 permet d'observer les couches concentriques suivantes:

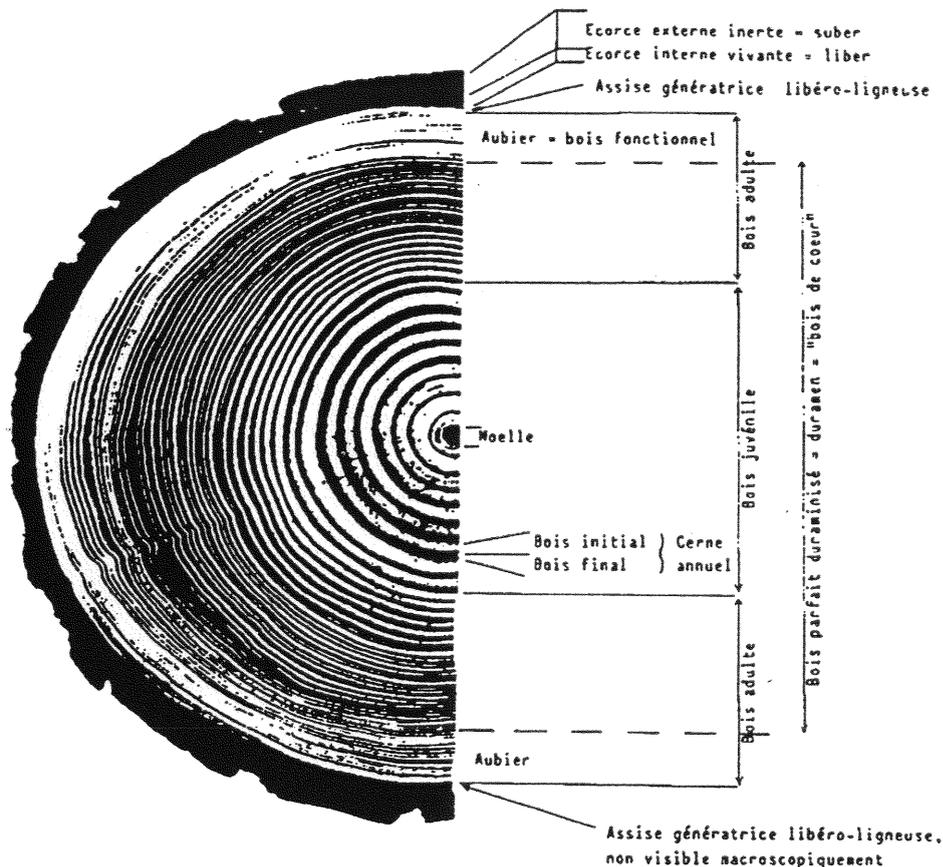


Figure 2: coupe transversale d'une tige de résineux, douglas faisant apparaître diverses zones caractéristiques du bois et de l'écorce (Grosser, 1977).

La teneur en polysaccharides du bois est supérieure à celle de l'écorce. La teneur en lignine de l'aubier est inférieure à celle du duramen et de l'écorce. Les subérines (liège) ne se rencontrent que dans l'écorce externe. Enfin la teneur en éléments minéraux augmente du bois vers l'écorce. La figure 3 schématise la structure d'une cellule ligneuse. Celle-ci est composée de parois disposées en couches concentriques entourant un canal appelé lumen.

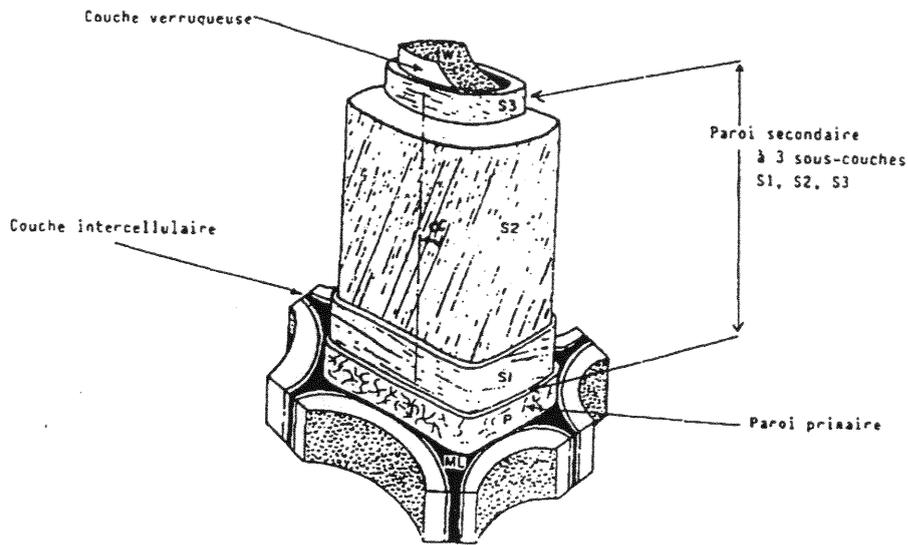


Figure 3: représentation schématique des différentes couches constituant la paroi cellulaire (Core, 1979).

Les cellules sont soudées les unes aux autres par la lamelle mitoyenne. Cette dernière est composée pour l'essentiel de pectines et de lignine. La paroi secondaire forme la partie la plus épaisse de la cellule, constituée de deux sous couches S1 ou S2, elle contient essentiellement de la cellulose et des hémicelluloses.

D'une façon générale, plus on se rapproche du lumen, plus les couches externes sont pauvres en lignine et riches en cellulose et hémicellulose. La cellulose, les hémicelluloses et la lignine forment donc l'ossature de la paroi cellulaire.

I.1.2. Structure de la cellulose et des hémicelluloses.

La cellulose est le constituant le plus abondant du bois. C'est un homopolysaccharide linéaire composé d'unités β -D glucopyranosiques liées entre elles par des liaisons glycosidiques (1-4). La figure 4 montre le schéma de la structure moléculaire d'une cellulose.

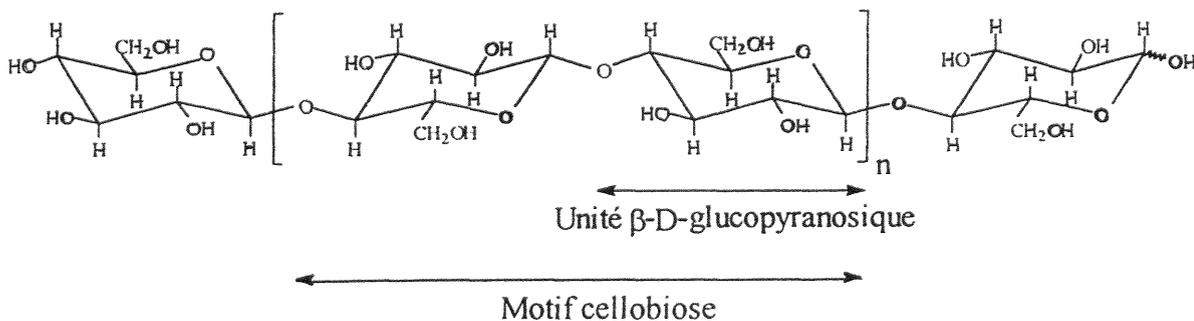


Figure 4: structure moléculaire de cellulose.

Le degré de polymérisation moyen de la cellulose varie de 9000 à 15000. Les chaînes de cellulose sont associées en paquets de microfibrilles à l'intérieur desquels les molécules sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène ou par des liaisons de Van der Waals. Ces liaisons assurent une grande cohésion, conduisant dans certaines régions appelées « micelles », à un arrangement de type cristallin.

La structure fibreuse de la cellulose et la présence de nombreuses liaisons hydrogène lui confèrent une élasticité importante et une solubilité nulle dans la plupart des solvants même fortement alcalins.

Les hémicelluloses sont des mélanges de polysaccharides formés de xylanes et de mannanes dont les chaînes principales sont majoritairement constituées par du D-xylose et du D-mannose. Les hémicelluloses sont très souvent ramifiées et possèdent des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes que celles de la cellulose.

Nous avons dessiné figure 5 une structure partielle d'un arabino-4-o-méthylglucuronoxylane chez les conifères.

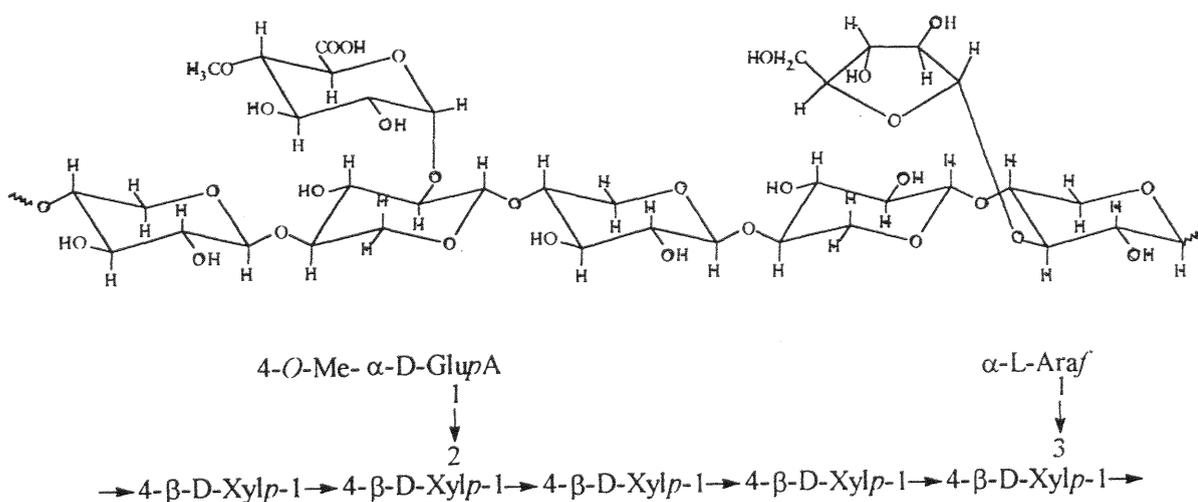


Figure 5: structure partielle d'un arabino-4-o-méthylglucuronoxylane chez les conifères.

Le tableau 1 montre la quantité d'hémicelluloses majoritaires chez les résineux et chez les feuillus.

Type d'hémicelluloses	Résineux (%)	Feuillus (%)
o-acétylgalactoglucomannane	16	-
glucomananne	-	3
arabino-(4-o-méthylglucurono)xylane	10	-
o-acétyl-(4-o-méthylglucurono)xylane	0	26

Tableau 1 : quantité d'hémicelluloses majoritaires chez les résineux et chez les feuillus.

Les hémicelluloses sont solubles en milieu alcalin et facilement hydrolysables par les acides.

I.1.3. Structure de la lignine.

La lignine est un polymère phénolique constitué d'unités phénylpropanes substituées par des groupements hydroxyles et méthoxyles. Les précurseurs de la biosynthèse sont l'alcool p-coumaryle (I), l'alcool coniférylique (II) et l'alcool sinapyle (III) décrits figure 6

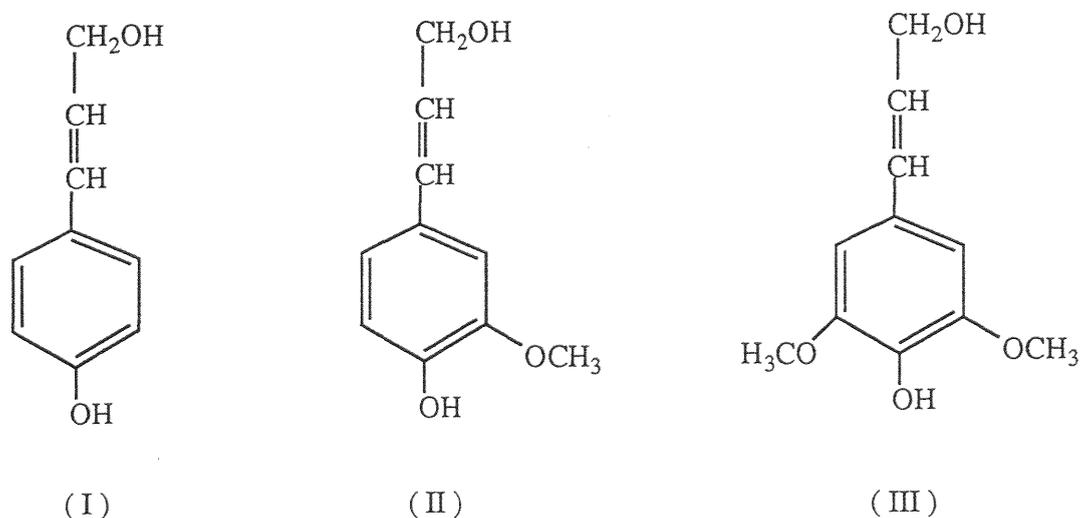


Figure 6: unités phénylpropanes précurseurs de la biosynthèse de la lignine.

Ces alcools sont liés entre eux par des liaisons éthers et des liaisons C-C. La figure 7 expose un schéma structural d'une lignine de résineux.

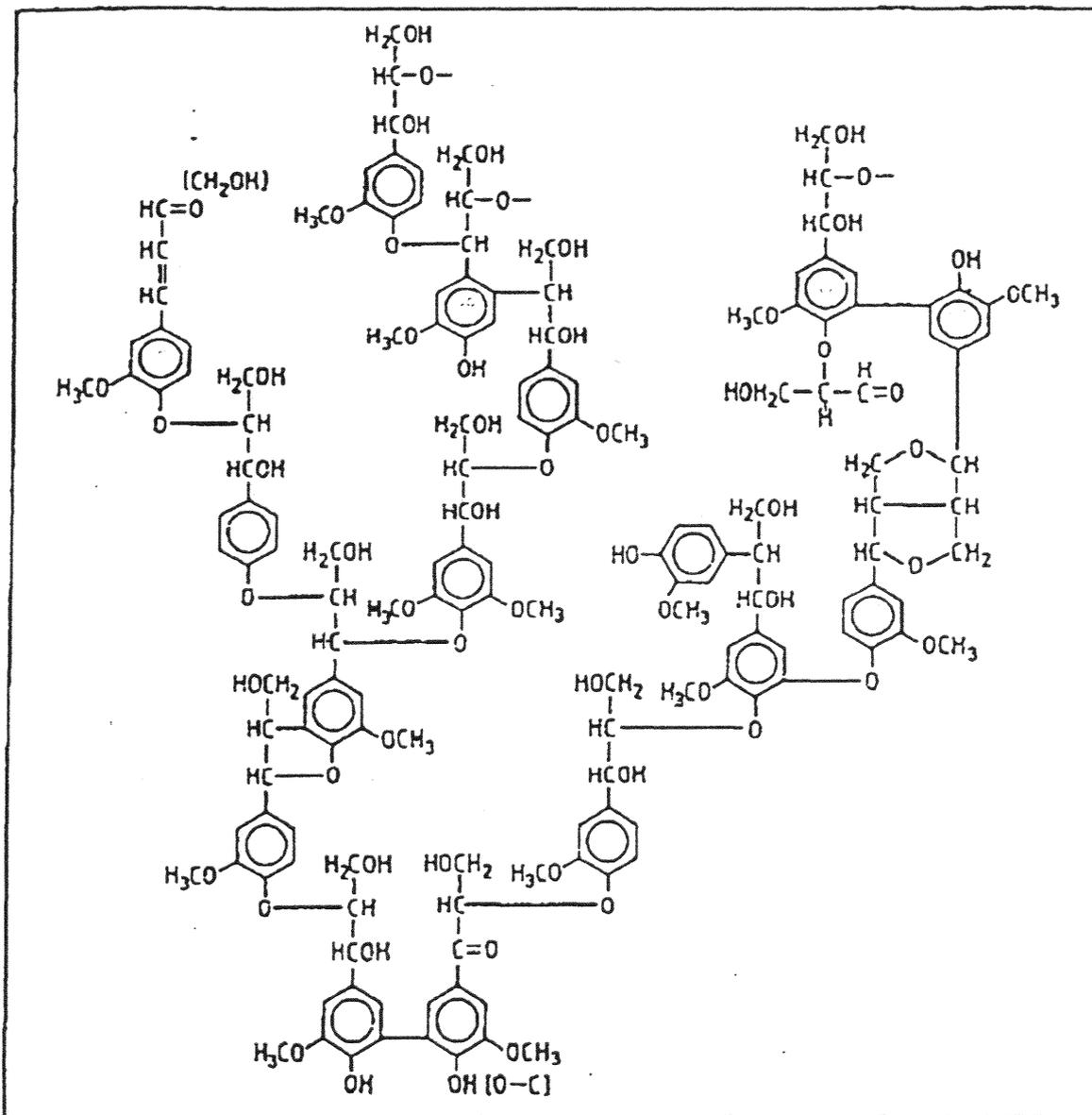


Figure 7 : exemple d'une structure de lignine chez un résineux.

Il est bien connu que les lignines de conifères, de feuillus et de plantes herbacées se différencient par leur teneur en unités guaiacyles, syringyles et parahydroxyphényles.

Les lignines des gymnospermes contiennent une forte majorité d'unités guaiacyles, celles des angiospermes ont principalement des unités guaiacyles et syringyles.

La lignine n'est pas simplement déposée entre les polysaccharides des parois cellulaires, elle est associée avec ces derniers. Les études portant sur les complexes lignines-carbohydrates ont montré que les hémicelluloses sont très probablement liées à la lignine par l'intermédiaire de motifs arabinose, xylose et galactose.

I.1.4. Nature des constituants secondaires du bois.

Ces constituants n'ont pas d'influence sur la morphologie des fibres de bois. Les extractibles qui représentent 4 à 10 % de la masse sèche sont des constituants solubles dans certains solvants organiques et dans l'eau. La teneur et la composition en extraits varient avec l'espèce de l'arbre. Ils peuvent contenir des graisses, des cires, des alcaloïdes, des protéines, des dérivés phénoliques simples ou complexes (tannins), des sucres simples, des pectines, des mucilages, des gommes, des résines, des terpènes, des amidons, des glycosides et des huiles essentielles.

Ces substances interviennent dans le métabolisme de l'arbre (réserve d'énergie), participent aux mécanismes de défense de l'arbre contre les attaques microbiennes et ont une influence sur la couleur et l'odeur de l'arbre.

I.1.5. Caractérisations spectrales des constituants chimiques du bois.

Spectroscopie ultra-violet (U.V.).

L'adsorption U.V. est une méthode bien connue et largement utilisée pour l'identification de la lignine, la détermination qualitative et la caractérisation de ses modifications de structure.

Cette absorption est basée sur le caractère aromatique, surtout phénolique et sur la présence d'éléments structuraux chromophores.

Le spectre est caractérisé par un maximum d'absorption à 280 nm et sur épaulement vers 230 nm. Un second maximum d'absorption très important apparaît dans la région 200-208 nm.

Spectroscopie infrarouge (I.R) .

La spectroscopie infrarouge (IR) dans le proche IR ($4000-6000\text{ cm}^{-1}$) constitue une méthode physique habituelle pour la caractérisation qualitative des constituants du bois.

Ainsi il est facile de distinguer sur un spectre les bandes de vibrations majeures des groupements carbonyles situés à $\nu = 1730\text{ cm}^{-1}$, les groupements carbonyles situés à $\nu = 2900\text{ cm}^{-1}$, les groupements hydroxyles vers $1000-1150\text{ cm}^{-1}$ des alcools du bois, ou encore les

vibrations C=C des aromatiques de la lignine qui présentent une bande vers 1500 cm⁻¹ (annexe 1) .

Résonance magnétique nucléaire (RMN).

La RMN du ¹H et du ¹³C en solution constitue une méthode très importante dans l'analyse qualitative des lignines et des celluloses. Les spectres montrent la présence de nombreux signaux dont la valeur des déplacements chimiques permet d'identifier parfaitement les liaisons C-H, C-C et C-O-C.

La RMN du ¹³C à l'état solide est également une méthode analytique intéressante pour la détermination non seulement de la lignine mais aussi de tous les constituants du bois. Les signaux de résonance ¹³C d'intensité très élevée sont surtout situés entre 60 ppm et 100 ppm, témoignant de la présence de l'holocellulose en quantité majoritaire. la lignine émet des signaux de faible intensité vers 110-150 ppm caractéristiques des carbones aromatiques (annexe 2).

I.2. TRAITEMENTS CHIMIQUES DU BOIS PAR SIMPLE IMPREGNATION.

Une modification de la structure chimique du bois n'implique pas nécessairement une fixation par liaison covalente. De très nombreuses techniques d'imprégnation sans réaction ultérieure sont effectuées. Les procédés de badigeonnage, d'aspersion ou de déplacement de sève nécessitent peu d'investissement mais n'assurent qu'une protection superficielle du bois. En revanche, le procédé vide pression pratiqué dans une enceinte close, certes plus coûteux, permet de modifier le bois en profondeur et apporte une meilleure stabilisation. Les méthodes d'imprégnations vide pression sont nombreuses. A l'issue de l'imprégnation, les cellules du bois peuvent se trouver dans deux états : soit elles sont remplies de produits; c'est le cas du procédé à « cellules pleines » de Bethel, soit elles sont vides, les parois cellulaires étant imprégnées; c'est le cas du procédé à cellules vides mis au point par Ruping. A côté de ces deux procédés, existent plusieurs variantes (procédé Lowry, Estrade, vac-vac) (1) .

Les agents stabilisant le matériau sont de nature très variée. Il existe des produits qui possèdent une activité biocide intrinsèque et qui ne sont pas modifiés dans le bois. Il existe aussi des composés qui évoluent in situ après imprégnation (polymérisation par exemple).

I.2.1. Imprégnation d'agents chimiques non polymérisables.

Les produits de préservation tels que les goudrons et les huiles (créosotes), les produits organiques (par exemple le pentachlorophénol), les sels métalliques (CCA) ou les sels d'ammonium quaternaire (3) sont généralement imprégnés dans le bois par des procédés vide pression. Leur rétention au sein du matériau est due à différents phénomènes physicochimiques: solidification du produit dans le bois, établissement de liaisons hydrogène ou ioniques, formations de complexes avec les unités de cellulose ou de lignine.

La préservation est assurée par la toxicité du produit pour les organismes xylophages (insectes, bactéries, champignons). Toutefois par lessivage ou après destruction du bois, les produits se retrouvent dans le sol ou dans l'atmosphère, causant parfois de graves préjudices à l'environnement. Des solutions alternatives comme par exemples les sels d'ammonium quaternaire ou les mélanges polyéthylèneglycol-cuivre sont de plus en plus recherchées afin de respecter les exigences écologiques.

I.2.2. Imprégnation de produits polymérisables. Cas des matériaux composites.

Dans ce cas, la stabilisation du bois est due essentiellement à la présence de polymère formé dans le lumen. Il peut y avoir réaction ou non avec les parois cellulaires. Les composites bois / phénol / formaldéhyde (Impreg) sont préparés par imprégnation du bois avec une solution aqueuse de prépolymères phénol-formaldéhyde (trimères ou tétramères) ayant une taille moléculaire suffisamment faible pour permettre une bonne pénétration. Cette imprégnation est réalisée par un procédé vide pression. Après séchage, la polymérisation est amorcée par chauffage et s'accompagne de la formation de liaisons entre le polymère et les parois. Pour un gain de masse de 35 %, le matériau possède une bonne stabilité dimensionnelle.

Les composites bois / phénol / formaldéhyde compressés (compreg) sont préparés comme précédemment, avec de plus une compression pendant la polymérisation qui provoque la destruction des cellules. Le matériau obtenu est plus dense et possède aussi une excellente stabilité dimensionnelle (cf **III.1.2.**).

La polymérisation de produit stabilisant peut se faire sans qu'il y ait réaction avec les parois cellulaires. C'est le cas avec les monomères vinyliques. Le bois est imprégné par un procédé vide pression, puis la polymérisation radicalaire est amorcée par irradiation ou par initiation chimique. Les polymères créés remplissent alors lumen, vaisseaux et autres vides du bois. Si l'imprégnation du produit se fait dans l'eau ou dans un solvant faisant gonfler le bois, le polymère s'enchevêtre dans la structure lignocellulosique des parois cellulaires.

I.3. REACTIONS DE GREFFAGE CHIMIQUE SUR LES CONSTITUANTS DU BOIS.

I.3.1. Réactions de greffage impliquant les hydroxyles du bois.

Dans la plupart des cas, la fixation de motifs chimiques sur le bois est établie par des liaisons ester, ether, acétal ou uréthane.

Afin d'augmenter l'accessibilité des sites réactifs du bois, le produit chimique doit pénétrer au sein de la structure du bois. La pénétration des réactifs entraîne un gonflement; un catalyseur est alors nécessaire pour activer la réaction, sinon un co-solvant peut-être ajouté. Les bases faibles sont les catalyseurs les plus adaptés. Elles dégradent peu le bois et de plus le font gonfler. L'idéal est atteint lorsque le réactif fait aussi gonfler le bois.

La température utilisée doit permettre de mener la réaction à son terme. Cependant une température maximale de 120° C est préconisée afin de limiter la dépolymérisation de la lignine.

L'acétalisation du bois par les anhydrides d'acide est la modification chimique la plus répandue dans la littérature (2) . Elle est souvent employée pour stabiliser dimensionnellement le bois. Les premiers travaux sont réalisés avec l'anhydride acétique catalysé avec le pyridine ou le chlorure d'acide de zinc; la réaction est écrite à la figure 8 :

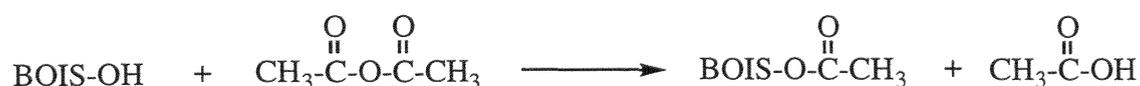


Figure 8: réaction entre le bois et l'anhydride acétique.

D'autres catalyseurs sont utilisés comme par exemple l'acétate de potassium ou de sodium, la diméthylformamide (DMF), le perchlorate d'ammonium, l'acide trifluoroacétique, le trifluorure de bore ou les rayons γ .

De très bons résultats sont cependant obtenus sans l'aide de catalyseur avec l'anhydride acétique dans le xylène à 100-130°C. L'acide thioacétique est employé pour la réaction d'estérification sur le bois parce qu'il ne génère qu'un seul sous produit H₂S facilement éliminable (figure 9).

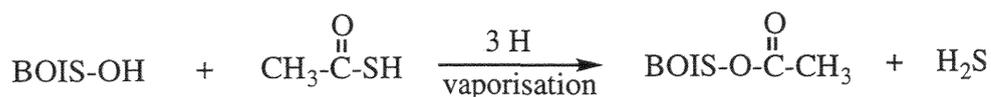


Figure 9: réaction entre le bois et l'acide thioacétique

Les très nombreux travaux effectués par Matsuda (4-8) sur l'estérification du bois par des anhydrides succinique, maléique et phtalique montrent deux voies réactionnelles possibles :

- la première fait réagir l'anhydride en l'absence de solvant avec un catalyseur basique Na_2CO_3 à température plus ou moins élevée (60 à 200°C).

- la seconde fait réagir l'anhydride dans un excès de DMF à température ambiante pendant 15 heures. En présence d'épichlorhydrine, ces bois estérifiés sont impliqués dans la fabrication de composites oligoestérifiés ou bois « plastifiés ».

L'imprégnation de bois par les anhydrides d'acide acétique, propionique, butyrique, valérique, hexanoïque ou heptanoïque dans la pyridine permet d'acétyler le matériau à 120°C. Les échantillons sont ensuite lavés abondamment à l'acétone pour éliminer la pyridine. Cette étude met en évidence la stabilité des liaisons ester à l'hydrolyse à pH neutre après 9 cycles de lavage (9). Une étude approfondie sur l'acétylation de bois, lignine, cellulose et hémicellulose par l'anhydride acétique gazeux à 120°C sous 10 mmHg montre que le greffage se fait essentiellement sur la lignine et peu sur les hydroxyles primaires de la cellulose.

L'étude RMN en ^{13}C dévoile qu'il se produit en plus de l'acétylation, une réaction sur les sites libres des cycles aromatiques de la lignine. Ces réarrangements de substituant indiquent l'existence d'un réseau plus ou moins réticulé à l'intérieur des parois cellulaires (10).

Les chlorures d'acide peuvent être utilisés pour estérifier le bois. Cependant la libération d'acide chlorhydrique au cours de la réaction provoque d'importantes dégradations du matériau. Toutefois, celles-ci sont supprimées à l'aide d'un courant d'azote (11).

Une autre méthode pour acétyler le bois implique la réaction de cétène gazeux dissout dans l'acétone ou le toluène à 55-60°C pendant 6 à 8 heures (Figure 10).



Figure 10: réaction entre le bois et le cétène.

L'acétalysation du bois a surtout été effectuée avec l'aldéhyde formique (figure 11). Elle permet de créer des réticulations au sein du matériau qui sans contrôle peuvent rendre le bois cassant (12).

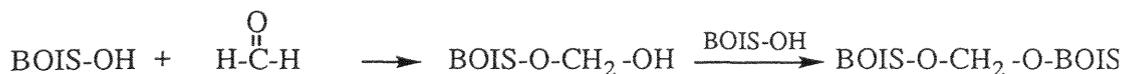


Figure 11: réaction entre le bois et le formaldéhyde.

Le bois peut être éthérifié avec le sulfate de diméthyle et la soude ou avec l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent.

Les gains de masse sont inférieurs à 15 % ce qui correspond à une fixation de 5 mmol / g de bois d'aldéhyde. La β propiolactone réagit avec le bois et donne différents produits selon le pH du milieu réactionnel (figure 12). Les gains de masse sont de l'ordre de 25 % ce qui correspond à une fixation de 305 mmol / g de produits. Le bois ainsi modifié est stable dimensionnellement.

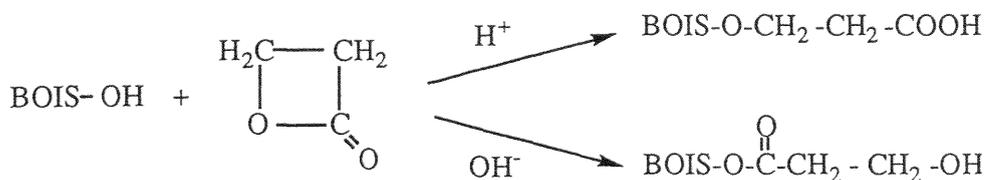


Figure 12 : réaction entre le bois et la β propiolactone.

La cyanoéthylation du bois s'effectue avec l'acrylonitrile en présence d'un catalyseur basique. Le bois peut être traité avec une solution de soude saturée avec le thiocyanate de sodium ou l'iodure de sodium afin de faire gonfler les fibres de cellulose. Les gains de masse peuvent atteindre 30 % ce qui correspond à une fixation de 5,7 mmol / g de bois de monomère. La stabilisation dimensionnelle du bois est améliorée (1,13).

La réaction entre les époxydes et les hydroxyles du bois est catalysée essentiellement par les bases. Un traitement avec l'oxyde d'éthylène en phase vapeur et la triéthylamine conduit à un bon taux de fixation d'environ 5 mmol / g de bois. Ici encore le bois reste stable face aux variations d'humidité.

Cette transformation peut être utilisée pour fixer un produit biocide comme le pentachlorophénol (PCP) dont la réaction avec le bois est décrite figure 13 (14,15):

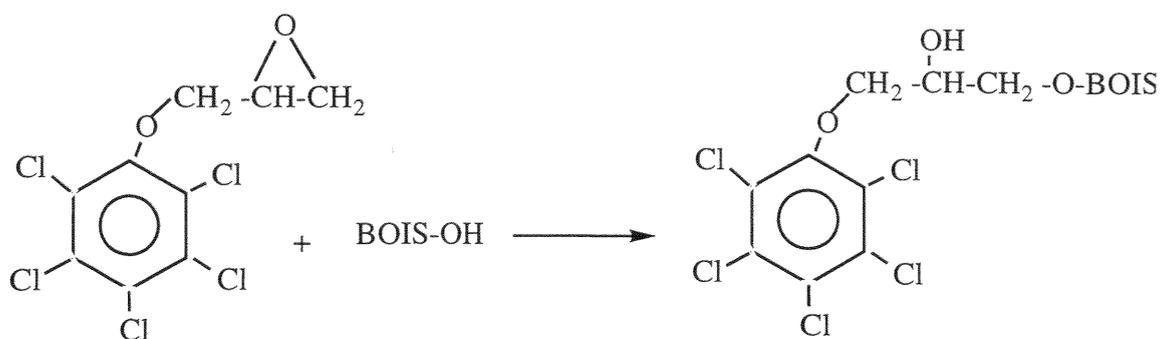


Figure 13 : fixation du pentachlorophénol sur le bois

Les hydroxyles du bois réagissent aussi avec les isocyanates pour former des liaisons uréthane. La réaction en phase vapeur avec le butylisocyanate dans la diméthylformamide donne de bons résultats. Les isocyanates étant sensibles à l'humidité du bois, celle-ci peut entraîner la formation d'un polymère non lié de façon covalente au matériau (1).

I.3.2. Réactions de greffage par voie radicalaire.

Une autre technique de fixation de motifs chimiques sur le bois consiste à faire réagir des monomères vinyliques par voie radicalaire. Ce greffage permet d'établir des liaisons C-C covalentes et stables sur les constituants du matériau. Ce procédé est encore très peu développé sur le bois. En revanche, il a fait l'objet de plus de travaux avec des celluloses ou des fibres lignocellulosiques diverses. Les différentes méthodes d'initiation radicalaire pour le greffage sur des biopolymères sont exposés chapitre II.1.2.1.

Des réactions de greffage radicalaire du styrène et du méthacrylate de méthyle sont déjà réalisées sur des blocs de bois de hêtre (16,17).

En présence de styrène, la réaction a été initiée avec le peroxyde de benzoyle et l'étude du mécanisme réactionnel de greffage sur la cellulose et sur la lignine est démontré par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). En présence de méthacrylate de méthyle, le greffage est initié par irradiation du mélange monomère / bois. De tels procédés de greffage sont réalisables sur de la poudre ou de la sciure de bois.

De la poudre de hêtre est greffée avec l'acide acrylique par la méthode xanthate qui consiste à fixer chimiquement sur le bois CS₂ en présence de NaOH puis à créer à l'aide du sel de Mohr et de H₂O₂ des macroradicaux sur les constituants du bois (18).

le greffage de l'acrylamide sur de la sciure d'hévéa avec initiation par $K_2S_2O_8$ suivi d'une ouverture de l'anhydride succinique permet de fonctionnaliser la sciure et lui confère ainsi une affinité élevée pour les ions Pb^{2+} , Hg^{2+} et Cd^{2+} (19).

Un procédé de fixation un peu différent consiste à faire réagir les hydroxyles du bois avec un monomère vinylique possédant un groupement fonctionnel adéquat puis à polymériser ce bois modifié avec un autre composé vinylique dans un second temps.

Des fibres de bois provenant de pulpes thermomécaniques, par exemple, peuvent être modifiées avec l'anhydride maléique ou le méthacrylate de méthyle (20,21). Le principe de la réaction est décrit figure 14 :

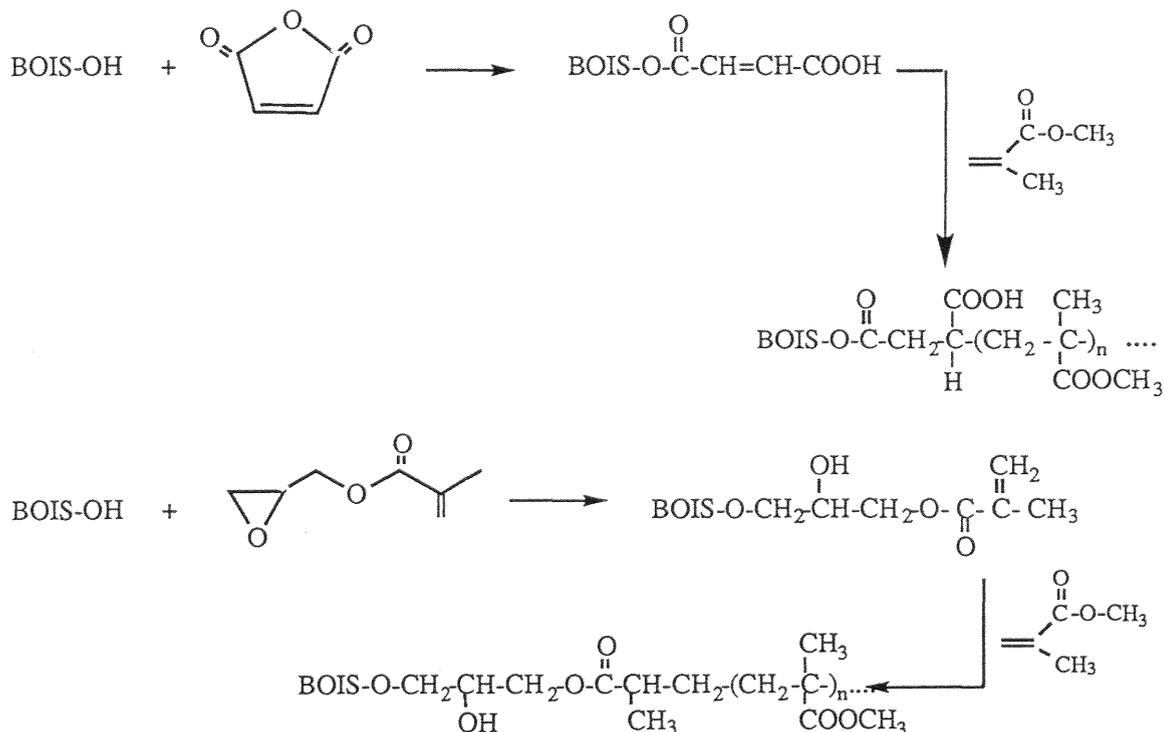


Figure 14 : méthodes de copolymérisation du bois avec le méthacrylate de méthyle.

De même, un bois imprégné par l'anhydride maléique et le méthacrylate de tributylétain est greffé avec le polymère formé in situ (22).

Les réactions de copolymérisation et de greffage sont initiées uniquement par chauffage.

II MODIFICATION CHIMIQUE DU BOIS PAR GREFFAGE DE CAPTEURS ACIDE CARBOXYLIQUE ET AMMONIUM QUATERNAIRE. APPLICATION DES BOIS MODIFIES A L'EXTRACTION D'IONS EN SOLUTION AQUEUSE.

Le greffage de groupements fonctionnels tels que des groupements acide carboxylique ou ammonium quaternaire par liaison covalente à l'aide des hydroxyles du bois ou à l'aide de réactions radicalaires avec des monomères vinyliques est une voie de transformation intéressante pour l'obtention de résines échangeuses d'ions semi naturelles.

La synthèse de biocapteurs présente un double intérêt : elle s'inscrit dans le cadre d'un programme de valorisation des déchets des industries du bois mais surtout elle contribue au développement de nouvelles techniques de dépollution d'effluents industriels.

Toute activité humaine et notamment l'activité industrielle génère des déchets. L'industrie est aussi à l'origine d'une part non négligeable de la pollution des eaux par les ions métalliques ou des colorants. Les différentes industries sont soumises à des normes de rejet qui correspondent au meilleur compromis entre les méthodes d'épuration actuellement les plus efficaces et leurs coûts opérationnels. Les traitements classiques des effluents font appel aux techniques de neutralisation, précipitation, adsorption sur charbon actif, séparation par membrane, électrolyse, électrodialyse, évaporation, biofiltration ou résines échangeuses d'ions. Ces procédés présentent chacun leurs propres avantages et inconvénients. Cependant leur coût élevé et certains facteurs techniques limitent leur utilisation. Notre travail s'inscrit donc dans le contexte économique actuel. En effet, il permet d'utiliser un substrat peu coûteux qui aura l'avantage d'avoir une application plus flexible et qui sera adaptable rapidement dans un circuit secondaire de dépollution. Actuellement, les biocapteurs carboxyliques que nous préparons font l'objet d'une étude pré-pilote en collaboration avec La Sollac .

De nombreux produits naturels ont déjà été testés en laboratoire pour extraire des ions en solution aqueuse. La plupart d'entre eux sont des déchets des industries alimentaires tels que les balles de maïs, de riz, la bagasse, des déchets d'oignon, d'ail, de raisin, de blé, de noisettes, de noix... D'autres résidus de plantes ont également été testés, tels que le coton, les mousses, la tourbe, le caoutchouc, la paille... Parmi les produits d'origine animale expérimentés, on peut citer la kératine et les objets qui en contiennent (poils, plumes...).

Le bois et les écorces ont également fait l'objet d'études sur leur efficacité à extraire des ions et notamment des cations métalliques et des colorants. Compte tenu de leur structure riche en polyphénols (lignine + tannin) ces déchets des industries du bois présentent une affinité pour les ions.

Toutefois, les sciures de bois non traitées ne peuvent extraire que de faibles quantités d'ions (23,24,25).

L'adsorption des métaux lourds par des écorces peut être optimisée par un traitement chimique du substrat avec le formaldéhyde en présence d'acide afin de polymériser partiellement les extractibles hydrolysables du bois. Ce traitement évite en plus, la coloration des solutions contaminées. Notre démarche visant à fixer chimiquement des capteurs sur le bois a évidemment comme objectif d'accroître la capacité d'adsorption d'ion de celui-ci.

II.1. GREFFAGE DE GROUPEMENTS ACIDE CARBOXYLIQUE ET DE AMMONIUM QUATERNAIRE SUR DE LA SCIURE D'EPICEA.

Le greffage de groupements acide carboxylique sur la sciure est réalisé selon deux méthodes de transformations déjà mentionnées au chapitre I. Il s'agit d'une part de l'estérification du bois à l'aide d'anhydride d'acide cyclique, d'autre part de la copolymérisation radicalaire de l'acide acrylique avec les constituants du bois.

Le greffage de sel d'ammonium quaternaire sur la sciure est quant à lui effectué par copolymérisation du chlorure 2-(méthacryloyloxyéthyl)triméthylammonium, avec les constituants du bois par voie radicalaire.

II.1.1. Méthodes de fixation de groupements carboxyliques sur la sciure.

II.1.1.1. Estérification du bois avec des anhydrides d'acide cyclique.

II.1.1.1.1. Rappels bibliographiques.

La modification chimique du bois avec des anhydrides d'acide déjà évoquée précédemment est largement développée dans la littérature. Elle est étudiée sous catalyse acide ou basique (9).

Les quantités de réactifs et de solvants utilisés sont souvent importantes et certaines conditions opératoires sont dures. Ainsi Matsuda (4) prescrit l'utilisation de 100 g d'anhydride pour 3 g de sciure de bois soit dans 200 ml de DMF à température ambiante pendant 15 heures ou en chauffant à 200°C sans solvant avec Na₂CO₃ pendant 15 heures en quantité catalytique en présence de l'anhydride phtalique. En moyenne les taux de fixation sont compris entre 2 et 4 mmol/g de bois suivant les conditions réactionnelles et la nature du réactif. L'anhydride succinique permet d'obtenir les plus importantes modifications du bois (4,2 mmol/g de bois).

La détermination des indices de saponification et d'acidité par dosage permet de mesurer les résultats de la transformation. Les objectifs principaux sont de stabiliser le bois dimensionnellement, de le préserver des détériorations biologiques, des intempéries, de l'action des acides ou des bases et de le rendre thermoplastique (4-8).

Au laboratoire, nous avons mis au point de nouvelles conditions réactionnelles qui permettent d'augmenter les taux de greffage du bois.

Dans le tableau 2, nous comparons nos résultats avec ceux décrits dans la littérature (4). Dans tous les cas, le greffage de l'anhydride maléique reste assez faible comparé aux deux autres. Toutefois l'utilisation de pyridine n'est pas adaptée pour une application à grande échelle. C'est pourquoi nous avons décidé d'améliorer les conditions réactionnelles de cette modification.

conditions opératoires	anhydride	gain de masse (%)	taux de greffage (mM/g de bois)
2 g sciure / 25 mmol d'anhydride 30 ml de pyridine, 80°C, 15H	succinique	60	6,05
	maléique	28	2,85
	phtalique	60	4,05
3 g sciure / 1000 mmol d'anhydride 200 ml de diméthylformamide, 20° C, 15 H	succinique	42,2	3,8
	maléique	19,9	1,9
	phtalique	33,3	2,2

Tableau 2 : greffage d'anhydrides d'acide cyclique sur sciure.

II.1.1.1.2. Matériels et méthodes.

Matériels :

Les réactions sont effectuées sur de la sciure de bois d'épicéa (*Picea abies*) de granulométrie comprise entre 0,2 et 0,4 mm. Ce bois a été préalablement lavé au soxhlet avec un mélange éthanol / toluène 1/2 (16h) puis avec de l'acétone (8 h) . Enfin la sciure résiduelle est séchée dans une étuve à 70°C jusqu'à masse constante. Les réactifs sont utilisés directement du commerce.

Estérification :

La réaction en présence de solvant a été conduite selon deux modes opératoires :

- (a) la sciure (2 g) est introduite dans 30 ml de pyridine contenant 25 mmol d'anhydride dissout. Le mélange est agité et chauffé à 80°C pendant 15 heures. La réaction terminée, le bois est filtré avec 100 ml d'eau distillée et 100 ml d'acétone. Il est ensuite lavé au soxhlet avec de l'acétone. Puis il est mis dans une étuve à 70°C jusqu'à masse constante.
- (b) la sciure (0,5 g) est introduite dans 5 ml de 1,2 dichloroéthane en présence d'anhydride succinique (1 équivalent) dissout avec ou sans catalyseur (0,1 équivalent). Le mélange est chauffé à 80°C . Après réaction, le bois est filtré sur büchner, lavé avec de l'acétone (50 ml) puis extrait à l'aide d'un soxhlet pendant 9 heures avec de l'acétone. Enfin la sciure modifiée est séchée dans une étuve à 70°C jusqu'à masse constante.

La réaction conduite en l'absence de solvant suit le mode opératoire suivant :

l'anhydride est dissout dans 50 ml de dichlorométhane avec ou sans catalyseur. La sciure est ajoutée au mélange qui est vigoureusement agité, puis le solvant est évaporé sous vide. Le mélange réactionnel est ensuite traité avec 100 ml d'eau distillée et 100 ml d'acétone. Enfin la sciure est séchée dans une étuve à 70°C jusqu'à masse constante.

Analyses :

Estimation de la quantité de fonctions acides, de monoesters et de diesters greffés sur le bois :

l'évaluation du nombre de fonctions acide carboxylique est intéressante puisque ces dernières sont responsables en grande partie de la rétention des ions au sein du bois par formation de liaisons de coordination ou ioniques.

Le dosage des fonctions acide s'effectue sur 0,15 g de sciure modifiée, mélangée à 5 ml de H₂SO₄ (0,1 N) et 50 ml d'eau distillée. Un dosage en retour (suivi par pHmètre) par la soude (0,1 N) permet de déterminer le nombre de milliéquivalents d'acide par gramme de bois A, donné par l'expression suivante :

$$A = \frac{V_1 - V_0}{0,15} * 0,1$$

avec V₁ = volume de soude versée pour neutraliser l'acidité du bois modifié (ml).

V₀ = volume de soude versée pour neutraliser l'acidité du bois initial (ml).

La quantité de monoesters exprimée en pourcentage est donnée par l'expression suivante :

$$M (\%) = \left(A_1 - \frac{A_0 * Y}{1,000} \right) * \frac{100}{Y} * 10^{-3} * MM$$

$$\text{avec } Y = \frac{100}{100 + \% \text{ GM}}$$

avec A₀ = acidité du bois initial

A₁ = acidité du bois modifié

MM = masse molaire de l'anhydride (g/mol)

% GM = gain de masse en poucentage

La saponification, pour la détermination de la quantité de diesters, s'effectue sur 0,3 g de sciure avec 20 ml de KOH (0,5 N) dans le méthanol à reflux pendant 1 heure. Ensuite 25 ml d'acide chlorhydrique (0,5 N) sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 1 heure à température ambiante. Puis 50 ml d'eau distillée sont additionnés. Le dosage se fait avec de la soude 0,1 N. L'indice de saponification est donné par l'expression suivante :

$$S = \frac{V_1 - V_0}{0,3} * 0,1$$

Le pourcentage de diesters est égal à :

$$D \% = \frac{(S_1 - 2 A_1 - \frac{(S_0 - 2 A_0) Y}{1,000}) * 50 * (MM - 18) * 10^{-3}}{Y}$$

avec S_1 = indice de saponification du bois modifié

S_0 = indice de saponification du bois initial

Les spectres d'absorption infrarouge ont été tracés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Perkin Elmer 1750 en utilisant des pastilles de KBr.

II.1.1.1.3. Résultats et discussion.

A) Modification du bois par les anhydrides phtalique, succinique et 2,3-pyridine dicarboxylique.

Nous avons fait ces réactions sur 2 g de sciure de bois d'épicéa en présence de 25 mM d'anhydride d'acide soit 12,5 mM/g de bois et suivant le mode opératoire (a) en présence de pyridine, solvant et catalyseur.

Le tableau 3 montre les différents taux de modification obtenus en fonction de la nature de l'anhydride utilisé.

anhydride d'acide	gain de masse (%)	taux de greffage mM/g bois	taux de conversion / l'anhydride (%)
anhydride phtalique	60	4,05	32,4
anhydride succinique	60	6,05	48
anhydride 2,3-pyridine-dicarboxylique	67,5	4,5	36,2
anhydride maléïque	28	2,85	22,8

Tableau 3 : modification du bois par des anhydrides d'acide en présence de pyridine.

Les taux de greffage sont élevés sauf dans le cas de l'anhydride maléïque. L'anhydride succinique réagit mieux que les autres réactifs.

Les spectres IR montrent notamment une forte augmentation des aires des pics situés à 1730 cm^{-1} relatives aux fonctions esters greffées sur le bois (annexe 3).

B) Optimisation de la réaction d'estérification de l'anhydride succinique avec le bois.

A l'opposé de l'anhydride acétique, les anhydrides d'acide cyclique ne sont pas capables de faire gonfler le bois. Cependant un solvant ou un catalyseur pourrait être ajouté à la réaction afin d'accroître l'accessibilité des groupements OH réactifs du bois.

Nous avons choisi l'anhydride succinique pour conduire notre étude sur l'amélioration de la réaction d'estérification compte tenu du faible coût de ce réactif.

- Effets de l'influence de conditions expérimentales, en l'absence de solvant, sur l'estérification du bois.

Dans un premier temps, nous envisageons de faire varier la quantité d'anhydride succinique en présence de deux catalyseurs : la pyridine ou la triéthylamine (Et_3N). Les réactions sont effectuées à 80°C pendant 15 heures, en utilisant 1 équivalent de catalyseur pour 1 équivalent de réactif.

La figure 15 montre l'effet de la quantité d'anhydride sur le gain de masse.

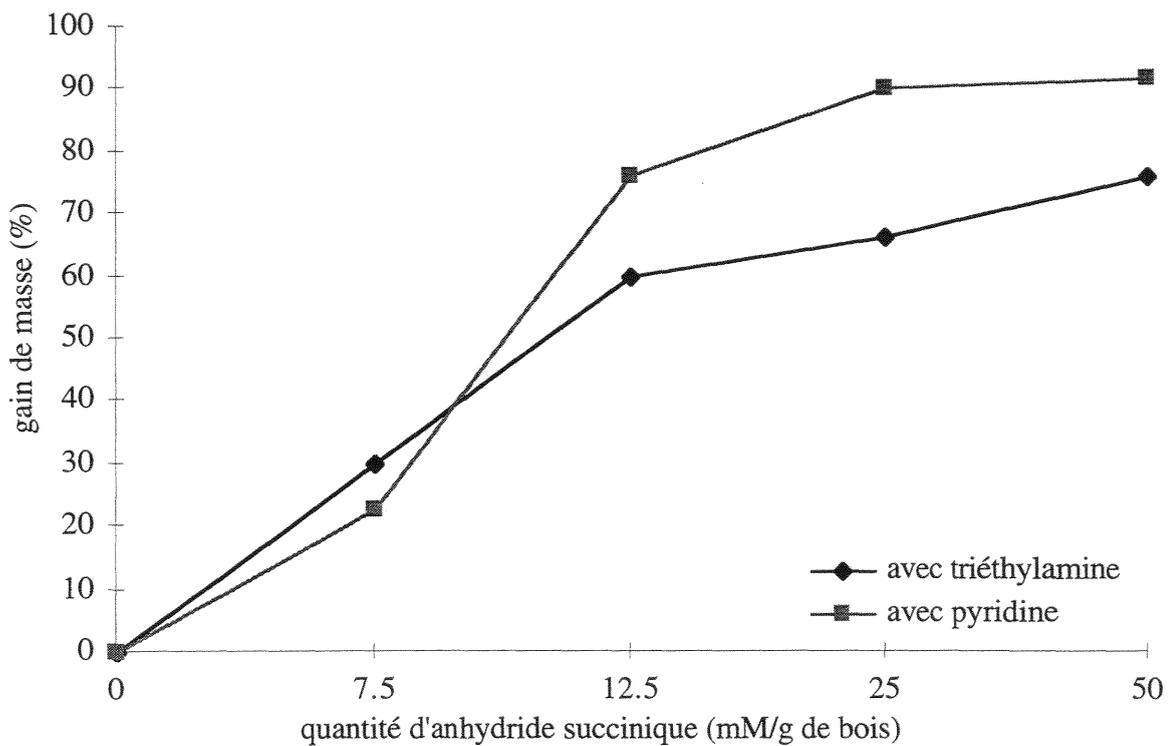


Figure 15 : influence de la quantité d'anhydride succinique sur le gain de masse de la sciure estérifiée.

L'efficacité du greffage est importante pour un rapport bois / anhydride succinique de 1:1. La pyridine qui possède une capacité à faire gonfler le bois meilleure que celle de la triéthylamine permet de catalyser la réaction mais aussi d'accroître l'accessibilité des sites réactifs du bois à l'anhydride. Avec de petites quantités de catalyseur, la réaction est rendue plus difficile comme cela est représenté dans la figure 16. Dans ce cas nous avons choisi uniquement la pyridine puisque c'est elle qui apporte de meilleurs taux de greffage.

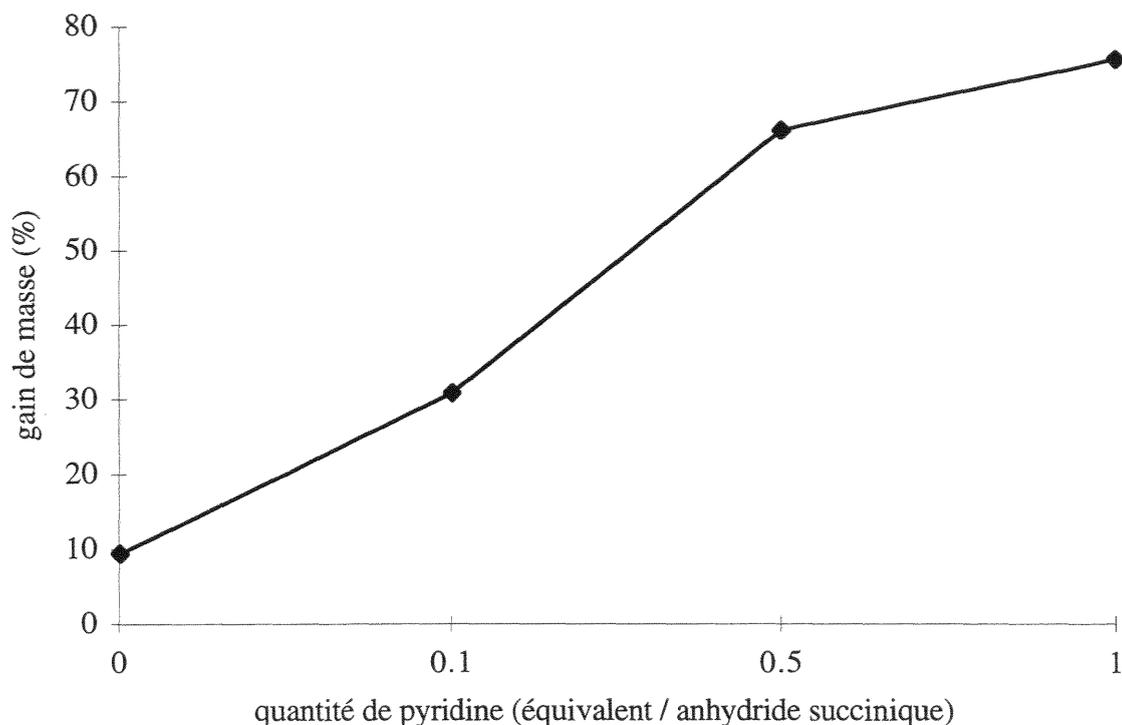


Figure 16 : influence de la quantité de pyridine sur le gain de masse de la sciure estérifiée.

Nous avons voulu montrer l'influence du temps de réaction sur le rendement en utilisant la pyridine (1 éq.) en présence de 7,5 mM/g bois d'anhydride succinique à 80°C pendant 15 h. Le tableau 4 regroupe les gains de masse obtenus après réaction à des temps variables.

temps (en heures)	gain de masse %
15	22
20	60
48	55
72	52

Tableau 4 : influence du temps de réaction sur le gain de masse de la sciure estérifiée.

L'augmentation du temps de réaction n'améliore pas le rendement. Elle pourrait au contraire dégrader le produit greffé ou le bois en présence de catalyseur comme la pyridine.

En résumé, l'optimisation de la réaction de l'anhydride succinique sur le bois en l'absence de solvant peut conduire à de bons taux de transformation en utilisant un mélange contenant 1 équivalent de pyridine pour 25 mM/g bois d'anhydride chauffé à 80°C pendant 15 heures.

C) Effets de l'influence du catalyseur en présence de différents solvants.

En présence de solvant, nous avons envisagé d'utiliser 0,1 équivalent de catalyseur. Le tableau 5 montre l'influence de la nature du solvant et du catalyseur sur le taux de modification de la sciure en utilisant 0,5 g de bois en présence de 0,5 g d'anhydride succinique pendant 2 h à reflux sous catalyse basique.

solvant	catalyseur	température (°C)	gain de masse (%)
hexane	C ₅ H ₅ N	69	0
	Et ₃ N	69	0
1,2-dichloroéthane	C ₅ H ₅ N	83	6
	Et ₃ N	83	13,5
diméthylformamide	C ₅ H ₅ N	85	22
	Et ₃ N	85	47,5

Tableau 5 : influence de la nature du solvant et du catalyseur sur le gain de masse de la sciure estérifiée.

La DMF est un solvant qui fait très bien gonfler la structure du bois et donc favorise l'estérification. Cependant ce solvant a un coût élevé. Les solvants moins polaires comme l'hexane induisent un greffage quasi nul tandis que le 1,2-dichloroéthane donne des résultats satisfaisants.

Contrairement aux réactions réalisées sans solvants, la triéthylamine est un meilleur catalyseur que la pyridine.

La figure 17 montre les résultats de la réaction d'estérification de 0,5 g de sciure avec 0,5 g d'anhydride dans 5 ml de 1,2-dichloroéthane en présence de 0,1 équivalent de catalyseur à 83°C pendant des temps variables.

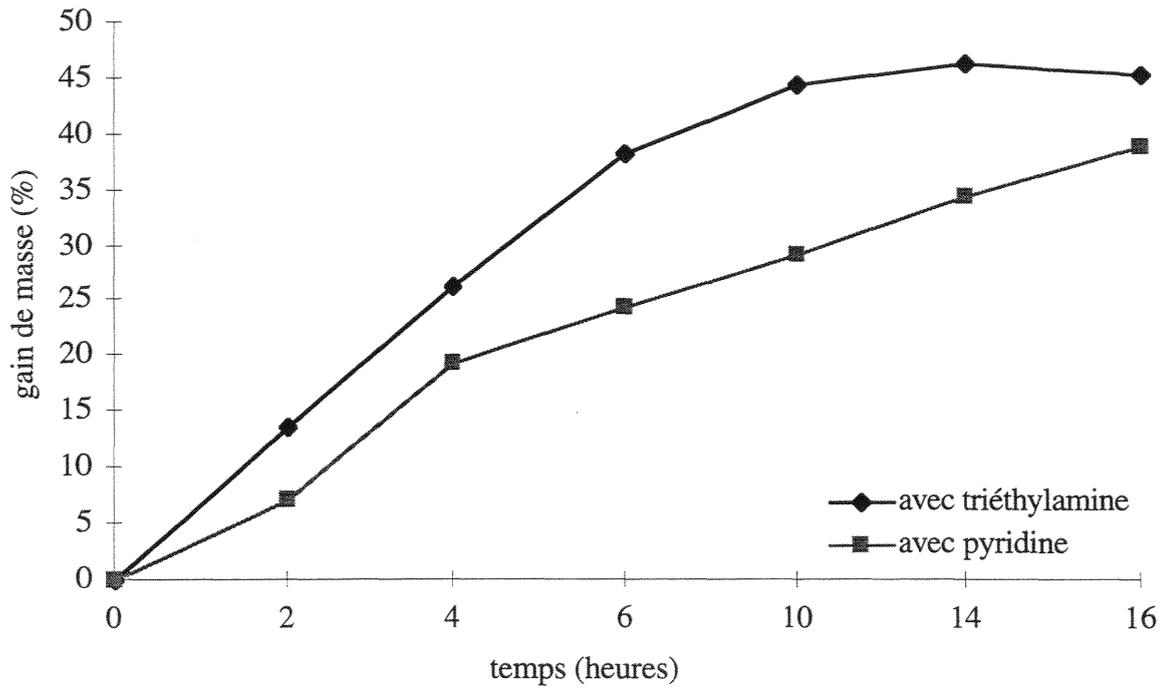


Figure 17 : influence du temps de réaction sur le gain de masse de la sciure estérifiée.

L'efficacité du greffage est d'environ 45 % après 12 h de réaction. Les différences entre triéthylamine et pyridine peuvent être attribuées au fait que la pyridine dégrade plus les composés du bois.

D) Estimation de la quantité d'acide, de monoesters et de diesters formés.

Cette estimation est réalisée sur 0,5 g de sciure modifiée avec 0,5 g d'anhydride succinique suivant les conditions opératoires optimales avec ou sans solvant. Les réactions sont conduites pendant 15 h à 80°C.

Le tableau 6 indique les résultats des dosages effectués sur de la sciure modifiée sous différentes conditions opératoires.

conditions opératoires	gain de masse (%)	acidité (meq/g)	indice de saponification (meq/g)	monoesters (%)	diesters (%)
bois brut	-	0,007	7,03	-	-
pyridine (1 éq.) sans solvant	64	2,4	6,9	42,6	12,4
pyridine (0,1 éq.) 1,2 dichloroéthane (5 ml)	80	3	8,6	53,8	14,6

Tableau 6 : estimation des indices d'acidité, de saponification et de la quantité de mono et diesters formés sur la sciure modifiée avec l'anhydride succinique.

La quantité de diesters estimée par rapport à l'anhydride fixé aurait tendance à augmenter avec le gain de masse. Les pourcentages en diesters élevés témoignent d'une forte probabilité de créer des doubles estérifications avec les constituants du bois.

Toutefois les sciures modifiées fortement possèdent un nombre de sites acides libres plus importants.

Conclusion

Les conditions d'estérification du bois avec des anhydrides d'acide cyclique ont pu être optimisées afin de développer une méthode de transformation peu onéreuse, susceptible d'être compatible avec les impératifs techniques et économiques d'une utilisation à grande échelle.

II.1.1.2. Copolymérisation du bois avec l'acide acrylique.

II.1.1.2.1. Etude bibliographique.

Le greffage chimique par réactions radicalaires sur le bois à l'aide de monomères vinyliques (cf. I.3.2) contenant des groupements échangeurs d'ions peut être une alternative intéressante pour l'obtention de biocapteurs.

Cette modification présente l'avantage d'être facilement mise en oeuvre mais elle ne peut être réalisée que sur des substrats à l'état de poudre, de sciure, de fibre ou de copeau. Les techniques de greffage que nous présentons dans cette partie sont essentiellement appliquées à des biopolymères cellulosiques ou lignocellulosiques.

Les réactions de greffage sur des substrats naturels ont débuté dès les années 50 (26, 27). La possibilité de greffage de polymère synthétique a immédiatement attiré l'attention puisqu'elle représente une alternative attrayante face à certaines familles de polymères issus des produits pétrochimiques.

Le greffage par copolymérisation peut être effectué via une réaction d'amorçage impliquant l'attaque de macroradicaux du substrat naturel sur un monomère vinylique. Les réactions peuvent être conduites en phase hétérogène.

Les macroradicaux peuvent être formés sur les substrats naturels selon des méthodes très variées ; nous ne citons ici que les principales :

- La méthode par radiation et par photoinduction fait l'objet de nombreux travaux (28-30). Elle permet d'obtenir un bon degré de contrôle sur les facteurs structuraux des chaînes greffées. A dose élevée, les radiations peuvent entraîner la destruction totale du substrat.

- La méthode par système redox utilise des oxydants pouvant créer des macroradicaux directement sur le substrat comme Ce^{4+} , $Mn(III \text{ ou } VII)$, $Cr(VI)$, $K_2S_2O_8$, Fe^{2+} / H_2O_2 ou V^{5+} . Des réactions d'oxydation du substrat se produisent simultanément.

L'ion cérique a été employé dès 1946 (31) pour copolymériser des fibres de jute. Utilisé en faible concentration, cet oxydant peut limiter l'efficacité du greffage si le substrat contient de la lignine. Le pourcentage de copolymère greffé augmente lorsque la teneur en lignine du substrat diminue. En général, le cérium (IV) donne de bons taux de greffage sur la cellulose (32, 33).

Le $Mn(III)$ sous forme d'un complexe pyrophosphate est plus efficace pour initier le greffage de monomères vinyliques sur des fibres de cellulose. En revanche, des études cinétiques du greffage du méthacrylate de méthyle sur la jute montrent que le système $KMnO_4$ / acide malonique apporte de bons résultats. En effet, dans le milieu réactionnel $Mn(VII)$ se réduit en Mn^{2+} via Mn^{3+} . La haute réactivité du Mn^{3+} serait responsable de l'amorçage (34).

Le Cr (VI) est utilisé essentiellement dans le greffage de monomères sur cellulose. Des esters d'acide chromique les hydroxyles primaires et glycosidiques des unités de glucopyrannose se décomposent pour produire des macroradicaux (35, 36).

L'ion persulfate, en solution aqueuse, lorsqu'il est chauffé seul ou en présence d'un agent réducteur se décompose en radical SO_4^{2-} qui initie alors la réaction.

L'utilisation du réactif de Fenton est très répandu pour le greffage de monomère sur des macromolécules. La décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} est une réaction rédox qui produit des radicaux hydroxyles initiant le greffage. Ces mêmes radicaux peuvent néanmoins provoquer de l'homopolymérisation (37).

Le vanadium (V) a été utilisé dans le cyclohexane pour le greffage du méthacrylate de méthyle sur la jute. Dans ce cas, le milieu réactionnel joue un rôle prépondérant et le pourcentage de greffage peut diminuer avec certains solvants organiques (38).

La méthode utilisant des initiateurs se décomposant à la chaleur comme l'azobisisobutyronitrile ou le peroxyde de benzoyle conduit à un mauvais greffage (39).

Le greffage peut s'effectuer sur des substituants très divers cellulosiques, ligneux, lignocellulosiques ou directement sur des bois résiduels. Au départ les techniques de greffage sont surtout développées sur des celluloses en présence de monomères facilement polymérisables comme le méthacrylate de méthyle (40-44).

Le greffage de monomères vinyliques sur des bases ligneuses est réalisé le plus souvent en phase homogène dans un solvant solubilisant le substrat. Les études réactionnelles sont encore peu étendues (45, 46). De plus notons que la lignine se dégrade très facilement sous l'action d'oxydant chimique ou photochimique; suivant les conditions réactionnelles, il peut donc y avoir formation d'une multitude de sous produits (47, 48).

Dans le cas des fibres lignocellulosiques, les concentrations en initiateurs doivent être beaucoup plus élevées dans la mesure où la lignine peut jouer un rôle d'inhibiteur de radicaux. L'amplitude du greffage est gouverné par la nature du substrat, du monomère et par les conditions réactionnelles (49-51).

Le tableau 7 suivant regroupent quelques exemples de monomères vinyliques greffés sur des substrats lignocellulosiques et sur du bois résiduel :

substrat	monomère	méthode d'initiation
pulpe de bagasse extraite avec benzène-éthanol puis lavée à l'eau. (52, 53)	méthacrylate de méthyle.	-système de Fenton. -KMNO ₄ / H ₂ SO ₄
feuilles d'ananas mercerisées, cyanoéthylées ou oxydées.(54)	méthacrylate de méthyle.	-Ce (IV) / HNO ₃ .
bagasse. (55)	méthacrylate de méthyle.	-bisulfite de sodium + chaux
racines de bois de pin lavées avec un mélanges alcool / benzène puis à l'eau chaude.(56)	méthacrylate de méthyle.	-système de Fenton
racines de bois de pin lavées avec un mélange éthanol / benzène.(57)	acrylonitrile.	-KMnO ₄ / H ₂ SO ₄ .
poudre de bois de hêtre lavée avec un mélange éthanol / benzène.(19)	acide acrylique.	-méthode xanthate (NaOH, CS ₂ , sel de Mohr-H ₂ O ₂).
sciure de bois d'hévéa. (18)	acrylamide + anhydride succinique.	-K ₂ S ₂ O ₈ .
bois de hêtre. (16)	styrène.	-initiation par le peroxyde de benzoyle.
bois de hêtre, de pin, et d'épicéa. (17)	méthacrylate de méthyle.	-initiation radiochimique.

Tableau 7 : exemples de greffage de monomères vinyliques sur des substrats lignocellulosiques.

II.1.1.2.2. Matériels et méthodes.

A) Préparation de la sciure.

La sciure d'épicéa commun (*Picea abies*) de granulométrie comprise entre 0,2 et 0,4 mm est utilisée. Les extractibles du bois sont préalablement éliminés par un lavage au soxhlet

selon la norme établie Tappi Standard T204 et ASTM Standard D1107- à savoir 16 heures d'extraction au soxhlet avec un mélange éthanol / toluène (1:2 v/v) puis 8 heures avec de l'acétone. Les sciures sont ensuite séchées dans une étuve pendant au moins 48 heures à 70°C jusqu'à masse constante.

B) Réactifs utilisés.

Les deux monomères choisis sont le méthacrylate de méthyle (MMA) et l'acide acrylique (AA) qui sont utilisés directement du commerce. Ils contiennent moins de 200 ppm d'inhibiteur / litre de réactif.

Tous les solvants utilisés par la suite ont été distillés. Les amorceurs chimiques utilisés sont KMnO_4 ; $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le peroxyde de benzoyle.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine est employé en tant qu'agent réducteur.

C) Modification de la sciure en trois étapes.

Première étape : prétraitement de la sciure lavée :

Le prétraitement de la sciure est effectuée dans des solutions aqueuses en présence ou non d'oxydant tels que les sels de manganèse (VII), de fer (II) / H_2O_2 et de cérium (IV) décrits précédemment. La sciure est donc agitée dans ces solutions oxydantes pendant trente minutes à température ambiante. Enfin le bois est filtré puis rincé avec de l'eau distillée jusqu'à une humidité relative d'environ 150 %.

Ci-dessous sont présentés les quelques prétraitements réalisés avec différents amorceurs :

- prétraitement en présence de KMnO_4

La sciure (0,5 g) est agitée dans 25 ml d'une solution aqueuse concentrée à $0,016 \text{ mol.l}^{-1}$ pendant 30 minutes à température ambiante. Le résidu est ensuite filtré sous vide puis rincé avec 20 ml d'eau distillée.

- prétraitement en présence de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$

La sciure (0,5 g) est agitée dans 25 ml d'une solution aqueuse contenant 500 mg.l^{-1} de fer (II) pendant 30 minutes à 50°C. Le résidu est ensuite filtré puis rincé avec 20 ml d'eau distillée.

- *prétraitement en présence de $Ce(NH_4)_4(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$*

La sciure (0,5 g) est agitée dans 25 ml d'une solution aqueuse acidifiée avec H_2SO_4 (1 M) et contenant $0,016 \text{ mol.l}^{-1}$ de cérium (IV) pendant 30 minutes à température ambiante, sous azote à l'abri de la lumière. Le résidu est ensuite filtré puis rincé avec 20 ml d'eau distillée acidifiée avec H_2SO_4 (1 mol.l^{-1}).

- *prétraitement en l'absence d'amorceurs*

La sciure (0,5 g) est agitée dans 25 ml d'eau distillée à température ambiante pendant 30 minutes puis filtrée et rincée avec 20 ml d'eau distillée.

. Deuxième étape : greffage du monomère sur la sciure prétraitée :

La sciure prétraitée humide est introduite dans un solvant (eau, hexane ou autre....) en présence d'une quantité de méthacrylate de méthyle (MMA) ou d'acide acrylique (AA). Au préalable, le mélange peut être dégazé à l'aide d'azote avant chauffage. Une quantité catalytique de H_2SO_4 (1 mol.l^{-1}) doit être introduite dans le milieu si l'amorceur employé est le manganèse (VII) et si le monomère utilisé est MMA.

Dans le cas d'une sciure prétraitée avec Fe (II), on ajoute quelques gouttes de H_2O_2 de telle sorte que la concentration finale en peroxyde soit de $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ dans le mélange. Enfin, si l'initiateur est le peroxyde de benzoyle, la sciure prétraitée uniquement avec l'eau est introduite dans le mélange réactionnel en présence de 30 mg de peroxyde avant le chauffage.

. troisième étape : traitement de la sciure :

Après réaction, la sciure greffée est filtrée sur büchner. Afin d'éliminer les ions manganèse résiduels, la sciure est rincée avec 25 ml d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine concentrée à 10 % dans l'acide sulfurique (1 M).

Afin d'éliminer les ions cérium résiduels, les sciures sont rincées avec 25 ml d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine concentrée à 10 % dans l'acide sulfurique (1M) puis avec 25 ml d'une solution de soude (1M). Enfin la sciure est rincée avec 25 ml d'eau.

Dans les autres cas, les sciures sont rincées seulement avec 25 ml d'eau. Elles sont ensuite séchées à l'étuve à 70°C jusqu'à masse constante. Enfin le substrat greffé est lavé au soxhlet pendant 24 heures avec un mélange eau / dioxanne (1:1 V/V) pour les sciures modifiées

avec l'acide acrylique et avec de l'acétone pour celles modifiées avec le méthacrylate de méthyle. Ensuite, les sciures sont placées à l'étuve à 70°C jusqu'à masse constante.

saponification des sciures greffées avec MMA :

Les sciures greffées avec MMA subissent une saponification afin de former des les groupements carboxylates, sites capables de piéger des ions.

La sciure greffée (0,5 g) est introduite dans 20 ml de potasse (1M) dans l'éthanol. Le mélange est porté à reflux pendant 1 heure puis la sciure est rincée avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Enfin, elle est acidifiée avec 20 ml d'une solution d'acide chlorhydrique (0,5M) pendant 1 heure à température ambiante. Elle est ensuite rincée avec 20 ml d'eau distillée jusqu'à pH 4. Puis la sciure est séchée à l'étuve à 70°C jusqu'à masse constante.

D) Détermination de l'acidité des sciures greffées. (cf chapitre II.1.1.1. B)

E) Détermination de l'efficacité du greffage.

Pour chaque échantillon, les caractéristiques suivantes peuvent être déterminées :

$$\text{Pourcentage du taux de conversion : } \frac{m_2 - m_0}{m_m} \times 100$$

$$\text{Poucentage de l'efficacité du greffage : } \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100$$

$$\text{Pourcentage du gain de masse : } \frac{m_2 - m_0}{m_0} \times 100$$

avec m_m = masse initiale du monomère.

m_0 = masse initiale du bois séché.

m_1 = masse du bois sec après greffage.

m_2 = masse du bois sec après greffage et lavage au soxhlet.

F) Méthodes et techniques d'analyse des sciures greffées.

- Fractionnement du bois

Cette méthode permet de localiser le greffage sur les principaux constituants du bois. Elle implique une étape d'isolement de la lignine et de l'holocellulose.

La délignification du bois est réalisée selon la méthode oxydante par le chlorite de sodium (58) :

le bois (0,5 g) est introduit dans 300 ml d'eau distillée. Une solution de chlorite de sodium (2 ml) concentrée à 15 % dans l'eau ainsi que 0,1 ml d'acide acétique glacial y sont ajoutés toutes les heures pendant 7 heures. Le résidu est ensuite filtré sur büchner, rincé avec de l'eau glacée puis lavé pendant 2 heures à l'éthanol à l'aide d'un soxhlet. L'holocellulose obtenue est égouttée et séchée à l'étuve à 70 °C jusqu'à masse constante.

L'isolement de la lignine a été réalisée selon la méthode de Klason et selon celle de Pepper et Weichelt (59). En général, toutes les méthodes d'extraction dégradent partiellement la lignine. En fait, l'obtention d'une lignine presque intacte est en rapport avec les conditions de traitement. Des conditions douces n'apportent que le minimum de modification tout en assurant un rendement appréciable d'extraction. Des conditions plus dures permettent d'obtenir la quasi totalité de la lignine.

L'obtention de la lignine dans des conditions dures, selon la méthode de Klason est effectuée comme suit :

- le bois (0,5 g) est introduit dans 10 ml d'acide sulfurique concentré à 72 %, à température ambiante pendant 2 heures sous agitation, puis pendant 2 heures supplémentaires au repos. Le mélange est ensuite dilué jusqu'à une concentration de 3 mol.l⁻¹ d'acide sulfurique. Puis la solution est portée à reflux pendant 4 heures. Après filtration, le résidu est repris dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentrée à 0,5 % est portée à reflux pendant 16 heures. La lignine obtenue, de couleur noire, est filtrée, rincée à l'eau chaude (70°C) puis séchée à l'étuve à 70°C jusqu'à masse constante. L'extraction à chaud dans le dioxanne comporte deux étapes (annexes 5 et 6):

- acidolyse de la sciure conduisant à la mise en solution d'une partie des constituants membranaires.
- précipitation et purification de la fraction lignine présente dans la liqueur d'extraction.

Analyses microscopiques.

Etude de la morphologie des sciures.

Des micrographies ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage SEM Hitachi S.2500 sur des sciures de bois modifiées ou brutes. Avant l'observation, une fine couche de carbone est déposée sur chaque échantillon.

La figure 18 résume la préparation des différents substrats utilisés pour cette étude.

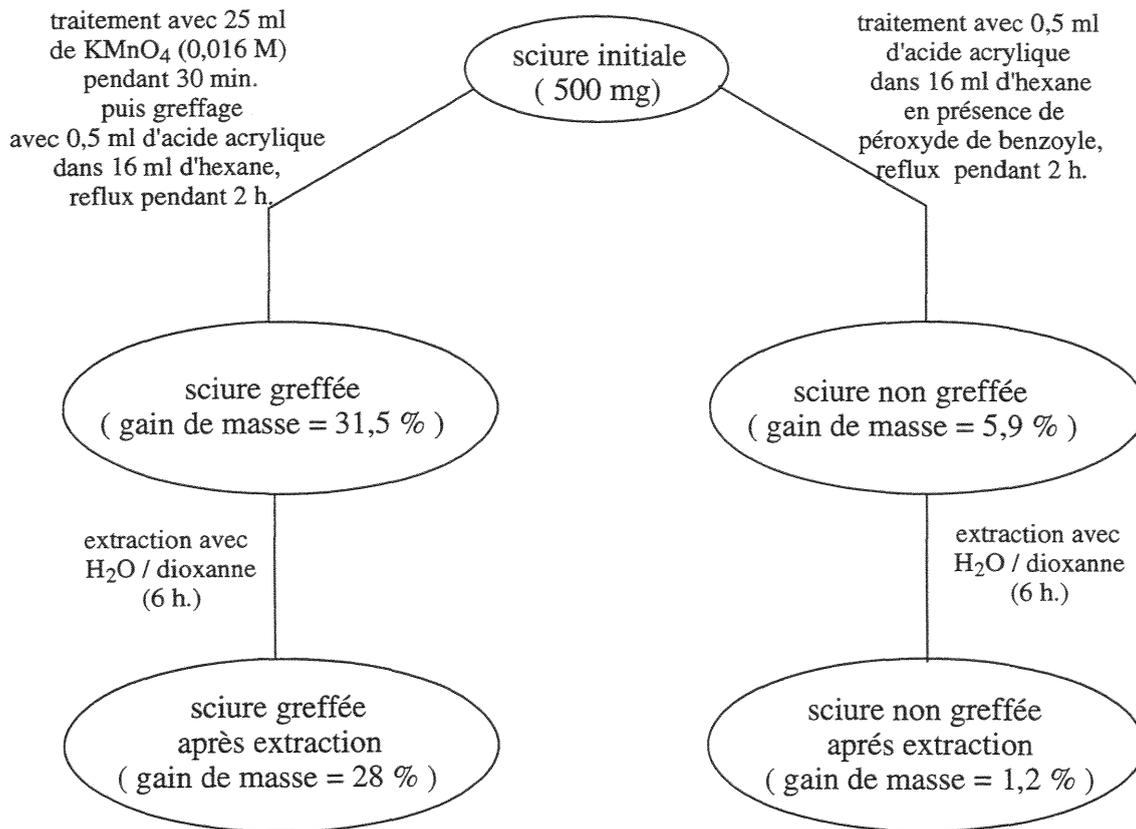


Figure 18 : description de la préparation des cinq échantillons pour l'observation au microscope électronique à balayage.

Le contraste topographique de chaque échantillon peut être observé en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés. Il est dû aux variations locales de l'angle d'incidence du faisceau sur des échantillons présentant du relief ou des irrégularités de surface.

Analyses spectrales sur le bois et ses fractions.

Les spectres infrarouge sont réalisés sur des pastilles de KBr (2 % en masse de substrat), et enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Mattson Genesis Series FTIR.

Les spectres RMN en ^1H en phase liquide ont été enregistrés dans DMSO d_6 à 400 MHz sur un appareil Bruker AC 400.

Les spectres RMN en ^{13}C en phase solide ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Bruker MSL 300 à une fréquence de 75,47 MHz. Les déplacements chimiques sont calculés d'après la référence tétraméthylsilane. Le temps d'acquisition est de 0,026 seconde avec un nombre de passages de l'ordre de 1200. Tous les spectres sont effectués avec un temps de relaxation de 5 secondes. Les taux de rotation sont de 3,5 KHZ.

Afin de supprimer les bandes de rotations qui peuvent être particulièrement importantes pour les hauts champs magnétiques dans la cas de la lignine, une séquence TOSS (Total Suppression of Spinning Side bands) est utilisée (60).

II.1.1.2.3. Résultats et discussion.

A) Etude préliminaire de greffage de monomères vinyliques sur de la sciure d'épicéa

En nous appuyant sur les récents travaux traitant du greffage du méthacrylate de méthyle sur de la pulpe de bagasse (52, 53), nous étudions, dans un premier temps, le greffage de ce monomère sur de la sciure d'épicéa en faisant intervenir un amorçage par oxydoréduction.

Dans un second temps, nous remplaçons le méthacrylate de méthyle par l'acide acrylique en utilisant les conditions opératoires définies précédemment.

Une comparaison de l'efficacité de quelques amorceurs est effectuée dans les deux cas. Les groupements ester du bois modifié avec le méthacrylate de méthyle nous semblent facilement transformables en carboxylate par saponification. Toutefois, un greffage de l'acide acrylique permettrait d'accéder plus rapidement au matériau désiré.

Greffage du méthacrylate de méthyle (MMA) dans l'eau en présence de différents amorceurs.

La sciure d'épicéa (0,5 g) est utilisée pour réaliser des essais de greffage en présence de 0,5 ml de MMA dans 25 ml d'eau distillée. Le prétraitement du substrat est effectué avec différents catalyseurs. Après un dégazage du mélange réactionnel pendant 20 minutes avec de l'azote, la réaction est conduite à 70°C pendant 45 minutes sous agitation moyenne.

Le tableau 8 indique les gains de masse des sciures modifiées avant et après lavage au soxhlet avec de l'acétone.

initiateur utilisé pour le greffage	KMnO ₄	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ / H ₂ O ₂	Ce(NH ₄) ₄ (SO ₄) ₄	peroxyde de benzoyle
gain de masse avant lavage (%)	50	61	-	10
gain de masse après lavage (%)	49	52	-	4

Tableau 8 : gains de masse des sciures greffées avec le méthacrylate de méthyle en présence de différents amorceurs avant et après lavage.

En présence de faible concentration en initiateur (0,016 M) les gains de masse sont proches de 50 % avec le manganèse (VII) et le système de Fenton. Ils sont nuls avec le cérium (IV) et faible avec le peroxyde de benzoyle. En effet, ce dernier favorise plutôt l'homopolymérisation du monomère qui se déposerait uniquement sur les grains de sciures. Le lavage au soxhlet après réaction élimine ensuite plus de la moitié du produit. De plus, nous avons observé la formation d'un gel sur cette sciure qui disparaît après lavage.

Le spectre infrarouge (annexe 4) montre la présence des groupements carbonyle supplémentaires de l'ester greffé par formation d'une bande de vibration importante à 1730 cm⁻¹. Le MMA est ensuite greffé à différentes concentrations sur le bois et le nombre de sites carboxylates libérés après saponification est déterminé par dosage.

La tableau 9 regroupe les pourcentages de gains de masse obtenus après lavage des sciures greffées, après saponification et acidification ainsi que les teneurs en acide dosées pour 0,5 g de bois prétraité avec KMnO₄ aqueux.

quantité initiale de monomère. (ml)	gain de masse (%)	gain de masse après saponification (%)	acidité théorique (meq/g)	acidité dosée (meq/g)
0	0	- 15,8	0	0,07
0,1	5,2	2,6	0,52	0,93
0,2	12,8	10,2	1,28	1,60
0,3	22,6	19,9	2,26	2,01
0,4	27,6	23,4	2,76	2,50
0,5	49	33,2	4,9	3,40
0,7	81,3	68,7	8,13	4,37
1,0	132	106,9	13,2	5,38
1,5	190	145,2	19,0	6,18
1,8	230 ^(a)	-	-	-
2,0	- ^(a)	-	-	-

(a) : la sciure forme un composite avec le gel de polymère

Tableau 9 : gains de masse des sciures modifiées avec le méthacrylate de méthyle utilisé à différentes quantités. Estimations des acidités théoriques et dosées.

Les constatations suivantes peuvent être dégagées de ce tableau :

une augmentation de la quantité de monomère permet d'accroître considérablement le gain de masse. Après 1.8 ml de MMA soit 3,37 g / g de bois, le produit de la réaction ressemble plus à un composite sciure + gel d'homopolymère qu'à du bois. En effet, une concentration élevée de monomère favorise les réactions d'homopolymérisation (61).

L'estimation des sites acide du bois à partir du gain de masse est très éloignée de la valeur obtenue par dosage après saponification des fonctions ester du polymère greffé. Celle-ci n'est pas totale car l'accessibilité des sites est limitée.

En outre, la réactivité chimique des fonctions portées par le polymère est affaiblie. Il se produit un phénomène dit « d'interférence » (61).

Les interactions entre groupements ne dépendent pas seulement de leur distance mais aussi de leur positionnement dans l'espace qui peut être favorable ou non. La figure 19 montre

que dans le cas du MMA la vitesse d'hydrolyse est plus élevée pour la structure (I) du fait de l'encombrement stérique relatif de (II) :

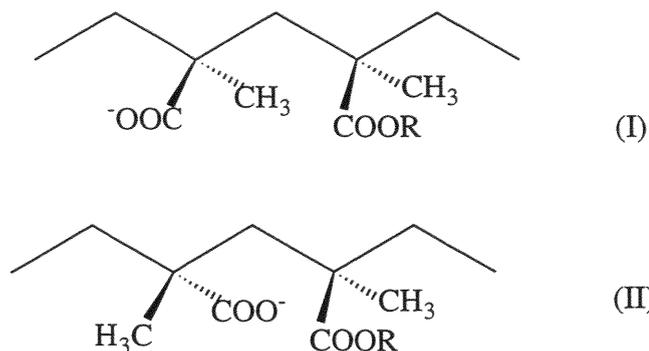


Figure 19 : représentation structurale de deux chaînes de polyméthacrylate de méthyle.

Le bois greffé se dégrade au cours de la saponification. En effet, en milieu alcalin se produisent des dégradations partielles aussi bien de l'holocellulose que de la lignine ainsi que des changements de structure de la cellulose (perte de cristallinité).

L'hydrolyse des liaisons acétals et esters des polysaccharides peut également se produire (2). Les réactions sont toutefois lentes lorsque les conditions opératoires n'impliquent que des températures relativement basses (70°C) et des durées limitées à quelques minutes.

La lignine se dégrade partiellement en milieu basique par clivage de liaisons éthers entre unités phénoliques; ce qui entraîne la libération de groupes hydroxyles phénoliques.

En ce qui concerne l'estimation des sites acides du bois greffé, il est difficile par simple dosage de déterminer le nombre de groupements acide du polymère greffé sur la sciure après saponification et acidification. En effet, lors de l'ionisation des fonctions acides de l'acide polyméthacrylique par une base, la constante d'ionisation décroît fortement par rapport à celle du monoacide. Lorsque la fraction de groupes ionisés augmente, la constante d'ionisation peut s'écrire :

$$K_{app} = K_0 e^{\frac{-\Delta F^{iel}}{KT}}$$

avec K_0 = constante d'ionisation d'un analogue monoacide

ΔF^{iel} = énergie nécessaire pour augmenter d'une unité le nombre de groupes ionisés du polymère.

Si un groupe ionisable est dans le voisinage d'un groupe déjà ionisé (donc négatif) ΔF^{iel} est beaucoup plus élevé que pour une formation située dans un milieu non ionisé (62).

Ceci explique donc la grande différence qu'il existe entre l'acidité dosée et l'acidité théorique déterminée à partir des gains de masse des sciures modifiées. Toutefois l'estimation du nombre de groupements acide par simple dosage est directement liée à la capacité d'échange ionique du substrat, c'est à dire à la quantité de groupements carboxylates accessibles pour un cation. Cette estimation devient alors essentielle pour la mise au point des essais d'extraction.

La fonctionnalisation des sciures par des groupements acide carboxylique via le greffage du MMA dans l'eau permet d'obtenir des substrats contenant plus de 5 méq/g d'acidité. Cependant cette modification présente l'inconvénient d'impliquer ensuite plusieurs étapes de transformation qui dégradent partiellement le bois.

Le greffage direct de groupements acides carboxyliques à l'aide de l'acide acrylique est la meilleure solution compte tenu des objectifs fixés.

Greffage de l'acide acrylique dans l'eau en présence de différents amorceurs.

A notre connaissance, le greffage de l'acide acrylique sur du bois en présence de systèmes redox n'a pas été décrit.

Pour ce qui nous concerne, nous avons constaté que l'acide polyacrylique ne se greffe pas sur le bois lorsque l'on utilise les conditions expérimentales employées précédemment avec le MMA.

L'augmentation de la concentration en amorceurs Mn(VII), Fe(II) / H₂O₂ ou Ce(IV) n'apporte aucune amélioration.

B) Méthode de greffage de l'acide acrylique sur la sciure d'épicéa.

L'utilisation de l'acide acrylique nécessite de notre part une étude pour mettre au point des conditions opératoires qui tiennent compte en particulier de ses propriétés physicochimiques.

Au cours de cette étude, nous mesurons l'influence des paramètres expérimentaux tels que solvants, initiateur, température... afin d'optimiser l'efficacité de la réaction; nous tentons

aussi de localiser et de caractériser les sites « actifs » du bois mis en jeu dans le mécanisme réactionnel de greffage.

Mise au point des conditions de greffage.

Les deux principaux paramètres qui influencent la réaction sont d'une part le solvant (résultat négatif dans l'eau), d'autre part l'amorceur. Nous étudions le rôle joué par chacun d'eux.

Influence de la nature du solvant et de l'amorceur:

Différentes familles de solvants et d'amorceurs ont été utilisés. Tous les essais sont réalisés sur 0,5 g de sciure prétraitée pendant 30 minutes dans 25 ml d'eau ou de tétrahydrofurane contenant 0,016 M d'amorceur KMnO_4 ; $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou MnSO_4 . Dans chaque cas la réaction est conduite à une température de 70°C pendant 2 heures.

Le tableau 10 regroupe les résultats obtenus en taux de conversion, efficacité du greffage et gain de masse en utilisant différents solvants et différents amorceurs :

solvant	prétraitement avec Mn(VII) dans H_2O			prétraitement avec Fe(II) dans H_2O			prétraitement avec Ce(IV) dans H_2SO_4 1M			prétraitement avec $\text{Mn(IV)}^{(d)}$ dans THF		
	Tc	Eg	Gm	Tc	Eg	Gm	Tc	Eg	Gm	Tc	Eg	Gm
hexane	36,3	95	38,2	36,5	55,3	38,4	-	-	-5	-	-	-
toluène	29,1	93,7	30,7	38,6	47	40,6	-	-	-7	-	-	-2
CCl_4	32,3	85	34	21	62	23	-	-	-3	-	-	-4
H_2O	-	-	-22	-	-	-19	-	-	-	-	-	-
DMSO	-	-	-13	-	-	-21	-	-	-	-	-	-
DMF	-	-	-9	-	-	-3	-	-	-	-	-	-

(d) = MnO_2 a été synthétisé selon un mode opératoire décrit dans la littérature (72).

Tc = taux de conversion du monomère (%). Eg = efficacité du greffage (%). Gm = gain de masse du bois modifié (%).

Tableau 10 : influence de la nature du solvant et de l'amorceur sur le greffage de l'acide acrylique avec la sciure.

Les prétraitements avec Ce (IV) et Mn (IV) ne conduisent à aucun résultat (gains de masse nuls et spectres IR identiques à ceux du bois brut).

Dans le cas d'un prétraitement avec Mn (VII) ou Fe (II), l'efficacité du greffage est élevée en présence de solvants peu polaires tels que l'hexane, le toluène et le tétrachlorure de carbone. L'efficacité du greffage atteint 95% dans l'hexane. Les taux de conversion du monomère et les taux de greffage sont relativement proches quelque soit le solvant peu polaire utilisé (en moyenne plus de 30%). Ce résultat est remarquable avec CCl_4 dans la mesure où ce composé chloré possède une constante de transfert élevée qui induit une polymérisation limitée. Notons toutefois qu'il se forme plus d'homopolymère puisque l'efficacité du greffage est légèrement inférieure à celle obtenue avec les autres solvants.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces résultats :

- les solvants polaires H_2O , DMSO et DMF ne permettent pas de réaliser le greffage et les pertes de masse sont importantes, surtout dans l'eau. Le manganèse et le fer à très faible concentration sont plus solubles dans les solvants polaires que dans les solvants apolaires. Il y aurait donc moins d'amorceur sur le bois et la polymérisation serait favorisée principalement dans la phase liquide.

- les solvants polaires solvatent fortement l'acide acrylique qui deviendrait alors moins accessible aux sites actifs du bois.

Pour la suite de notre étude, nous choisissons l'hexane comme solvant de réaction puisqu'il permet d'obtenir des sciures convenablement modifiées (gain de masse de 38%).

Effet des conditions expérimentales sur l'efficacité du greffage.

L'hexane est un solvant adapté pour la réaction de greffage de l'acide acrylique sur le bois à l'aide du permanganate de potassium. Il conduit à des taux de greffage satisfaisants; de surcroît, il est relativement peu coûteux et peut être récupéré en fin de réaction.

Nous nous attachons donc à optimiser la transformation afin d'obtenir un substrat échangeur faible de cations de façon peu onéreuse.

Influence de la quantité de permanganate de potassium.

La quantité d'acide polyacrylique greffée sur le bois dépend de la quantité d'amorceur introduit, c'est à dire, de la teneur en manganèse adsorbé par le matériau.

La figure 20 montre le gain de masse ainsi que l'efficacité du greffage de la sciure en fonction de la variation de la concentration en permanganate de potassium de la solution de prétraitement.

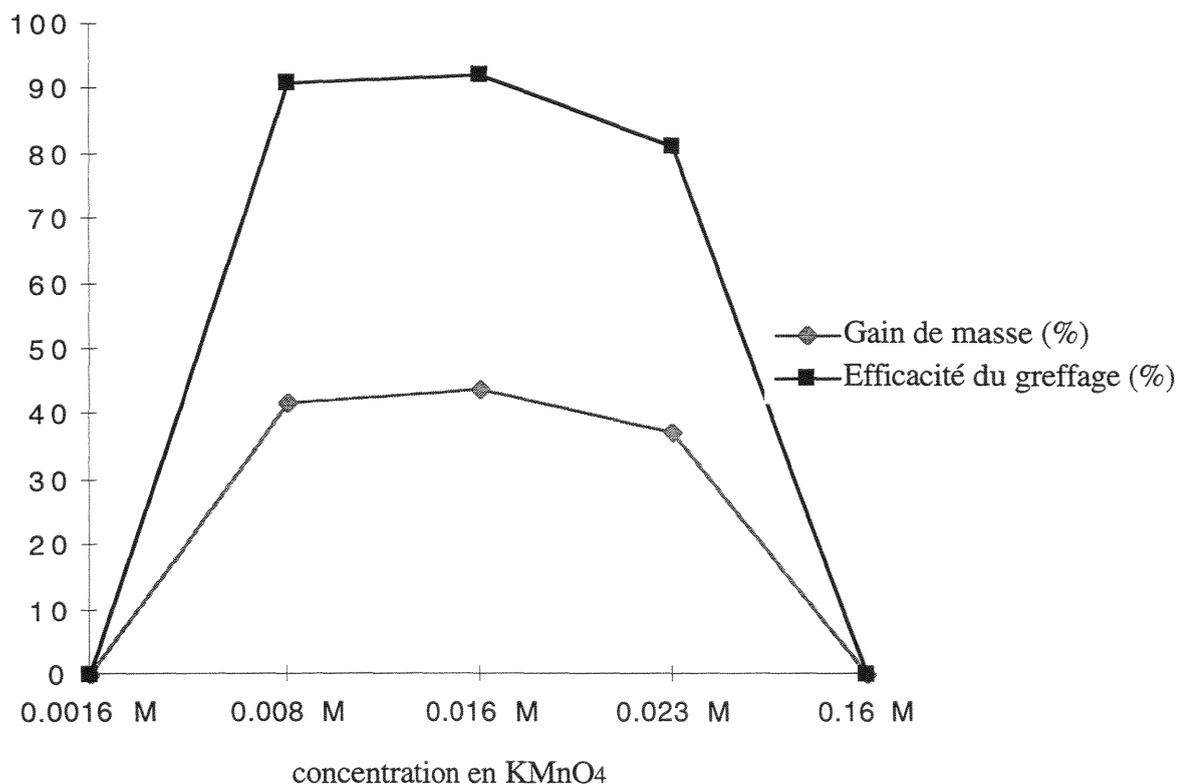


Figure 20 : influence de la concentration en KMnO₄ de la solution de prétraitement sur le greffage de l'acide acrylique avec la sciure.

(0,5 g de sciure prétraitée pendant 30 minutes à température ambiante; greffage dans l'hexane avec 0,5 ml d'acide acrylique, pendant 2 heures à reflux).

Le greffage n'a pas lieu pour de faibles concentrations en KMnO₄ ainsi que pour des concentrations plus élevées de l'ordre de 0,1 M.

En présence d'une solution de prétraitement concentrée à 0,016 M en Mn (VII), l'efficacité du greffage atteint 92 %. Il diminue rapidement lorsque la concentration varie de 0,023 M à 0,16 M.

Pour de faibles quantités en Mn (VII), l'oxydant semble être rapidement consommé (disparition brutale de la couleur violet caractéristique du Mn (VII)). Dans ce cas, des réactions d'oxydation probablement sur les groupements OH phénoliques libres de la lignine interviennent, entraînant la formation de quinones inhibitrices ou retardantes de la polymérisation.

Les quantités élevées en Mn (VII) favorisent plutôt le clivage des liaisons éther des unités de la lignine pour former de nouveaux groupements OH libres impliquant par la suite des créations de quinones (57).

Pour un ratio bois / acide acrylique de 1:1,05, une solution de prétraitement concentrée à 0,016M en KMnO_4 permet d'obtenir une très bonne efficacité de greffage de l'ordre de 92 % et un gain de masse qui s'élève à 44 % après lavage de la sciure au soxhlet.

Influence de la quantité d'acide ajouté.

La réduction du manganèse adsorbé sur le bois préoxydé induirait des macroradicaux sur le matériau. Cet amorçage radicalaire serait dans ce cas fortement dépendant du pH du milieu réactionnel.

Le tableau 11 montre que l'ajout d'acide fort réduit considérablement l'efficacité du greffage. L'augmentation de l'acidité sur les sciures humides accélère l'oxydation du substrat et n'est pas favorable à la formation de structures intermédiaires génératrices de macroradicaux.

concentration en H_2SO_4 (mol.l ⁻¹)	masse avant lavage (mg)	masse après lavage (mg)	gain de masse (%)	efficacité du greffage (%)	taux de conversion (%)
0	739	720	44	92,0	41,8
0,029	633	612	22,4	84,2	21,3
0,059	580	564	12,8	80	12,2

Tableau 11 : influence de la quantité H_2SO_4 ajouté sur le greffage de l'acide acrylique avec la sciure.

(0,5 g de sciure prétraitée avec 0,016 M de KMnO_4 puis modifiée avec 0,5 ml d'acide acrylique dans 16 ml d'hexane, 2 heures à reflux).

-Influence de la température.

La figure 21 montre l'évolution du gain de masse et de l'efficacité du greffage en fonction de l'augmentation de température.

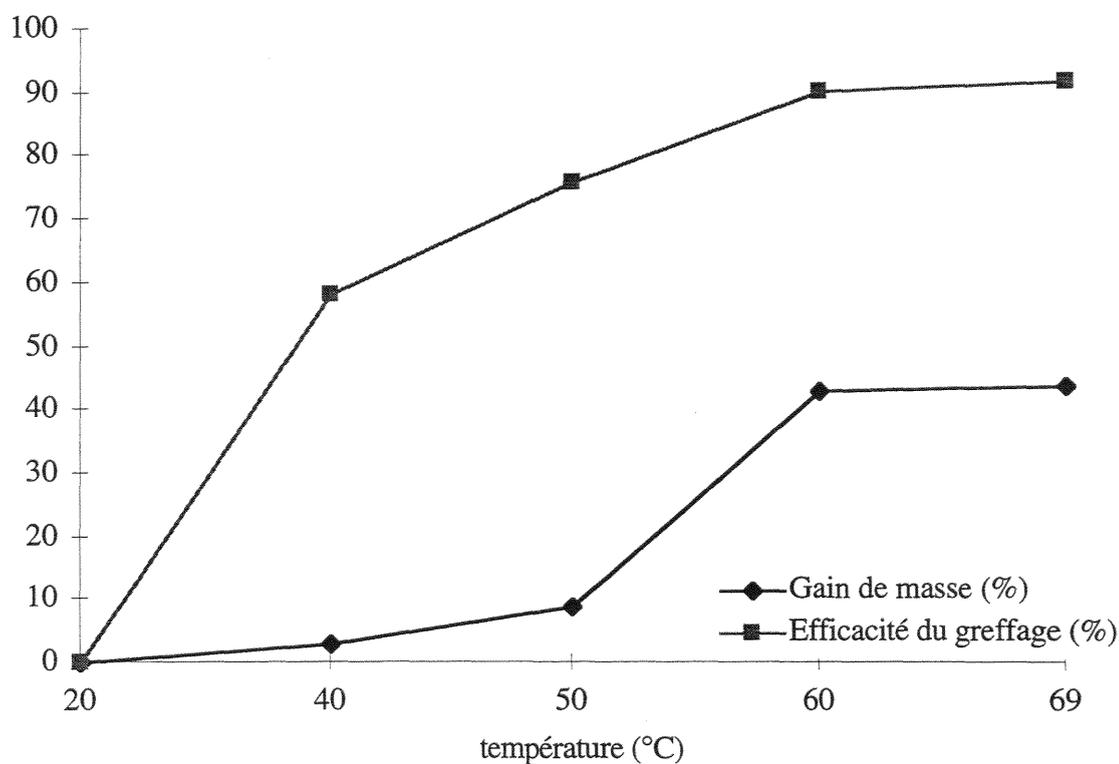


Figure 21: influence de la température sur le greffage de l'acide acrylique avec la sciure. (0,5 g de sciure prétraitée avec KMnO_4 0,016 M puis modifiée avec 0,5 ml d'acide acrylique dans 16 ml d'hexane pendant 2 heures).

Influence du temps de réaction.

La figure 22 présente la variation du temps de réaction sur l'efficacité du greffage et sur le gain de masse.

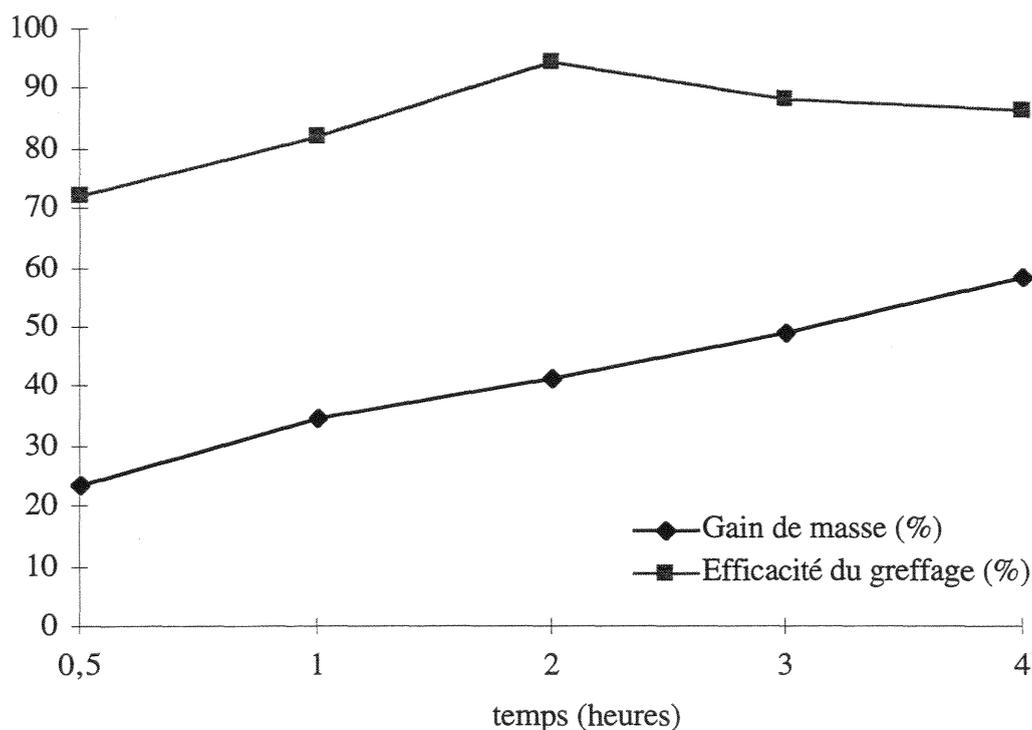


Figure 22 : influence du temps de réaction sur le greffage de l'acide acrylique avec la sciure. (0,5 g de sciure prétraitée avec KMnO_4 0,016M puis modifiée avec 0,5 ml d'acide acrylique dans 16 ml d'hexane à reflux).

Les gains de masse augmentent de 30 minutes à 4 heures de réaction. Toutefois l'efficacité du greffage est optimale au bout de 2 heures et diminue faiblement ensuite. Ceci s'explique probablement par la formation d'homopolymère qui devient importante au cours du temps.

Il est toutefois à noter que les variations d'efficacité du greffage sont faibles entre 0,5 heure et 4 heures puisque la valeur minimale est de 72 % et celle maximale de 92 %.

Influence de la quantité de monomère.

Nous faisons varier la quantité d'acide acrylique introduit dans un volume constant d'hexane (16 ml) en présence d'une masse fixée de bois (0,5 g) soit un ratio liquide / solide de 30:1.

Le tableau 12 indique les masses de sciures modifiées et séchées, récupérées avant et après lavage au soxhlet; ainsi que les caractéristiques du greffage.

volume d'acide acrylique (ml)	masse bois après réaction (mg)	masse bois après lavage (mg)	taux de conversion (%)	efficacité du greffage (%)	gain de masse (%)
0,1	576	555	52,3	72,4	11,0
0,2	629	609	51,8	84,5	21,8
0,5	720	708	39,6	94,5	41,6
0,7	824	811	42,3	96,0	62,2
0,9	910	892	41,4	95,6	78,4
1,2	1064	1034	42,3	94,7	106,8
1,5	1160	1132	40,1	95,8	126,4
2	1545	1467	46,0	92,5	193,4

Tableau 12 : influence de la quantité d'acide acrylique sur le greffage avec la sciure.

L'augmentation de la concentration d'acide acrylique cause une augmentation du gain de masse. Toutefois l'efficacité du greffage varie peu à partir de 0,25 ml de monomère. En effet une concentration trop élevée tend à favoriser la réaction d'homopolymérisation.

Influence de la présence d'oxygène.

Les réactions radicalaires sont toutes sensibles à la présence d'oxygène de l'air. Souvent, ce dernier joue le rôle d'inhibiteur par la formation de radicaux peroxyde qui appauvrissent la réactivité du substrat (δI) :



Dans certains cas, il peut y avoir ré-amorçage d'une chaîne polymérique; on obtient alors un polymère de ce type :



Les peroxydes ainsi formés sont susceptibles de provoquer des ruptures homolytiques permettant le réamorçage d'autres chaînes.

Nous effectuons donc des greffages sous atmosphère inerte (tableau 13) pour constater que la présence d'oxygène durant la phase de greffage n'a pas d'effet significatif sur l'efficacité de la transformation.

conditions réactionnelles	taux de conversion (%)	efficacité du greffage (%)	gain de masse (%)
à l'air	39,6	94,5	41,6
dégazage avec azote (3 cycles de 20 minutes)	34,4	92,3	36,4

Tableau 13 : influence de la présence d'oxygène sur le greffage de l'acide acrylique avec la sciure.

(0,5 g de sciure prétraitée avec 0,016 M de KMnO_4 ; 0,5 ml d'acide acrylique dans 16 ml d'hexane à reflux pendant 2 heures).

C) Etude de la variation de la nature du substrat. Influence de la structure de la lignine et de sa teneur au sein du bois.

Greffage sur la sciure d'épicéa modifiée.

Nous envisageons de greffer l'acide acrylique sur de la sciure d'épicéa ayant subi une attaque acide (H_2SO_4) ou oxydante ($\text{NaClO}_2 / \text{H}^+$) de façon à faire varier la teneur en lignine du substrat.

Nous savons néanmoins que les différents traitements effectués sur le bois modifient partiellement les structures moléculaires de la lignine et de l'holocellulose résiduelle. De ce fait, toute comparaison entre les différents échantillons préparés est certainement assez risquée.

Toutefois, cette étude est intéressante dans la mesure où elle peut montrer que l'efficacité du greffage est sensible à toute modification de la structure des unités constitutives du bois.

Plusieurs échantillons contenant des quantités variables de lignine sont préparés selon la méthode oxydante au chlorite de sodium et la méthode de Klason. Ces dernières sont adaptées pour chaque essai :

- pour des teneurs en lignine supérieures à 28 %, les sciures sont traitées avec H_2SO_4 à différentes concentrations (cf II.1.1.2.2.F).

- pour des teneurs en lignine inférieures à 28 %, les sciures sont traités avec une solution de chlorite de sodium pendant des temps variables (cf II.1.1.2.2. F).

Le tableau 14 représente la variation des gains de masse des sciures d'épicéa modifiées en fonction de leur teneur en lignine.

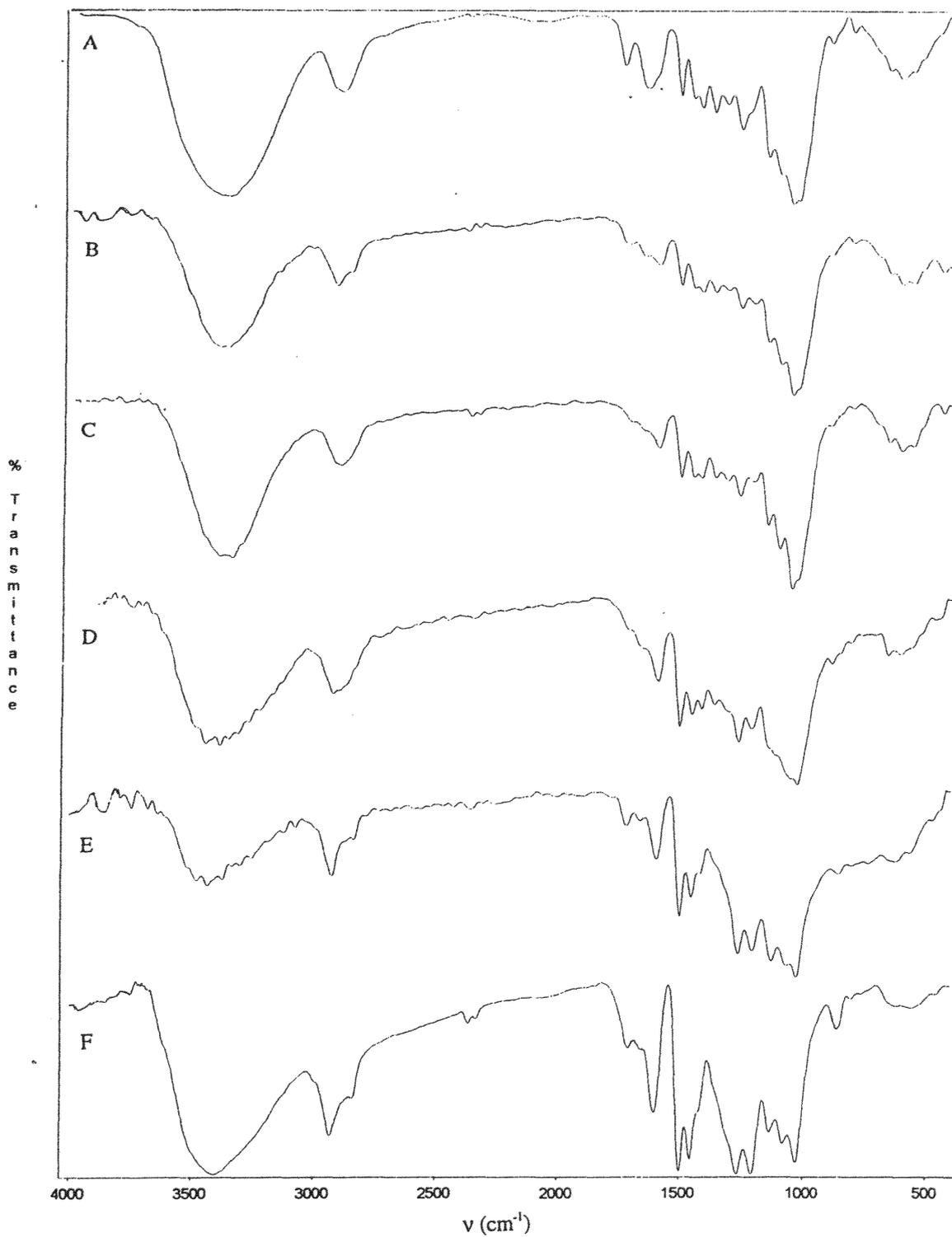
traitement de la sciure	teneur en lignine (%)	gain de masse (%)
NaClO ₂ / H ⁺ ; 7 heures	2	0
NaClO ₂ / H ⁺ ; 3 heures	10	33
Aucun	28	43
H ₂ SO ₄ à 10 %	42	34
H ₂ SO ₄ à 25 %	52	17
H ₂ SO ₄ à 50 %	65	13
H ₂ SO ₄ à 60 %	89	10
H ₂ SO ₄ à 72 %	100	0

Tableau 14 : greffage de l'acide acrylique avec de la sciure d'épicéa modifiée.

(0,5 g de sciure prétraitée avec KMnO₄ 0,016 M puis greffée dans l'hexane avec 0,5 ml d'acide acrylique ; les sciures modifiées n'ont pas été lavées au soxhlet).

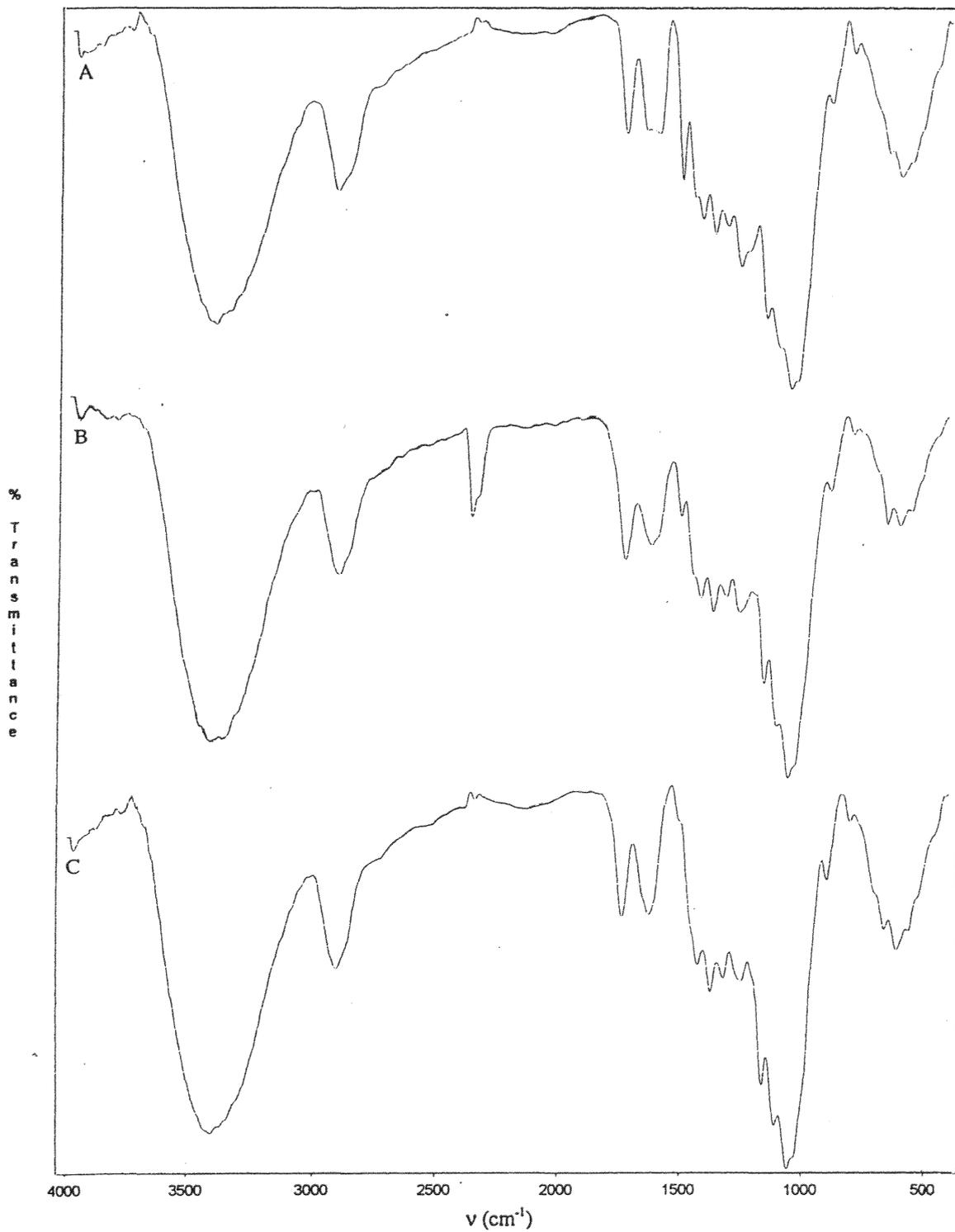
L'efficacité du greffage reste maximale lorsque la teneur en lignine correspond à celle du bois originel. Les gains de masse chutent rapidement lorsque le substrat passe de 30 à 50 % de lignine, il varie peu entre 50 et 90 % pour ensuite diminuer fortement jusqu'à 100 % de lignine où aucune réaction n'a été observée. Une variation de 10 à 30 % de lignine dans le substrat entraîne aussi une modification appréciable du taux de greffage alors que l'holocellulose résiduelle ne réagirait pas.

Les spectres IR tracés sur les fractions de bois brut plus ou moins délignifiées sont comparés à ceux du bois résiduel greffé (figures 23, 24, 25, 26).



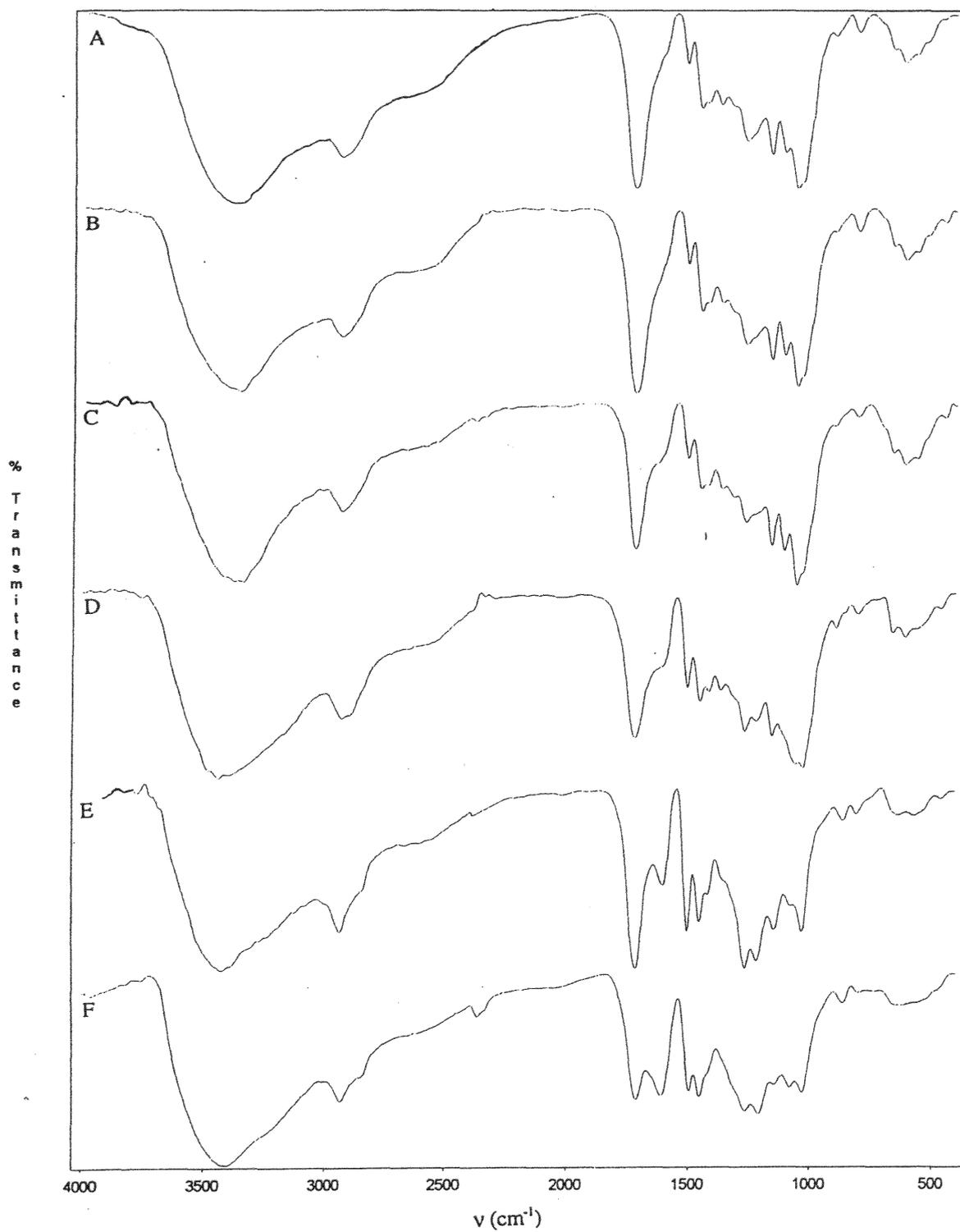
A= bois originel; B= bois contenant 42 % de lignine; C= bois contenant 52 % de lignine; D= bois contenant 65 % de lignine; E= bois contenant 89 % de lignine; F= lignine de Klason.

Figure 23 : Spectres IR du bois originel et de bois résiduels contenant plus de 28 % de lignine.



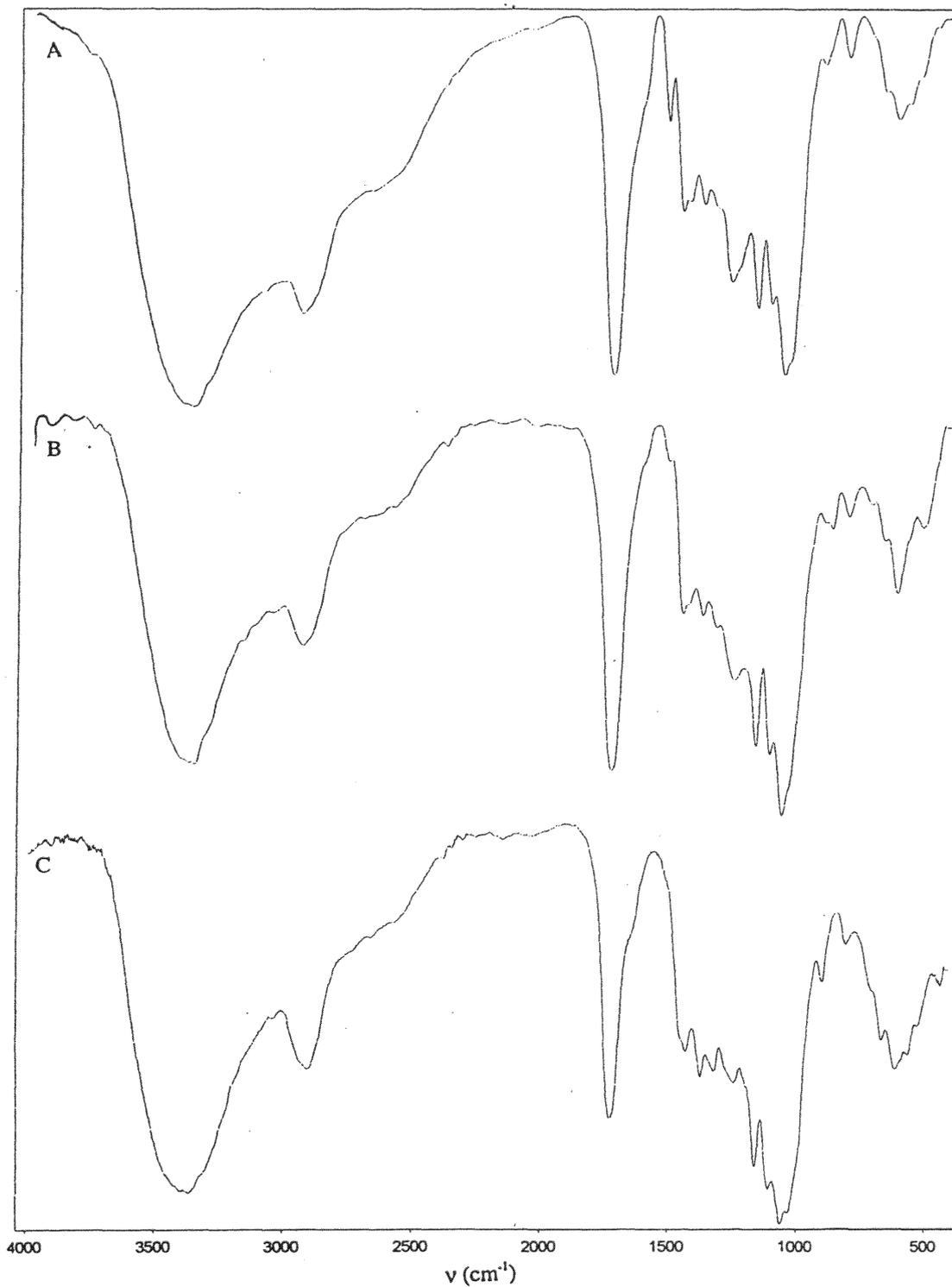
A= bois originel; B= bois contenant 10,5 % de lignine; C= holocellulose.

Figure 24 : Spectres IR du bois originel et de bois résiduels contenant moins de 28 % de lignine.



A= bois originel greffé avec l'acide acrylique; B= bois greffé contenant 42 % de lignine; C= bois greffé contenant 52 % de lignine; D= bois greffé contenant 65 % de lignine; E= bois greffé contenant 89 % de lignine; F= lignine de Klason greffée.

Figure 25 : Spectres IR du bois originel greffé et de bois résiduels greffés contenant plus de 28 % de lignine.



A= bois original greffé avec l'acide acrylique; B= bois greffé contenant 10,5 % de lignine; C= holocellulose greffée avec l'acide acrylique.

Figure 26 : Spectres IR du bois original greffé et de bois résiduels greffés contenant moins de 28 % de lignine.

Dans le cas du bois à forte teneur en lignine (spectres A-F figures 23 et 25), la quantité de groupements C=O diminue lorsque la teneur en lignine du substrat passe de 28 % à 65 %. Ces résultats sont en accord avec les gains de masse qui diminuent aussi (43 % à 13 %).

En revanche, lorsque le bois résiduel contient 89 % de lignine, il semble que la quantité de C=O augmente légèrement. Ceci s'expliquerait, d'une part par une oxydation importante du substrat ligneux sous l'action du Mn (VII) et d'autre part par l'ajout de groupements C=O provenant de la petite fraction d'acide polyacrylique greffée.

Avec le lignine de Klason (figure 23 C et figure 25 C), l'augmentation de la quantité de groupements carboxyliques est due probablement à l'attaque oxydante élevée des unités phénoliques qui, par ouverture des cycles aromatiques, peut générer divers acides dicarboxyliques tels que l'acide maléique ou fumarique (2).

Dans le cas des bois à faible teneur en lignine (figure 24-26), l'augmentation de l'aire des bandes situées à 1725 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} relatives aux groupements C=O et -OH des acides carboxyliques est due essentiellement à l'acide polyacrylique greffé sur les substrats contenant 72 % et 89 % d'holocellulose.

En ce qui concerne l'holocellulose seule (figure 24 C), le substrat greffé accuse une forte teneur en groupements carboxyliques. Il peut se produire simultanément une oxydation importante du substrat cellulosique et un faible greffage de l'acide polyacrylique; le gain de masse est nul.

Il est possible de justifier théoriquement un rôle d'activation aussi bien qu'un rôle de désactivation joué par la lignine sur le greffage étudié (réactivité élevée avec formation aisée de macroradicaux et parallèlement opposition au greffage par oxydation et formation de quinones inhibitrices).

Comme les échantillons que nous avons préparés par traitement acide et oxydant sont très différents du bois originel, il est certainement plus correct d'effectuer une comparaison probablement moins risquée entre deux bois naturels contenant des proportions de lignine différentes.

Greffage sur de la sciure de hêtre et de chêne.

Nous effectuons une comparaison du greffage de l'acide acrylique sur des sciures provenant de trois essences d'arbre différentes qui ont des teneurs en lignine et en holocellulose variables.

Le tableau 15 donne les compositions chimiques du bois d'épicéa (*Picea abies*), de hêtre (*Fagus sylvatica*), et de chêne (*Quercus petraea*) utilisés :

essence	cellulose (%)	hémicelluloses (%)	lignine (%)	extractibles (%)	éléments minéraux (%)
<i>Picea a.</i>	40,4	31,1	28,2	1,4	0,3
<i>Fagus s.</i>	44,6	38,7	22,5	3,4	0,8
<i>Quercus p.</i>	44,0	19	20	14,3	0,4

Tableau 15 : compositions chimiques moyennes de bois.

Le bois d'épicéa se différencie des feuillus par sa forte teneur en lignine. Le bois de hêtre possède une concentration en hémicelluloses beaucoup plus élevée que le bois de chêne et d'épicéa (38,7 %). Le bois de chêne a beaucoup moins d'hémicelluloses que le hêtre ou l'épicéa mais possède une quantité de lignine proche de celle du hêtre.

En ce qui concerne la structure moléculaire de la lignine, les unités guaiacyles sont fortement représentées chez le résineux (70 %) alors qu'elles sont en quantité plus faible chez les feuillus (50 %). La variabilité de la composition de la lignine est plus grande chez les feuillus que chez les conifères (20 % à 60 % d'unités syringyles) (1). Plusieurs paramètres peuvent donc intervenir sur le greffage, comme par exemple, la teneur en lignine, mais aussi sa structure ainsi que les variations des hémicelluloses.

Les spectres IR ont la même allure que les spectres IR de la sciure d'épicéa (cf figures 32 et 33). Pour chaque échantillon greffé, nous constatons une augmentation de l'aire des bandes situées à 2300 cm⁻¹ et 1730 cm⁻¹ correspondant à la présence de groupements carboxyliques de l'acide polyacrylique greffé.

Le tableau 16 expose les résultats de la réaction de greffage de l'acide acrylique sur les différentes sciures de même granulométrie (0,2-0,4 mm) et ayant été préalablement lavées selon la norme décrite dans la partie II.1.1.2.2.

essence	chêne	hêtre	épicéa
gain de masse (%)	16,6	25,5	44
efficacité du greffage (%)	32	56	92
taux de conversion (%)	15,8	24,3	39,6

Tableau 16 : influence de la nature de l'essence de l'arbre sur le greffage.

(0,5 g de sciure prétraitée avec KMnO₄ à 0,016 M; 0,5 ml d'acide acrylique dans 16 ml d'hexane à reflux pendant 2 heures).

Les valeurs de gain de masse, de l'efficacité du greffage et du taux de conversion du monomère sont plus élevées dans la cas du résineux que chez les feuillus sélectionnés (avec respectivement 44 %, 92 % et 39,6 %).

En présence de hêtre, le greffage est meilleur qu'en présence de chêne, avec une efficacité respectivement de 56 % et 32 %. La réaction plus favorable sur le bois d'épicéa pourrait être due aux différences suivantes :

- d'une part, la morphologie du résineux (trachéïdes) présente une structure cellulaire moins dense que le feuillus (vaisseaux). Les réactifs peuvent certainement mieux pénétrer au sein du matériau.

- d'autre part, le bois d'épicéa possède plus de lignine (28 %) que le hêtre et le chêne (20-22 %); cette lignine étant constituée majoritairement d'unités guaicyles pourrait être favorable au greffage.

Après extraction préalable au soxhlet des sciures brutes, les extraits résiduels en quantité minoritaire chez le hêtre et l'épicéa auraient peu d'influence sur l'efficacité du greffage. En revanche, la présence des tannins résiduels pourraient être en quantité plus importante chez le chêne compte tenu de sa forte teneur en éléments extractibles (coloration des solutions réactionnelles). Ceci pourrait être néfaste pour la réaction de greffage.

L'étude de l'influence de la structure de la lignine et de l'influence de sa teneur au sein du bois sur l'efficacité de la réaction de greffage reste un problème complexe puisqu'il existe une grande variabilité à l'intérieur de chaque essence d'arbre et entre chaque espèce.

Nous avons montré que dans les conditions réactionnelles établies, le bois d'épicéa se greffe mieux avec l'acide acrylique que le bois de hêtre qui lui même donne de meilleurs résultats que le bois de chêne.

D) Caractérisation et localisation du greffage de l'acide polyacrylique sur le bois.

Les mesures gravimétriques effectuées après lavage des sciures modifiées nous permettent d'estimer la quantité d'acide polyacrylique greffée sur le bois. Suite à ces résultats, l'aspect morphologique des sciures greffées et non greffées est observé par microscopie électronique à balayage.

La spectrométrie infrarouge (IR) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) en phase solide ou liquide visant à localiser les sites de greffage sur les unités constitutives du bois impliquent en premier lieu une étape de fractionnement du bois en lignine et holocellulose.

A l'issue de ces différentes analyses, des mécanismes radicalaires pourront être proposés.

Analyses microscopiques.

Observation au microscope électronique à balayage (MEB).

Différents échantillons sont préparés pour cette étude microscopique. Pour chaque échantillon, deux clichés sont pris avant et après lavage (excepté dans le cas du bois témoin).

Les préparations de chaque échantillon sont résumées figure 12. De la sciure de bois brut, de la sciure greffée avec l'acide acrylique en présence d'AIBN et de la sciure greffée avec l'acide acrylique en présence de KMnO_4 sont observées. L'observation est faite sur de nombreux clichés. Les photos exposées figures 27 à 31 sont donc une représentation « moyenne » de l'ensemble des sciures modifiées.

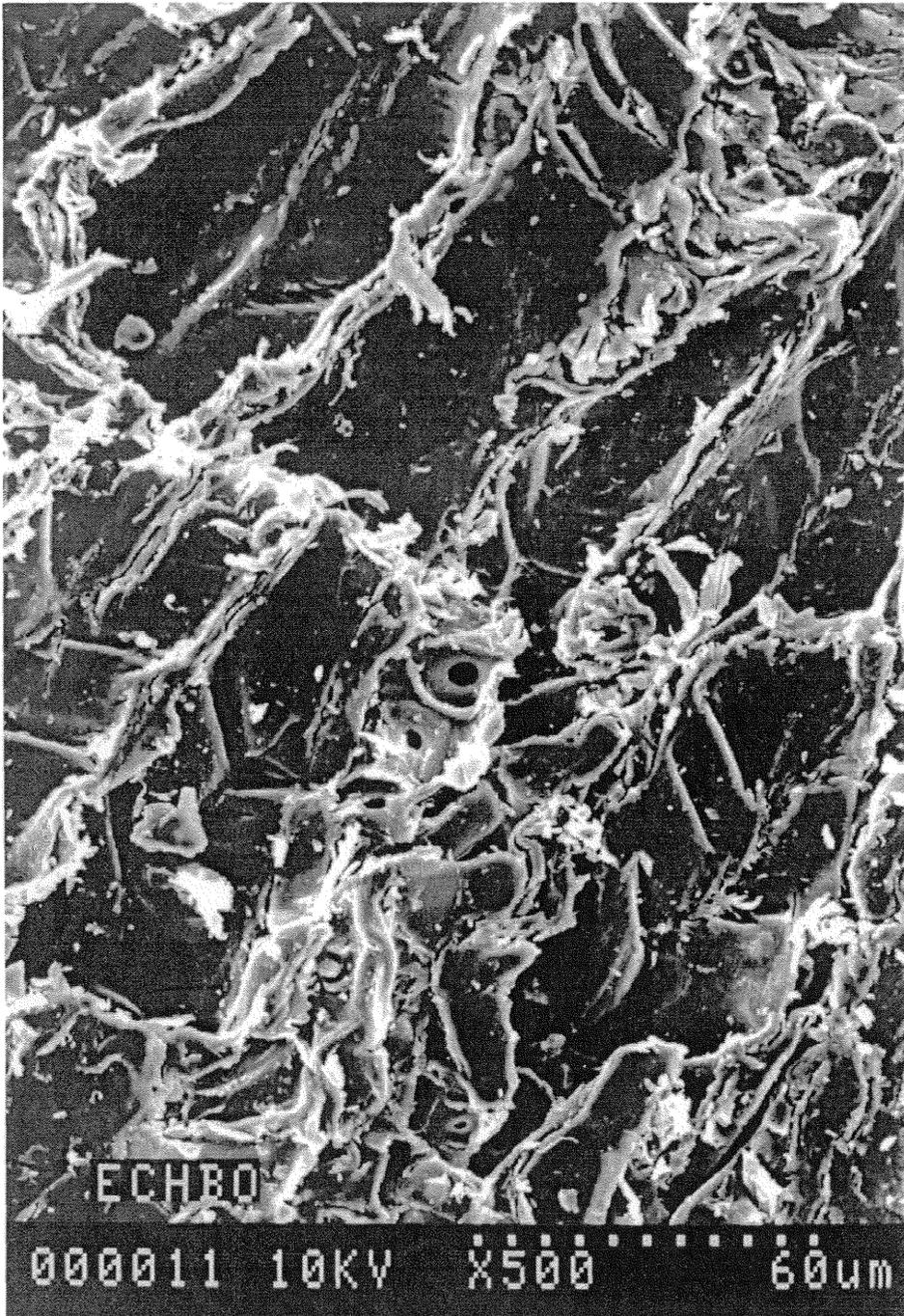


Figure 27 : cliché au MEB de la sciure de bois témoin.

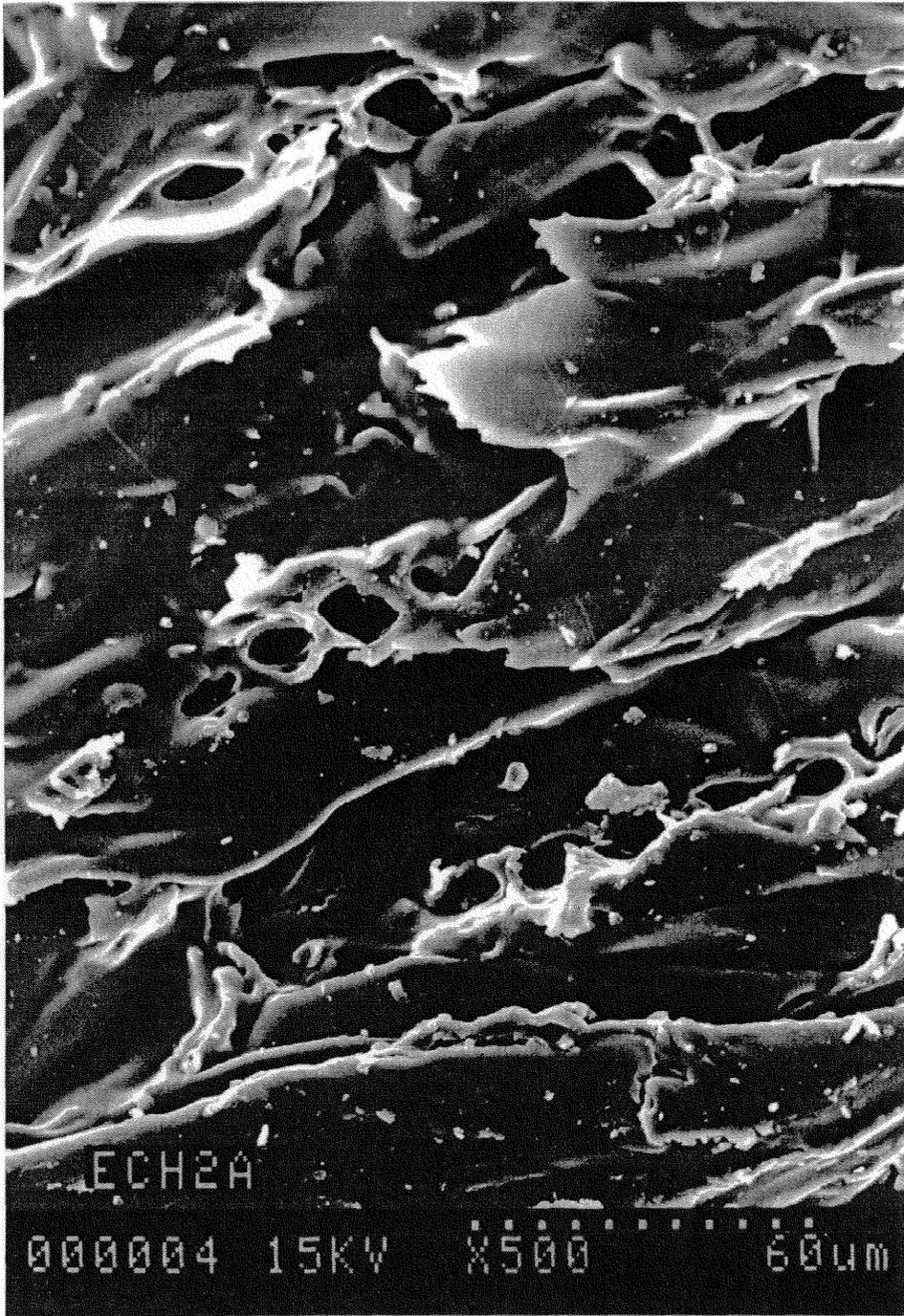


Figure 28 : cliché au MEB de la sciure non copolymérisée avant lavage (gain de masse de 18 %).

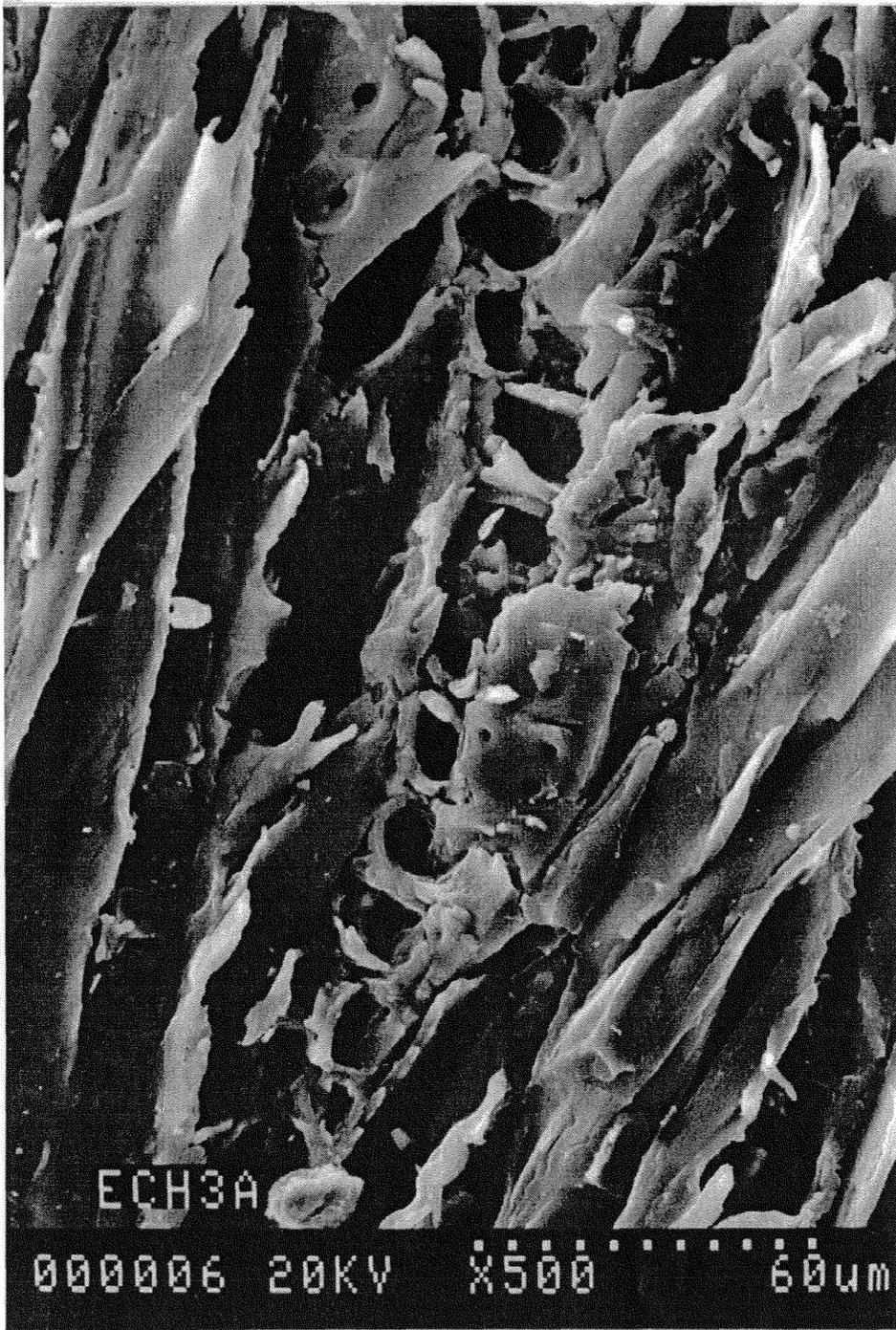


Figure 29 : cliché au MEB de la sciure greffée avant lavage (gain de masse de 31 %).

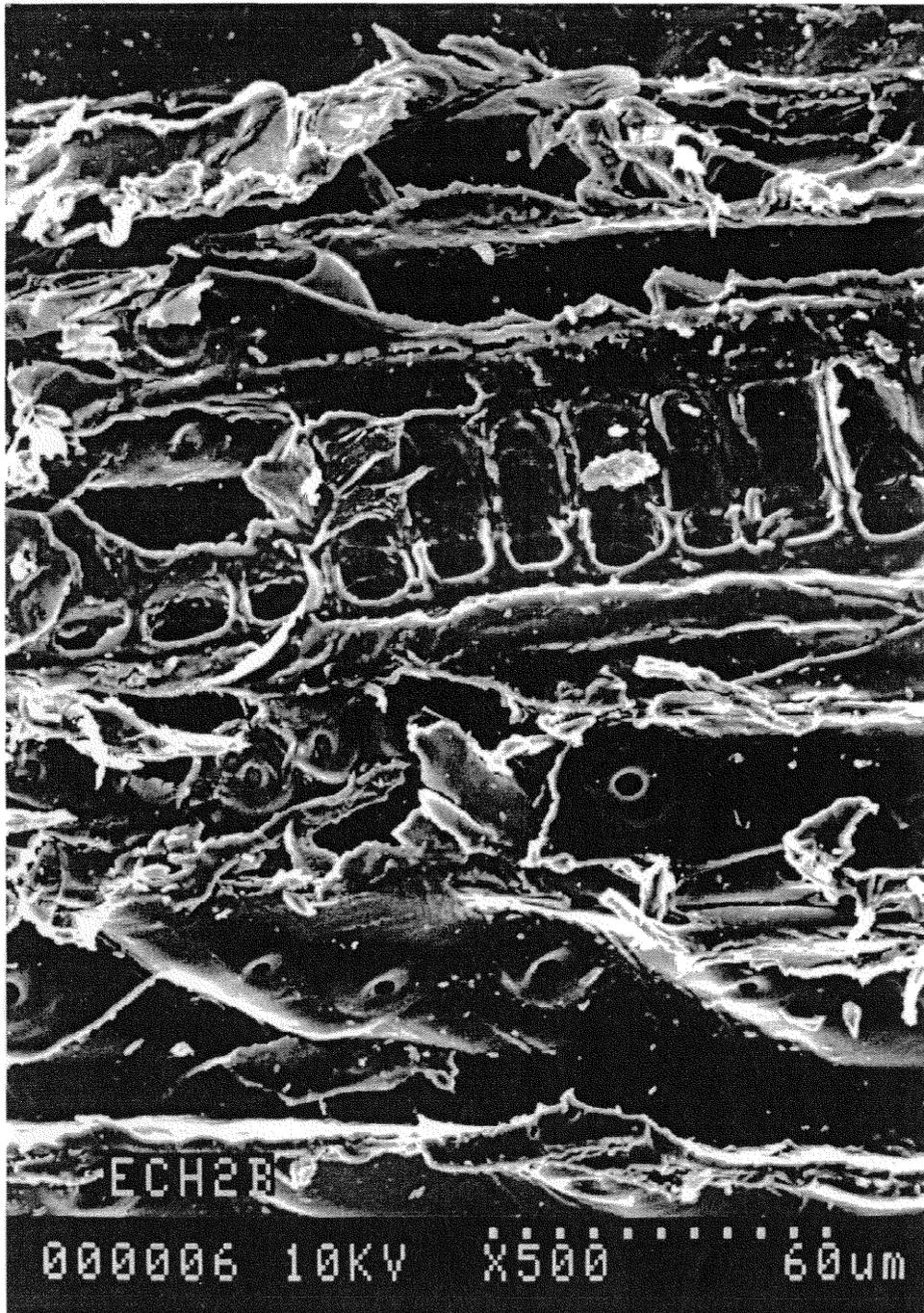


Figure 30 : cliché au MEB de la sciure non copolymérisée après lavage (gain de masse de 6%)



Figure 31 : cliché au MEB de la sciure greffée après lavage (gain de masse de 28 %).

La figure 27 représente la sciure de bois témoin. En dépit de l'endommagement important des cellules, des trachéides en coupe transversale et longitudinale ainsi que quelques ponctuations peuvent être distinguées.

La figure 28 montre l'échantillon de sciure qui a été modifiée avec l'acide acrylique en présence d'AIBN. La surface des cellules est beaucoup plus lisse que celle du bois témoin. Les trachéides et les ponctuations partiellement obstruées témoignent d'un dépôt de polymère sur les parois cellulaires.

La figure 29 correspond à l'échantillon de sciure greffée avec l'acide acrylique. L'aspect superficielle des parois cellulaires est identique à celui qui a été observé sur le bois modifié avec l'acide acrylique en présence d'AIBN.

Les figures 30 et 31 représentent l'aspect des sciures modifiées après lavage. La sciure traitée avec AIBN reprend un aspect déchiqueté comparable au bois témoin, ce qui met en évidence le départ de l'acide polyacrylique non fixé de façon covalente avec le bois. En revanche, les sciures greffées avec l'acide acrylique conservent après le lavage leur aspect lisse.

Les études microscopiques des sciures modifiées avant et après lavage permettent donc de confirmer que l'acide polyacrylique reste lié aux parois cellulaires du bois lorsque ce dernier est prétraité avec KMnO_4 .

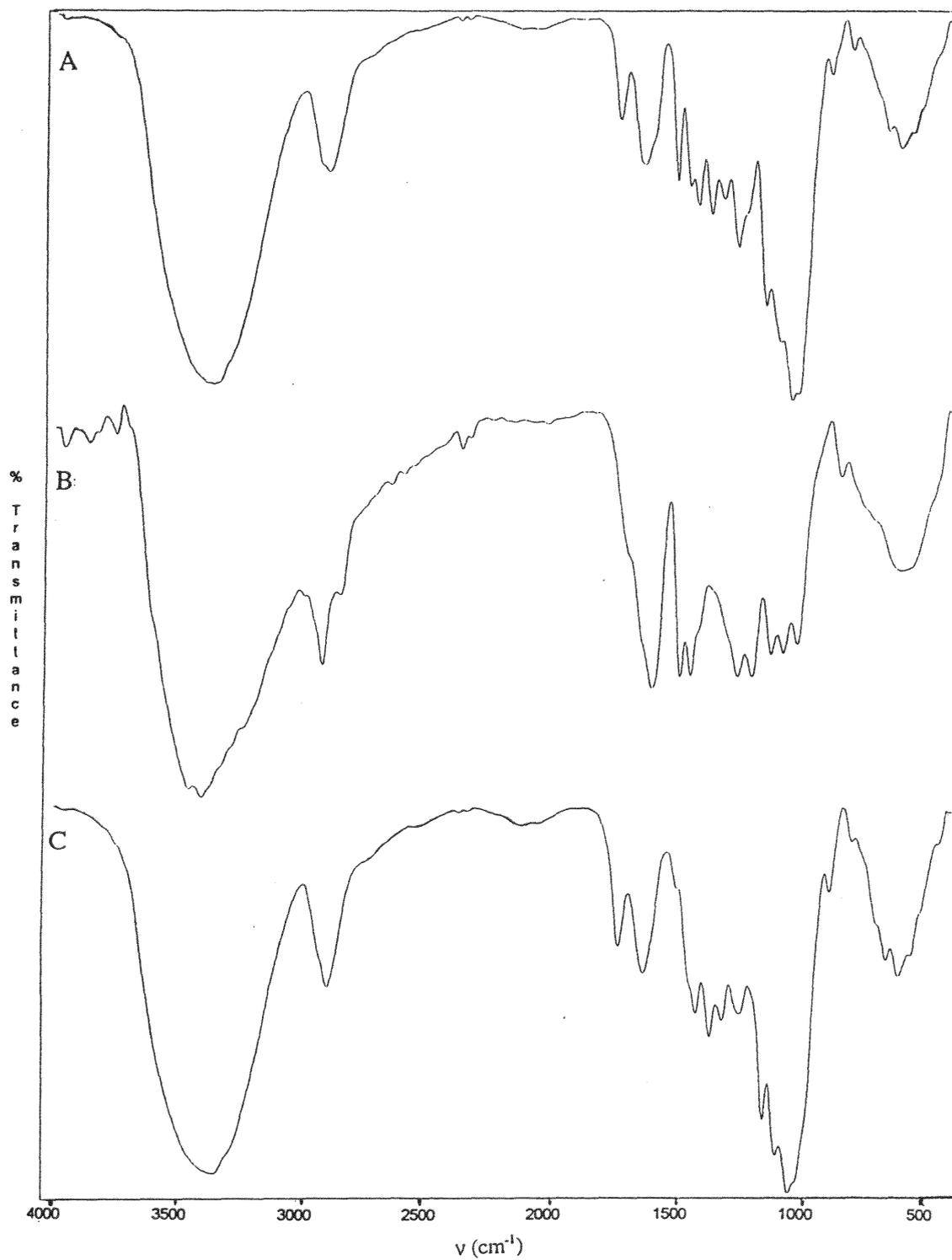
Analyses spectrales sur le bois et ses fractions.

Analyses IR

Les analyses spectrales réalisées sur les composants du bois modifié (lignine et holocellulose) permettent d'appréhender leurs comportements lors de la réaction de greffage. Trois substrats ont été analysés par IR :

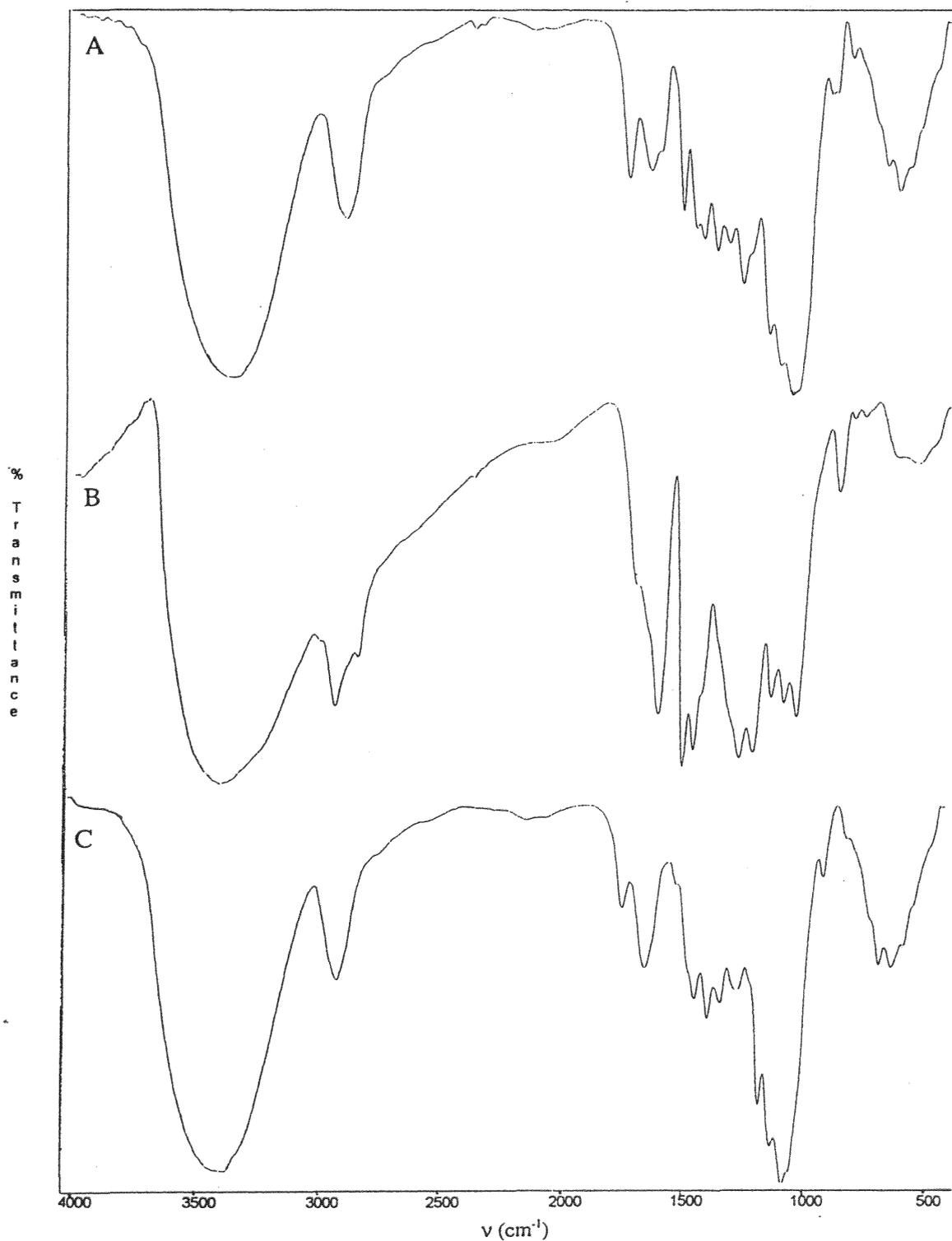
- des sciures témoins lavées et leurs fractions lignine et holocellulose (figure 32).
- des sciures traitées dans les mêmes conditions que celles du greffage, en présence d'acide acétique et non d'acide acrylique et leurs fractions lignine et holocellulose (figure 33).
- des sciures greffées avec l'acide acrylique et leurs fractions lignine et holocellulose (figure 34).

Nous avons enregistré les spectres IR suivants pour chaque substrat :
(figures 32 à 34).



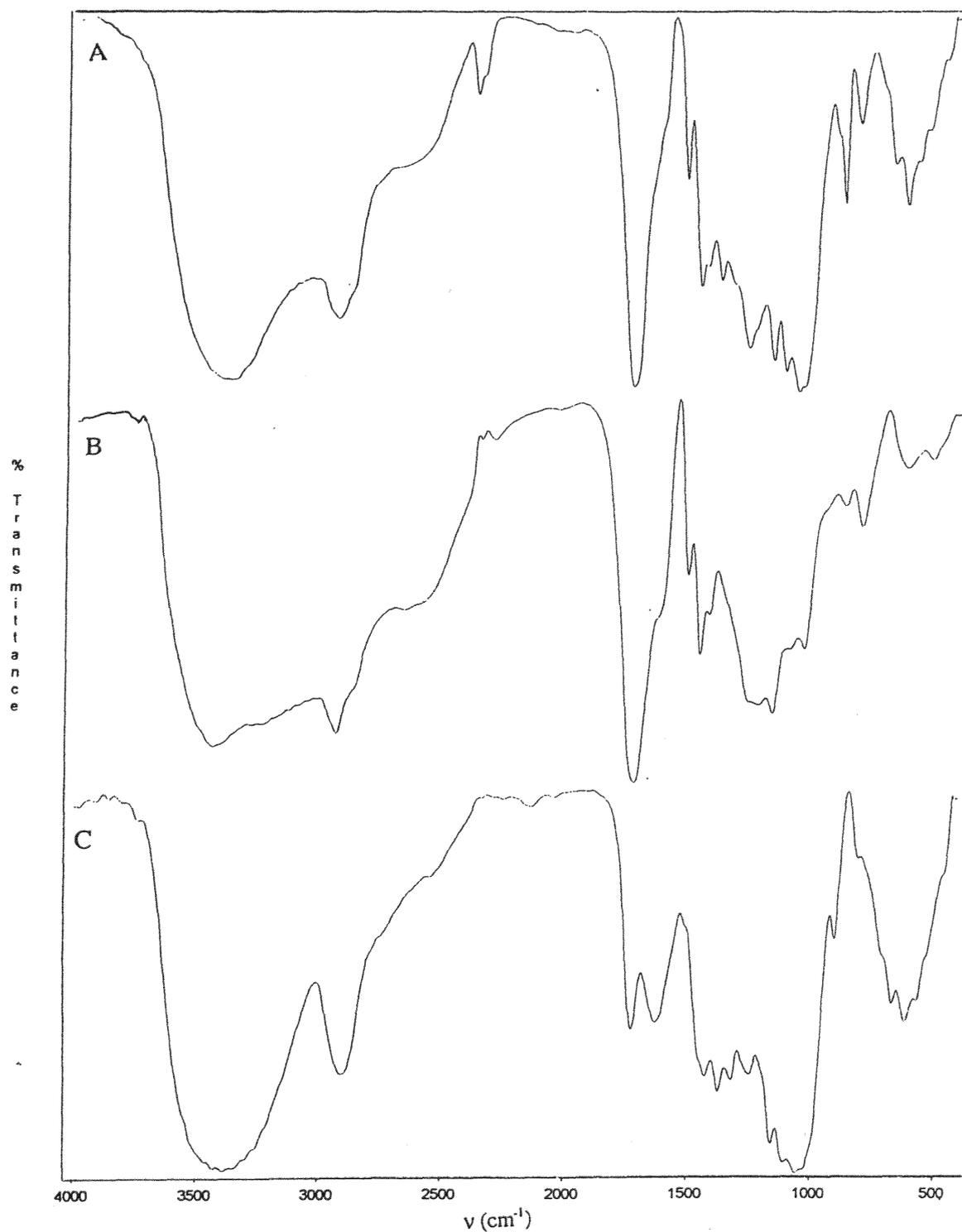
A = bois brut; B= lignine; C = holocellulose.

Figure 32 : spectres IR du bois non modifié et de ses fractions
holocellulose et lignine.



A = bois brut; B= lignine; C = holocellulose.

Figure 33 : spectres IR du bois traité avec l'acide acétique et de ses fractions holocellulose et lignine.



A = bois modifié; B = lignine; C = holocellulose.

Figure 34 : spectres IR du bois modifié avec l'acide acrylique et de ses fractions holocellulose et lignine.

La première série de spectre (figure 32) correspond au bois brut et à ses différentes fractions. La lignine de Klason isolée contient de nombreuses fonctions carbonyles par rapport à l'holocellulose.

La comparaison des spectres figure 32 et figure 33 du bois brut et ceux du bois traité avec l'acide acétique montre que l'oxydation du substrat est limitée compte tenu de la faible augmentation de l'aire du pic à 1730 cm^{-1} relative aux groupements carbonyles. De plus, sur la fraction lignine du bois traité, la présence d'acide est à peine perceptible. La fraction holocellulose n'a quant à elle subi pratiquement aucune modification.

Les spectres IR du bois greffé avec l'acide acrylique (figure 34) montrent une forte augmentation de l'aire des pics situés à 1730 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} indiquant la présence de groupements carboxyliques supplémentaires sur la sciure.

La fraction holocellulose reste identique à celle du bois initial. En revanche, le spectre IR de la fraction lignine accuse une forte augmentation des pics relatifs aux groupements carboxyliques provenant de l'acide polyacrylique.

Ces analyses sont la preuve que la réaction de greffage de l'acide polyacrylique est essentiellement localisée sur les unités constitutives de la lignine.

Analyses RMN .

Une étude RMN est menée sur le bois brut, le bois greffé et les fractions holocellulose et lignine afin de localiser les sites radicalaires impliqués dans l'initiation de la réaction et de proposer, si possible, un mécanisme réactionnel. (Figures 35 et 36)

RMN ^{13}C à l'état solide

La RMN ^{13}C à haute résolution en phase solide est une technique expérimentale de caractérisation de matériaux aussi complexe que le bois.

Les spectres obtenus avec le bois brut d'épicéa, l'holocellulose et la lignine sont rapportés figure 35. La complexité de la structure du bois et l'hétérogénéité conformationnelle de ses composants sont manifestes (spectre A). La largeur des signaux traduit à la fois un nombre important de molécules différentes ainsi qu'une distribution très variable dans l'environnement chimique de l'échantillon. Toutefois la résolution est suffisante pour identifier plusieurs constituants du bois. Dans le spectre A dominent les signaux de forte intensité entre 20 et 110 ppm relatifs aux carbones de l'holocellulose du bois, les signaux de plus faibles intensité au delà de 110 ppm correspondent aux carbones de la lignine (63).

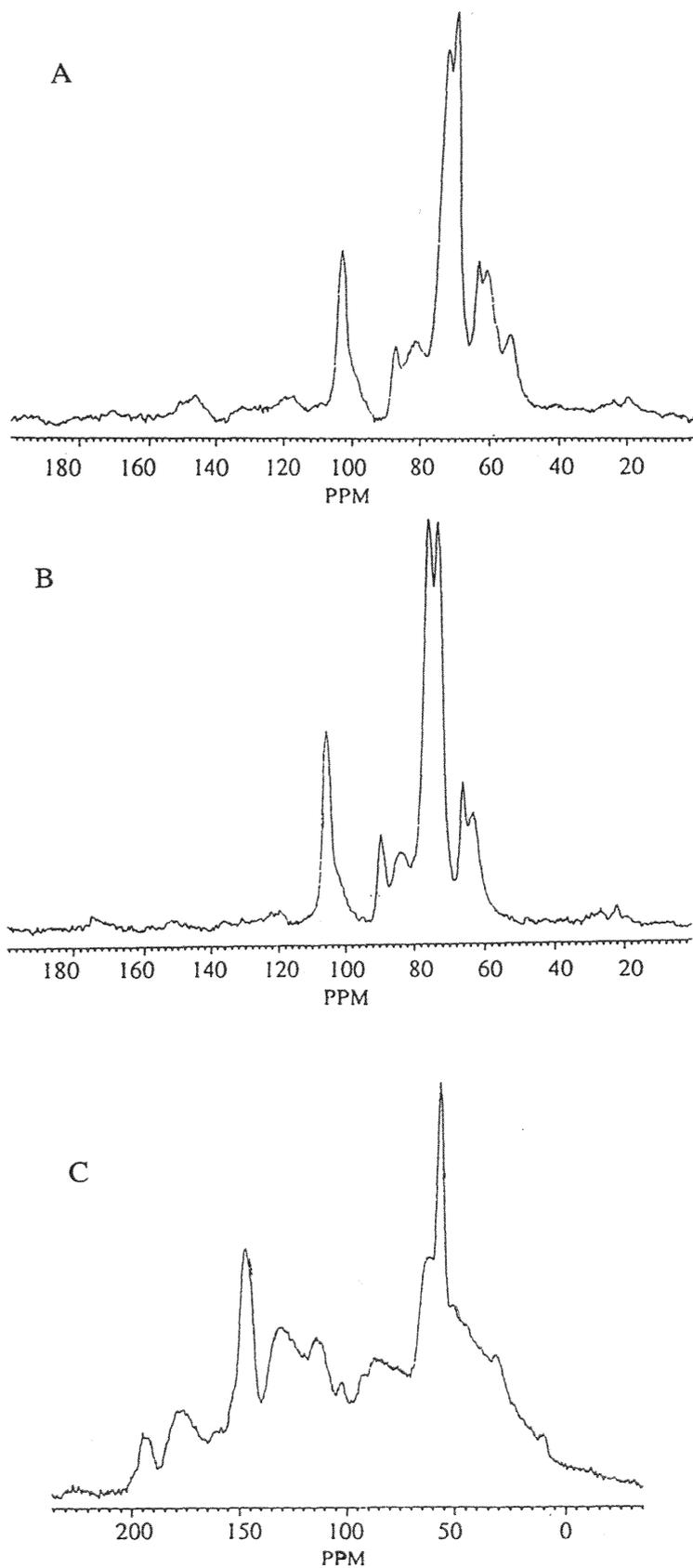


Figure 35 : spectres RMN ^{13}C de la sciure non modifiée et de ses fractions holocellulose et lignine.

A =sciure non modifiée; B = holocellulose; C = lignine.

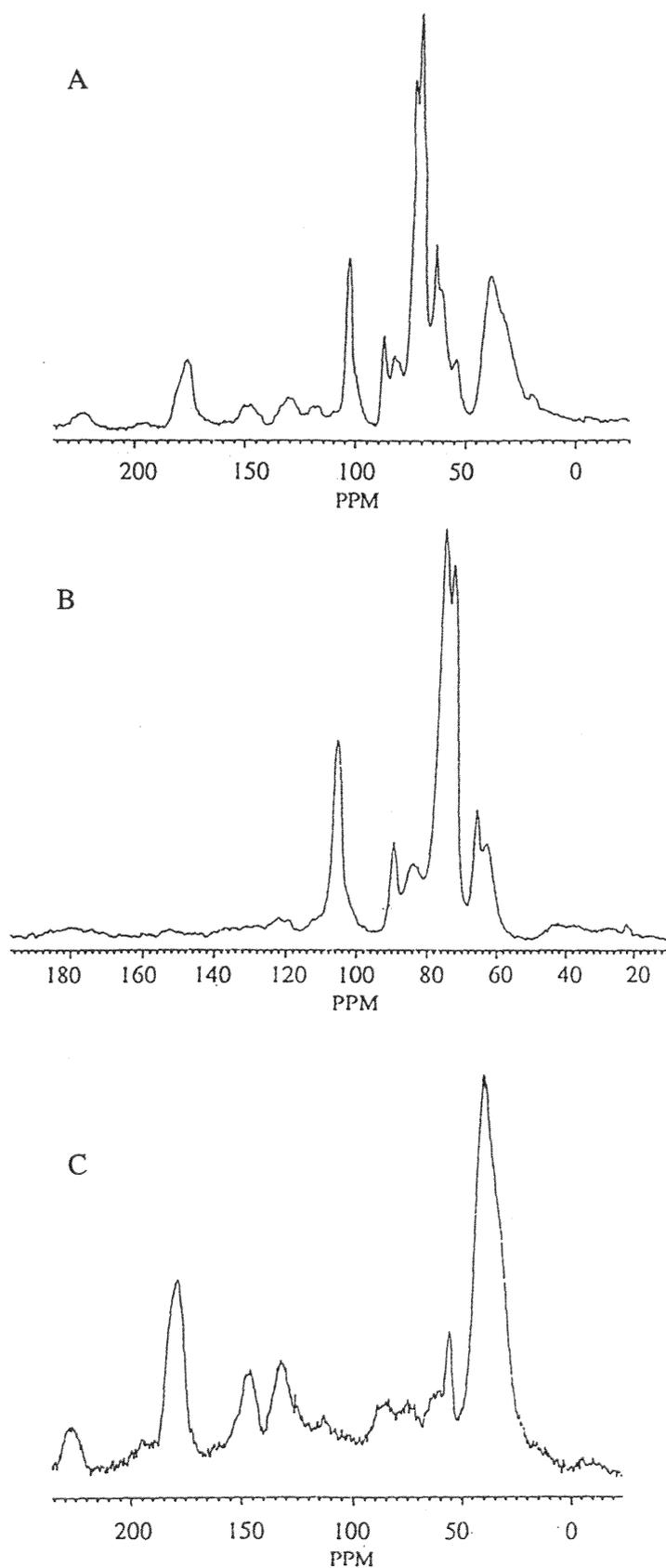


Figure 36 : spectres RMN ^{13}C de la sciure modifiée (gain de masse de 11 %) et de ses fractions holocellulose et lignine.

A = sciure modifiée; B = holocellulose; C = lignine.

Le fractionnement de ce bois permet une attribution plus précise. Le spectre B (figure 35) correspond à l'holocellulose du même bois d'épicéa isolé par la méthode oxydante déjà décrite au chapitre II.1.1.2.B.

En ce qui concerne l'holocellulose, les carbones étant numérotés suivant la figure 37, le spectre s'interprète de la façon suivante :

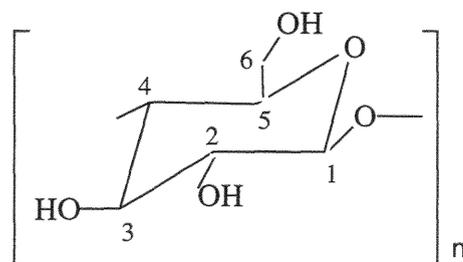


Figure 37 : unité β anhydroglucopyrannose constitutive de la cellulose du bois.

Les carbones en position 6 (C6) donnent un double signal à 66 et 67 ppm traduisant l'existence de cellulose cristalline et amorphe. C2, C3 et C5 résonnent à 72 et 75 ppm, C4 à 85 et 90 ppm (cellulose amorphe et cristalline). Enfin, le large signal situé à 105 ppm caractérise la carbone C1 du cycle. La méthode d'isolement de cette holocellulose a entraîné d'une part une diminution des groupements acétoxyles présents dans l'hémicellulose naturelle, d'autre part une augmentation de la cristallinité de la cellulose (64).

L'existence d'importantes bandes de rotation masque partiellement les signaux du spectre C de la figure 41 qui correspond à la lignine de Klason.

L'unité principale de la lignine (80% de la lignine totale) d'épicéa est représentée figure 38 avec le repérage des carbones correspondants :

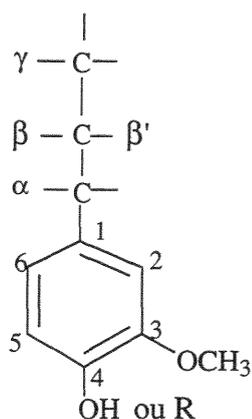


Figure 38 : unité guaiacyle de la lignine d'epicea.

Désignation des carbones

- sur le squelette guaiacyle : G avec le numéro de la position sur le cycle.
- sur la chaîne latérale : α , β , γ ou β' ; β -O-4' désigne, par exemple, le carbone d'un autre cycle relié par fonction ether à la chaîne latérale en position β .

L'assignation des signaux RMN est donnée annexe 2 selon la nomination établie ci-dessus.

La seconde série de spectres (figure 36) correspond au bois greffé avec l'acide acrylique (spectre A) et à ses deux fractions holocellulose (spectre B) et lignine (spectre C).

Sur le spectre A du bois modifié, deux signaux très forts sont observés à 175 et 37 ppm caractéristiques des carbones appartenant respectivement aux groupements acide carboxylique et aux chaînes carbonées $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ de l'acide polyacrylique. La fraction holocellulose de ce bois présente un spectre quasiment identique à celui de l'holocellulose provenant du bois brut. La variation de l'intensité des pics correspondants aux carbones du cycle anhydroglucopyranose peut traduire une modification de sa cristallinité au cours du greffage. En revanche, la fraction lignine du bois modifié possède des pics relatifs à l'acide polyacrylique.

Comme sur le spectre de la lignine brute, l'existence de bandes de rotation importantes masque d'éventuelles modifications de l'intensité des signaux. Pour remédier à ce problème, une technique de suppression des bandes de rotation a été mise en œuvre.

Ainsi, figure 39, le spectre de la lignine du bois brut est comparé à celui de la lignine du bois greffé en considérant que les intensités du signal des carbones des groupements méthoxy situés à 58 ppm restent inchangés.

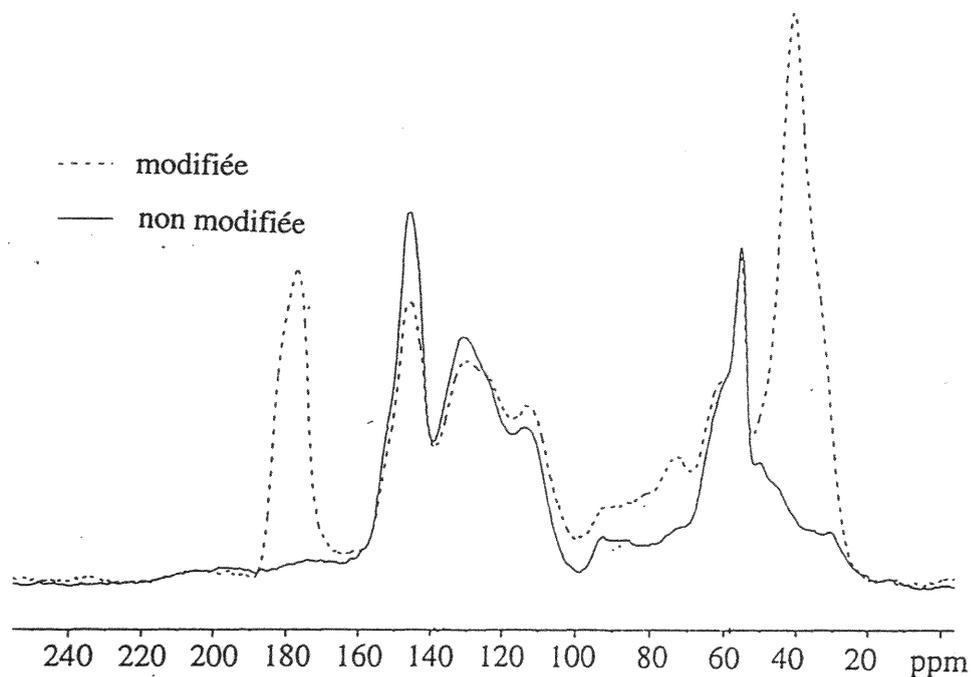


Figure 39 : spectres RMN ^{13}C avec suppression des bandes de rotation de la lignine dans la sciure non modifiée et modifiée (gain de masse de 11 %).

Les signaux de résonance localisés dans la région 100-160 ppm diminuent tandis que l'intensité des signaux situés à 70-100 ppm augmente. De plus, les signaux à 88-94 ppm et 79-85 ppm ($\text{G}\alpha\text{-OR}$ et $\text{G}\alpha\text{-OH}$) (65) montrent une plus faible intensité dans la lignine du bois modifié.

Enfin, les signaux des carbones positionnés en β sur la chaîne latérale des unités guaiacyles contenant un groupement carbonyle en α (70-75 ppm) ont une intensité élevée dans la lignine du bois modifié.

Ces résultats sont en accord avec les mécanismes proposés dans la littérature pour le greffage du méthacrylate de méthyle sur de la pulpe de bagasse (57,62).

Nous proposons dans la figure 40 plusieurs mécanismes possibles pour le greffage de l'acide polyacrylique sur les unités de lignine.

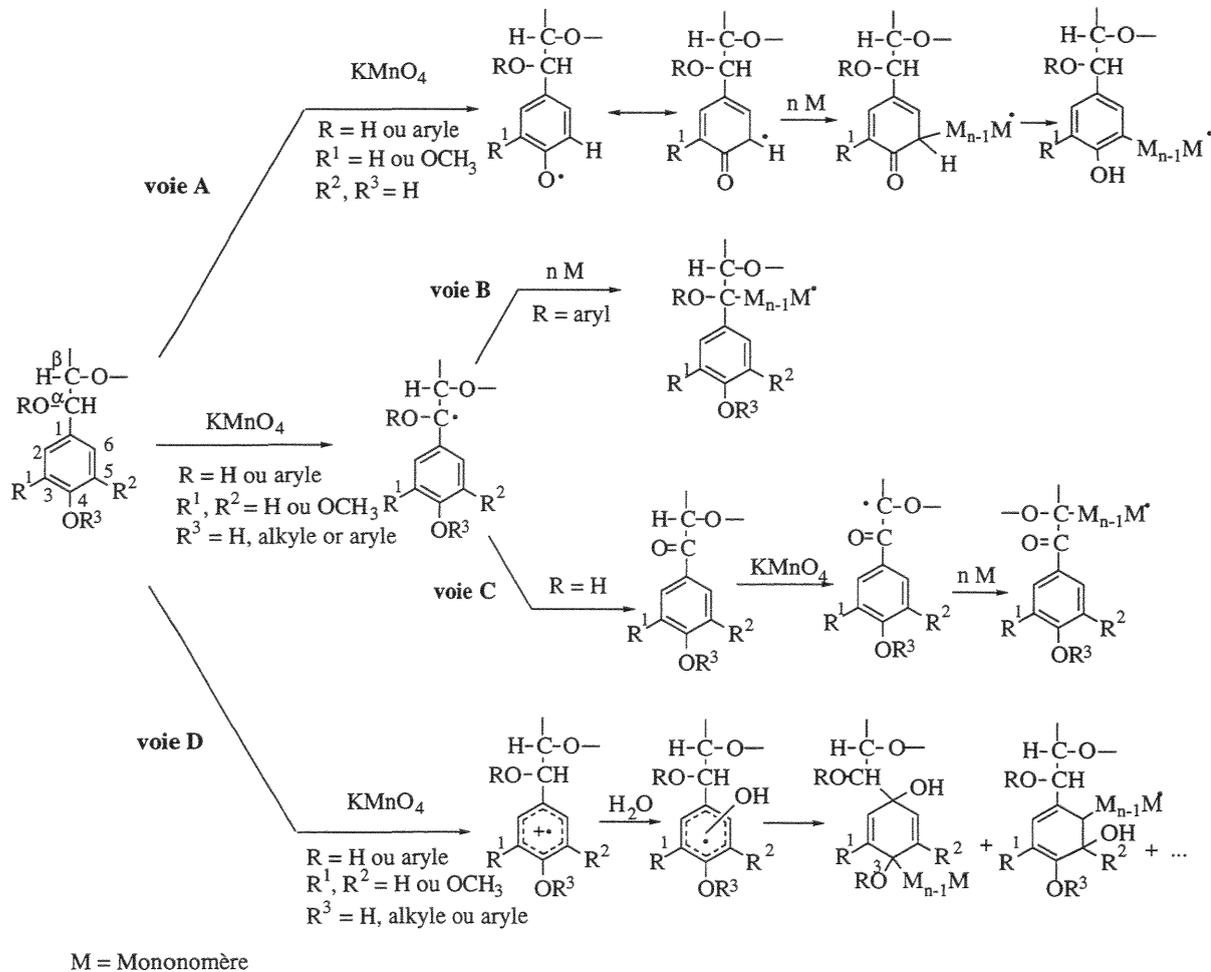


Figure 40 : mécanismes de greffage possibles du monomère vinylique sur la sciure en utilisant KMnO_4 comme amorceur.

La première voie de synthèse (Figure 40, voie A) implique la création de macroradicaux sur les oxygènes liés au carbone situé en α du noyau aromatique. Les radicaux peuvent se recombinaisonner et créer un site de greffage en position 3 sur le noyau aromatique guaiacyle. L'intervention de ce mécanisme n'est pas facilement détectable à l'aide des spectres RMN dans la mesure où il n'entraîne pratiquement pas de modification structurale de la lignine. Les radicaux benzyles sont considérés comme des espèces intermédiaires dans l'oxydation des composés organiques par KMnO_4 (66).

Ainsi la formation de sites radicalaires sur le carbone en α des unités phénylpropane est une hypothèse raisonnable (voie B).

L'augmentation de l'intensité des bandes à 70-75 ppm peut indiquer une oxydation partielle durant le traitement avec KMnO_4 (voie C).

La diminution de l'intensité des signaux à 100-160 ppm et l'augmentation dans la région 70-100 ppm soutiennent l'hypothèse de la participation d'un radical cation sur le noyau aromatique (voie D). L'intervention de ce mécanisme est conforté par la diminution des aires des bandes IR caractéristiques des aromatiques à 1500 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} des fractions de lignine.

Etude RMN en phase liquide sur les fractions de lignine

Afin de confirmer les mécanismes réactionnels de greffage sur les unités de lignine du bois, nous avons entrepris une autre étude RMN du ^1H en phase liquide.

La lignine du bois est extraite dans le dioxanne selon la méthode de Pepper et Weichelt. Les conditions assez douces de cette extraction permettent d'obtenir une lignine possédant une structure moléculaire la moins altérée possible comparée à celle contenue dans le bois originel. Toutefois, le rendement d'extraction est faible (2 % de la lignine totale). Cette lignine a l'avantage d'être soluble dans le DMSO et l'acétone. La lignine du bois doit être précipitée à pH acide compte tenu de la présence des groupements carboxyliques de l'acide polyacrylique.

Sur le spectre RMN ^1H de la lignine du bois brut, sont mis en évidence les protons suivants (67), (figure 41, spectre A) :

- H aromatiques (6,7 à 7 ppm)
- H des chaînes latérales des unités guaïcyles (5,43 à 4,15 ppm)
- H des groupements méthoxy et H situés sur les unités pinorésinoles décrites figure 42 (4,15 à 3,31 ppm) :

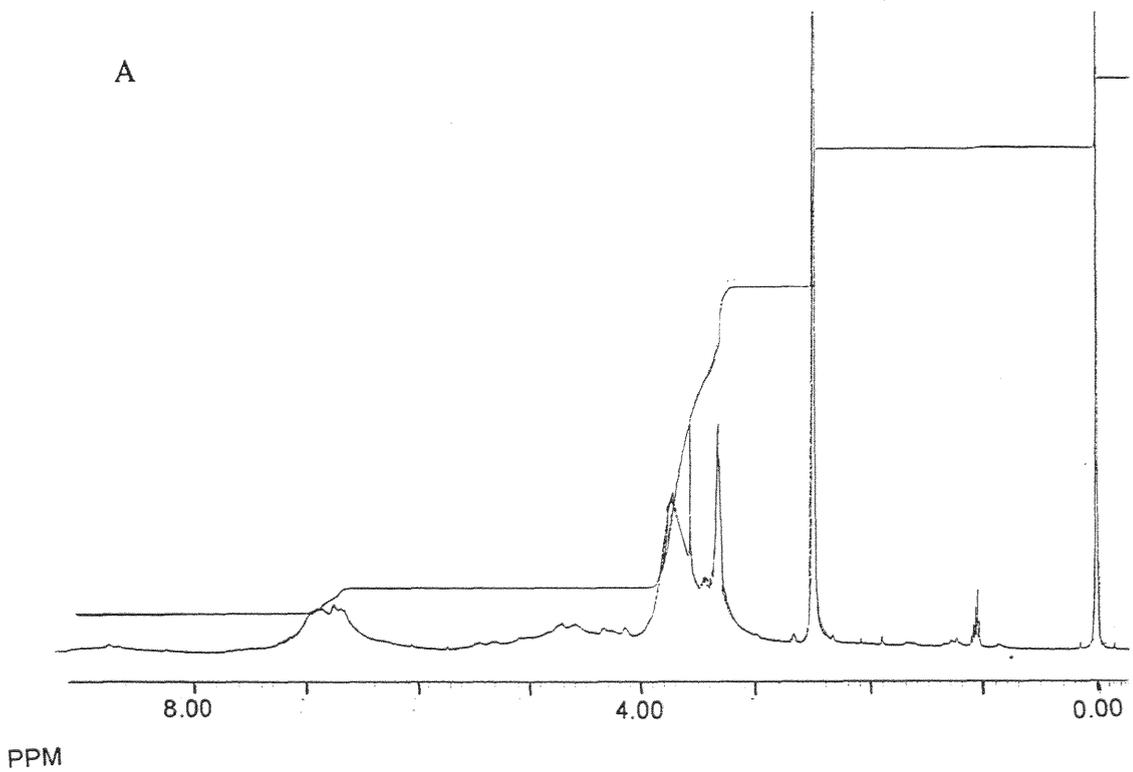
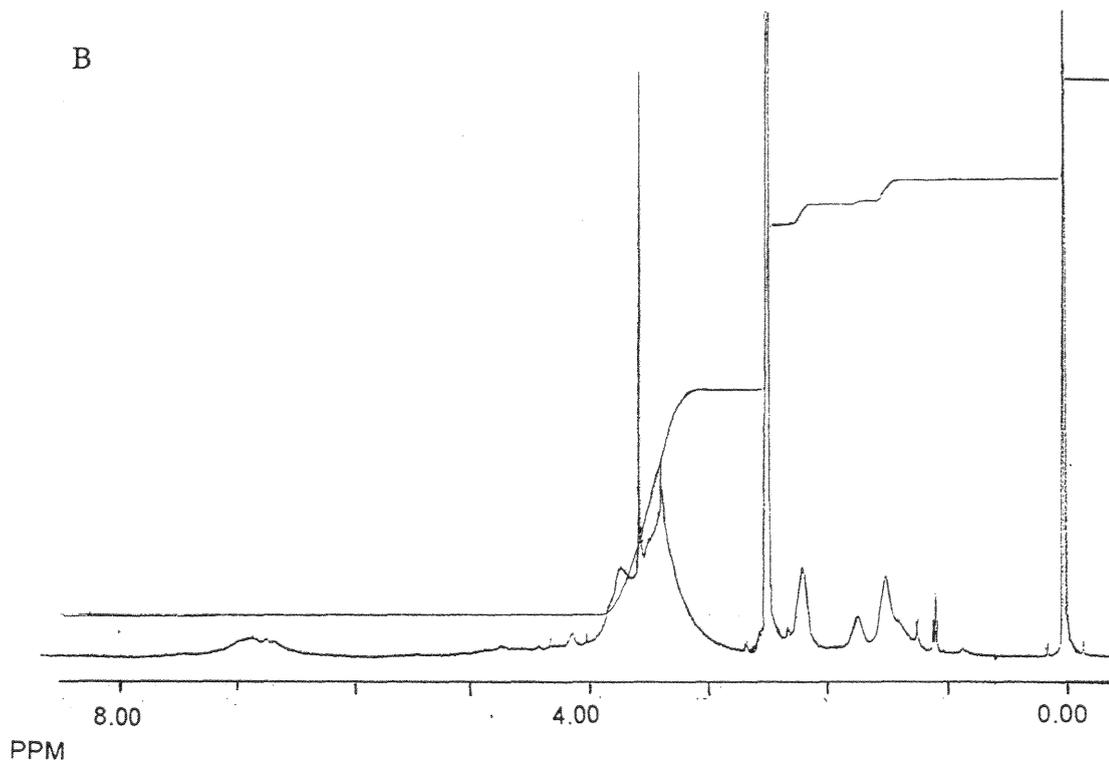


Figure 41 : spectres RMN ^1H de lignines (dans DMSO D6)
 A = lignine du bois brut extraite à pH7; B = lignine du bois greffé extraite à pH4.

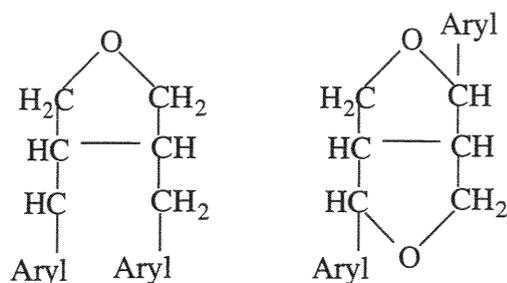


Figure 42 : unités pinorésinoles chez l'épicéa.

Sur le spectre RMN ^1H de la lignine du bois greffé avec l'acide polyacrylique, nous constatons :

- une diminution de l'intensité des massifs relatifs aux protons aromatiques et aux protons des chaînes latérales des unités guaïcyles.

- une apparition de trois massifs importants situés entre 1,12 et 2,33 ppm. Ils correspondent sans doute aux protons portés par la chaîne de l'acide polyacrylique greffée.

Le spectre confirme un mécanisme radicalaire de greffage de l'acide polyacrylique sur les unités guaïcyles et en particulier sur les noyaux aromatiques des unités de lignine. Cependant, du fait du faible rendement d'extraction, la lignine isolée du bois greffé ne peut être considérée comme représentative de la lignine totale.

E) Tentative de greffage d'autres monomères vinyliques avec le bois.

La méthode de greffage de l'acide acrylique initiée par KMnO_4 est étendue à d'autres monomères vinyliques afin de fixer d'autres capteurs sur le bois, comme par exemple, des ammonium quaternaire échangeurs d'anions ou des chaînes grasses, adsorbants de composés lipophiles.

Très peu de travaux rapportent sur le greffage de motifs ammonium quaternaire par liaison covalente sur le bois.

Au laboratoire, nous avons développé une méthode de fixation de sels d'époxypolyalkylammonium sur de la sciure. La transformation consiste à traiter au préalable le bois avec une solution de soude diluée, puis à faire réagir la sciure avec le bromure de

dodécyldiméthylépoxyammonium. La masse de sciure modifiée après réaction et après lavage reste significative. Toutefois, l'étude n'a pas permis de conclure sur la formation de liaison covalente avec le bois (68).

Une méthode analogue consiste à faire réagir le chlorure de 3-chloro-2-hydroxypropyltriméthylammonium avec de la sciure de tremble traitée en milieu alcalin. Le bois modifié possède une capacité d'échange de 0,65 mmol / g. Le fractionnement de ce bois permet d'isoler une hémicellulose contenant plus de 1,2 mmol / g de groupement ammonium quaternaire (69).

Les greffages de groupements ammonium quaternaire sont surtout développés sur des substrats cellulosiques voire même sur de la lignine.

Le chlorure d'époxypropyltriéthylammonium est fixé sur la cellulose par réaction avec l'épichlorhydrine et la triéthylamine. Le mélange est agité à température ambiante pendant 5 heures dans l'eau; après essorage et séchage de la pâte celle-ci est enfin thermofixée. La cellulose obtenue est utilisée pour la décontamination d'effluents contenant des colorants cationiques issus des industries textiles (70,71).

La préparation d'halogénure de cellulose ammonium quaternaire est effectuée en milieu non aqueux suivant la figure 43 :

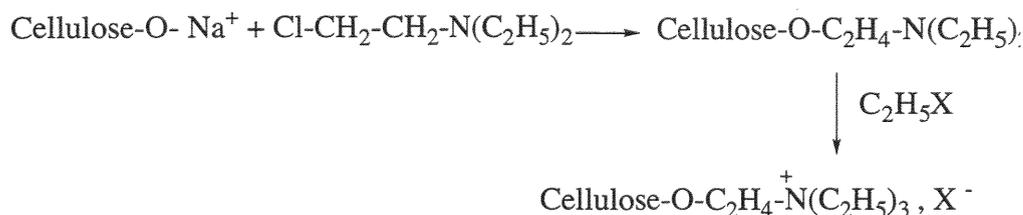


Figure 43 : préparation de cellulose possédant des groupements ammonium quaternaire.

Une forte concentration de lignine peut-être activée par NaOH puis réagir avec le chlorure de 3-chloro-2-hydroxypropyltriméthylammonium pendant 4 heures à 90°C, afin de fixer covalamment les groupements ammonium (72) .

La quaternisation de la lignine acide est réalisée sous pression en présence de chlorure de glycidyltriméthylammonium (73).

le greffage des chaînes grasses insaturées au sein du bois est tentée à partir de savon de cuivre issu de l'huile de maïs par imprégnation de blocs de bois avec de l'éthanol ou du benzène en présence de peroxyde de butanone et de naphatéate de cobalt. Les blocs imprégnés sont ensuite placés à l'étuve à 90°C (74).

Un autre mode de greffage de chaînes grasses avec de la sciure est développé dans notre laboratoire. Il implique la synthèse de chlorure d'acide gras issu de graisse animale. La réaction de ce composé sur le bois est réalisée en présence de pyridine à 110°C pendant 4 heures. Le bois ainsi modifié peut être utilisé pour des essais d'extraction de molécules peu polaires (75).

Les réactions que nous effectuons le sont dans des conditions expérimentales identiques à celle décrites avec l'acide acrylique : prétraitement de 0,5 g de sciure avec une solution aqueuse de KMnO_4 concentrée à 0,016 M, puis greffage dans l'hexane avec 7,3 mmol de monomère et 256 μl d'acide sulfurique 1 M; le mode de lavage est fonction de la solubilité de l'homopolymère.

La tableau 17 expose les résultats de greffage réalisés avec quelques monomères :

monomères	m_1	lavage	m_2	Tc %	Eg %	Gm %
chlorure de 2-méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium	885	H ₂ O	850	23	90,9	70
2- méthacryloyloxyéthyl-diméthylamine	712	EtOH / H ₂ O	698	5,3	93	39,6
méthacrylate de dodécyle	471	hexane	470	-	-	-
Huile de lin	478	hexane	475	-	-	-

m_1 = masse de la sciure sèche modifiée avant lavage (mg); m_2 = masse de la sciure sèche modifiée après lavage; Tc = taux de conversion du monomère; Eg = efficacité du greffage; Gm = gain de masse; lavage = soxhlet pendant 6 heures.

Tableau 17 : greffage d'autres monomères vinyliques sur de la sciure d'épicéa.

Le greffage du chlorure de 2-méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et du 2-méthacryloyloxydiméthylamine sont possibles dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le greffage de l'acide acrylique. Les gains de masse obtenus sont satisfaisants.

Le spectre IR indique une bande importante à 1727 cm^{-1} correspondant aux C=O des fonctions esters (cf figure 44). Il n'y a pas hydrolyse de ces dernières, ni au cours de la transformation chimique, ni au cours du lessivage. La réaction avec l'amine apporte de moins bons résultats.

Les conditions opératoires choisies ne sont pas adaptées pour fixer les monomères à chaînes grasses. Les réactions avec le méthacrylate de dodécyle et avec l'huile de lin ne conduisent à aucun gain de masse de la sciure. De plus, les spectres IR montrent que la présence de groupements C=O est faible. Le prétraitement du bois dans l'eau pourrait avoir un effet négatif sur l'approche des composés hydrophobes vers les sites actifs du substrat; la propabilité de rencontre des macroradicaux générés par l'action de l'acide acrylique sur les complexes manganèse / bois avec d'autres molécules de monomères est donc très réduite.

La fonctionnalisation du bois avec des ammonium quaternaire est facile à réaliser. Elle permet d'obtenir un nouveau substrat échangeur anionique, qui présente un intérêt, en particulier, pour l'extraction de colorants cationiques contenus dans certains effluents de l'industrie textile.

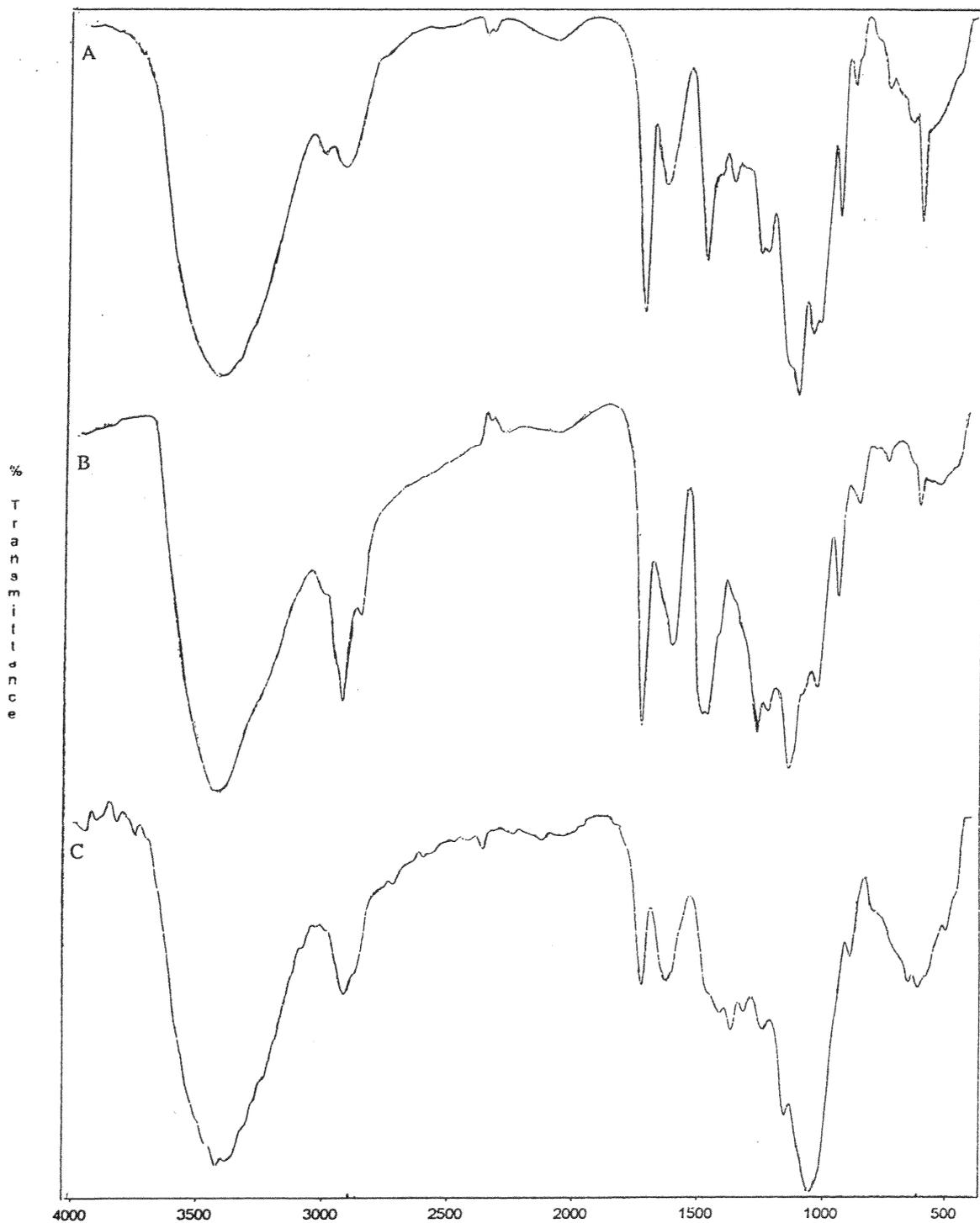
Dans la suite de notre travail, nous étudions plus précisément le greffage du chlorure de 2-méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium sur de la sciure d'épicéa.

Etude du greffage du chlorure de 2-méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium sur de la sciure d'épicéa.

Parallèlement aux études réalisées sur le bois greffé avec l'acide polyacrylique, nous pouvons localisé le polymère sur les différents constituants du bois par spectroscopie IR et RMN ^{13}C en phase solide. L'étude est réalisée sur le bois greffé ainsi que sur ses fractions lignine et holocellulose.

Analyse des spectres IR

Le spectre A (figure 44) tracé à partir du bois greffé montre à 1730 cm^{-1} la présence des fonctions esters du polymère. De plus, un petit épaulement à 855 cm^{-1} témoigne de l'existence de liaisons C-N. Le spectre B (figure 44) correspondant à la fraction lignine du bois modifié accuse une augmentation relative des aires des bandes situées à 1730 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} prouvant une réactivité importante de la lignine. Le spectre C (figure 44) met en évidence que la fraction holocellulose du bois greffé ne porte que très peu de polymère.



A = bois; B = lignine; C = holocellulose. ν (cm⁻¹)

Figure 44 : spectres IR du bois greffé avec le chlorure de 2-(méthacryloyloxyéthyl)triméthylammonium et de ses fractions holocellulose et lignine

Analyse des spectres RMN

Les spectres tracés à partir du bois greffé et du bois brut (figure 45) donnent les résultats suivants :

- bois greffé (spectre B) : signaux situés à 178 ppm, 55 ppm et 44 ppm correspondent respectivement aux carbones de l'ester C(O)OR et de la chaîne carbonée de l'ammonium quaternaire.

- holocellulose extraite du bois greffé (figure 46) : signaux de faible intensité à 178 ppm, 55 ppm et 44 ppm traduisant la présence de traces de polymère; ceci peut s'expliquer par la présence de lignine résiduelle sur l'holocellulose extraite. L'intensité des signaux correspondant aux carbones sur l'holocellulose n'est quasiment pas modifiée.

- lignine extraite du bois greffé (figure 47) : le spectre de la lignine du bois brut superposé au spectre de la lignine du bois greffé sont tracés en utilisant la technique de suppression des bandes de rotation. Les signaux correspondants au polymère « ammonium quaternaire » sont présents sur le spectre de la lignine du bois greffé.

La comparaison des intensités de ces signaux et de ceux des carbones des groupements méthoxyles du bois brut n'est pas faisable car les carbones des groupements méthyles liés à l'ammonium résonnent aux mêmes champs que les méthoxyles.

La variation de l'intensité des différents pics peut être appréciée en s'appuyant sur les carbones aromatiques situés en méta et para des chaînes latérales. Par rapport à ce signal, supposé quasiment constant à 148 ppm, plusieurs modifications apparaissent.

Les signaux vers 70-100 ppm tendent à augmenter sur la fraction lignine du bois greffé. Ceux à 70-75 ppm relatifs aux carbones positionnés en β sur la chaîne latérale des unités guaiacyles présentent aussi une intensité plus élevée. Ces résultats sont en accord avec les mécanismes de greffage proposés dans le cas de l'acide polyacrylique.

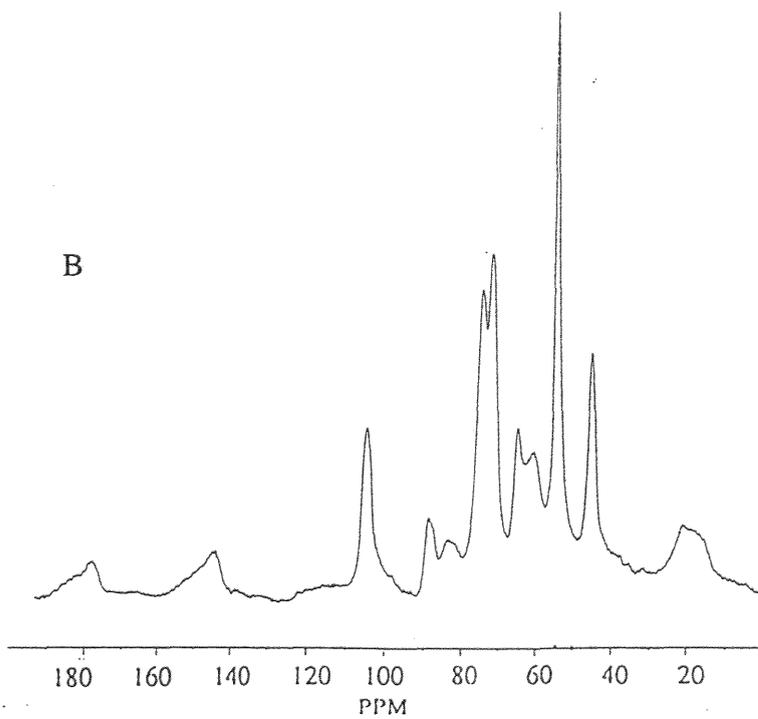
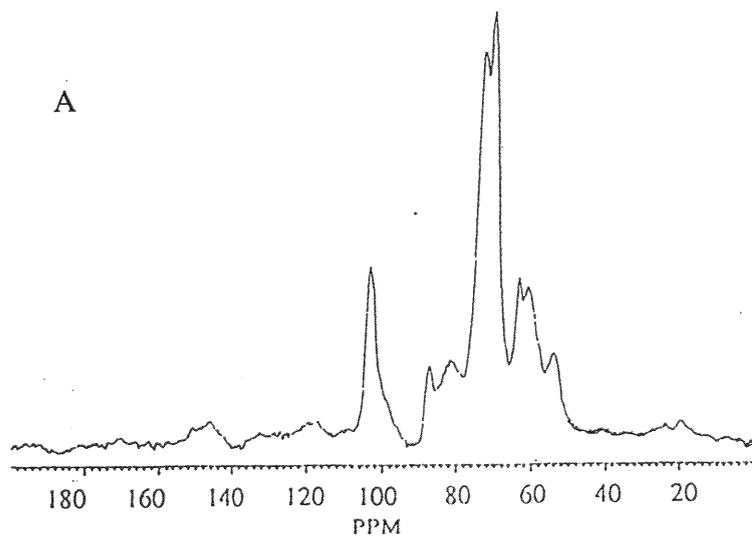


Figure 45 : spectres RMN ^{13}C du bois non modifié (A) et modifié (B).

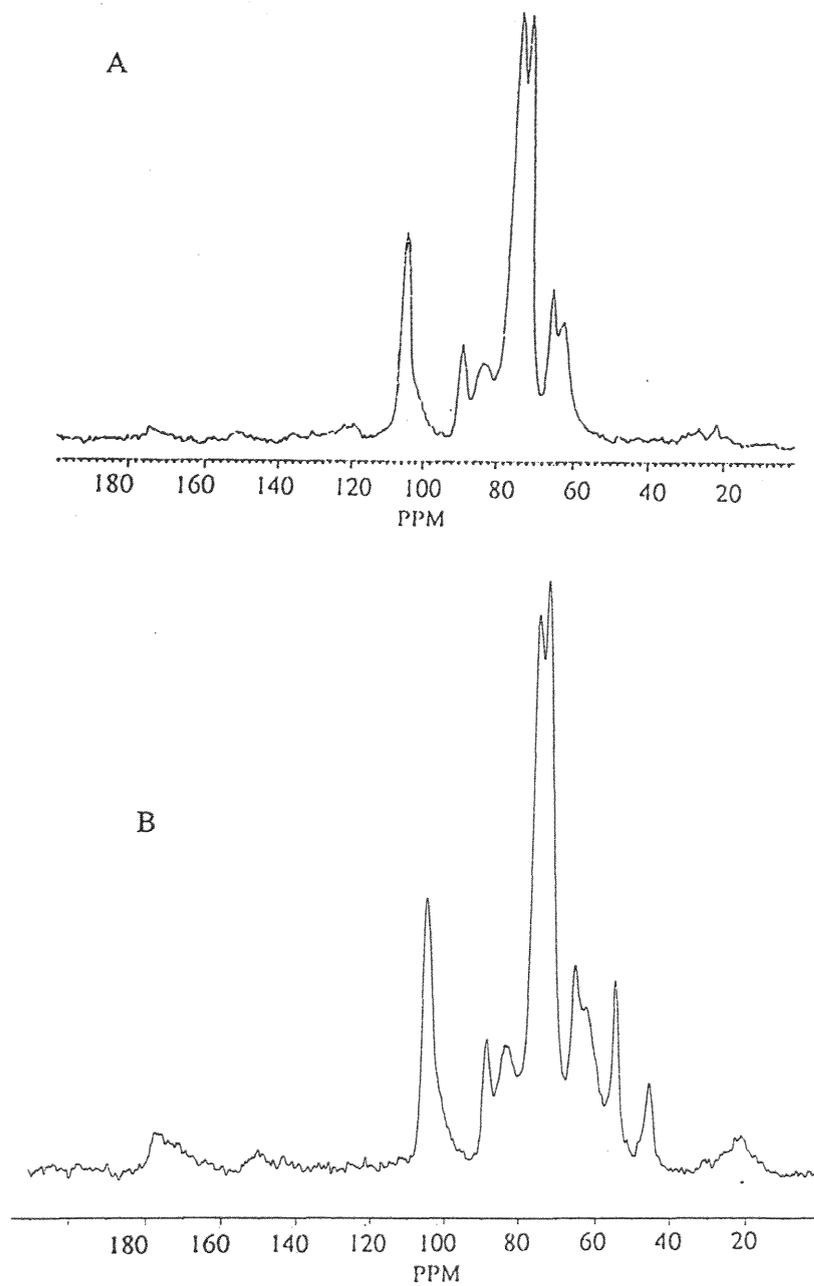


Figure 46 : spectres RMN ^{13}C de l'holocellulose du bois non modifié (A) et modifié (B).

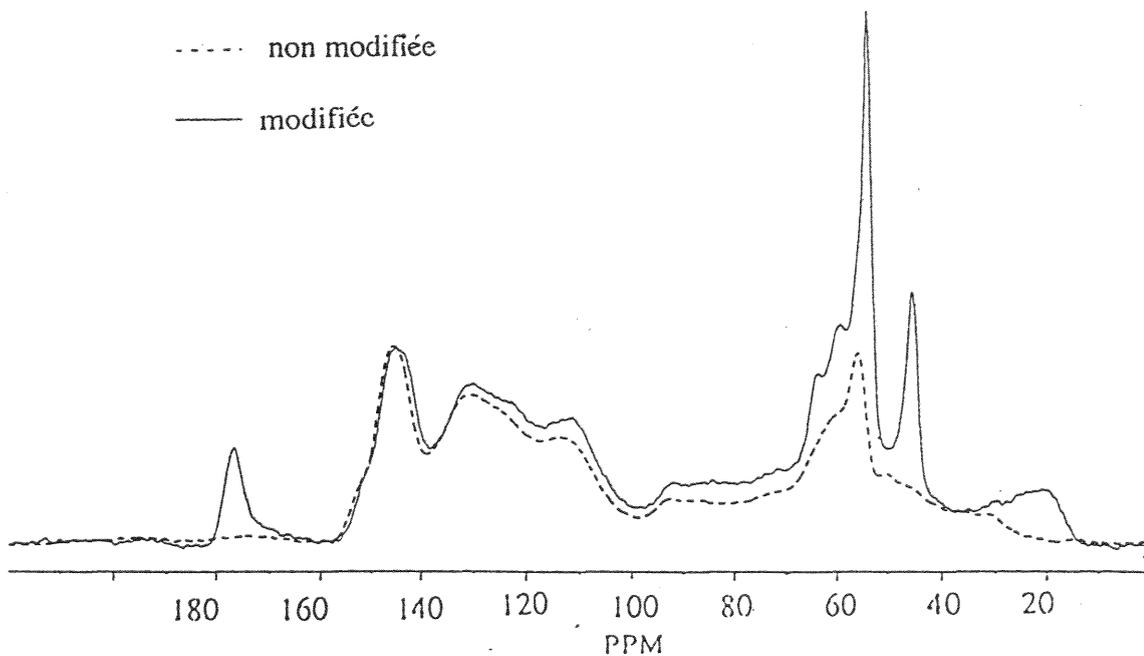


Figure 47 : spectres RMN ^{13}C de la lignine du bois non modifié et modifié.

II.2. UTILISATION DES SCIURES GREFFÉES POUR L'ÉPURATION DE SOLUTIONS AQUEUSES CONTAMINÉES PAR DES MÉTAUX LOURDS OU DES COLORANTS.

II.2.1. Etude bibliographique.

De nombreux travaux montrent l'intérêt des sciures dans la fixation de certains composés ioniques comme les cations métalliques ou les colorants.

Les mécanismes de la fixation des ions métalliques sur les constituants du bois sont étudiés surtout dans l'optique préservation du matériau. En effet, de nombreux produits de préservation ont dans leurs formulations des sels métalliques hydrolysables contenant en particulier du cuivre, du chrome ou de l'arsenic (multisels CCA). La rétention du cuivre et du chrome dans le bois a notamment fait l'objet de comptes rendus détaillés.

L'étude de la microdistribution du métal dans le bois imprégné de cuivre montre que la teneur de la paroi secondaire (riche en cellulose et pauvre en lignine) est plus faible que celle de

la lamelle moyenne (riche en lignine). Le cuivre réagirait donc préférentiellement avec les constituants non cellulosiques. Les principales hypothèses sur les mécanismes de fixation du cuivre sur le bois sont les suivantes :

- réaction entre le cuivre et les fonctions COOH des hémicelluloses et des pectines (76).
- fixation du cuivre par liaison hydrogène avec la cellulose sous forme d'aquacomplexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.
- complexation du cuivre par les groupements phénoliques de la lignine (77).

Dans le cas du chrome, des complexes Cr(III) / cellulose lient l'élément au bois par liaisons de faible énergie (2), des complexes Cr(VI) / Cr(III) / lignine (78) fixent fortement l'élément au sein du bois.

Toutefois la nature exacte des complexes n'est pas vraiment connu (79).

Les mécanismes d'autres éléments métalliques sur le bois peuvent être rapprochés aux études réalisées avec le cuivre et le chrome. Un phénomène d'échange cationique entre des ions métalliques divalents et les protons des hydroxyles phénoliques doit s'établir dans chaque cas. La réaction peut être schématisée de la façon suivante (figure 48) :



Figure 48 : fixation d'un cation divalent sur le bois.

Le bois peut aussi retenir dans sa structure des colorants cationiques comme par exemple l'acid Blue 25 ou l'acid Blue 80 qui contiennent respectivement un et deux groupements sulfonates. Dans ce cas, les interactions avec les constituants du bois seraient purement ioniques, sans formation réelle de complexe. Un milieu acide réduit l'adsorption de ces colorants cationiques. La rétention dépend fortement de l'essence du bois considéré (80).

L'emploi de sciure brute entraîne de nombreux inconvénients lors de l'extraction. D'une part, les résultats dépendent fortement de l'essence de l'arbre, de la taille des particules, du pH et de la méthode d'extraction.

Par ailleurs, au cours du processus d'extraction, le bois brut relargue des substances dans l'eau, ce qui altère quelque peu la qualité de l'effluent.

Une étude du relargage des sciures mis en contact pendant 2 heures dans l'eau donne les résultats suivants exposés dans les tableaux 18 et 19 (81) :

bois	chêne	sapin	hêtre	peuplier	châtaignier	pin douglas	bouleau
dans l'eau distillée	60	10,5	17	13,5	39,5	27	31,5
dans l'eau distillée à pH 2	-	7	10	4	-	-	-

Tableau 18 : mesures de la DCO (mg O₂) provoquée par 1 g de sciure dans 20 ml d'eau.

bois	matière organique (%)	matière minérale (%)	couleur de la poudre après minéralisation
sapin	13	87	marron clair
peuplier	34	66	noire
bouleau	8	92	gris

Tableau 19 : caractérisations du relargage des bois.

Les sciures de chêne, de châtaignier, de pin douglas conduisent à des relargages de substances fortement colorées correspondant à des DCO d'environ 60 mg d'oxygène par gramme de sciures séchées. En revanche, les sciures de hêtre, de bouleau, de sapin et de peuplier relarguent nettement moins de produits colorés ou non et conduisent à des DCO plus faibles.

Les modifications chimiques sur le bois remédient à ses inconvénients et surtout permettent d'accroître la capacité d'adsorption du matériau vis à vis des composés ioniques comme les cations métalliques et les colorants cationiques.

Le bois modifié peut être utilisé à l'instar d'une résine échangeuse d'ions s'il possède des groupements fonctionnels adéquats. Dans l'eau, l'hydratation des groupements fonctionnels provoque leur dissociation ionique partielle ou totale; l'ion fixé au réseau macromoléculaire devient alors échangeable avec d'autres composés ioniques de la solution. Le bois fonctionnalisé avec des groupements acides peut être échangeur de cations, celui greffé avec des ammonium quaternaire, échangeur d'anions.

Comme dans la cas des résines de synthèse, certains des groupements fonctionnels greffés peuvent témoigner d'une affinité plus marquée pour certains ions particuliers (tableau 20) (82) :

réseaux macromoléculaires	groupements fonctionnels	spécificités
styrène / divinylbenzène (DVB)	$-\text{CH}_2-\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \text{CH}_2\text{COO}^- \end{matrix}$	Fe, Ni, Co, Cu, Cd, Ca, Mg.
styrène / DVB	$-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{PO}_3^{2-}$	Pb, Cu, Zn, UO_2^{2+} , Ca, Mg.
styrène / DVB	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}\text{[(CHOH)}_4\text{CH}_2\text{OH]}$	B
styrène / DVB	$-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$	NO_3^-
phénol / formaldéhyde	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3$	Cs

Tableau 20 : affinité de quelques groupements fonctionnels portés sur des résines de synthèse pour des ions.

La littérature rapporte de nombreux essais d'extraction d'ions métalliques à l'aide d'écorces de bois modifiées chimiquement par un mélange formaldéhyde / acide mais peu de travaux portant sur la modification chimique de sciure de bois en vue de l'extraction d'ions sont décrits (tableau 21) :

écorces	traitements chimiques	ions extraits
chêne, pin (78)	HCHO, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$, HNO_3 , Na_2S_5	.95 % Cr(VI) d'une solution à 100 ppm sont éliminés en 10 minutes à pH 3,7 .95 % d'élimination sur des effluents industriels à 1800 ppm Cr (VI)
hardwickia binata (83)	HCHO + acide	97 % d'adsorption pour l'acétate et nitrate de mercure concentré à 100 ppm
Terminalia tomentosa (84)	H_2SO_4 production de HOOC-COOH + résidus utilisés pour l'extraction	1 g de résidu adsorbé, 0,33 g de Pb^{2+} , 0,37 g de Mg^{2+} et 1,18 g de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Pinus radiata et autres conifères (85, 86) acacia de bijasal, Laurel et Teck (87)	H_2SO_4 + HCHO ou HNO_3 - HCHO à pH 5 HCHO + acide	extraction de l'uranium et uranium de l'eau de mer. 76 % à 94 % d'élimination pour Cu^{2+} 94 % à 99 % pour Pb^{2+} 68 % à 78 % pour Zn^{2+} 70 % à 90 % pour Cd^{2+} le taux d'élimination dépend de l'essence.

Tableau 21 : exemples d'extractions d'ions par des écorces de bois modifiées chimiquement .

Exemples d'extractions d'ions par des sciures de bois modifiées chimiquement.

De la sciure de cèdre du japon est traitée avec les colorants présentés figure 49 :

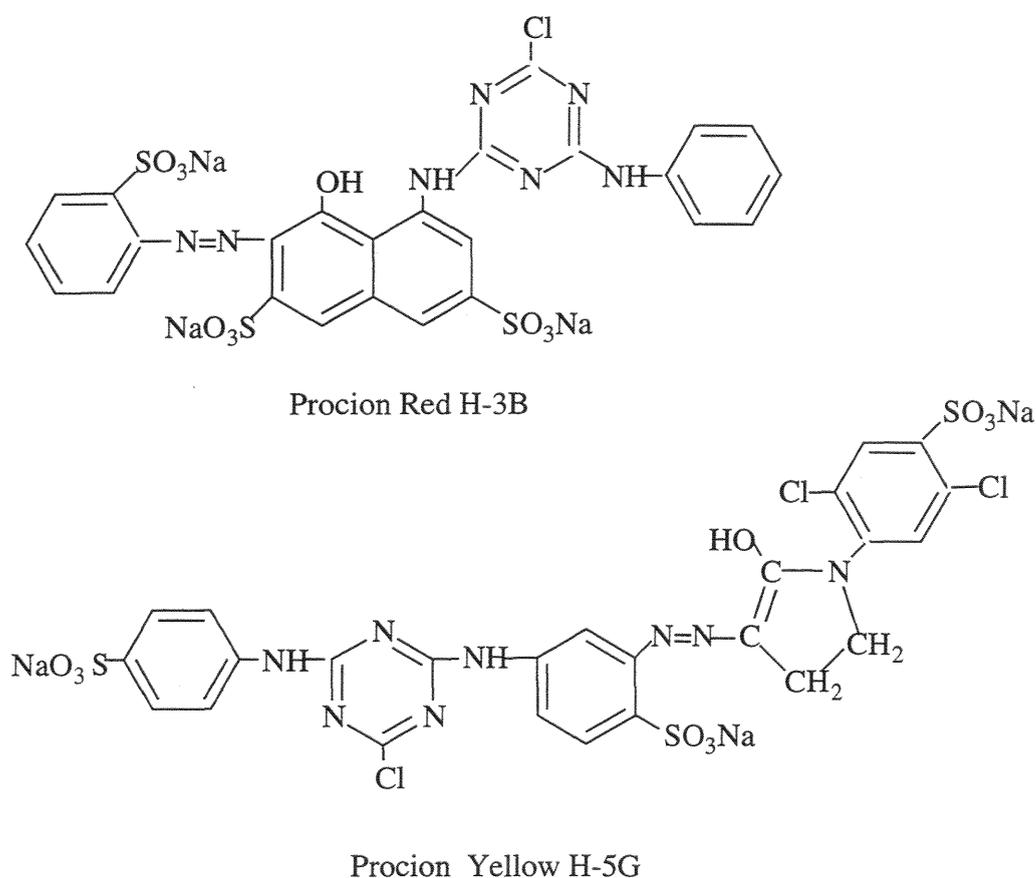


Figure 49 : colorants utilisés pour modifier le bois.

Ces substrats sont considérés comme des échangeurs «forts» de cations grâce aux groupements -SO₃Na. Notons cependant que ce traitement ne permet pas de fixer de façon covalente les groupements fonctionnels échangeurs sur le substrat (88).

De la sciure de bois d'Akamatsu a été modifiée chimiquement suivant trois méthodes différentes (89) comme cela est décrit figure 50 :

Les substrats non modifiés et ceux échangeurs de cations subissent au préalable un lavage basique comme décrit ci-dessous :

0,2 g de sciure est agité avec 50 ml d'une solution aqueuse de NaHCO_3 1N pendant 1 heure à température ambiante avec 2*50 ml d'eau distillée.

Les cations métalliques utilisés pour les tests d'extraction ont été choisis en raison de leur toxicité mais surtout à cause de leurs emplois courant dans l'industrie sidérurgique et électrochimique. Le colorant cationique sélectionné est un composé que l'on peut trouver dans certains effluents d'industries textiles.

Méthodes d'extraction :

Essais en réacteur discontinu.

Des solutions aqueuses synthétiques sont préparées à partir de sels métalliques ou de colorants à différentes concentrations.

La sciure (0,2 g) est agitée avec 10 ml de solution ionique à température ambiante. Soit la sciure est filtrée sur papier filtre et rincée avec 50 ml d'eau distillée, soit 5 ml de surnageant sont prélevés à l'aide d'une pipette.

Essai en réacteur continu.

La sciure (1 g) est placée dans un réacteur cylindrique 1,2 cm de diamètre et 7,8 cm de hauteur.

Afin d'éviter les bulles d'air, la sciure est préalablement humidifiée avec 25 ml d'eau distillée. Le débit de la pompe peristaltique est réglé à $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. L'extraction est réalisée en circuit fermé. Après saturation des sciures, 90 ml d'eau distillée circule en circuit ouvert pour éliminer les cations interstitiels.

Le schéma figure 51 représente le montage expérimental :

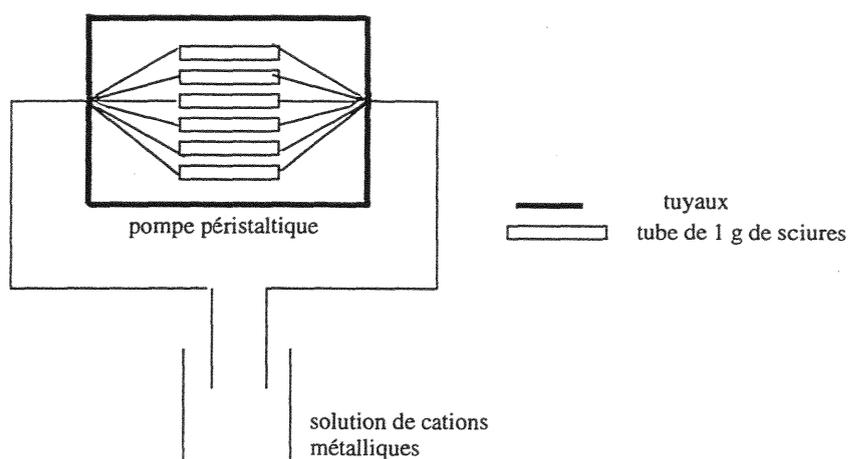


Figure 51 : montage expérimentale.

Analyses :

Détermination de la capacité d'échange ionique.

- dosage des fonctions acide carboxylique (cf II.1.1.1.1.)
- dosage des fonctions ammonium quaternaire par la méthode de Kjeldhal (cf annexe 7)

Détermination de la teneur en métaux extraits.

L'analyse de la concentration en métaux retenus sur le bois modifié peut être effectuée par minéralisation sèche ou humide; la dernière technique étant plus adaptée pour les métaux dits « volatils ».

Analyse directe par minéralisation sèche des sciures.

Les sciures mises en contact avec les solutions synthétiques sont placées dans des capsules en quartz et introduites dans un four dont la température est progressivement amenée jusqu'à 500°C. La minéralisation dure 4 heures. Après refroidissement (15 heures), le résidu minéral est repris avec 20 ml d'acide nitrique 1N. Ce volume est ensuite complété jusqu'à 50 ml avec de l'eau distillée.

Les solutions obtenues sont filtrées sur papier filtre puis analysées à l'aide d'une torche à plasma ICP.

Analyse directe par minéralisation humide des sciures.

les sciures sont placées dans 10 ml d'une solution de H₂O₂ à 30 % dans l'eau pendant 24 heures à température ambiante. Puis 10 ml d'acide nitrique (15 N) est ajouté. Le mélange est chauffé progressivement de telle sorte qu'il ne reste plus que 5 à 6 ml d'acide. Le résidu liquide est ensuite complété jusqu'à 100 ml d'eau distillée. La solution est filtrée sur papier filtre puis analysée à l'aide d'une torche à plasma. D'éventuelles dilutions peuvent être nécessaires dans le cas de solutions très concentrées (1000 à 10000 mg.l⁻¹).

Détermination de la teneur en colorant extrait.

Analyse indirecte par mesure de l'absorbance du bain d'extraction.

La mesure de l'intensité de coloration du surnageant après extraction permet d'accéder à la concentration en colorant restant dans le surnageant et donc à la quantité d'ions extraite par la sciure.

L'absorbance des surnageants est déterminée par un spectrophotomètre UV/VIS (Perkin Elmer Lambda 16) à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption pour la solution colorée. Lorsque l'absorbance A est proportionnelle à la concentration C du colorant en solution dans l'eau, la loi de Beer Lambert peut être appliquée comme suit : $A = \epsilon.L.C.$ où ϵ est le coefficient d'absorption maximale déterminé à la longueur d'onde d'absorption maximale. Une courbe d'étalonnage est établie à partir de solutions exactement concentrées pour déterminer ϵ ainsi que la zone d'application de la loi.

II.2.3. Résultats et discussion.

II.2.3.1. Extraction des métaux lourds.

Extraction de métaux lourds par des sciures modifiées avec des anhydrides d'acide cyclique.

Des sciures modifiées par divers anhydrides d'acide sont impliquées dans l'extraction du cuivre et du cadmium contenus dans l'eau.

Essais d'extraction du cuivre (II) et du cadmium (II) à l'aide de sciures estérifiées avec l'anhydride succinique.

Les tests sont réalisés à partir de sciures modifiées à 29 % avec de l'anhydride succinique et sont comparés à ceux réalisés avec des sciures brutes.

Le tableau 22 regroupe les caractéristiques de chaque type de sciure utilisée ainsi que les estimations de leur capacité d'échange :

substrat	valeur d'acidité (méq/g)	valeur de saponification (méq/g)	capacité d'échange (mg/g)	
			cuivre	cadmium
bois brut	0,07	1,03	(a) 2,2 (b) -	(a) 4 (b) -
bois modifié (gain de masse 29 %)	2,5	5,8	(a) 72 (b) 92	(a) 141 (b) 163

(a) estimation à partir de l'acidité

(b) estimation à partir du gain de masse

Tableau 22 : caractéristiques des sciures estérifiées avec l'anhydride succinique.

L'élimination des ions métalliques a été effectuée sur 0,2 g de sciure dans 10 ml de solution synthétique, en réacteur discontinu pendant 10 minutes.

Les sciures récupérées ont subi l'analyse directe après minéralisation humide des substrats contenant du cadmium et minéralisation sèche des substrats contenant du cuivre. Le tableau 23 expose les résultats d'extraction :

sciure	ion	concentration de la solution synthétique (mg/l)					
		100		1000		10000	
		E (%)	A (mg/g)	E (%)	A (mg/g)	E (%)	A (mg/g)
bois brut	Cu	47,2	2,3	5,8	2,9	0,8	3,9
	Cd	47,8	2,4	5,9	3	0,9	4,6
bois modifié	Cu	98	4,9	100	50	21,2	105,8
	Cd	97	4,8	100	50	22,8	114

E= quantité de cations éliminés; A= quantité de cations retenus sur la sciure.

Tableau 23: résultats d'extraction du cuivre et du cadmium par des sciures estérifiées avec l'anhydride succinique.

Les sciures estérifiées avec l'anhydride succinique possèdent une grande capacité d'adsorption pour le cadmium (II) et le cuivre (II) comparée à celle des sciures brutes. A faible concentration, la totalité du cuivre et du cadmium contenue dans la solution synthétique est éliminée par la sciure modifiée. A concentration élevée (10000 mg / l), la quantité de métal extraite est faible, de l'ordre de 20 %; les sciures atteignent alors un seuil de saturation.

Les quantités retenues sur le substrat sont proches ou supérieures à leurs capacités d'échange.

Dans le cas de l'extraction du cuivre, la masse de métal retenue sur la sciure modifiée est largement supérieure à la masse théorique maximale de saturation.

Les groupements alcool, carbonyle et éther des unités de lignine (essentiellement les unités guaïcyles) sont considérés comme de bons ligands pour le cuivre (94).

En revanche, la quantité de cadmium adsorbée est quasiment en accord avec la capacité d'échange théorique estimée à partir de la valeur d'acidité si l'on considère un complexe divalent entre le cadmium et les fonctions acide carboxylique.

Notons que l'estimation de la CEi établie à partir du gain de masse ne donne pas d'indication valable sur l'efficacité de l'extraction; ceci peut être dû probablement à la formation de diesters au cours de la transformation du bois.

D'importants phénomènes d'adsorption entre les constituants du bois et les cations métalliques peuvent aussi être mis en jeu. C'est ce que nous avons constaté effectivement au cours de l'extraction du cuivre.

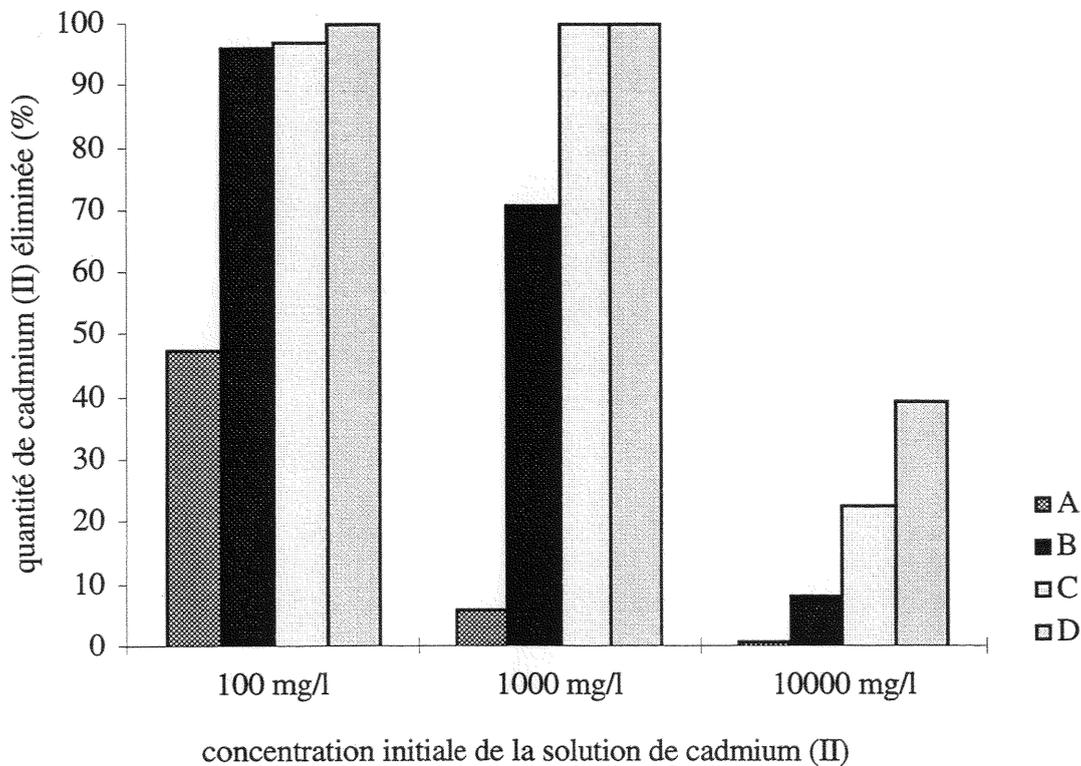
De plus, le cuivre, sous forme d'aquacomplexe peut établir des liaisons hydrogène avec le substrat ou former des complexes avec les unités de cellulose (95) ou de lignine (77).

Enfin, l'ion Cu(II) de taille plus petite que l'ion Cd(II) peut vraisemblablement mieux pénétrer la structure du bois et donc générer beaucoup plus d'interactions avec les constituants de ce dernier.

Influence du taux de modification de la sciure sur l'extraction.

Des sciures modifiées à différents taux avec l'anhydride succinique sont utilisées pour l'extraction du cadmium dans l'eau. Le mode opératoire est le même que celui suivi précédemment.

Les histogrammes représentés figure 52 montrent la quantité de cadmium extraite par les sciures modifiées.



(A = sciure témoin; B = sciure faiblement modifiée (8 %); C = sciure moyennement modifiée (29 %). C= sciure fortement modifiée (80 %)).

Figure 52 : extraction du cadmium (II) par des sciures modifiées avec l’anhydride succinique.

A faible taux de modification, les sciures possèdent déjà une capacité d’adsorption plus élevée que les sciures brutes. Alors que le bois témoin atteint un seuil de saturation à partir de solutions concentrées à 1000 mg/l, le substrat faiblement estérifié extrait plus de 70 % de cadmium.

Les bois moyennement et fortement modifiés éliminent la quasi totalité des ions contenus dans des solutions concentrées jusqu’à 1000 mg/l.

A concentration très élevée (10000 mg/l), le maximum d’adsorption est obtenu avec les sciures modifiées à 80 %.

Le tableau 24 expose les caractéristiques de chaque substrat ainsi que l'estimation de leur CEi et la quantité maximale de cadmium retenue réellement sur la sciure après extraction.

sciure	CEi	acidité	Q1	Q2	quantité de métal retenue		
	(méq/g) (1)	(méq/g) (2)	(mg/g) (3)	(mg/g) (4)	réellement sur la sciure (mg/g) (5)		
					10 ² mg/l	10 ³ mg/l	10 ⁴ mg/l
bois brut	-	0,07	-	4	3,9	4,3	6,2
bois modifiés :							
à 8 %	0,08	1,2	45	67	4,8	35,5	41
à 29 %	2,9	2,9	163	141	4,8	50	114
à 80%	8	3	450	169	50	50	198

(1) capacité d'échange théorique déterminée à partir du gain de masse; (2) quantité d'acide déterminée par dosage; (3) quantité de cadmium déterminée à partir de CEi; (4) quantité de cadmium déterminée à partir du dosage d'acide; (5) quantité de cadmium dosée à l'aide d'une torche à plasma

Tableau 24 : capacités maximales d'échange ionique des sciures estérifiées avec l'anhydride succinique.

Pour les concentrations en solutions initiales de 100 et 1000 mg/l, les masses de cadmium extraites sont inférieures aux masses maximales calculées à partir du gain de masse ou de la valeur d'acide.

En présence de solutions fortement concentrées (10000 mg/l) et avec des sciures fortement modifiées (80 %), l'élimination est plus élevée que prévue. Ceci pourrait s'expliquer par des phénomènes d'interactions entre l'ion Cd (II) et les constituants du bois tels que les unités guaïcycles de la lignine et l'holocellulose.

Soulignons qu'au cours du dosage d'acidité, l'accessibilité des groupements acide carboxylique devient de plus en plus difficile lorsque l'encombrement stérique est important. De plus, la déprotonation est moins rapide compte tenu des interactions électroniques existantes. Ces constatations impliquent donc une sous-estimation de la CEi déterminée à partir de la valeur d'acide.

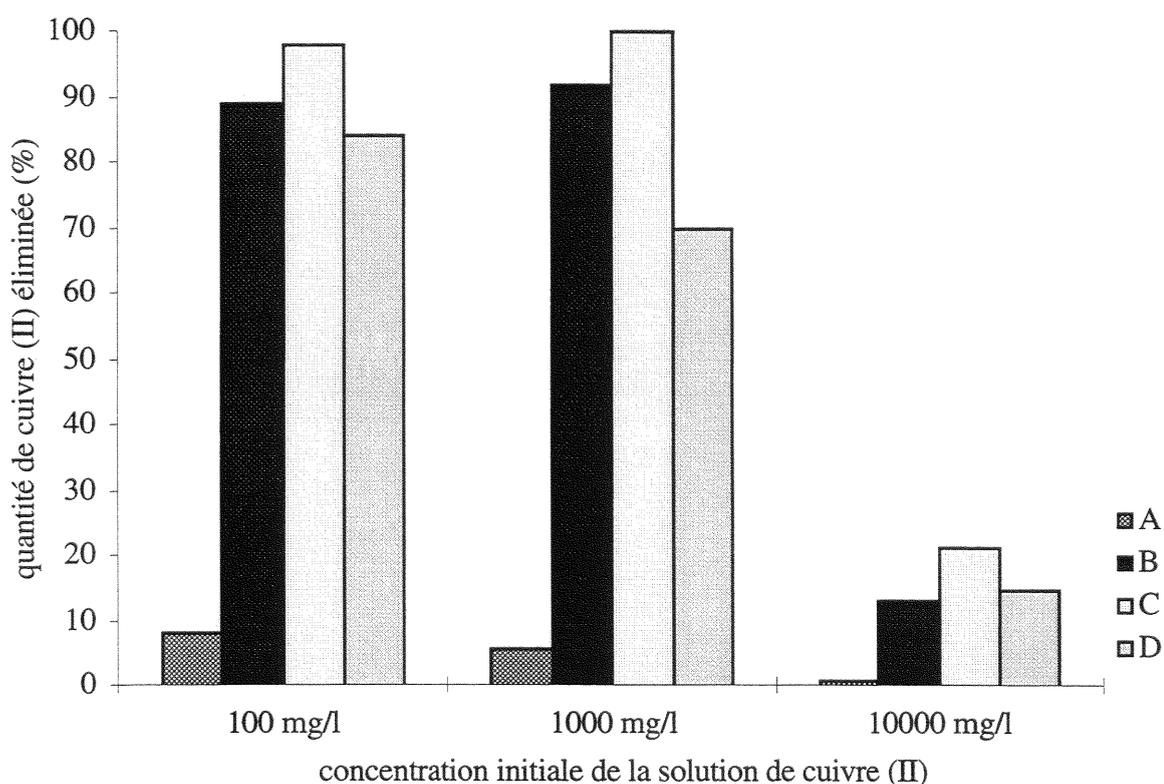
Enfin, lorsque la concentration en anhydride succinique est élevée, la quantité de diesters augmente et le gain de masse n'est plus corrélatif avec la CEi.

influence de la structure de l'anhydride estérifié avec le bois sur l'extraction.

L'étude de l'influence de la structure moléculaire du bois modifié sur l'extraction du cuivre (II) a été réalisée à partir de substrats modifiés avec les anhydrides phtalique, succinique et 2,3 pyridine dicarboxylique.

Les sciures modifiées possèdent une valeur d'acidité de 2,2 méq/g de bois, soit une CEi maximale de 69,9 mg/g de bois pour l'extraction du cuivre (II).

Les histogrammes figure 53 expriment le pourcentage d'élimination du cuivre contenu dans une solution aqueuse concentrée à 100, 1000 ou 10000 mg/l.



(A= sciure témoin; B= sciure modifiée avec l'anhydride phtalique; C= sciure modifiée avec l'anhydride succinique; D= sciure modifiée avec l'anhydride 2,3 pyridine dicarboxylique)

Figure 53 : extraction du cuivre (II) par des sciures modifiées avec différents anhydrides d'acide cyclique.

En présence de solutions concentrées à 100 mg/l, l'efficacité d'extraction des différents substrats est très proche (90 % d'élimination en moyenne).

Avec des solutions concentrées à 1000 mg/l, les sciures modifiées avec l'anhydride succinique extraient plus de cuivre que les substrats estérifiés avec l'anhydride phtalique et

l'anhydride 2,3 pyridine dicarboxylique. Il en est de même dans le cas des concentrations très élevées.

La présence du noyau aromatique de l'ester phtalique ainsi que le cycle azoté de l'ester pyridinique rendraient les sites d'échange moins accessibles pour le cuivre (II).

. Extraction de métaux lourds par des sciures modifiées avec l'acide acrylique.

Essais en laboratoire.

Une première étude a été conduite en collaboration avec Mlle Geai (96) qui a effectué les analyses minérales à l'INRA de Nancy.

Des sciures greffées avec l'acide acrylique à 2,8 % et 31,2 % ont été utilisées pour des essais d'extraction du cuivre, du nickel et du cadmium en réacteur continu à l'aide de colonnes de percolation employées en circuit fermé.

Le tableau 25 exprime les taux d'acidité et les capacités de piégeage des sciures modifiées :

sciure	gain de masse (%)	C1 (méq/g)	C2 (méq/g)
témoin	-	-	0,03
faiblement greffée	2,8	0,19	0,44
fortement greffée	31,2	2,2	1,81

C1 =capacité d'échange déterminée par le gain de masse; C2 = capacité d'échange déterminée par dosage; C= acidité /2.

Tableau 25: caractérisation des sciures greffées avec l'acide acrylique.

Essais d'extraction du Cu (II), Ni (II) et Cd (II).

Les concentrations en cations métalliques dans des solutions synthétiques ont été déterminées de manière à saturer complètement les sciures.

Les solutions de cuivre et de nickel concentrées à 1000 mg/l circulent pendant respectivement 14 et 13 minutes , celles de cadmium concentrées à 2000 mg/l passent pendant 25 minutes. Chaque essai est répété deux fois. Les résultats d'extraction sont reportés dans le tableau 26 :

sciures	quantité de cuivre extraite		quantité de nickel extraite		quantité de cadmium extraite	
	mg/g	méq/g	mg/g	méq/g	mg/g	méq/g
témoin	2,18	0,03	2,74	0,05	4,85	0,04
faiblement greffée	46,9	0,74	39,8	0,68	76,1	0,68
fortement greffée	104	1,63	97,3	1,66	168	1,49

Tableau 26 : extraction du cuivre, du nickel et du cadmium par des sciures modifiées avec l'acide acrylique.

les sciures greffées possèdent une capacité d'extraction plus élevée que celles des sciures brutes.

Les substrats fortement modifiés éliminent plus de métaux que ceux faiblement modifiés. La nature de l'ion a peu d'influence sur les résultats.

Les capacités d'échange réelles des sciures « polyacryliques » ne sont pas en accord avec celles déterminées à partir des valeurs d'acide et des gains de masse . Ceci peut s'expliquer d'une part par l'encombrement stérique et l'environnement stéréoelectronique particulier qui impliquent un mauvais dosage, d'autre part par des pertes de matières au cours de la transformation qui sont accentuées lorsque la quantité de réactif utilisée est faible.

Essais de désorption des cations métalliques.

Les lessivages des colonnes sont effectués en circuit ouvert sur 0,8 g de sciure pendant 48 heures.

Le tableau 27 regroupe les quantités de cations retenus sur les sciures avant et après élution :

quantité de cations fixée (mg/g de sciure)

cation	sciure	quantité de cations fixée (mg/g de sciure)			
		avant élution	élution à l'eau	élution basique pH8	élution acide pH3
Cu (II)	témoin	2,2	1,4	1,3	0,1
	faiblement greffée	46,9	46	47	0,2
	fortement greffée	104	103	104	10,5
Ni (II)	témoin	2,74	2	1,9	< 0,01
	faiblement greffée	39,8	38,2	38	0,1
	fortement greffée	97,3	95	95	< 0,1
Cd (II)	témoin	4,85	3,6	3,6	< 0,1
	faiblement greffée	76,1	74,8	75	0,1
	fortement greffée	168	167	166,8	23

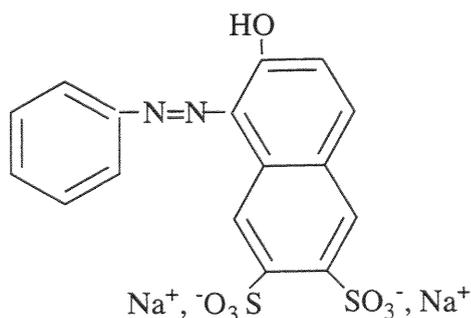
Tableau 27 : désorption des métaux retenus sur les sciures greffées.

Les éluions à l'eau et au bicarbonate de sodium provoquent de très faibles désorptions des métaux, essentiellement dues aux effets mécaniques. La régénération de la colonne est possible dans le cas d'un lessivage avec l'acide chlorhydrique.

II.2.3.2. Extraction de colorants par des sciures greffées avec le chlorure de 2-(méthacryloyloxyéthyl)-triméthylammonium.

Bien que n'ayant pas encore d'application industrielle, cette étude permet de développer de nouvelles voies pour la dépollution d'effluents contenant certains colorants issus de l'industrie textile.

La sciure ammonium quaternaire utilisée est greffée à 70 % et possède une capacité d'échange de 1,97 méq/g (déterminée par dosage). Le colorant choisi est orange G. Sa formule chimique et ses caractéristiques spectrales sont données figure 61 :



Masse molaire = 452,38

$\lambda_{\max} = 475 \text{ nm}$ (longueur d'onde au maximum d'adsorption)

$\epsilon_{\max} = 19530 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Une courbe d'étalonnage établie à partir de solutions colorées à concentrations exactement connues a mis en évidence que l'application de la loi de Beer-Lambert pouvait être suivie pour des concentrations inférieures à 10 mg/l.

200 mg de sciure peuvent retenir au maximum 88 mg de colorant.

le tableau 28 montre le taux de décoloration des solutions avec des sciures brutes et des sciures greffées après 2 heures en réacteur continu :

sciure	concentration initiale (mg/l)	absorbance	concentration du surnageant (mg/l)	quantité de colorant extrait	
				%	mg
bois brut	0	0,0904	-	-	-
	2	0,0842	1,95	2,5	$5 \cdot 10^{-4}$
	8	0,3049	7,06	11,7	$4,68 \cdot 10^{-3}$
	10	0,1820	8,43	15,7	$1,52 \cdot 10^{-2}$
	50	0,1273	29,50	40,9	0,204
	100	0,1839	85,20	14,8	0,148
	500	0,2052	475,3	4,9	0,245
	1000	0,2078	962,2	3,8	0,380
	2500	0,4042	2340,8	6,3	0,160
	5000	0,4136	4790,6	4,2	0,210
	10000	0,3940	9127,1	8,7	0,870
sciures greffées 1,97 méq/g	0	0,0278	-	-	-
	10	0	0	100	0,1
	50	0,014	0,33	99,3	0,496
	100	0,210	4,91	95	0,95
	500	0,1487	34,4	93	4,65
	1000	0,4246	98,3	90,2	9,02
	2500	0,2160	200	92	23
	5000	0,2522	473,2	90,5	45,2
10000	0,3007	1393	86	86	

(pour des concentrations élevées le surnageant a été dilué afin de rester dans le domaine de la loi de Beer-Lambert.)

Tableau 28 : extraction de colorant avec des sciures fonctionnalisées avec des groupements ammonium quaternaire.

La mise en suspension dans l'eau de sciures de bois lavées entraîne encore un faible relargage de matières minérales et organiques plus ou moins colorées qui peuvent modifier la composition de l'eau.

Lors des essais, nous avons tenu compte des variations minoritaires de la composition de l'eau.

Le pouvoir de décoloration des sciures brutes est très aléatoire. En effet, pour de très faibles ou de très fortes concentrations, l'élimination n'est pas quantitative. En revanche, lorsque la solution colorée est concentrée à 50 mg/l, le substrat peut retenir jusqu'à plus de 40 % de colorant. Dans ce cas, d'importants phénomènes d'adsorption ont lieu et dépendent plus de la concentration que de la quantité de colorants.

Le pouvoir de décoloration des échantillons greffés est élevé puisque le taux moyen d'élimination est supérieur à 90 % pour des concentrations allant de 10 à 10000 mg/l. A concentration élevée, les taux d'extraction sont réduits puisque la quantité de colorant retenue sur le substrat est très proche du seuil de saturation (88 mg).

Les résultats sont en accord avec la formation d'un complexe ionique divalent entre l'ammonium greffé et le colorant par échange avec le contre ion Cl⁻.

II.2.3.3. Comparaison des sciures modifiées avec les résines échangeuses d'ions.

A la manière d'une résine échangeuse d'ions complexante de type carboxylique ou ammonium quaternaire, les sciures modifiées peuvent fixer de façon quantitative certains métaux et colorants.

L'hydratation des groupes fonctionnels provoque leur dissociation ionique en faisant apparaître l'ion antagoniste interagissant électrostatiquement avec les charges fixées sur le substrat ligneux.

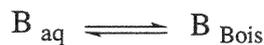
Il s'établit un équilibre hétérogène entre l'ion contenu dans la solution aqueuse et le contre ion de la sciure :



Dans le cas des résines échangeuses d'ions, il existe un phénomène d'adsorption des composés ioniques ou non qui se traduit par un équilibre de pénétration du composé à l'intérieur du grain de résine sans aucun phénomène d'échange :



Dans le cas des sciures, une partie de la rétention peut alors être décrite comme un processus d'adsorption :



Ce phénomène est souvent représenté à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui établit une relation entre la quantité de produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g) et la concentration initiale de ce même produit (mg/l).

Les sciures greffées possèdent en plus des résines des constituants susceptibles d'interagir avec certains ions.

La structure moléculaire du grain de résine présente des caractéristiques morphologiques très différentes du grain de sciure greffé. Suivant la nature de l'élément à extraire, les gels synthétiques peuvent être microporeux, isoporeux ou macroporeux, avec un réseau plus ou moins réticulé. En revanche, la sciure de bois greffée ou estérifiée ne présente pas de véritable réseau. Toutefois, les chaînes polymériques greffées de longueurs variables peuvent interagir entre elles et générer un pseudoréseau susceptible d'influencer l'accessibilité des sites d'échange et la rétention des éléments extraits.

Enfin, les propriétés de gonflement des sciures greffées peuvent être étudiées au même titre que celles des résines dans la mesure où l'activité « osmotique » de l'électrolyte interne cause une augmentation de l'entrée d'eau au sein de l'échangeur.

L'étude du gonflement dans l'eau de sciures modifiées ou brutes est réalisée sur 0,5 g de substrat introduit dans 100 ml d'eau pendant 7 heures à température ambiante.

La teneur en eau est déterminée comme suit :

$$\text{Teneur en eau (\%)} = 100 * \frac{\text{masse d'eau (g)} / \text{masse substrat (g)}}{\left[\text{masse d'eau (g)} / \text{masse substrat (g)} \right] + 1}$$

Le tableau 29 montre les résultats obtenus à partir de sciures ayant subies différents traitements :

sciure	taux de greffage (mM/g de bois)	teneur en eau (%)	
		sans traitement	après traitement basique
brute	0	63	64
estérifiée avec l'anhydride succinique	6,9	45	68,9
greffée avec l'acide acrylique	5,14	61	93,6
greffée avec le chlorure de 2- (méthacryloyloxyéthyl)triméthyl -ammonium	3,33	75	-

tableau 29: teneur en eau des sciures d'épicéa brutes et modifiées chimiquement.

Les sciures modifiées et traitées pour l'extraction possèdent une capacité de gonflement à l'eau supérieure à la sciure brute. L'augmentation de volume du substrat accroît l'accessibilité des sites d'échange et permet une meilleure extraction. Notons que les sciures greffées avec l'acide polyacrylique puis traitées par NaHCO_3 possèdent un pouvoir de gonflement particulièrement important.

III MODIFICATION CHIMIQUE DU BOIS PAR IMPREGNATION DE NOUVEAUX DERIVES DU POLYGLYCEROL. ETUDE DE LA STABILITE DIMENSIONNELLE DU MATERIAU.

La fabrication des esters méthyliques d'huile végétale de colza ou de tournesol produit des quantités importantes d'un coproduit (10 % de l'huile mis en œuvre), la glycérine dont il faut s'assurer de nouveaux débouchés.

Par ailleurs, les efforts de recherche ont abouti à différentes méthodes de stabilisation du bois par modification chimique ou par adjonction de produits au sein de ce matériau.

Des adjonctions de polyéthers comme les polyéthylène glycols (PEG) apportent, en particulier, une stabilisation dimensionnelle du bois. Il est à remarquer que les polyglycérols (PG) sont des chaînes polyéthérées de type PEG qui apportent des fonctions hydroxyles libres.

Nous avons donc dans cette partie étudié l'utilisation de dérivés industriels du glycérol en tant qu'agents de stabilisation dimensionnelle du bois.

En effet, les polymères du glycérol doivent être aptes à s'associer par liaisons hydrogène aux polymères constitutifs des fibres de bois et permettre un contrôle de l'humidité dans le matériau. Un tel contrôle présente un grand intérêt au plan biologique, pour la réduction des agressions par les champignons xylophages et au plan physique, en permettant d'éviter les retraits, les fentes, les cassures du bois lors des variations de l'humidité ambiante.

Dans un premier temps, nous effectuons un rappel bibliographique à propos de la nature et de l'utilisation générale des polyglycérols ainsi que sur les mécanismes de stabilisation dimensionnelle du bois.

Dans un second temps, nous présentons un bref récapitulatif des différents travaux déjà réalisés au laboratoire et portant sur des essais d'imprégnation de polyglycérol dans des éprouvettes de bois. L'influence de la structure des composés hydroxylés ainsi que des solvants et des concentrations employés est étudiée.

Enfin, nous envisageons de lier durablement au bois les dérivés du glycérol et d'étudier la stabilité dimensionnelle du nouveau matériau modifié. En effet, les fonctions hydroxyles des polyglycérols constituent des points de fixation qui permettent d'accrocher sur leur chaîne différents motifs chimiques dont, en particulier, des fonctions susceptibles de réagir avec le matériau.

III.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.

III.1.1. Généralités sur les polyglycérols et leurs dérivés.

Le polyglycérol peut être obtenu par polymérisation en présence de catalyseur avec du glycérol ou glycérol carbamate entre 150°C et 350°C (97).

Des études thermogravimétriques montrent que la stabilité thermique des polyglycérols est améliorée avec l'accroissement du degré de polymérisation (980). La perte de poids du polyglycérol commercial avec la température permet de déterminer sa contenance en eau et en glycérol. En ce qui concerne les esters d'acides gras du polyglycérol, leur perte de poids ne dépend pas du degré d'estérification.

L'application la plus courante est l'utilisation des esters d'acide gras de polyglycérol comme tensioactifs dans les industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques (99).

Le polyglycérol et les esters de polyglycérol entrent aussi dans la formulation de nombreux fongicides, bactéricides et insecticides. Ils sont toujours associés en synergie avec d'autres agents fortement biocides (100-101).

Le polyglycérol intervient dans la fabrication de résines thermoplastiques de films et de papiers. En effet, son ajout confère au matériau de bonnes propriétés physicomécaniques telles que l'élasticité (102), la rigidité (103) l'adhésion et l'antistatisme (104). L'ajout de polyglycérol accroît le pouvoir d'adsorption de l'eau des résines (105).

Enfin, les esters d'acide gras de polyglycérol interviennent dans la formulation d'agents antibuée et antimousse (106-108).

III.1.2. Mécanisme de la stabilisation dimensionnelle du bois (2)

La variation dimensionnelle du bois en fonction de l'humidité entraîne souvent une détérioration du matériau. Ainsi, le retrait du bois au cours du séchage induit des contraintes mécaniques qui peuvent mener jusqu'au fissurage interne ou externe rendant alors le matériau inutilisable.

Le traitement chimique du bois par imprégnation d'un réactif à l'intérieur des parois cellulaires et / ou dans le lumen peut remédier partiellement ou totalement à ce problème.

Le coefficient de stabilité dimensionnelle noté ASE (Anti Swelling Efficiency) définit le degré de stabilisation dimensionnelle du bois qui a subi un / des traitement(s) chimique(s). Il est déterminé sur le bois humide lorsque celui-ci est placé soit dans une étuve à humidité contrôlée soit dans un bain d'immersion constitué d'eau distillée.

Le calcul de l'ASE s'effectue en deux étapes :

- tout d'abord, des coefficients de gonflement volumétrique sont déterminés selon l'expression suivante :

$$S = \frac{V_2 - V_1}{V_1}$$

où S est un coefficient de gonflement, V_2 le volume du bois humide et V_1 le volume du bois sec.

Puis l'ASE est alors défini comme suit :

$$ASE (\%) = \frac{S_1 - S_2}{S_1} * 100$$

Où S_2 est le coefficient de gonflement volumétrique du bois modifié chimiquement et S_1 celui du bois brut.

Pour la grande majorité des traitements chimiques du bois, une stabilisation dimensionnelle s'obtient en encombrant les parois cellulaires : les réactifs introduits à l'intérieur des parois modifient la cohésion des différents polymères en les écartant les uns des autres ce qui implique une structure du bois « gonflée »; cet encombrement empêche alors l'entrée d'eau.

Notons que les réactifs peuvent être liés de façon covalente avec des unités constitutives du matériau ou simplement déposés. Dans le cas où le réactif est introduit dans le lumen cellulaire, le remplissage des espaces vides peut bloquer la structure du bois et empêcher aussi l'eau de pénétrer.

Dans le tableau 30 sont rassemblés quelques exemples de valeurs de stabilisation dimensionnelle de bois modifiés :

traitement chimique	gain de masse (%)	ASE (%)
anhydride acétique ou cétène	20 à 25	70
anhydride phtalique	130	100
formaldéhyde	7	90
acrylonitrile	30	60
oxyde de propylène, de butylène ou épichlorhydrine	20 à 25	70
impreg (phenol-formaldéhyde)	35	70 à 75
compreg (phénol-formaldéhyde)	30	90 à 95

Tableau 30 : exemples de stabilisation dimensionnelle de quelques bois modifiés.

III.2. TRAITEMENTS DU BOIS PAR IMPREGNATION DE POLYGLYCEROLS ET DE LEURS DERIVES.

Une première étude est portée sur l'évaluation de différents dérivés du glycérol en tant qu'agents de stabilisation dimensionnelle du bois. Ce travail a surtout été développé par A.Héjazy.

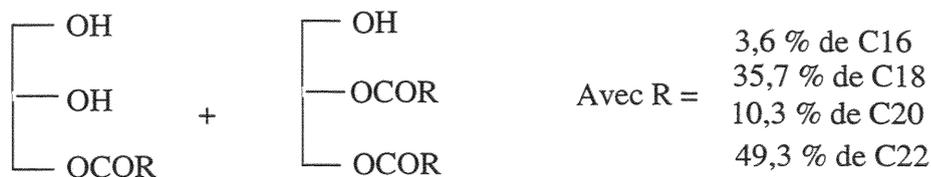
II.2.1. Matériels et méthodes.

III.2.1.1. Présentation des produits chimiques utilisés

Le glycérol et tous ses dérivés ont été préparés dans les laboratoires de la société NOVANCE à Compiègne.

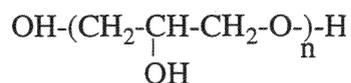
- Le glycérol : répondant à la formule $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, le glycérol est un triol soluble dans l'eau et dans les solvants organiques.

- Un mélange d'esters de glycérol : le produit utilisé est un mélange de mono et diglycérade de colza pour lesquels la partie acide gras varie de C_{16} à C_{22} .



Ces esters sont solubles dans les alcools (méthanol, éthanol), le toluène, le dichlorométhane, insolubles dans l'eau.

- Des polyglycérols de formule :



Deux polyglycérols ont été utilisés :

. PG6 constitué de 6 unités glycérol, de poids moléculaire 462 g, possède 8 groupements hydroxyyles.

. PG10 constitué de 10 unités glycérol, de poids moléculaire 758 g, possède 12 groupements hydroxyyles.

Ces composés sont solubles dans l'eau.

- Des esters de polyglycérols :

. esters de coprah : 1,5 (C6-C18) PG10. Il est constitué d'un polyglycérol renfermant 10 unités glycérol et possède 1,5 moles d'acide gras (C6-C18) par mole de polyglycérol.

. esters de colza : 1(C16-C18) PG 2,9 et 1(C6-C18)PG2. Il est constitué d'un polyglycérol renfermant 2,9 unités glycérol et possède 1 mole d'acide gras (C16-C18) par mole de polyglycérol. Ces composés sont solubles dans les alcools et légèrement solubles dans l'eau.

. ester « ricinoléïque » : 1,5(C18-OH)PG10. Il est constitué d'un polyglycérol renfermant 10 unités glycérol et possède 1,5 moles d'acide ricinoléïque par mole de polyglycérol.

(annexe 8 : caractérisations spectrales des polyglycérols et de leurs dérivés)

III.2.1.2. Méthodes expérimentales

Préparation des éprouvettes.

Des éprouvettes de Pin sylvestre (*Pinus sylvestris L.*) et de hêtre (*Fagus sylvatica*), de dimensions 15 mm* 25 mm* 50 mm selon les directions radiale, tangentielle, longitudinale sont prélevées dans le bois d'aubier. Elles sont séchées à l'étuve à 70°C pendant trois jours puis pesées à 0,01 g près pour connaître leur masse sèche m_0 .

Solutions d'imprégnation.

Les éprouvettes sont imprégnées avec des solutions de glycérol, de polyglycérol, d'esters de coprah et de colza dans l'eau, l'éthanol ou le white spirit.

Traitement des éprouvettes.

Les éprouvettes sont imprégnées suivant un standard européen, la norme EN 113. Elles sont placées (8 pour chaque imprégnation) dans un récipient de traitement de manière à ce que la plus grande partie de leur surface reste dégagée. Chaque récipient est placé dans une cloche à vide pendant 15 minutes à la pression de 7 mbars. Après ce délai, la solution d'imprégnation est introduite par aspiration dans le récipient de manière à recouvrir complètement les éprouvettes. Après retour à la pression atmosphérique, les blocs sont laissés immergés pendant 2 heures à l'issue desquelles ils sont séchés à l'étuve (70°C) jusqu'à la stabilisation de leur masse (m_1).

Les dimensions de chaque éprouvettes sont alors mesurées à l'aide d'un palmer. Le gain de masse peut être calculé d'après l'expression suivante :

$$\text{gain de masse (\%)} = 100 * (m_1 - m_0) / m_0$$

Humidification des éprouvettes.

Deux tests d'humidification peuvent être appliqués pour calculer l'ASE :

1^{ère} méthode :

les éprouvettes sont placées dans un dessiccateur contenant une solution saturée de sulfate de cuivre qui permet de fixer une humidité relative du milieu à 96 %.

Lorsque la masse des éprouvettes est constante, l'équilibre est atteint. L'ASE peut alors être calculé après avoir relevé les dimensions du bois humide.

. 2^{ème} méthode :

les éprouvettes sèches, préalablement mesurées sont introduites dans un cristallisateur rempli d'eau et sont maintenues sous l'eau par un büchner renversé. Le cristallisateur est alors introduit à l'intérieur d'une cloche à vide puis le vide est appliqué (30 mm Hg) pendant 30 minutes. Lorsque la pression atmosphérique est rétablie, l'eau pénètre à l'intérieur du bois et les éprouvettes coulent au fond du cristallisateur. Vingt-quatre heures plus tard, l'eau est changée et l'opération « vide-pression » est reconduite. Au total quatre « vide-pression » sont appliqués en quatre jours. Les dimensions des éprouvettes gonflées sont ensuite mesurées et l'ASE calculée.

Lessivage.

Les éprouvettes peuvent être lessivées à l'eau froide suivant la norme NF41-565. A l'issue du lessivage, les blocs séchés sont pesés afin de déterminer la quantité de produits lessivée :

$$\text{produit lessivé (\%)} = (m_1 - m_2) * 100 / (m_1 - m_0)$$

où m_1 correspond à la masse du bois sec après imprégnation, m_2 à celle après lessivage et m_0 la masse avant imprégnation.

III.2.2. Résultats et discussion.

Cette partie est un résumé du travail réalisé par A. Héjazy (109)

III.2.2.1. Mesure de la stabilité dimensionnelle des éprouvettes imprégnées en solution aqueuse.

Les résultats concernant l'imprégnation, les mesures d'ASE et le lessivage d'éprouvettes de hêtre et de pin par différentes solutions de glycérol, polyglycérol et dérivés sont rassemblés dans les tableaux 31 et 32 :

Solution d'imprégnation	m ₀ (g) (1)	m ₁ (g) (1)	% de produit retenu (2)	ASE après imprégnation (3)	m ₂ (g) (1)	% de produit lessivé (4)
Glycérol	10 % dans H ₂ O	14,7	9,98	33,6	13,59	83,2
	30 % dans H ₂ O	13,27	17,19	79,16	13,94	82,6
	50% dans H ₂ O	13,37	18,4	89,9		
PG6	10 % dans H ₂ O	13,35	14,74	10,42	13,7	75,2
	30 % dans H ₂ O	13,41	17	26,77	14,98	71,7
	50 % dans H ₂ O	13,6	18,71	37,56	14,56	78,6
PG10	10 % dans H ₂ O	13,62	14,84	8,95	13,88	78,2
	30 % dans H ₂ O	13,45	16,97	26,15	14,31	73,9
	50 % dans H ₂ O	13,37	18,42	37,77	14,4	77,5
1(C16-C18)PG2,9	13,31	14,48	8,76	25,9	14,11	29,6
1,5(C8-C18)PG10	13,69	14,87	8,58	28,7	14,33	52,7
Mélange de mono-diglycérides de Colza 10 % dans ETOH	13,29	14,24	7,11	36,6	14	18,47

(1) Pour chaque valeur, moyenne sur 8 échantillons (+ ou - 0,8)

(2) Par rapport à la masse anhydre du bois, moyenne sur 8 échantillons (+ ou - 1)

(3) Pour chaque valeur, moyenne sur 8 échantillons (+ ou - 5)

(4) Par rapport à la quantité initiale de produit retenu

Tableau 2 : mesure de stabilité dimensionnelle d'éprouvettes de hêtre par différentes solutions de glycérol, polyglycérols et dérivés.

Solution d'imprégnation	m ₀ (g) (1)	m ₁ (g) (2)	% de produit retenu (3)	ASE après imprégnation (4)	m ₂ (g) (1)	% de produit lessivé (5)
Glycérol	10 % dans H ₂ O	10,41	16,5	44,4	9,32	82,4
	30 % dans H ₂ O	9,35	51,56	91,8	9,84	89,3
	50 % dans H ₂ O	10,35	60,75			
PG6	10 % dans H ₂ O	9,27	18,06	36,6	9,68	74
	30 % dans H ₂ O	8,71	55,17	53,13		
	50 % dans H ₂ O	10,31	73,25			
PG10	10 % dans H ₂ O	10,32	12,59	11,1		
	30 % dans H ₂ O	10,47	38,6	40,2		
	50 % dans H ₂ O	8,77	74,15			
I(C16-C18)PG2,9	10,27	11,74	13,1	12,35		
1,5(C8-C18)PG10	10,41	11,78	14,3		11,22	43,7
Mélange de mono-diglycérides de Colza 10 % dans ETOH	10,39	11,7	12,5	10	11,46	13,7

(1) Pour chaque valeur, moyenne sur 8 échantillons (+ ou - 0,9)

(2) Pour chaque valeur, moyenne sur 8 échantillons (+ ou - 1)

(3) Par rapport à la masse anhydre du bois, moyenne sur 8 échantillons (+ ou - 2)

(4) Pour chaque valeur, moyenne sur 8 échantillons (+ ou - 10)

(5) Par rapport à la quantité initiale de produit retenu

Tableau 3 : mesure de stabilité dimensionnelle d'éprouvettes de pin par différentes solutions de glycérol, polyglycérols et dérivés.

Les tests d'humidification ont été effectués selon la méthode utilisant CuSO_4 .

Les valeurs d'ASE obtenues sont dans l'ensemble bonnes (entre 70% et 40% pour des solutions concentrées) avant lessivage des éprouvettes. L'ASE est proportionnelle ici à la quantité de produit introduit dans le bois.

Les molécules hydrophiles telles que le glycérol, PG6 et PG10 sont mieux imprégnées que les dérivés portant des chaînes grasses puisque ces dernières sont peu solubles dans l'eau.

Après lessivage des éprouvettes, plus de 70% de la quantité totale de produits hydrophiles imprégnés est éliminée. En revanche, le lessivage est limité en présence des diglycérides de colza et des esters d'acide gras qui portent des chaînes hydrophobes. Suite à ces premiers résultats, une étude portant sur l'utilisation d'esters de polyglycérols en solution organique a été poursuivie.

III.2.2.2. Mesure de la stabilité dimensionnelle des éprouvettes imprégnées en solution organique

Ce travail a été réalisé par M. Geay.

L'utilisation de solvants organiques permet de solubiliser et donc d'imprégner des quantités importantes de produits. Des éprouvettes de hêtre imprégnées avec des solutions d'esters de polyglycérols en solution dans l'éthanol et le white spirit possède des gains de masse importants. Comme dans le cas des solutions aqueuses, les quantités de produits imprégnés sont proportionnelles à la concentration initiale de la solution.

Dans la cas de l'éthanol, les produits pénètrent directement dans les parois cellulaires ce qui conduit à une bonne stabilisation dimensionnelle; en moyenne les ASE varient de 20 à 25% avec des solutions concentrées en produit de 23 %.

Dans la cas du white spirit, les produits pénétreraient d'abord dans les vides du bois, ne permettant pas de stabiliser ce dernier. Au cours du lessivage, ils diffuseraient dans les parois cellulaires pour conduire à des stabilisations dimensionnelles alors comparables à celles obtenues avec l'éthanol.

III.3. TRAITEMENTS DU BOIS PAR IMPREGNATION DE NOUVEAUX DERIVES DU POLYGLYCEROL CAPABLES DE REAGIR IN SITU.

Les études préliminaires réalisées par simple traitement d'une imprégnation mettent en évidence l'aptitude des polyglycérols à stabiliser dimensionnellement le bois mais aussi leur forte lessivabilité. Dans le but de remédier à cet inconvénient, nous avons envisager de fixer dans le bois les dérivés à l'aide de diverses réactions chimiques. Les méthodes appliquées ont été les suivantes :

- utilisation de diisocyanates et de glycérides.
- utilisation de prépolymères polyglycérol-anhydride maléïque.
- utilisation du mélange glyoxal-polyglycérol.

Ces méthodes déjà étudiées au laboratoire possèdent à la fois des avantages (bonne rétention du produit dans le bois, facilité de réaction, grande solubilité dans l'eau, bonnes ASE...) et des inconvénients (par exemple traitement thermique à température élevée, polymérisation difficile...).

Un bref récapitulatif des résultats obtenus dans ce domaine est dressé dans ce chapitre.

Pour la suite de notre recherche, nous envisageons de mettre au point de nouveaux traitements du bois en impliquant des conditions de réaction les moins dures possibles.

Ce travail nous conduit d'une part à la recherche de nouvelles voies de synthèse de dérivés de polyglycérol qui seraient réactifs avec le bois, d'autre part à la recherche de nouveaux traitements altérant le moins possible le matériau (rôle du solvant, du catalyseur, de la température de polymérisation...).

Les nouveaux dérivés du polyglycérols préparés pourront, une fois imprégnés dans le bois, se lier de façon covalente avec ses constituants, s'homopolymériser au sein de la structure supramoléculaire ou se copolymériser avec certaines unités constitutives. Les principales voies développées sont :

- utilisation d'époxyglycérol.
- utilisation d'acrylate de polyglycérol.
- utilisation de méthacrylate de polyglycérol.

III.3.1. Etude bibliographique.

III.3.1.1. Traitements chimiques du bois avec des polyalcools pouvant réagir in situ.

De nombreux travaux rapportent l'utilisation de polyalcools ou polyalcools modifiés chimiquement pour des traitements spécifiques du matériau bois.

Toutefois nous n'avons recueilli pratiquement aucun résultat concernant des polyglycérols ou des esters de polyglycérols.

La formulation de la solution de traitement ainsi que la méthode employée (température, temps, atmosphère ...) sont fondamentales pour une transformation efficace du matériau. Les propriétés conférées au bois portent souvent sur un domaine étendu (résistance mécanique, fongique, stabilité dimensionnelle).

Nous reportons ici quelques applications faisant intervenir des polyols variés et des glycérols.

Afin d'améliorer la résistance du bois à l'eau ainsi que les propriétés mécaniques de la cellulose, un traitement faisant intervenir la formation de polyesters in situ est réalisé à partir d'acide maléïque et de glycérol (110).

La formation in situ de polyesters pour la protection du bois contre les moisissures est rapporté dans un brevet japonais. Le bois est imprégné avec des acides polycarboxyliques et des alcools polyhydriques ou leurs condensats. Puis le matériau est chauffé de 100 à 160°C (111).

Une autre étude est développée pour fixer le glycérol au bois et prévenir des microcassures lors du traitement thermique :

Le bois est imprégné avec une solution aqueuse d'acide maléïque ou d'anhydride et de glycérol. Le matériau est ensuite séché à une température inférieure à 100°C jusqu'à une humidité proche de 90%. Finalement, les éprouvettes sont soumises à un traitement thermique à 100°C sous presse afin de lier le produit au bois. Le séchage préalable du matériau avant chauffage permet de réduire le nombre de cassures (112).

Ci-dessous sont cités quelques exemples des nouvelles propriétés du bois apportées par des traitements avec des polyols.

-Résistance à l'eau :

des échantillons de bois ont été imprégnés avec une solution aqueuse de polyols en présence de dilauréate de dibutylétain et de diisocyanate. Le bois a ensuite été chauffé sous pression afin de polymériser les produits in situ. Le nouveau matériau possède une très bonne stabilité dimensionnelle (113).

- Résistance à la chaleur et au feu :

des éprouvettes de bois sont imprégnées avec une solution complexe contenant un polyester insaturé de polyol dilué dans le styrène, une résine novolak, des surfactants, des fibres de charbon, des fibres de céramique, des polyisocyanates et du peroxyde de benzoyle. Cette solution est diluée dans du tricrésyl de phosphate avant imprégnation du bois qui est ensuite chauffé à 205°F pour devenir résistant à l'inflammation (114).

Des éprouvettes de bois sont traitées en surface à température ambiante avec un mélange d'acide tétraphosphorique, d'ester d'éthanediol ou de pentaérythritol et des surfactants contenant des polysiloxanes, une résine mélamine formaldéhyde modifiée par un carboxylate d'époxy cyclohexane. Le bois ainsi traité est résistant à la chaleur et au feu (115).

-Résistance mécanique :

une résine d'imprégnation pour le bois est préparée avec un prépolymère de polyuréthane et de polyol dans une solution de butan-2-one. Le bois est très résistant aux chocs (116).

-Résistance aux microorganismes et insectes :

le polyol entre dans la formation d'émulsion de traitement contenant des produits de préservation, des chélates de cuivre, de diglycinate, des sels de borate ou de fluoroborates. Le bois traité avec ce mélange est résistant face aux attaques fongiques (112).

Des polyesters de polyols ont été choisis comme agents véhiculant pour le traitement du bois par des pesticides comme les pyrèthres, l'imidazole, les composés organochlorés et organophosphorés (117).

III.3.1.2. Modifications chimiques de composés polyhydroxylés.

Il est intéressant de modifier chimiquement le polyglycérol afin de le rendre réactif in situ dans le matériau bois.

Très peu de réactions chimiques ont été envisagées sur les polyglycérols et les esters de polyglycérol. Nous avons donc ciblé cette recherche bibliographique sur les polyols en général.

Les composés hydroxylés rassemblent un très grand nombre de famille de produits tels que les diols, les sucres, le glycérol et ses polymères ainsi que leurs dérivés.

Les réactions avec les polyols ont fait l'objet de nombreux brevets. Ces composés sont impliqués dans des réactions classiques réalisés avec les alcools telles que l'estérification, la transestérification, l'acétalisation ou la transacétalisation et la glycidylation.

Nous ne citons ici que des exemples de réactions qui ont un intérêt pour l'objectif que nous poursuivons, la fixation sur le polyglycérol de groupements réactifs avec le bois.

-Réactions d'estérification avec des dérivés hydroxylés.

. Cas des polyols à faible poids moléculaire.

L'utilisation de pentaérythritol pour l'estérification partielle de la rosine est effectuée en autoclave à une température supérieure à 200°C sous azote et implique au préalable la synthèse de l'adduit rosine / acide fumarique (118).

L'estérification du pentaérythritol est réalisé aussi avec de l'huile de lin. Le produit estérifié entre dans la composition de revêtements résistant à l'abrasion en faisant réagir l'ester de polyol en présence d'isocyanate (119).

Une préparation de surfactants comme les 5-O-lauryl(myristoyl, palmitoyl)-D-arabinose éthylène-dithioacétals est effectuée par monoestérification d'aldose-dithioacétal en présence de chlorure d'acide gras correspondant dans la pyridine.

Une synthèse de polyols « éther-ester » est conduite en présence d'anhydride maléique et de sorbitol ou de glucose avec l'oxyde de propylène. La réaction s'autocatalyse avec l'apparition de groupements -COOH. Le produit de faible viscosité, de haute fonctionnalité et de faible coût est utilisé avec succès dans la formation de polyuréthane pour améliorer ses propriétés physicomécaniques et thermiques (120).

L'estérification de diols ou de triols comme le 1,2 butanediol et le glycérol peut être effectuée à 100°C pendant 1 heure en présence d'amine. Le mélange chauffé à 130°C pendant 5 heures en présence de propylène entre dans la fabrication de résine polyuréthane (121).

Enfin, une étude chinoise réalisée sur l'estérification du glycérol avec l'acide acétique montre l'utilisation d'une résine échangeuse d'ion et d'un agent desséchant comme le sulfate de magnésium comme catalyseur pendant 18 à 72 heures; 91% de diacétate de glycérol est formé et 87% de triacétate (122).

. Cas des polyols à poids moléculaires élevés.

Les réactions d'estérification avec les gros polyols font souvent intervenir des acides gras. En effet, les produits obtenus entrent dans la composition d'émulsifiant. Quelques exemples sont rassemblés dans le tableau 33 :

produits	conditions opératoires	objectifs
acide ricinoléique ou 12-hydroxystéarique et polyglycérol (123).	le mélange est chauffé à 200-280°C	préparation d'émulsifiants
acide stéarique, palmitique avec de l'hexaglycérol et du décaglycérol (124).	procédé en bain : l'acide est introduit doucement dans le polyglycérol pour maintenir l'homogénéité du mélange.	production d'esters de polyglycérols avec amélioration de la couleur, du goût et de l'odeur.
acide laurique + polyglycérol 11(125).	procédé de séparation multiétapes de l'ester-séparation en surface avec le méthanol.	étude de la séparation des esters gras de PG suivant leur degré d'estérification.
acide gras C8-22 + PG(126).	le mélange est chauffé à 240°C puis traité avec de la soude à 10 % pendant 5 heures pour obtenir 39 % de stéarate de PG.	fabrication de PG d'acide gras possédant une bonne stabilité
mélange d'anhydride C8-alk-2-ène-1-ylsuccinique et C10-alk-2-ène-1-ylsuccinique + PG (127).	ratio 1:2 d'anhydride - PG en présence d'acide phosphorique. Le mélange est chauffé à 180°C.	formation d'oligoesters utilisés comme surfactants.

Tableau 33 : modifications chimiques de polyols à poids moléculaires élevés.

Exemples de synthèse de quelques esters particuliers avec les polyols.

Le thréitol, le xylitol, l'arabinitol ou le manitol réagissent avec des acides boriques dans l'eau en présence de KOH pour former des esters de borate d'alditols, mais leur structure est instable.

La préparation d'esters acryliques à partir de polyols requière un procédé de préparation particulier, d'une part pour éviter la polymérisation du monomère vinylique au cours de la réaction, d'autre part pour réduire de façon significative les temps d'estérification :

Ce procédé consiste à faire réagir un mono ou polyol aliphatique en présence d'acide carboxylique insaturé et en maintenant l'un des réactifs dans le réacteur à température élevée. L'injection d'air est alors nécessaire afin d'activer les inhibiteurs de polymérisation tout au long de la réaction (128,129).

L'estérification d'esters acryliques et méthacryliques d'alcools polyalkoxylés à chaînes hydrophobes peut s'effectuer en faisant réagir en présence d'un catalyseur l'anhydride de l'acide acrylique ou méthacrylique avec un polyalcools (130).

En remarque, signalons un brevet européen qui décrit une méthode d'estérification d'acides carboxyliques comportant un empêchement stérique avec des polyols. La réaction doit alors s'effectuer en présence de chlorure stanneux ou stannique ou de titanate de tétrabutyle ou de carbonate de zinc ou d'oxalate stanneux, octoate stanneux ou ... chlorure de magnésium (131).

Réactions avec des isocyanates.

Du fait de leur réactivité élevée, les isocyanates ont souvent été utilisés dans des réactions impliquant des alcools ou du bois (132).

Les diisocyanates présentent un intérêt supplémentaire par rapport aux isocyanates. En effet, la présence d'un équivalent de nucléophile tel qu'un alcool peut servir à bloquer une fonction tandis que l'autre groupement isocyanate sert de maillon « d'encrage » sur un autre composé nucléophile (133,134).

Ce procédé a déjà été utilisé récemment afin de fixer sur le bois des matériaux contenant du phosphore (135).

Réactions des polyalcools avec des dérivés époxydés.

Des éthers particuliers d'alcools primaires, secondaires ou polyfonctionnels sont préparés en faisant réagir un dérivé glycidique sur l'alcool en présence d'un catalyseur acide ou basique.

Ainsi, le cyclohexane diméthanol réagit avec l'épichlorhydrine en présence de trifluorométhane sulfonate de lanthane à 120-130°C. Le produit est recyclisé avec de la soude en solution à 40-45°C (136).

Un autre exemple concerne le couplage du méthacrylate de glycidyle (GMA) au dextrane en présence de 4-(N, N diméthylamino)pyridine en utilisant le diméthylsulfoxyde comme solvant aprotique (figure 55). La polymérisation en solution aqueuse du produit obtenu avec un peroxydisulfate et le tétraméthylènediamine permet d'avoir un hydrogel potentiellement utilisable comme matrice pour le relargage de protéine :

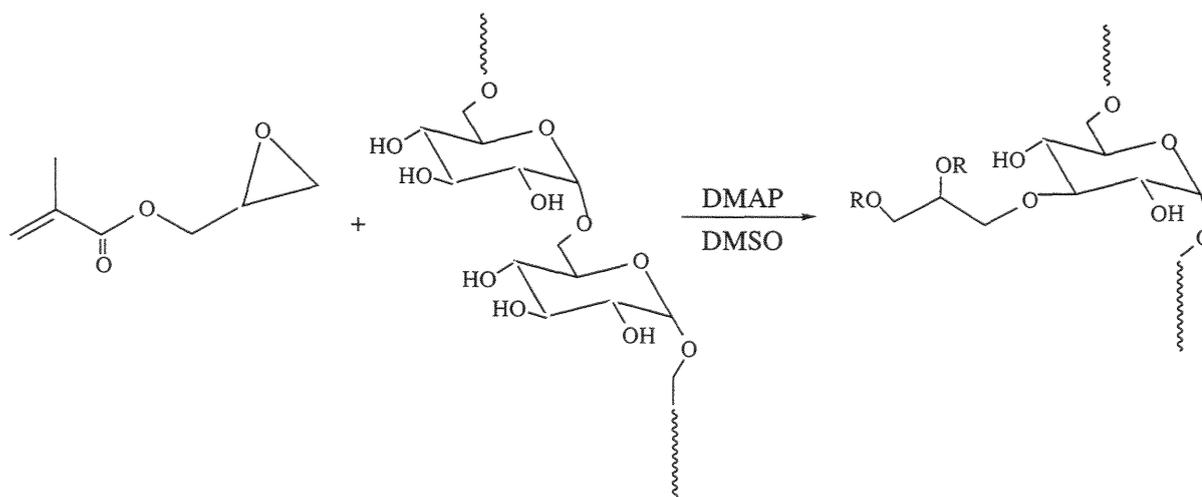


Figure 55 : réaction entre le dextrane et le méthacrylate de glycidyle.

Ces éthers de polyalcools particuliers sont , par exemple, employés dans la formulation de revêtement de surface pour assurer une résistance à l'eau (137) ou comme additif dans la composition de fibre polyamide pour le renforcement de caoutchouc (138).

III.3.2. Rappels sur les différents traitements déjà étudiés au laboratoire.

III.3.2.1. Modification du bois par imprégnation de monoadduits de diisocyanate.

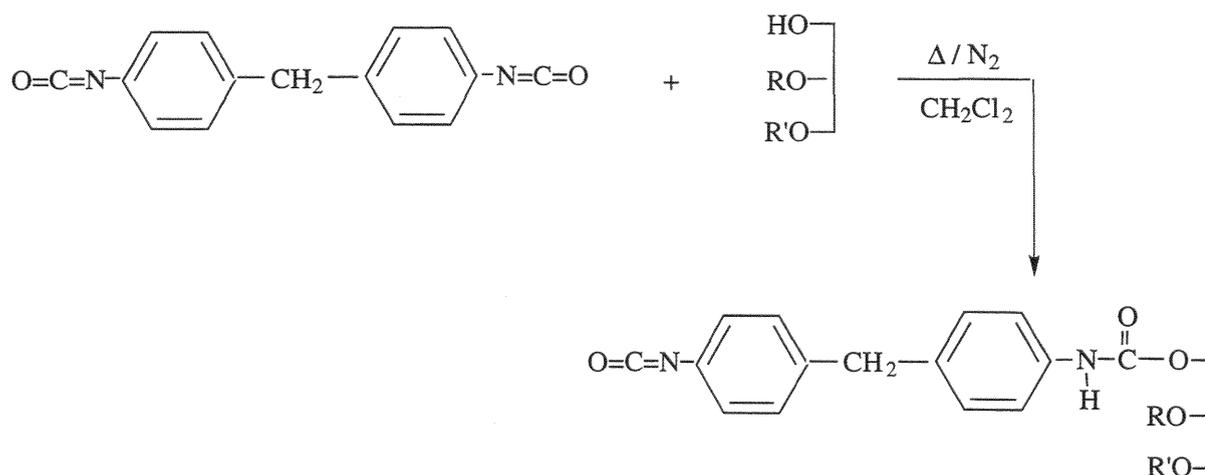
La fixation de monoadduits obtenus par réaction de glycérides (ester de colza, 1(C6-C18)PG2 avec le 4,4' méthylènebis(isocyanate de phényl, MDI) sur de la sciure a été réalisé par A. Hégazy (109).

Cette modification a conduit à l'obtention de forts gains de masse et à des taux de conversion du monoadduit tout à fait convenables.

Des éprouvettes de bois de hêtre avec ou sans formation préalable de monoadduit ont été ensuite imprégnées.

Préparation des monoadduits de glycéride.

Le principe de la réaction est schématisé à la figure 56 :



R et R' = chaînes carbonées.

Figure 56 : préparation des monoadduits de glycéride.

Les dérivés hydroxylés utilisés sont le monoglycéride de colza et le 1 (C6-C18)PG2 .

L'avancement de la réaction a été suivi par IR : ν (C=O élongation) 1725-1705 cm^{-1} ; ν (NH élongation) 3410-3280 cm^{-1} ; ν (NH déformation) 1540 -1510 cm^{-1} .

La durée de la réaction est d'environ 3 à 4 heures. L'addition du glycéride puis du guaïcol est possible sur le MDI et donne un rendement de réaction d'environ 83%. Ces résultats nous ont donc conduit à généraliser la réaction en employant le bois comme second nucléophile attaquant le monoadduit obtenu auparavant.

Application au traitement d'éprouvettes.

Des éprouvettes sèches de bois de hêtre de dimension normalisées sont imprégnées selon le protocole vide-pression avec des solutions de mélange MDI-glycérides ou monoadduit de glycérides. Les éprouvettes imprégnées ont ensuite subi un traitement thermique à 105°C pendant une nuit, puis elles sont lavées au soxhlet à l'aide d'un mélange toluène / éthanol afin d'éliminer les produits qui n'auraient pas réagi.

la réaction de greffage envisagée est décrite figure 57 :

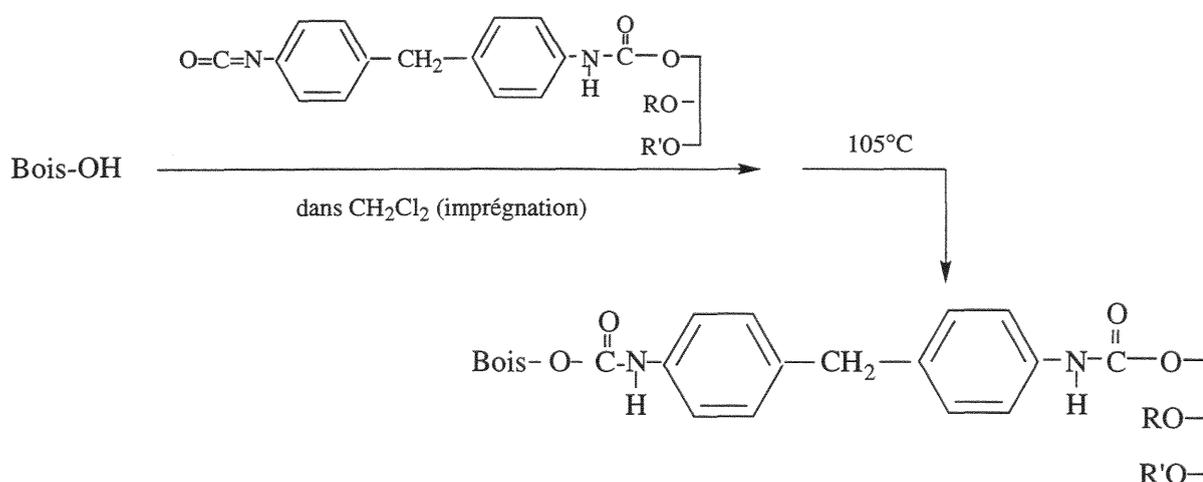


Figure 57 : réaction de greffage du monoadduit de glycéride avec le bois.

Les gains de masse obtenus avec une solution de monoadduit concentrée à 0,4 M sont en moyenne de 14 %.

Dans le cas d'une imprégnation à l'aide du mélange MDI + monoglycéride de colza, les gains de masse obtenus sont en moyenne de 7 % si le solvant utilisé est CH₂Cl₂ et 14,6 % pour l'acétone.

Mesure de la stabilité dimensionnelle.

Les valeurs d'ASE sur des éprouvettes imprégnées avec des monoadduits de monoglycéride de colza et de 1(C6-C18)PG2 ont été calculés.

Les tests d'humidification ont été appliqués selon la méthode par immersion (cf III.2.1). Le tableau 34 regroupe les résultats de ces tests :

solution d'imprégnation	gain de masse de l'éprouvette (%)	ASE (%)
monoadduit de monoglycéride de colza à 10 % dans le chlorure de méthylène	12,1	10
monoadduit de 1(C6-C18)PG2 à 10 % dans un mélange toluène / pyridine	14,4	43
de 1(C6-C18)PG2 à 20 % dans un mélange toluène / pyridine	18,8	45

Tableau 34 : mesure de la stabilité dimensionnelle d'éprouvettes de hêtre imprégnées avec différentes solutions de monoadduits.

Les solvants d'imprégnation utilisés ont été sélectionnés pour leur capacité à solubiliser le monoadduit.

Le monoadduit de monoglycéride de colza appliqué dans le bois à l'aide d'une solution de dichlorométhane ne conduit pas à une efficacité antigonflement très bonne, après traitement thermique des éprouvettes. En effet, le solvant utilisé ne fait pratiquement pas gonfler le bois et donc induit une pénétration du réactif essentiellement dans le lumen cellulaire. Le matériau reste encore instable face à l'humidité.

En revanche, le monoadduit de 1(C6-C18)PG2 appliqué dans le bois avec le mélange toluène / pyridine (70 / 30) conduit à des valeurs d'ASE très bonnes (> à 40 %). La présence de pyridine en quantité non négligeable permet de faire gonfler suffisamment la structure du bois

pour que le réactif pénètre à l'intérieur des parois cellulaires. Le matériau est mieux stabilisé face aux variations d'humidité.

En dépit de l'efficacité de ce traitement, nous devons reconnaître que les conditions de modification du bois ne sont pas acceptables pour une application à grande échelle; l'utilisation de pyridine étant ici rédhibitoire.

III.3.2.2. Modification du bois par imprégnation de prépolymères polyglycérol-anhydride maléique.

Cette étude a été réalisée par C. Roussel (139).

Par analogie avec un brevet japonais (140) mentionnant l'utilisation d'acide maléique et de glycérol pour augmenter la stabilité dimensionnelle d'éprouvettes de bois, C. Roussel a envisagé la préparation de prépolymères capables de former, après imprégnation et chauffage, un polymère dans la structure du bois, polymère pouvant ou non se lier à ce dernier.

Pour cela, nous avons fait réagir le polyglycérol PG10 avec l'anhydride maléique comme suit figure 58 :

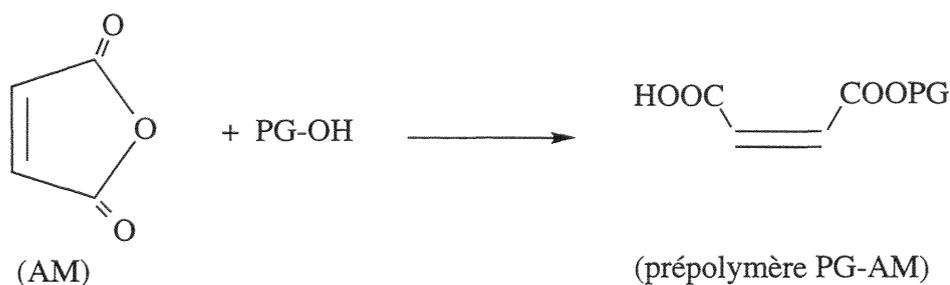


Figure 58: réaction entre le polyglycérol (PG-OH) et l'anhydride maléique (AM).

Préparation du prépolymère (PG-AM).

La réaction a pu être conduite en présence de 6 équivalents d'anhydride maléique à 80°C pendant 3 heures. L'avancement de la réaction a été contrôlée par IR en suivant la disparition de bandes C=O situées à 1800 cm⁻¹ caractéristiques de l'anhydride et l'apparition de bandes à 1730 cm⁻¹ caractéristiques de l'ester. Le prépolymère synthétisé est soluble dans l'eau et les alcools.

Une étude préalable de polymérisation du prépolymère en présence de peroxyde de butan-2-one (MEKP) et de naphtéate de cobalt a montré qu'il se produit en plus de la polymérisation radicalaire, une polycondensation entre les hydroxyles du polyglycérol et la fonction acide carboxylique du prépolymère. Cette réaction est en fait plus marquée lorsque la température augmente de 80°C à 150°C.

Mesure de la stabilité dimensionnelle.

La préparation des éprouvettes de pin ainsi que le protocole d'imprégnation sont décrits dans la partie III.2.1.

Après imprégnation, les éprouvettes ont été chauffées à 150°C pendant 2 heures puis mises à l'étuve à 80°C jusqu'à masse constante. Les tests d'humidification du bois ont été réalisés par immersion totale des éprouvettes dans l'eau. La tableau 6 regroupe les résultats des ASE obtenus en moyenne sur 8 échantillons :

traitement d'imprégnation	gain de masse (%)	ASE (%)	quantité de produit lessivé (%) (a)
prépolymère PG-AM 30 % + 2 % de MEKP dans EtOH	33,4	30	-
prépolymère PG-AM 30 % + 2 % de MEKP dans H ₂ O	28,2	40	3

(a) lessivage à l'eau pendant 6 heures à l'aide d'un soxhlet.

Tableau 35 : Mesure de la stabilité dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec des solutions de prépolymères PG-AM.

Les deux traitements permettent une bonne stabilisation dimensionnelle du bois avec des valeurs d'ASE moyennes de 30 et 40 %. Le produit polymérisé au sein de la structure du bois est très peu lessivé. Ce traitement présente l'avantage de pouvoir utiliser l'eau comme solvant d'imprégnation. Néanmoins il implique une température élevée pour la polymérisation in situ du prépolymère, le matériau pouvant en être altéré (fissurations internes possibles).

III.3.2.3. Modification du bois par imprégnation d'un mélange glyoxal-polyglycérol.

Ce travail a été mené par C. Roussel (139)

Le glyoxal réagit peu avec le bois (141). Sa réactivité peut être augmentée en utilisant un mélange glyoxal / glycol et permettre l'amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois. Dans ces conditions, il pourrait y avoir formation de liaisons covalentes entre le mélange et la cellulose comme l'indique la figure 59 suivante :

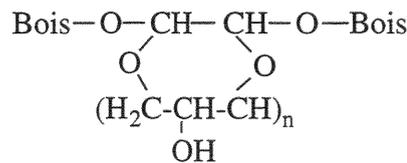


Figure 59 : produit de la réaction glyoxal / polyglycérol sur le bois.

La réaction a été effectuée avec le PG10. Une solution d'imprégnation contenant 10 % de glyoxal (GLX) et 10 % de PG10 dans l'eau a été préparée pour imprégner 8 éprouvettes de pin selon le procédé vide-pression. Ces dernières ont été ensuite chauffées à 130°C pendant 2 heures. Puis le bois est mis à sécher à l'étuve à 80°C jusqu'à masse constante. Le tableau 36 expose les résultats d'ASE obtenus après les tests d'immersion sur les éprouvettes (moyenne sur 8 échantillons) :

traitement	gain de masse (%)	ASE (%)	quantité de produit lessivé (%) (a)
10 % de GLX + 10 % de PG10 dans H ₂ O	38,7	63,5	1,9

(a) lessivage à l'eau pendant 6 heures à l'aide d'un soxhlet.

Tableau 36 : mesure de la stabilité dimensionnelle d'éprouvettes de pin traitées avec un mélange PG10-Glyoxal.

Le bois est bien stabilisé dimensionnellement. La quantité de produit lessivé est faible; ce qui met en évidence la forte réticulation du polymère dans la structure du matériau.

III.3.3. Mise en œuvre de nouvelles méthodes de traitement du bois.

III.3.3.1. Modification du bois par imprégnation d'époxyglycérol.

Les dérivés polyhydroxylés réagissent sur l'épichlorhydrine pour conduire à des composés époxydés polymérisables au sein du bois. Ces composés peuvent également réagir avec les fonctions hydroxyles du bois.

Cette synthèse peut être appliquée aussi bien avec des polyglycérols PG6 ou PG10 qu'avec leurs dérivés. L'époxyglycérol est préparé selon un protocole décrit dans la littérature qui implique la transformation du polyéthylèneglycolterectoylephényléther avec l'épichlorhydrine afin de condenser le composé sur l'insuline, le dextrane, l'amylase ou la cellulose (142).

Dans le cas des dérivés à chaînes grasses, la préparation du monomère époxydé est réalisé selon une méthode déjà appliquée sur le glycérol et donnant accès à des résines de faibles poids moléculaires (143).

Le principe de la réaction est résumée dans la figure 60 suivante :

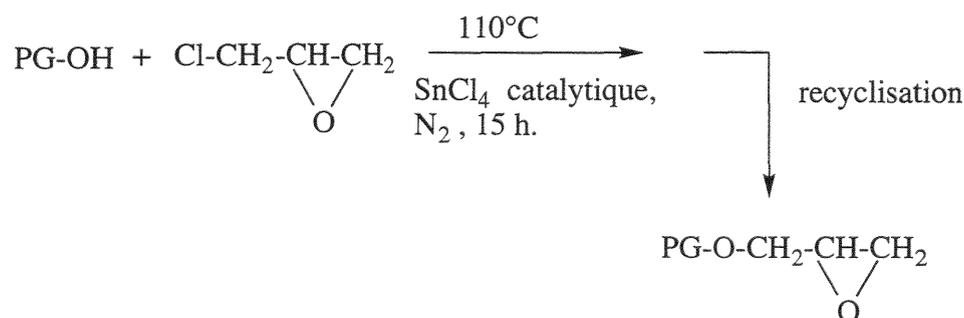


Figure 60: réaction entre le polyglycérol et l'épichlorhydrine.

III.3.3.1.1. Matériels et méthodes.

A) Préparation des époxyglycérols.

1^{ère} étape réactionnelle :

Le polyglycérol ou le dérivé de polyglycérol est préalablement séché au dessiccateur chauffant durant 12 heures à 70 °C. Le composé (20 g) est mélangé avec l'épichlorhydrine en

présence d'une quantité catalytique de tétrachlorure d'étain. Le mélange est porté à 110 °C sous azote pendant 15 heures sous agitation. L'épichlorhydrine résiduelle est alors évaporée sous pression réduite et le produit obtenu est utilisé sans autre purification pour l'étape suivante.

2^{ème} étape réactionnelle :

La formation de l'époxyde à partir de la chlorhydrine diffère selon le dérivé employé :

- pour les dérivés PG6 et PG10, la cyclisation est réalisée à l'aide d'une solution aqueuse de soude à 50 %. Cette solution (15 ml) est additionnée à 20 g de chlorhydrine à 0°C. Le mélange est tout d'abord agité mécaniquement puis magnétiquement pendant 15 minutes. Du dichlorométhane (100 ml) et 20 ml d'eau sont alors additionnés. La phase organique est séparée, séchée sur sulfate de magnésium et concentrée. Le produit obtenu est caractérisé par RMN ¹ H. La quantité d'époxyde formé est déterminé par dosage.

- pour les dérivés du polyglycérol, une méthode employant l'aluminate de sodium à la place de la soude est appliquée afin d'éviter une saponification partielle des esters :

à 20 g de chlorhydrine dans 80 ml de dioxanne, 26 g de NaAlO₂ sont additionnés. Le mélange est agité à reflux de dioxanne pendant 15 heures. Après filtration sur büchner et rinçage de l'aluminate avec CH₂Cl₂, le produit est concentré sous vide.

Protocole de dosage des groupements époxyde :

Le produit (1 g) est chauffé à reflux pendant 20 minutes dans 25 ml d'une solution standardisée constituée d'acide chlorhydrique concentré à 4.4 M dans la pyridine.

Après refroidissement du mélange, l'excès d'acide est titré en retour avec une solution de soude 0,1 N dans le méthanol. L'indicateur coloré utilisé est la phénolphtaléine. La différence entre la quantité d'acide introduit initialement et la quantité dosée permet d'accéder au nombre de milliéquivalent d'époxyde contenu dans 1 g de produit.

B) Traitements des éprouvettes. (cf III.2.1.)

Des éprouvettes de pin standardisées sont utilisées pour des essais d'imprégnation qui sont réalisés selon le procédé vide-pression.

Les solutions d'imprégnation contiennent l'époxyglycérol obtenu avec PG6 et 6 équivalents d'épichlorhydrine. Huit éprouvettes sont imprégnées avec chacune des solutions suivantes :

- une solution contenant l'époxyglycérol concentré à 10 % dans CH_2Cl_2 en présence de 2 % d'éthylène diamine.

- une solution contenant l'époxyglycérol concentré à 8 % dans CH_2Cl_2 en présence de 2 % d'éthylène diamine.

Après imprégnation, les éprouvettes sont placées dans une étuve à 70 °C jusqu'à masse constante (3 jours). Leurs masses et leurs nouvelles dimensions sont notées.

C) Tests d'humidification. (cf III.1.)

L'humidification des éprouvettes est réalisée selon la méthode par immersion. Les dimensions des éprouvettes humides sont mesurées et l'ASE calculée.

III.3.3.1.2. Résultats et discussion.

A) Etude de la synthèse des époxyglycérols.

Une première réaction est effectuée avec PG6 en présence de 6 équivalents d'épichlorhydrine. Le produit récupéré après extraction dans CH_2Cl_2 et évaporation du solvant est caractérisé par RMN ^1H .

Les spectres A et B exposés figure 61 correspondent respectivement au produit de la réaction et au mélange produit de réaction + épichlorhydrine dans CDCl_3 .

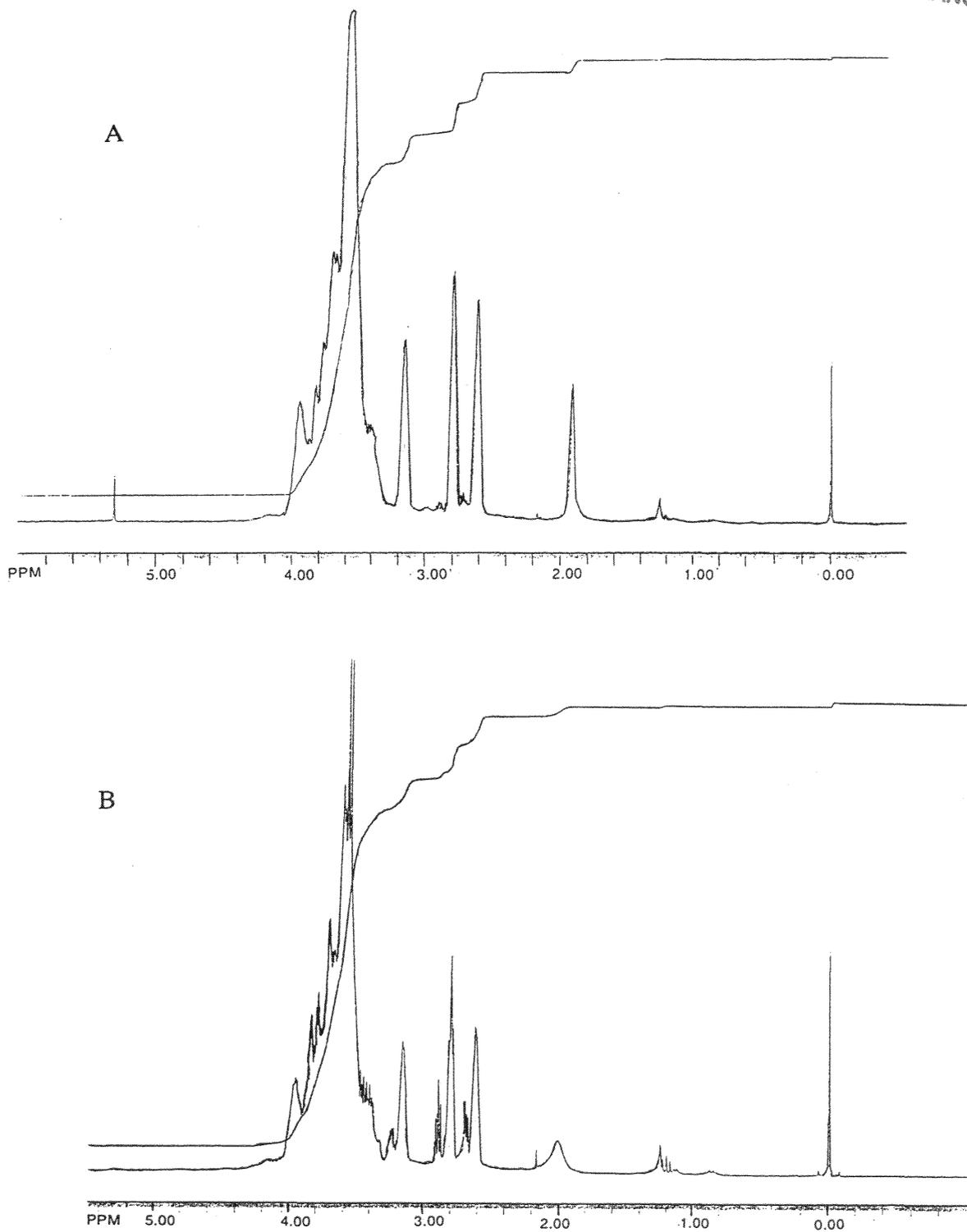


Figure 61 : spectres RMN ¹H de l'époxyglycérol (A) et du mélange époxyglycérol / épichlorhydrine (B) dans CDCl₃.

A la vue de ces deux enregistrements, nous pouvons distinguer les protons appartenant au groupement époxyde de l'époxyglycérol.

En effet, les signaux situés à 2,61; 2,80 et 3,17 ppm sont légèrement décalés du quadruplet à 2,69 ppm, du triplet à 2,90 ppm et du multiplet à 3,24 ppm qui sont caractéristiques des signaux émis par les protons du cycle oxirane de l'épichlorhydrine. Ce "décalage" témoigne donc de l'existence d'un nouveau dérivé époxydé.

Le tableau 37 montre les résultats obtenus en utilisant un nombre d'équivalent d'épichlorhydrine égal au nombre de groupements -OH contenu dans les composés polyhydroxylés.

dérivé utilisé	nombre d'équivalents d'épichlorhydrine	nombre d'époxydes / molécule (a)	quantité d'époxydes / g de produit (meq/g) (b)
PG10	12	5,7	4,63
PG6	8	3,9	4,27
(C6-C18)PG2	3	0,5	1,22
	6	1,2	1,8
1,5 (C18-OH)PG10	10,5	-	-
1,5 (C6-C18)PG10	10,5	1	0,68
monoglycéride de colza	2	0	0
	4	1	0,05

(a) déterminé par RMN; (b) déterminé par dosage.

Tableau 37 : réaction entre les polyglycérols et l'épichlorhydrine.

Les rendements massiques pour chaque réaction sont supérieurs à 80 %.

Le nombre d'époxydes est déterminé soit à partir des spectres RMN, il correspond alors au nombre de fonctions par molécule soit à partir du dosage, il indique alors le nombre de fonctions par gramme de produit. Les valeurs obtenues sont des moyennes et ne sont pas comparables compte tenu de l'existence de molécules d'eau liées fortement aux chaînes de polyglycérol.

En revanche il est très faible dans le cas des dérivés d'esters. De plus pour les dérivés PG2 et monoglycéride de colza, un excès de réactif est indispensable pour accéder aux produits "époxydés".

La réaction de l'épichlorhydrine avec le dérivé 1,5 (C6-C18)PG10 n'a pas abouti parce que le milieu a pris en masse au cours de la seconde étape réactionnelle.

La méthode de préparation des époxypolyglycérols est donc mieux adaptée pour les PG6 et PG10 que pour les dérivés d'esters.

A la suite de ces résultats, nous nous sommes penchés plus particulièrement sur la transformation des polyglycérols PG6 et PG10 en étudiant l'influence de la quantité d'épichlorhydrine utilisée.

Il serait effectivement intéressant de pouvoir modifier le polyglycérol à l'aide d'une quantité limitée de réactifs d'une part pour réduire le coût de la transformation, d'autre part pour conserver un caractère hydrophyle au monomère époxydé final.

Les résultats de la réaction effectuée en présence de différentes quantités d'épichlorhydrine sont récapitulés dans le tableau 38 :

polyglycérol	équivalents d'épichlorhydrine	nombre d'époxydes / molécule (a)	nombre d'époxydes / g de produit (méq/g) (b)	taux de conversion de l'épichlorhydrine (%)
PG6	2	2,2	-	79
	4	2,7	3,1	67,5
	6	2,9	5,4	48,3
	8	3,9	4,3	48,7
PG10	2	1,4	-	70
	4	1,3	0,8	32,5
	6	1,6	1,5	26,6
	8	2,9	2,4	36,2
	12	5,7	4,6	47,5

(a) déterminé par RMN; (b) déterminé par dosage

Tableau 38 : réaction entre PG6 ou PG10 et l'épichlorhydrine à différentes quantités.

Les taux de conversion de l'épichlorhydrine peuvent atteindre plus de 70 % lorsque cette dernière est utilisée en faible quantité par rapport au nombre d'équivalents de polyglycérol.

La quantité d'époxyde formé sur la polyglycérol augmente en fonction du nombre d'équivalents d'épichlorhydrine utilisés sans que cela soit de façon proportionnelle.

Employée en relativement faible quantité (2 ou 4 équivalents), l'épichlorhydrine réagit facilement sur les hydroxyles primaires des polyglycérols pour donner des taux de conversion tout à fait raisonnables ; pour des quantités plus importantes, la réaction avec les hydroxyles secondaires étant plus difficile, les taux de conversion sont moindres.

Pour des quantités d'épichlorhydrine de 2 à 8 équivalents, le nombre d'époxydes fixés par molécule ou par gramme de produit est plus faible en présence de PG10 qu'avec PG6. Ceci pourrait s'expliquer par une plus faible réactivité des hydroxyles de PG10, ces derniers pouvant être impliqués dans des liaisons hydrogène intramoléculaires plus fortes que dans PG6 et les chaînes repliées sur elles- mêmes réduisant l'accès du reactif.

En outre, une cyclisation ultérieure des époxydes sur la chaîne de polyglycérol peut être rendu plus difficile du fait de l'existence de liaisons hydrogènes.

Enfin, la distribution du nombre de groupements époxyde sur chaque molécule ne semble pas homogène. Au cours de l'avancement de la réaction, la chlorhydrine devient plus soluble dans l'épichlorhydrine que le polyglycérol de départ et cette dernière réagit alors plus rapidement. Pour l'application au traitement d'éprouvettes, nous avons choisi d'utiliser le PG6 modifié par 6 équivalents d'épichlorhydrine. Le greffage de 2,9 équivalents d'époxyde augmente le caractère hydrophobe du produit et ne permet pas son utilisation en solution aqueuse à des concentrations supérieures à 8 %.

B) Traitements des éprouvettes avec un époxypolyglycérol.

Une étude préalable de polycondensation de l'époxypolyglycérol (2,9 époxydes / molécule) a montré que la réaction est très rapide en présence d'une quantité catalytique d'éthylènediamine cela même à température ambiante.

En ce qui concerne l'application au bois, nous utilisons deux séries de 8 échantillons d'éprouvettes de pin. Le bois est imprégné soit avec une solution d'époxypolyglycérol concentrée à 10 % dans CH_2Cl_2 , soit avec une solution concentrée à 8 % dans H_2O .

Après égouttage et séchage des éprouvettes, ces dernières sont lavées au soxhlet pendant 6 heures avec de l'eau, puis séchées à nouveau dans une étuve à 80°C jusqu'à masse constante.

Le tableau 39 expose les pourcentages de produit retenu après imprégnation et les pourcentages de produit lessivé lors d'un lavage des éprouvettes imprégnées avec l'époxyglycérol en solution dans l'eau ou le dichlorométhane.

traitement	gain de masse (%)	produit lessivé (%)
époxyglycérol à 10 % dans CH ₂ Cl ₂	15,4	3,3
époxyglycérol à 8 % dans H ₂ O	8,3	2,8

Tableau 39 : modification des éprouvettes de pin avec l'époxyglycérol par imprégnation avec différentes solutions.

Les gains de masse sont corrects par rapport à la quantité de produit utilisé. Les quantités de produits lessivés sont inférieures à 3,5 %. Le polymère non soluble dans l'eau reste bien dans le bois.

C) Mesure de la stabilité dimensionnelle des éprouvettes modifiées avec l'époxyglycérol.

Les deux séries de 8 éprouvettes traitées précédemment subissent les tests d'immersion afin de pouvoir calculer les valeurs d'A.S.E.

Le gonflement du bois de pin non modifié qui a subi les tests d'immersion est exposé annexe 9.

Le tableau 40 (annexes 10 et 11) regroupe les valeurs d'A.S.E obtenus après les tests d'immersion.

traitement	gain de masse	ASE %
époxyglycérol à 10 % dans CH ₂ Cl ₂	15,4	0
époxyglycérol à 8 % dans H ₂ O	8,3	27

Tableau 40 : mesure de la stabilité dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution d'époxyglycérol concentrée à 10 % dans CH₂Cl₂ et à 8 % dans H₂O.

Les bois traités avec une solution à 10 % d'époxyglycérol dans CH₂Cl₂ ne sont absolument pas stabilisés dimensionnellement. La présence d'éthylène diamine en faible

quantité ne suffit pas à faire gonfler suffisamment le matériau. Le polymère formé in situ s'accumule donc dans le lumen . Ceci peut être mis en évidence par les faibles variations du volume des éprouvettes après imprégnation et traitement thermique. Lorsque l'imprégnation est réalisée dans l'eau (tableau 40) , le bois gonfle et le polymère formé in situ s'accumule dans les parois cellulaires.

Pour des concentrations en produit assez faible de l'ordre de 8 %, la stabilisation dimensionnelle du bois est néanmoins satisfaisante, la valeur moyenne de l'A.S.E. étant de 24 %. Les époxyglycérols présentent donc un certain intérêt mais leur faible solubilité dans l'eau limite leur utilisation.

III.3.3.2. Modification du bois par imprégnation d'acrylate de polyglycérol.

En général, l'estérification peut être conduite en présence d'un alcool avec un chlorure d'acide ou avec un acide. Nous avons envisagé d'employer ces deux méthodes de synthèse afin d'accéder à des acrylates de polyglycérol facilement polymérisables selon le schéma de la figure 62 :



R= -Cl ou -OH.

Figure 62 : réaction entre le polyglycérol et le chlorure d'acryloyle ou l'acide acrylique.

L'utilisation de chlorure d'acide implique une réaction inversible avec production de HCl. L'utilisation d'acide conduit à une réaction équilibrée dont l'équilibre peut être facilement déplacé par élimination de l'eau produite au cours de la réaction.

III.3.3.2.1. Matériels et méthodes

Estérification avec le chlorure d'acryloyle.

Le PG6 est utilisé ainsi que le chlorure d'acryloyle. La réaction est effectuée en l'absence de solvant. Le PG6 (5g) est agité avec 2 équivalents de chlorure d'acryloyle à 50°C. Un fort courant d'azote est injecté dans le mélange réactionnel afin de chasser HCl produit au

cours de la réaction. L'avancement de la réaction est suivie par IR et le produit brut final est caractérisé à l'état brut par RMN ¹H dans le DMSO D6.

Estérification avec l'acide acrylique. (144)

Le PG6 et l'acide acrylique commercial sont utilisés. Dans un réacteur équipé d'un appareil de Dean Stark, 10,7 g de PG6 sont ajoutés dans 1 ml de toluène en présence de 0,013 g d'hydroquinone et 0,026 g d'APTS monohydrate.

Le mélange est chauffé à 110°C et un courant d'air est établi dans le milieu réactionnel. Après 15 minutes, une solution contenant 3,17 ml d'acide acrylique (2 éq.) préparée avec 0,018 g d'APTS monohydrate et 0,02g d'hydroquinone est ajoutée au mélange sur une période de 2 à 2h30. Ensuite, 2ml de toluène sont introduits. Le mélange est alors porté à fort reflux afin d'éliminer l'eau par distillation azéotropique. Le temps de réaction est de 5 à 6 heures.

Après refroidissement du mélange, le solvant est distillé sous vide. Le produit de la réaction est récupéré, l'avancement de celle-ci étant déterminé par dosage de l'acide acrylique résiduel. Un second dosage réalisé après saponification permet de déterminer la quantité d'ester formé.

Analyses spectrales.

Les spectres d'absorption IR sont enregistrés sur un spectrophotomètre Genesis serie FTIR.

Les spectres RMN sont enregistrés en utilisant le TMS comme référence à 250 MHz et 400 MHz sur des appareils Bruker AM250 ou 400.

III.3.3.2.2. Résultats et discussion.

Estérification avec le chlorure d'acryloyle.

Le spectre IR présenté figure 63 montre que l'estérification est très rapide à 50 °C puisqu'il y a disparition de la bande caractéristique du groupement carbonyle du chlorure d'acide après 5 minutes de réaction (1800 cm⁻¹) et apparition d'un pic vers 1729 cm⁻¹ correspondant aux C=O des fonctions esters formés.

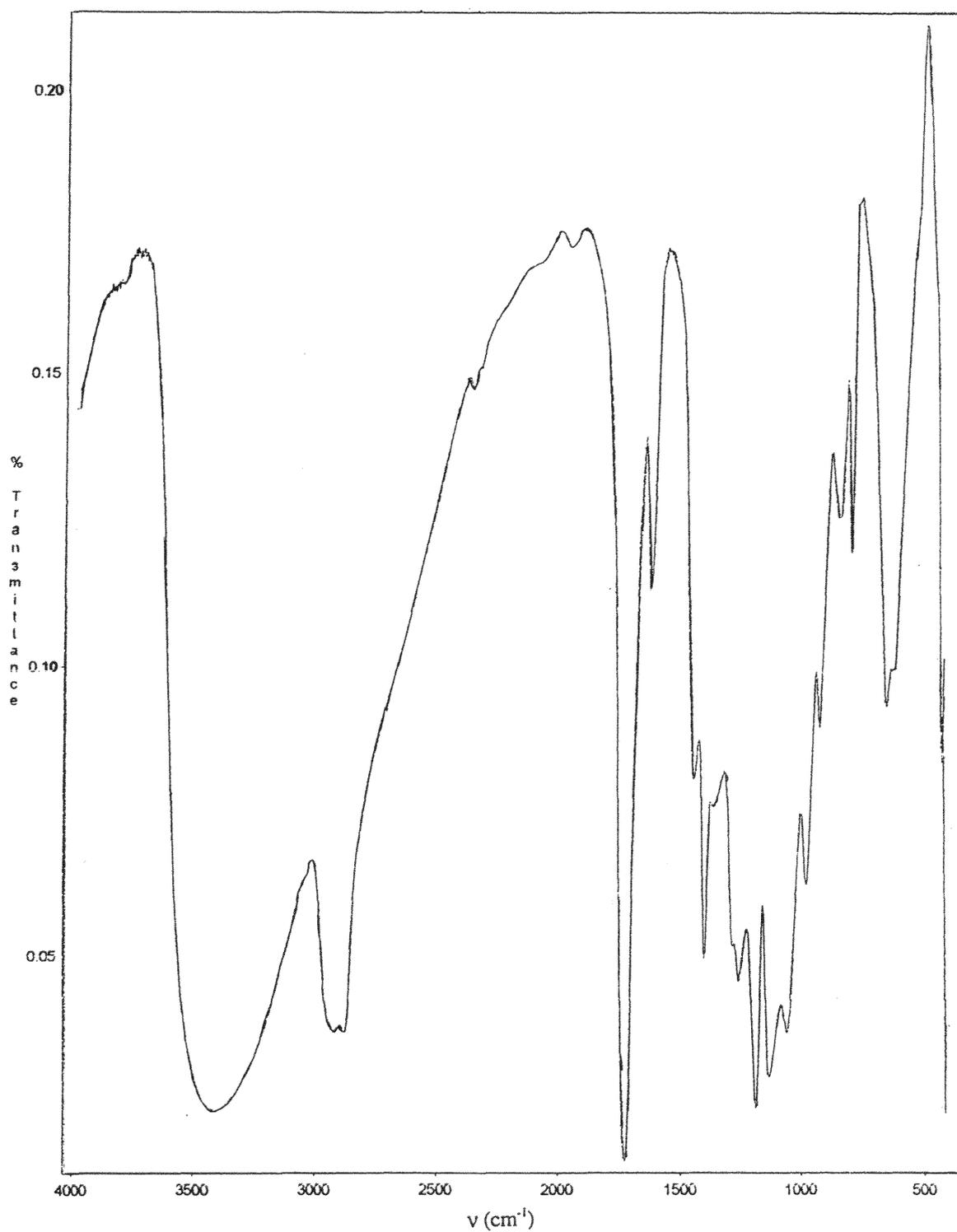


Figure 63 : spectre IR du mélange réactionnel PG6 /chlorure d'acryloyle après 5 minutes de chauffage à 50°C.

Un spectre RMN ^1H a été enregistré à partir d'une prise d'essai du mélange réactionnel dissout dans DMSO D6 (Figure 64).

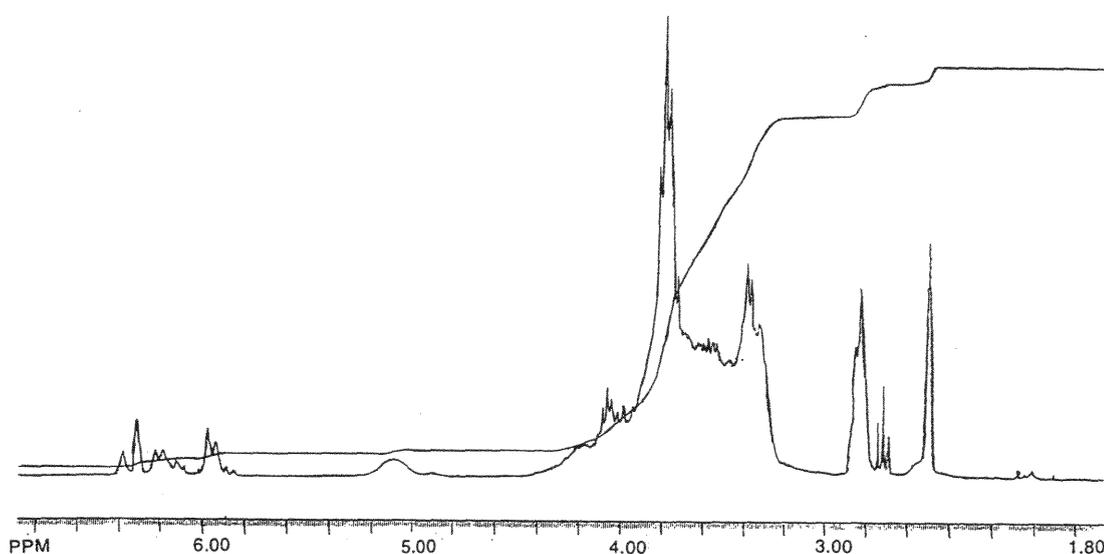


Figure 64 : RMN du mélange réactionnel PG6 / chlorure d'acryloyle après 5 minutes de chauffage à 50 °C dans DMSO D6.

Les signaux de résonance émis entre 5,9 et 6,4 ppm sont complexes et témoignent de la présence de plusieurs composés éthyléniques en quantité minoritaire. De surcroît, le triplet situé à 2,72 ppm et le multiplet à 2,84 ppm sont très certainement dus à des protons situés en α de groupements C=O d'un produit saturé. Enfin, le massif à 4,10 ppm peut être dû à la présence de protons reliés à un carbone portant un chlore.

Toutes ces observations mettent en évidence que l'addition de HCl sur les composés insaturés existants dans le mélange réactionnel est une réaction prépondérante. Nous avons donc abandonné cette voie de synthèse

Estérification avec l'acide acrylique.

Les spectres RMN de la figure 65 montrent l'état du milieu réactionnel avant et après réaction.

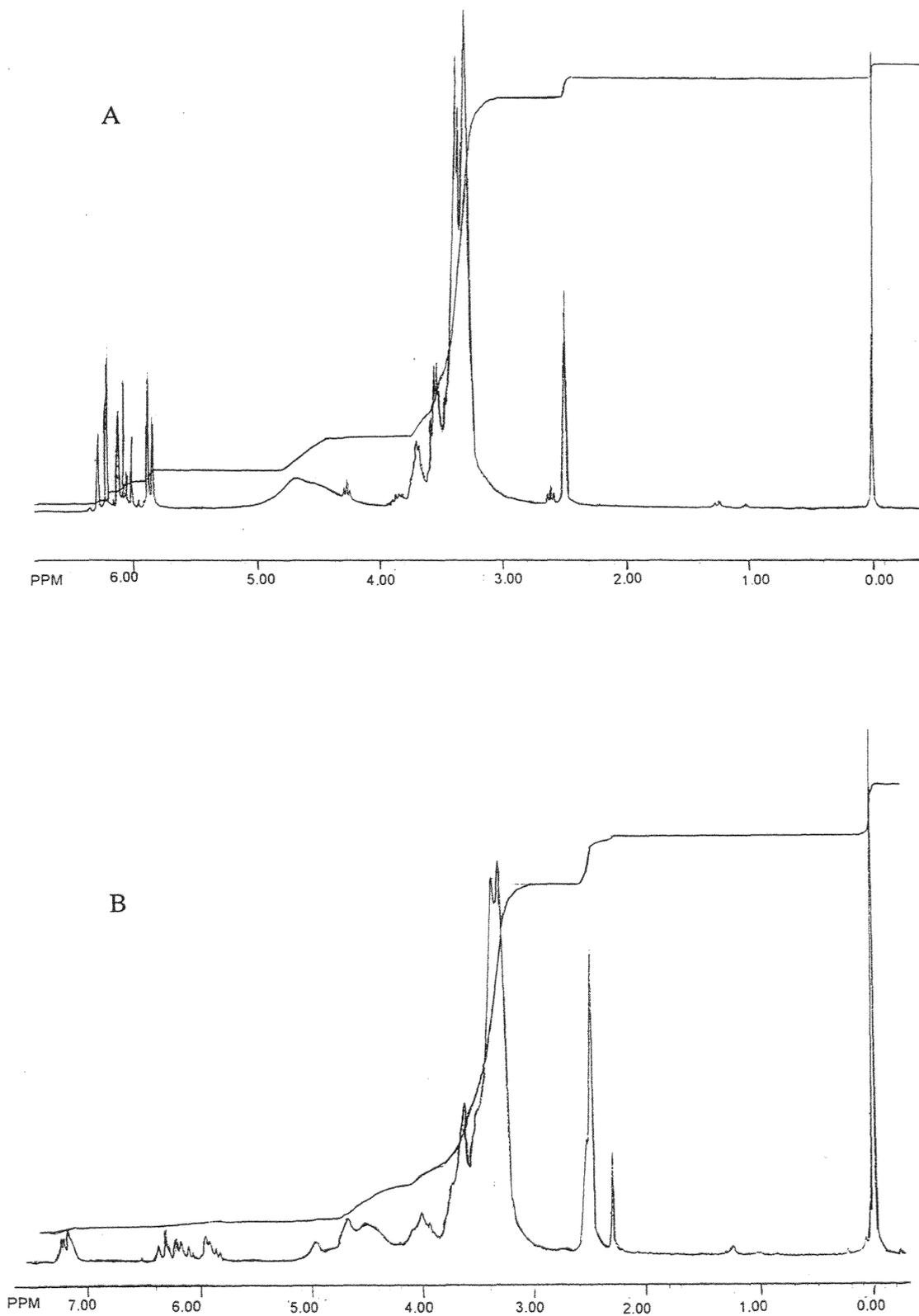


Figure 65 : spectres RMN ^1H du mélange acide acrylique (2,14 éq.) / PG6 avant (A) et après (B) réaction (dans $\text{DMSO } D_6$).

La comparaison des deux enregistrements met en évidence que l'intensité des signaux correspondants aux protons éthyléniques situés entre 5,8 et 6,3 ppm diminue fortement au cours de la réaction.

D'autres tentatives d'estérification sont effectuées soit en milieu très dilué dans le toluène, soit dans le benzène afin de réduire la température de l'azéotrope. Nous avons constaté dans tous les cas une diminution de la quantité des espèces éthyléniques.

Le tableau 41 indique les quantités d'esters formés ainsi que le teneur en acide résiduel du produit final brut de la réaction :

milieu réactionnel	acidité dosée (méq/g)	indice de saponification		indice d'insaturation	
		dosé	calculé	expérimental	calculé
toluène (5ml)	0,28	3,02	3,28	0,8	3,49
toluène (50ml)	0,60	2,86	3,76	0,74	3,49
benzène (5ml)	0,25	1,75	3,29	-	3,49

Tableau 41 : réaction entre PG6 et l'acide acrylique en présence de toluène ou de benzène.

Les mesures d'acidité et d'indice de saponification montrent que la quasi totalité de l'acide acrylique a réagi lorsque la quantité de toluène est de 5 ml.

Toutefois l'indice d'insaturation mesuré est très petit. En dépit de la présence d'inhibiteur de polymérisation activé par injection d'air, il semble que le composé insaturé polymérise rapidement. En effet, l'indice d'insaturation est plus de quatre fois inférieur à la valeur théorique. Les mêmes résultats sont obtenus lorsque le milieu réactionnel est très dilué. De plus, l'acidité dosée est dans ce cas plus élevée. L'abaissement de la température de l'azéotrope n'améliore pas les résultats.

La voie de synthèse des acrylates de polyglycérol par estérification azéotropique n'est donc pas utilisable telle que nous l'avons expérimentée au laboratoire.

III.3.3.3. Modification du bois par imprégnation de méthacrylate de polyglycérol.

La formation de polyglycérol vinylique peut être envisagée par réaction du méthacrylate de glycidyle (GMA) avec les polyglycérols (PG) (Figure 66) :

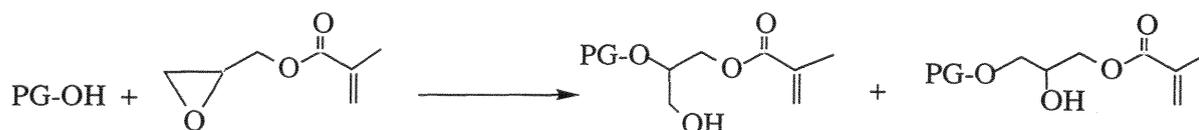


Figure 66 : ouverture du cycle époxyde du GMA par le polyglycérol.

Des réactions analogues décrites dans la littérature sont réalisées à partir de sucres comme le dextrane (145).

Nous avons effectué différentes réactions avec des polyglycérols ou leurs dérivés et nous avons étudié l'influence du catalyseur (acide ou basique) sur la nature des produits obtenus.

III.3.3.3.1. Matériels et méthodes.

A) Préparation du méthacrylate de polyglycérol.

Le PG6, les dérivés à chaînes grasses suivants 1(C6-C18)PG2, 1,5 (C6-C18)PG10, 1,5 (C18-OH)PG10 et le monoglycéride de colza sont utilisés pour la réaction.

Un équivalent de méthacrylate de glycidyle (GMA) commercial est ajouté au polyglycérol. Le mélange est chauffé à 90°C ou 55°C pendant des temps variables en présence ou en absence de catalyseur (tétrachlorure d'étain ou diméthylaminopyridine). Les produits de la réaction sont caractérisés par RMN ¹H.

Caractéristiques spectrales du GMA :

- RMN 1H dans DMSO D6 : δ ppm = 1,9 (s,3H, -CH₃); 2,66 (dd, 1H, époxyde); 2,79 (t, 1H, époxyde); 3,23 (m, 1H, époxyde); 3,91 (dd, 1H, -CH₂ en α de l'époxyde); 4,46 (dd, 1H, -CH₂ en α de l'époxyde); 5,72 (s, 1H, éthylénique); 6,06 (s, 1H, éthylénique).

- IR : ν cm⁻¹ = 2800-3000 (CH₂, CH et CH₃); 1720 (C=O); 1635 (C=C); 1167 (époxyde).

B) Traitements des éprouvettes (cf III.2.1).

Pour chaque essai, 8 éprouvettes sont imprégnées. Après égouttage, ces dernières sont placées dans une étuve à 80°C jusqu'à masse constante. Leurs masses et leurs nouvelles dimensions sont alors notées.

Des éprouvettes de pin standardisées sont utilisées pour des essais d'imprégnation réalisés selon le procédé vide pression. Des solutions d'imprégnation concentrées à 10 ou 30 % dans l'eau contenant le méthacrylate de PG6 et le méthacrylate de (C6-C18)PG10 sont préparés en présence de 2 % de peroxyde de butanone (MEKP).

C) Tests d'humidification. (cf III.2.1.)

L'humidification des éprouvettes est réalisée selon la méthode par immersion pendant 4 jours. Les dimensions des éprouvettes humides sont mesurées ensuite l'A.S.E. est calculée.

D) Tests de lessivabilité.

Pour chaque séries d'imprégnation, nous avons utilisé 4 éprouvettes pour réaliser les tests de lessivabilité à l'eau pendant 6 heures à l'aide d'un soxhlet. A l'issue du lavage, les blocs de pin sont à nouveau séchés à l'étuve à 80 °C jusqu'à masse constante.

III.3.3.2.2. Résultats et discussion.

A) Etude de la synthèse du méthacrylate de polyglycérol.

Réaction menée sans catalyseur.

Les spectres RMN ¹H figure 67 montre l'avancement de la réaction PG6-GMA après 6 heures et une nuit de chauffage à 55°C.

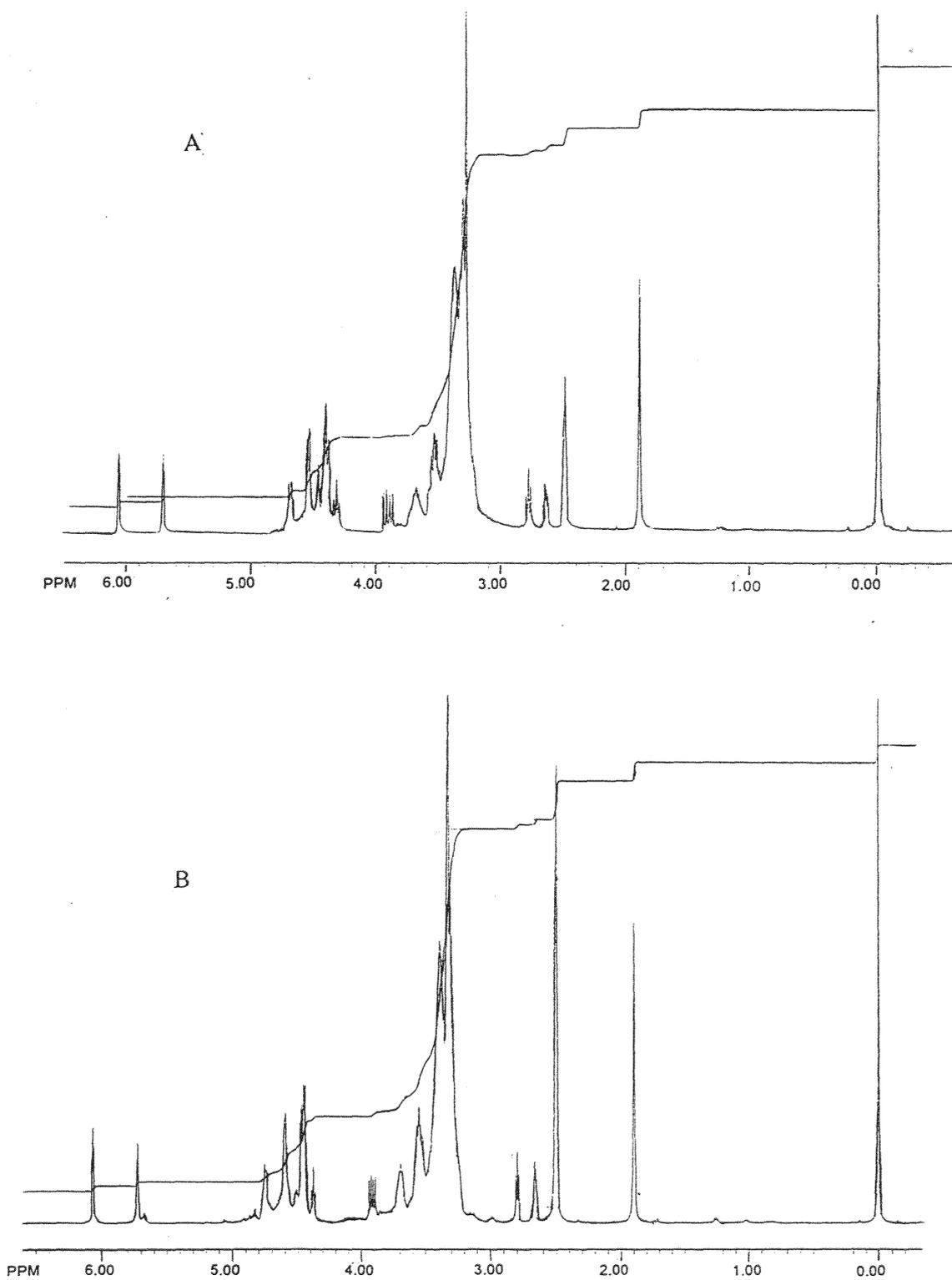


Figure67 : spectres RMN ¹H du mélange réactionnel PG6 / GMA après 6 h (A) et une nuit (B) de chauffage à 55°C (dans DMSO D6).

Après 6 heures de réaction, le mélange réactionnel n'a toujours pas évolué, la totalité du méthacrylate de glycidyle de départ est présent.

Après une nuit, la réaction évolue lentement vers la formation d'un nouveau produit. Cependant, il reste encore plus de 90 % de produit de départ.

Sans catalyseur, la réaction doit donc être menée sous des conditions plus dures afin d'augmenter le rendement.

Les spectres RMN ^1H des figures 68 et 69 sont réalisés à partir d'un prélèvement du mélange réactionnel chauffé pendant 3 heures à 90 °C.

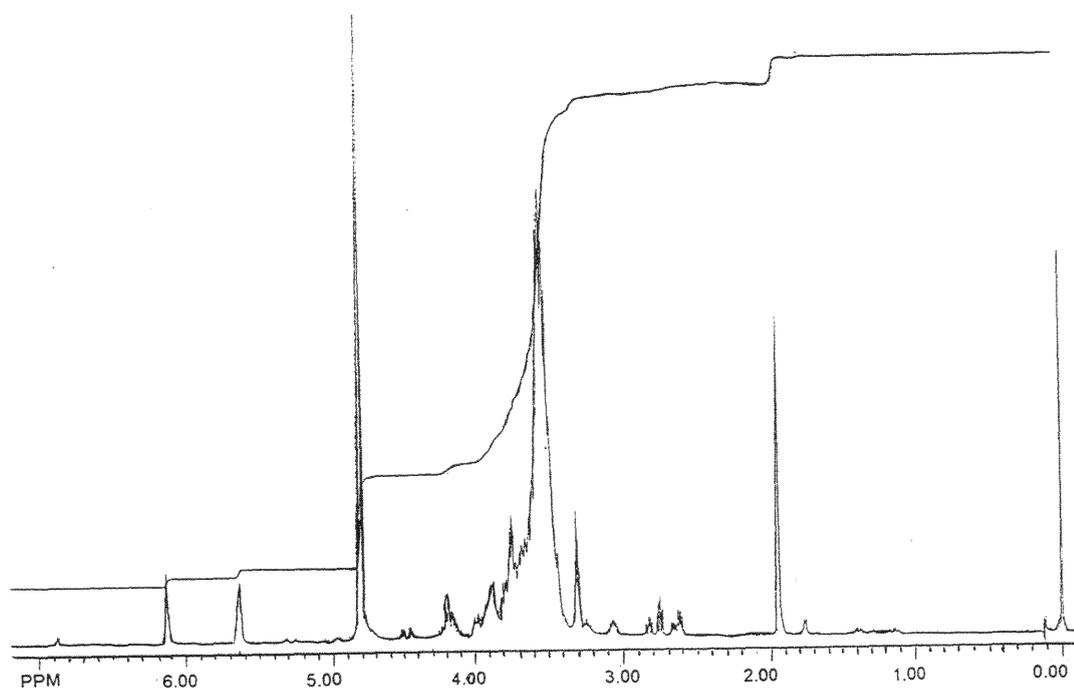


Figure 68 : spectre RMN ^1H du mélange PG6 / GMA après 3 h de chauffage à 90°C (dans MeOD).

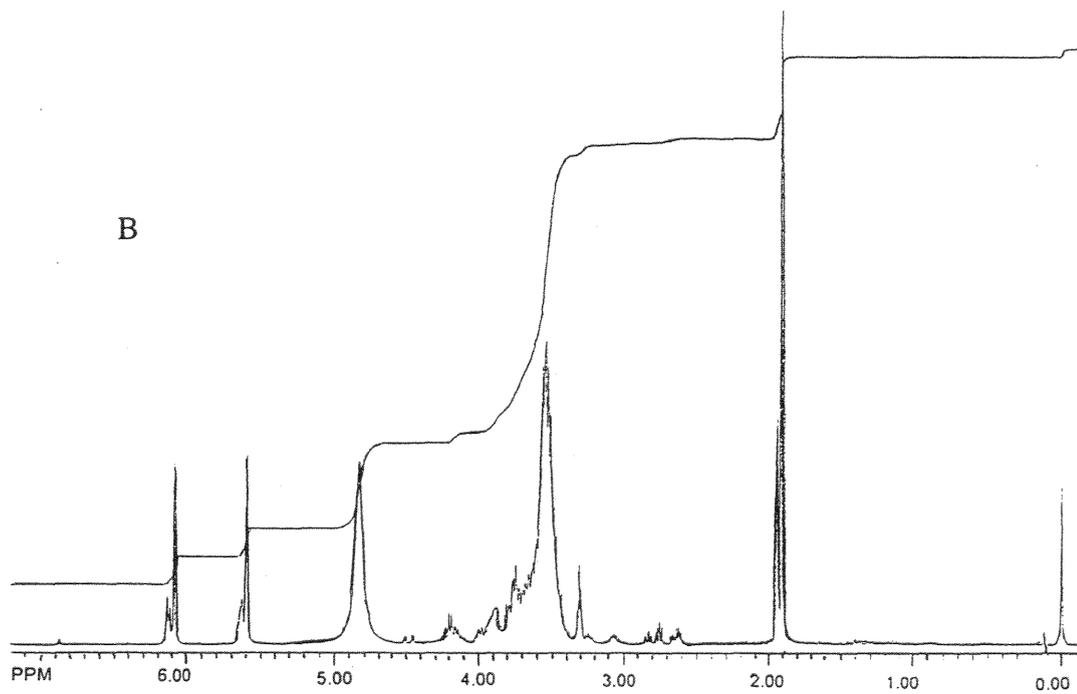
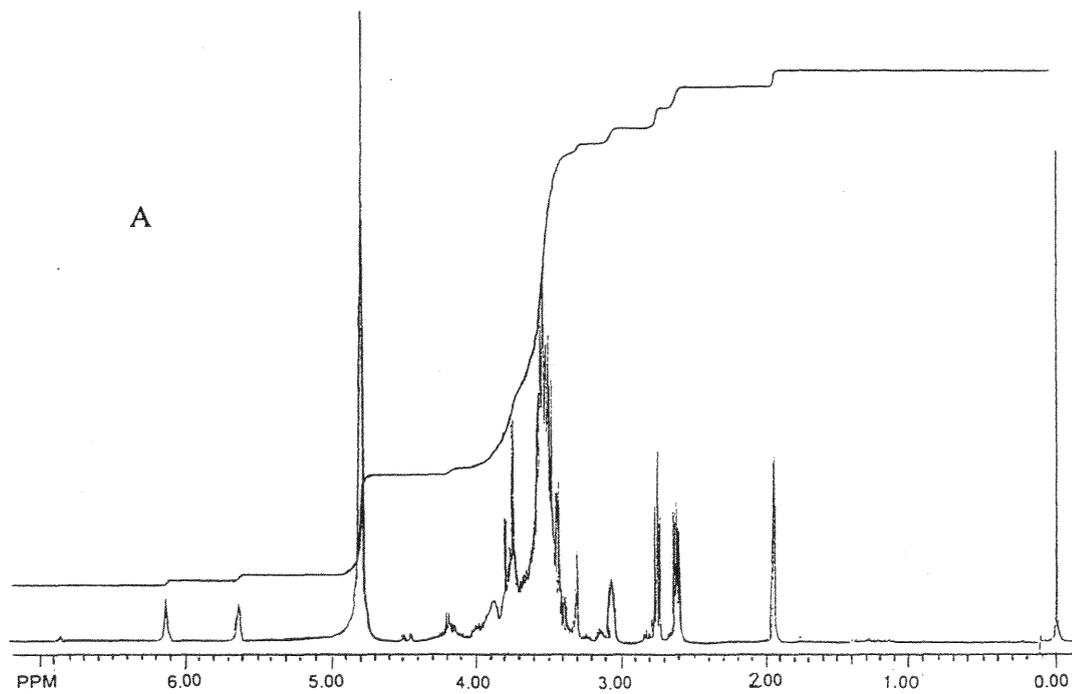


Figure 69 : spectres RMN ^1H du mélange PG6 /GMA après 3 h de chauffage à 90°C avec adjonction de glycidol (A) ou d'acide méthacrylique (B) (dans MeOD).

Sur le spectre de la figure 68 nous pouvons observer de nouveaux signaux situés à 2,6 ppm, 2,72 ppm et 3,06 ppm. Ils sont légèrement décalés par rapport aux pics correspondants aux protons du groupement époxyde du méthacrylate de glycidyle (2,66, 2,79 et 3,23 ppm) et ils témoignent très certainement de la formation d'un nouveau composé époxydé.

En effet, après ajout de glycidol (spectre A figure 69), nous remarquons que les nouveaux signaux apparus entre 2,6 et 3,06 ppm augmentent d'intensité. Il est donc raisonnable d'affirmer que la réaction du GMA avec PG6 conduit, en plus de l'attaque nucléophile sur le cycle époxyde, à une transestérification produisant du glycidol.

L'ajout d'acide méthacrylique (spectre B figure 87) crée des signaux RMN en protons éthyléniques et méthyliques très décalées par rapport à ceux des produits de réaction, ceci prouve qu'il n'y a pas hydrolyse de l'ester glycidique au cours de la réaction.

Le tableau 42 présente la teneur en différents composés créés au cours de la réaction lorsque celle-ci est chauffée à 90°C.

temps (minutes)	GMA restant (%)	produit de transestérification (%)	produit d'ouverture insaturé (%)
15	100	-	-
30	100	-	-
60	90	10	-
120	52,2	34	13,8
180	34,8	43,5	21,7
360	4,5	45,5	50

Tableau 42 : réaction entre PG6 et GMA en l'absence de catalyseur.

Le produit de départ commence à être consommé après 1 heure de réaction; il reste alors 90 % de GMA dans le milieu. Au cours du temps, la quantité de produit de départ diminue fortement. Après 2 heures de chauffage, il apparaît sur les parois du ballon un gel qui s'épaissit au cours du temps. Après 6 heures de réaction, la quantité de produit d'ouverture de l'époxyde est proche de 50 %. Enfin, après une nuit, le mélange a totalement pris en masse.

La réaction effectuée sans catalyseur conduit donc au cours du temps à la formation de produits de transestérification et d'ouverture de l'époxyde (figure 70) :

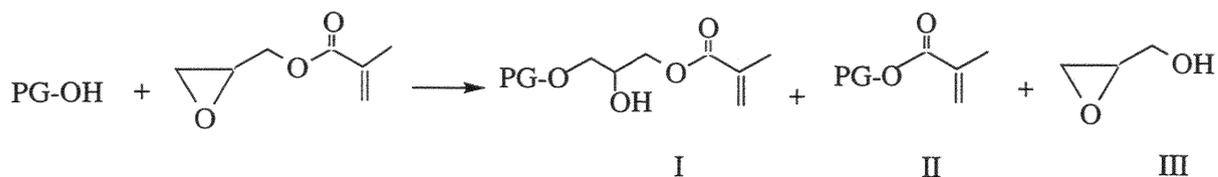


Figure 70 : produit d'ouverture et de transestérification de la réaction PG6 /GMA en l'absence de catalyseur.

La transestérification s'explique par la stabilisation par résonance de l'anion glycidate qui en fait est un bon groupe partant (figure 71) :

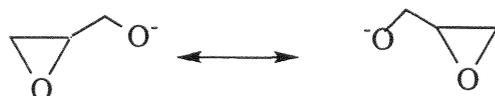


Figure 71: anion glycidate.

L'attaque nucléophile sur l'époxyde s'effectue majoritairement sur le carbone le moins substitué. C'est pourquoi les structures moléculaires des produits formés I et II (figure 71) fournissent des signaux RMN assez semblables.

(remarque : la transestérification devient donc une autre méthode de synthèse de polyglycérol vinylique).

Réaction menée sous catalyse acide en présence de SnCl_4 .

Les spectres RMN des figures 72 et 73 sont enregistrés dans DMSO D6.

Il s'agit ici de voir la disparition des signaux relatifs aux protons de l'époxyde du méthacrylate de glycidyle lorsque la réaction est menée sous catalyse acide à différentes températures.

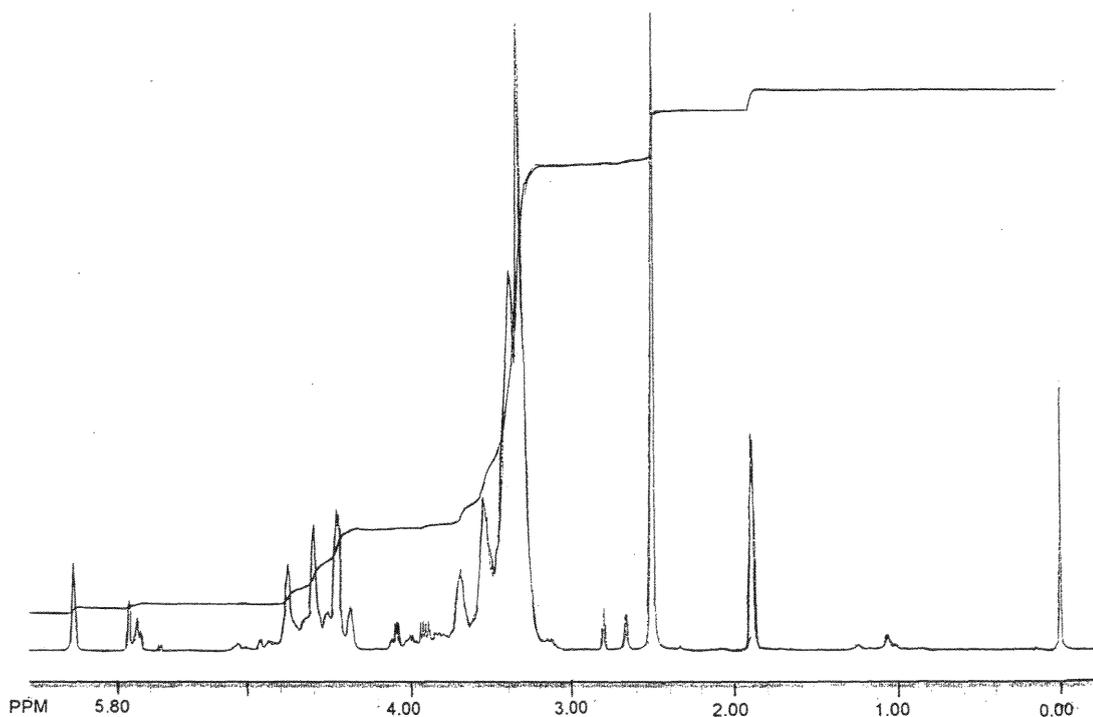


Figure 72 : spectre RMN ^1H du mélange PG6 / GMA après 1 heure de chauffage à 55°C en présence de SnCl_4 (dans DMSO D6).

Sur le spectre de la figure 72 nous observons une diminution de la quantité de produit de départ. Le mélange réactionnel est composé alors d'environ 45 % de GMA et 52 % de produit issu de l'attaque nucléophile du PG6 sur le groupement oxirane. Néanmoins, remarquons un léger défaut en protons éthyléniques (2 %). Le massif situé à 5,70 ppm caractéristique d'un proton éthylénique traduit la présence de composés vinyliques à structures moléculaires différentes.

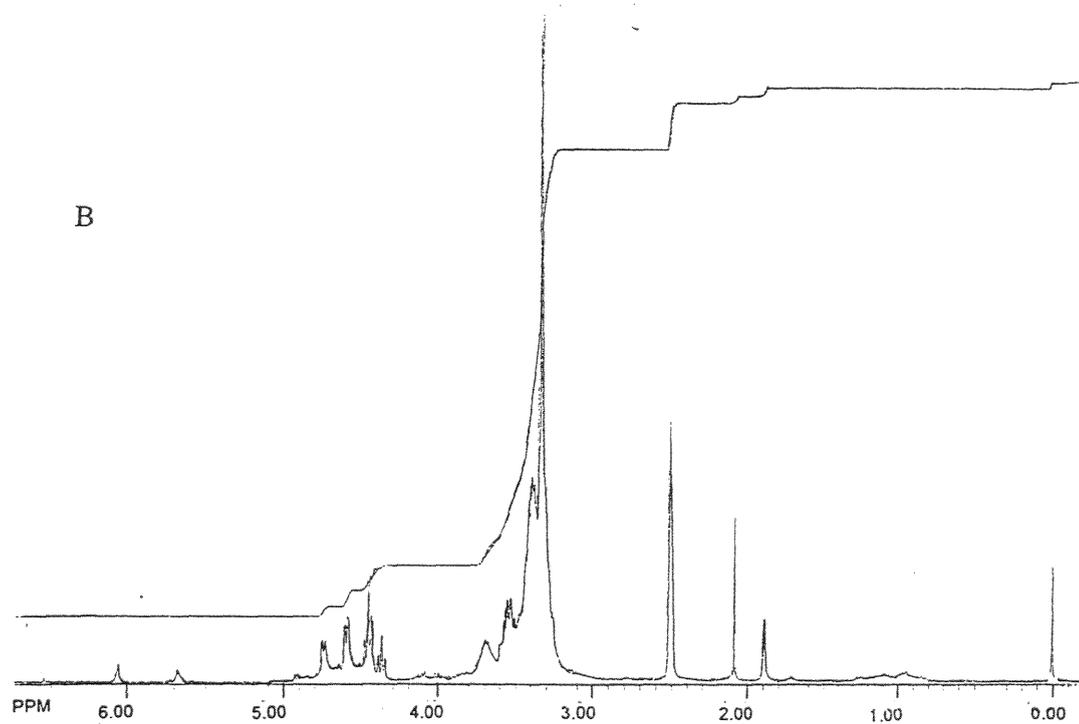
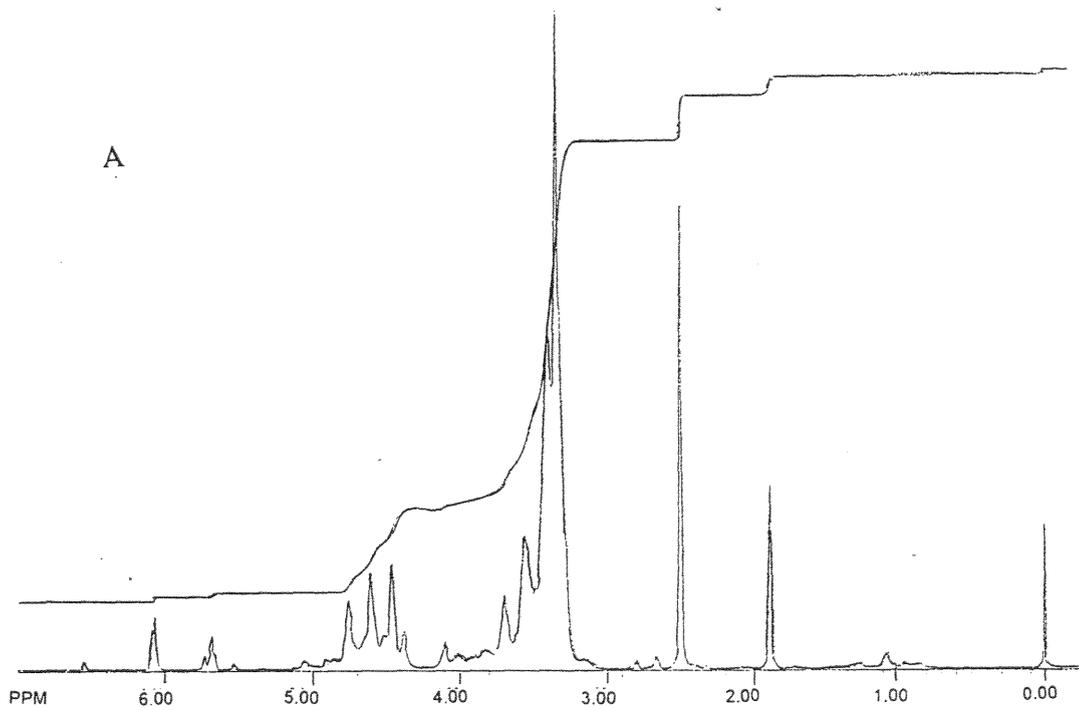


Figure 73 : spectres RMN ^1H du mélange PG6 / GMA après 15 minutes (A) et 1 heure (B) de chauffage à 90°C en présence de SnCl_4 (dans DMSO D_6).

Après 15 minutes de chauffage à 90°C (spectre A figure 73), nous remarquons une diminution importante des signaux relatifs à l'époxyde du GMA. Le produit de départ a donc réagi rapidement.

Dans ces conditions, les pertes en composés insaturés sont plus marquées; elles représentent 25 % de la quantité totale des protons éthyléniques de départ.

Le mélange polymérise rapidement à 90°C. Après 1 heure de chauffage (spectre B figure 73), les composés éthyléniques sont quasiment inexistant.

Les spectres RMN effectués sur des prises d'essais à différents instants de la réaction montrent donc la disparition progressive des signaux correspondants au cycle époxyde du méthacrylate de glycidyle sans apparition de ceux du glycidol. Il n'y a donc pas de transestérification.

La complexité des signaux des produits éthyléniques traduit la formation de produit d'ouverture différents de ceux observés précédemment. L'ouverture pourrait avoir lieu avec intervention d'un carbocation conduisant à des produits différents comme par exemple celui décrit figure 74 :

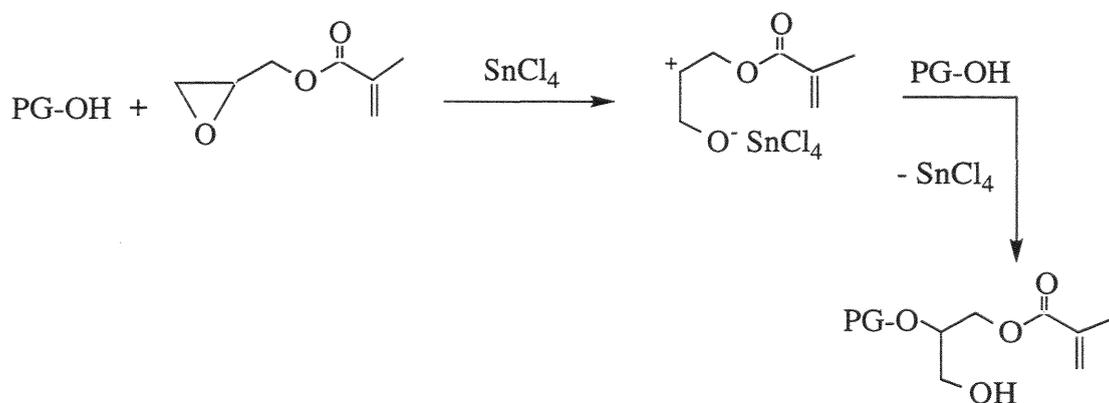


Figure 74 : ouverture du cycle époxyde du GMA par le PG en présence de SnCl₄.

La réaction recherchée est donc facilement réalisable, toutefois le risque de polymérisation est important et difficilement contrôlable.

Réaction menée sous catalyse basique en présence de DMAP.

Les spectres RMN ¹H présentés figures 75 et 76 sont tracés à partir de prélèvements du milieu réactionnel dissout dans DMSO D₆. Ils montrent l'état d'avancement de la réaction lorsque celle-ci est menée sous catalyse basique (0,02 eq. de DMAP) à 55 °C et 90°C.

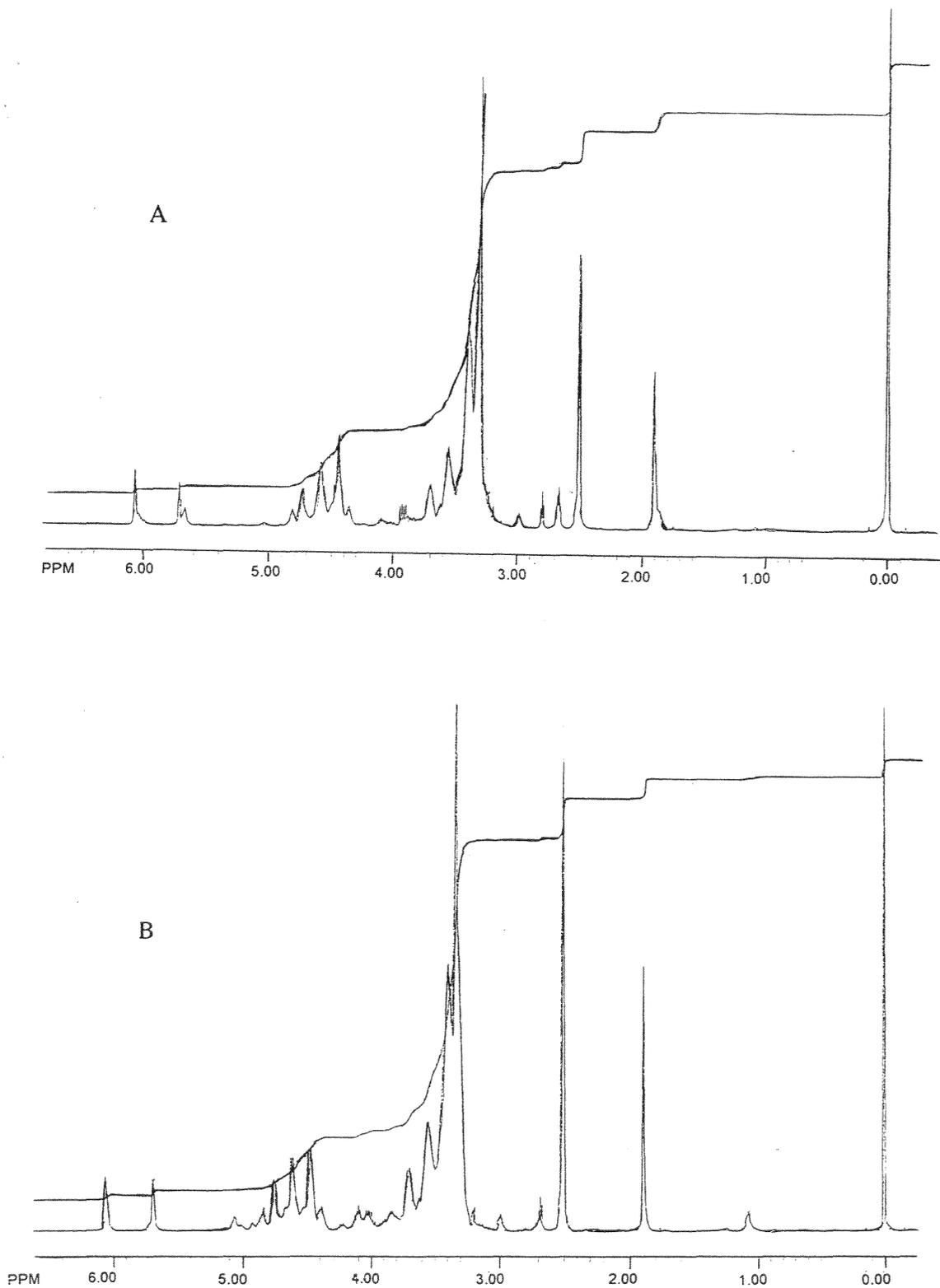


Figure 75 : spectres RMN ¹H du mélange GMA / PG6 après 15 minutes (A) et 3 heures (B) de chauffage à 55°C en présence de DMAP (dans DMSO D6).

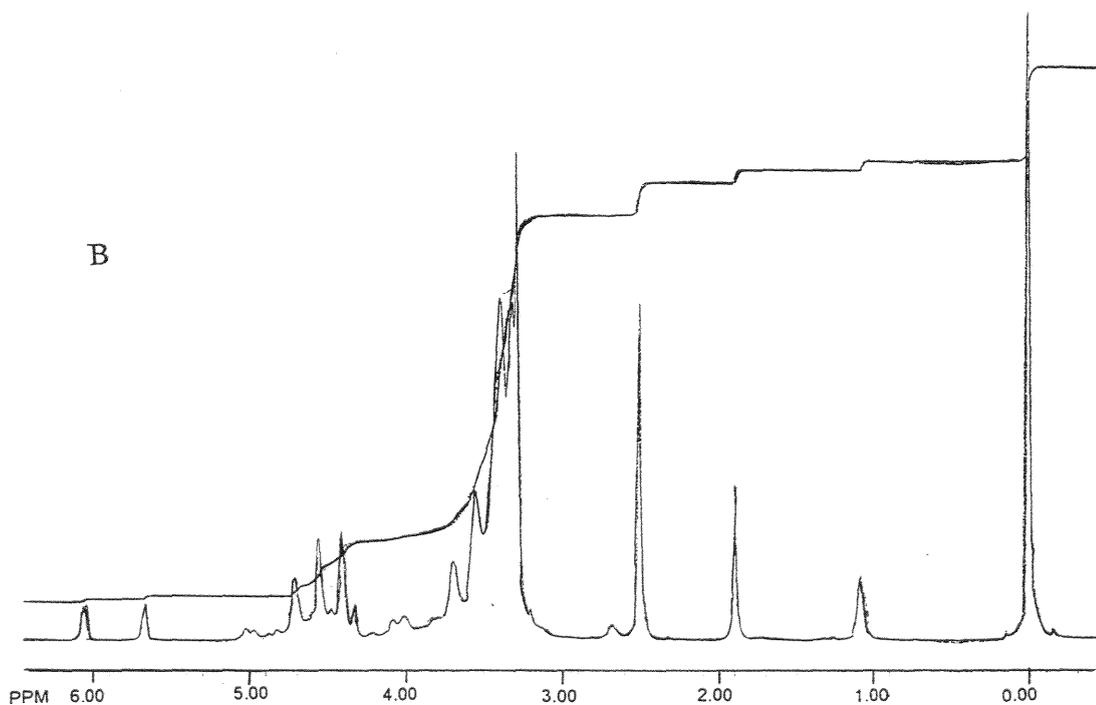
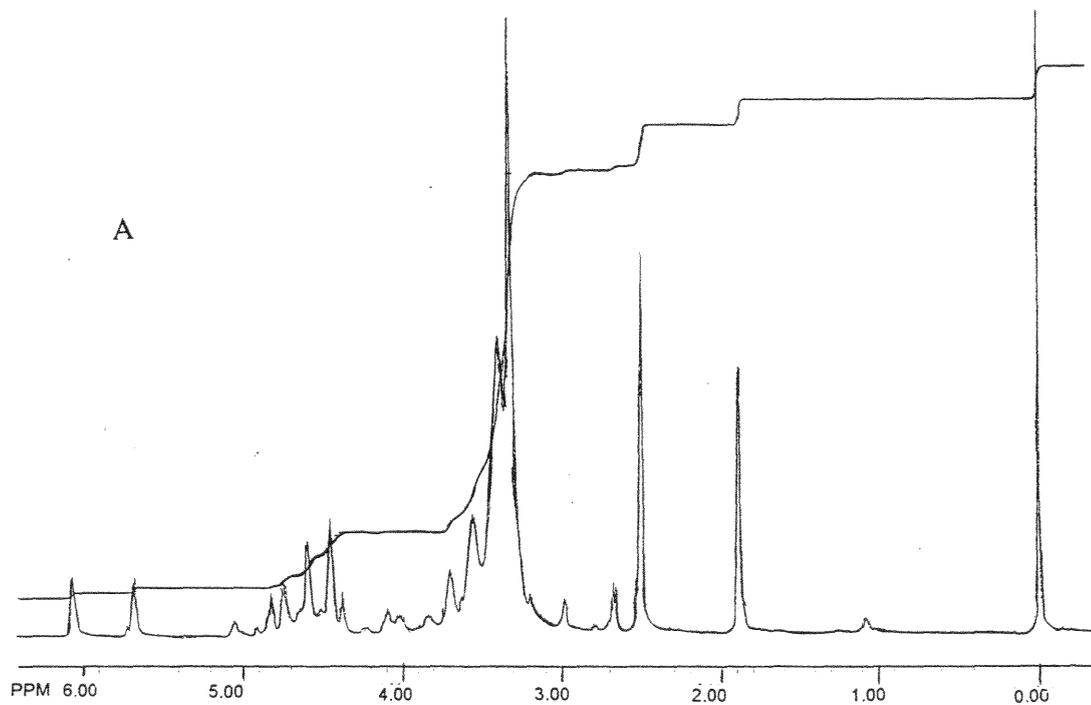


Figure 76 : spectres RMN ^1H du mélange GMA / PG6 après 15 minutes (A) et 3 heures (B) de chauffage à 90°C en présence de DMAP (dans DMSO D6).

Les spectres des figures 75 et 76 montrent la disparition progressive des signaux correspondants au cycle époxyde du méthacrylate de glycidyle, au cours du temps à 55 °C ou 90°C.

Dans chaque cas, nous pouvons noter l'apparition de signaux d'intensité variables situés à 2,9, 2,52 et 2,68 ppm indiquant la présence de glycidol produit au cours de la réaction d'estérification.

Le tableau 43 expose les pourcentages en différents produits issus de la réaction conduite en présence de DMAP à 55°C ou 90°C après des durées différentes :

temps de réaction (min.)	GMA restant (%)		produit d'ouverture (%)		produit de transestérification (%)		produit polymérisé (%)	
	à 55°C	à 90°C	à 55°C	à 90°C	à 55°C	à 90°C	à 55°C	à 90°C
15	61,9	-	14,3	45	23,8	55	-	-
30	28,6	-	35,7	54	35,7	13	-	33
60	4	-	48	51	48	2	-	47
180	-	-	50	44	50	-	-	56

Tableau 43 : réaction entre le PG6 et le GMA en présence de DMAP.

A 55°C, la réaction d'ouverture de l'époxyde est lente (35,7 % après 30 minutes). Au bout d'une heure de réaction, les produits d'ouverture et de transestérification sont formés à 50 % chacun. Après 3 heures, la polymérisation est amorcée dans le mélange . Ceci est mis en évidence par l'apparition d'un massif situé à 1,08 ppm relatif aux protons des chaînes en croissance, ainsi que par la diminution de la quantité ds protons éthyléniques (figure 75).

A 90°C, la réaction de transestérification est très majoritaire. Après 15 minutes, le mélange contient 55 % du nouvel ester. La polymérisation est quant à elle faiblement amorcée puisqu'il y a apparition d'un petit massif situé à 1,08 ppm (figure76).

La quantité de glycidol diminue après 30 minutes de réaction. Il semble donc que la catalyseur favorise aussi l'ouverture du groupement époxyde du glycidol formé au cours de la transestérification. Notons que la quantité de produit saturé augmente au cours du temps et atteint 50 % du mélange après 1 heure de chauffage à 90°C.

La figure 77 représente les données RMN en ^{13}C simulées des produits GMA, PG6 et glycidol dans DMSO D6.

Le mécanisme réactionnel de l'attaque du PG6 sur GMA est confirmé par l'enregistrement d'un spectre RMN en ^{13}C réalisé dans le DMSO D6 sur un prélèvement du mélange qui a été chauffé à 90°C pendant 15 minutes.

Lorsque l'on compare les données de la figure 77 avec le spectre figure 78, les constatations suivantes peuvent être émises :

Le premier pic situé à 18,70 ppm est relatif au carbone du groupement méthyle lié au noyau vinylique.

Les trois signaux émis à 44,5, 53 et 63,8 ppm témoignent de la présence respective des carbones du cycle époxyde du glycidol et du carbone situé en α du groupement OH.

Les faibles signaux entre 62 et 63,3 ppm sont probablement dus à l'ouverture du glycidol par l'eau résiduelle contenu dans le DMSO.

Les cinq signaux situés entre 64 et 73 ppm correspondent au squelette carboné du PG6.

Enfin, les carbones du groupement vinylique sont mis en évidence par l'apparition de deux pics à 126,6 ppm et 136,7 ppm. Le carbone du groupement ester émet un signal à 167,4 ppm. Les signaux à 65 ppm et 43,8 ppm caractéristiques des carbones du cycles époxyde du GMA ont donc disparu.

Très peu de produit d'ouverture du cycle oxirane appartenant au GMA s'est formé; ceci peut être prouvé par la faible intensité des pics situés à 68,2 ppm et 66,6 ppm qui correspondent aux carbones placés respectivement en β et en α du groupement ester qui portait l'époxyde avant son ouverture.

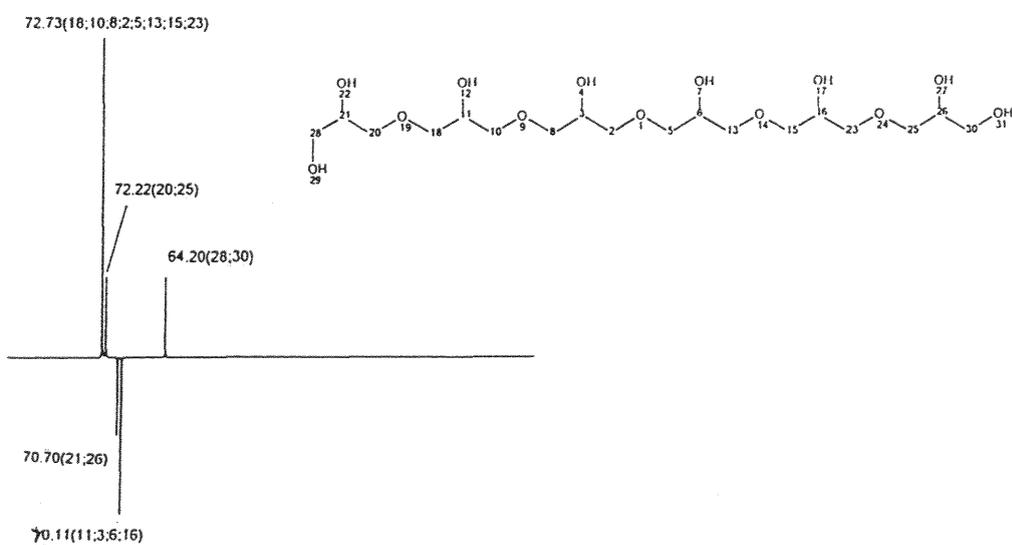
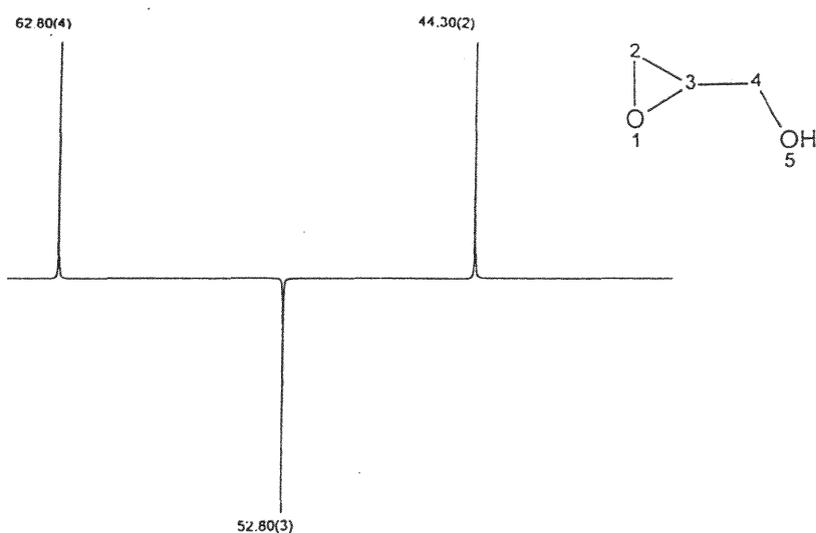
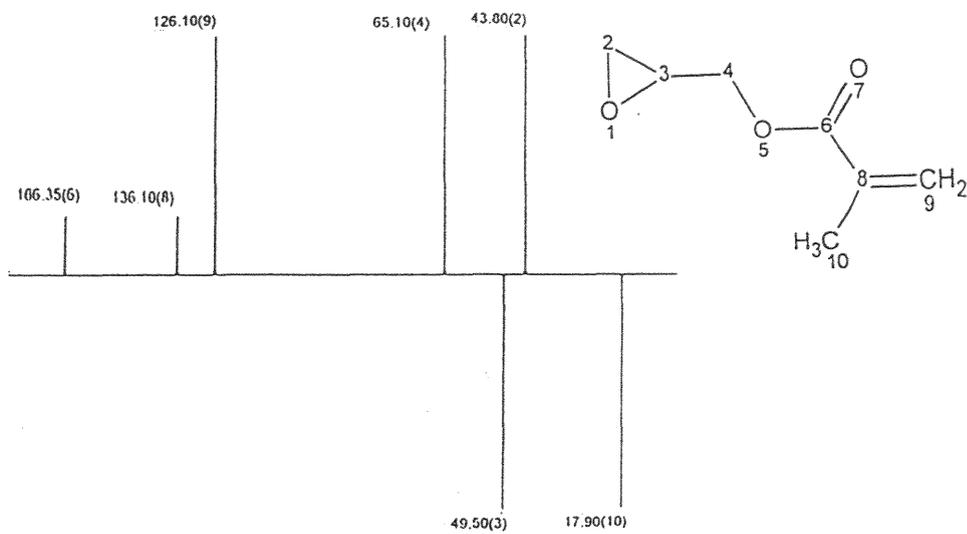
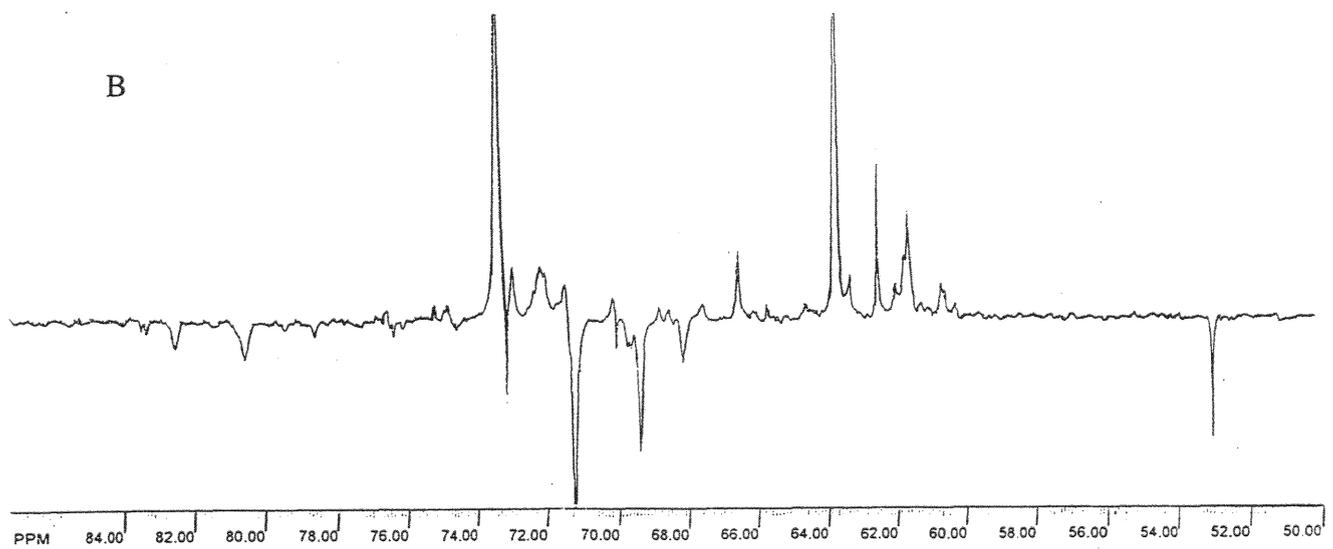
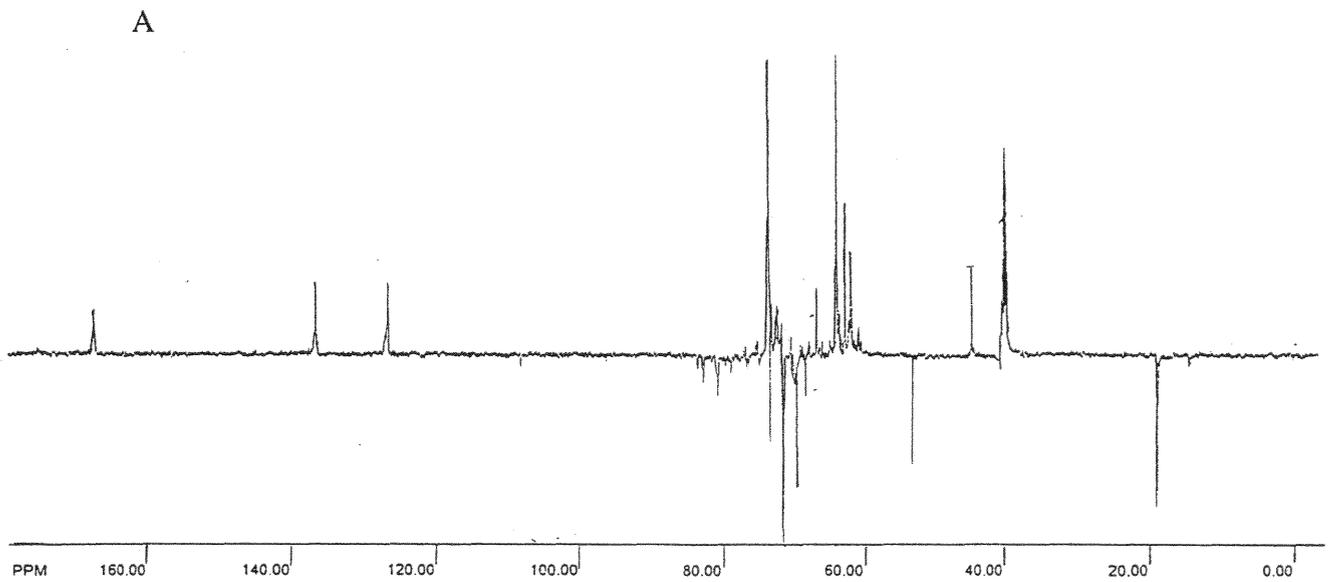


Figure 77 : données RMN ^{13}C simulés dans DMSO D6 de GMA, glycidol et PG6.



A = spectre complet; B = agrandissement dans la zone 52-82 ppm.

Figure 78 : spectre RMN ^{13}C du mélange PG6 / GMA après 15 minutes de chauffage en présence de DMAP (dans DMSO D6).

A 55°C, la réaction d'ouverture du méthacrylate de glycidyle par le polyglycérol est contrôlable et conduit comme dans le cas des réactions menées sans catalyseur au mélange du produit de transestérification et du produit d'ouverture dont les structures sont analogues à une unité glycérol près (figure 79).

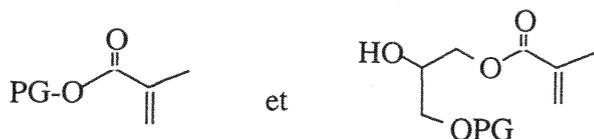


Figure 79 : produit d'ouverture et de transestérification obtenus en présence de DMAP.

A 90°C, les réactions sont plus rapides, mais la polymérisation devient plus difficilement contrôlable sauf si le temps de réaction reste suffisamment court (< 15 minutes).

Réactions menées sous catalyse basique en présence de DMAP avec les dérivés à chaînes grasses du polyglycérol.

La réaction est effectuée en présence de DMAP sous chauffage à 90°C pendant 15 minutes avec les dérivés 1(C6-C18)PG2, 1,5 (C6-C18)PG10, 1,5 (C18-OH)PG10 et le monoglycéride de colza. Les spectres RMN en ^1H des produits de la réaction sont présentés figures 80-83 :

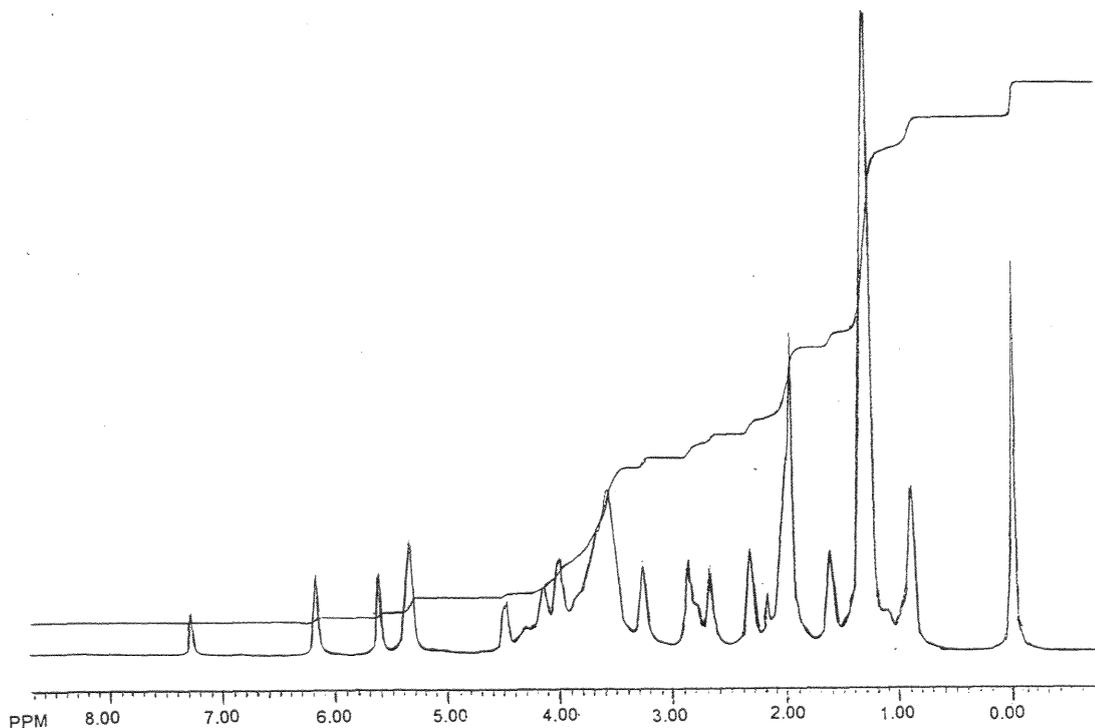


Figure 80 : spectre RMN en ^1H du mélange dérivé 1 (C6-C18)PG2 / GMA (1 éq.) après 15 minutes de chauffage à 90°C en présence de DMAP (dans CDCl_3).

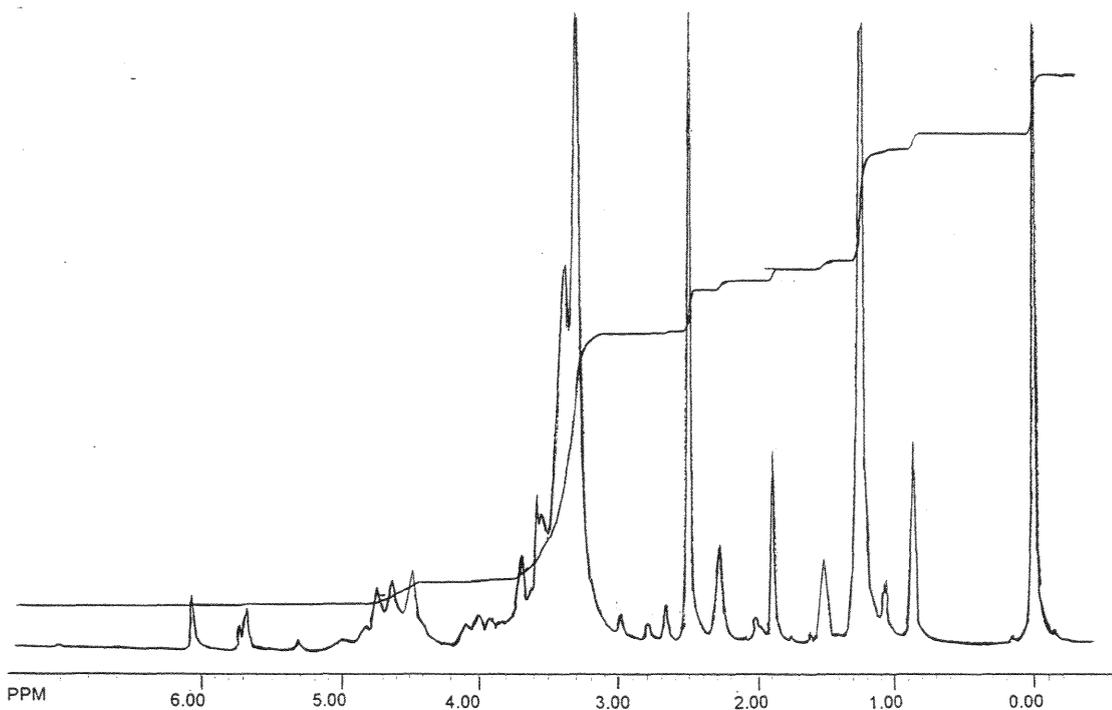


Figure 81 : spectre RMN en ^1H du mélange dérivé 1,5 (C6-C18)PG10 / GMA (1 éq.) après 15 minutes de chauffage à 90°C en présence de DMAP (dans CDCl_3).

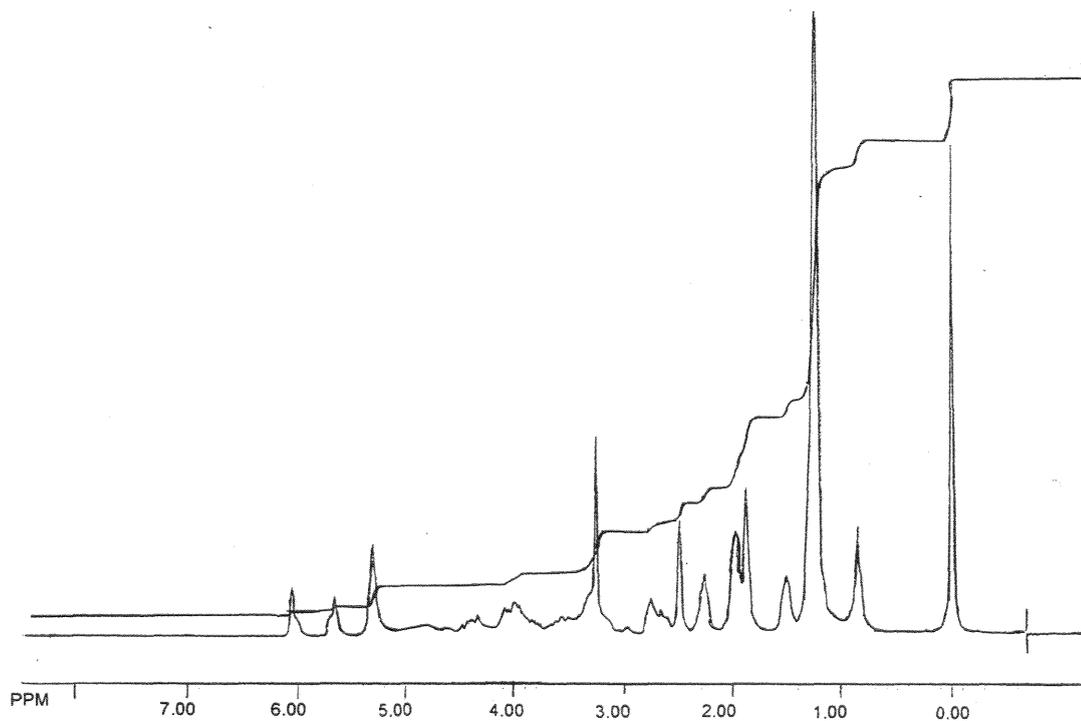


Figure 82 : spectre RMN en ^1H du mélange dérivé 1,5 (C18-OH)PG10 et GMA (1 éq.) après 15 minutes de chauffage à 90°C en présence de DMAP (dans CDCl_3).

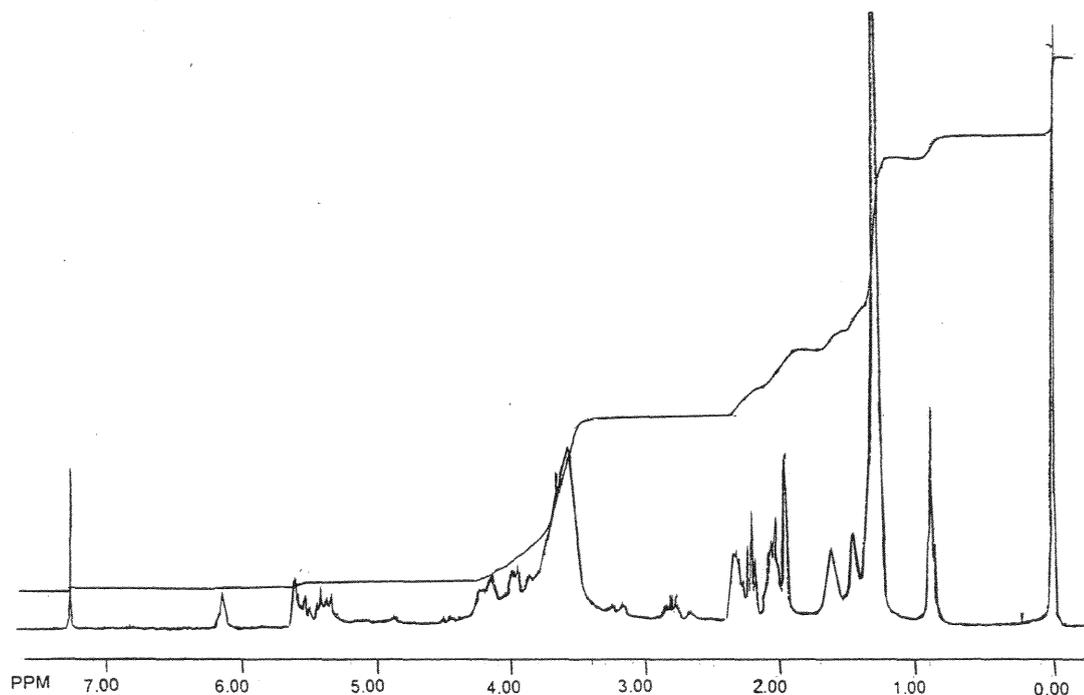


Figure 83 : spectre RMN en ^1H du mélange monoglycéride de colza et GMA (1 éq.) après 15 minutes de chauffage à 90°C en présence de DMAP (dans CDCl_3).

Sur le spectre de la figure 80, les signaux RMN situés à 2,18 ppm, 2,82 ppm et 3,25 ppm montrent la présence de protons appartenant aux groupement époxyde du glycidol et du GMA résiduel. Les signaux des protons éthyléniques sont présents à 5,6 ppm et 6,18 ppm. Le groupement méthyle du noyau vinylique donne un signal de résonance à 1,9 ppm.

Sur le spectre de la figure 81, les signaux qui s'étendent de 2,78 ppm à 3 ppm correspondent aux protons du cycle époxyde du glycidol et du GMA résiduel comme nous l'avons montré précédemment.

Les protons éthyléniques situés à 5,7 ppm sont dédoublés et prouvent l'existence de structures insaturés différentes du produit de départ.

Les mêmes remarques sont à faire en ce qui concerne le spectre de la figure 82.

Le spectre de la figure 83 montre la présence de monomères vinyliques. Dans la zone situé entre 2,7 ppm et 3,3 ppm un ensemble de signaux sous forme de massifs apparaît et indique que la quantité des protons de cycle époxyde est faible.

Il est donc possible d'accéder à des composés vinyliques polhydroxylés à chaînes grasses en appliquant la méthode de synthèse déjà développée avec PG6 sous catalyse basique en présence de DMAP.

Les nouveaux composés préparés présentent l'avantage d'avoir un caractère hydrophobe. Ainsi, la formation d'oligomères non liés au sein du bois pourrait suffire à apporter une bonne résistance au lessivage.

Toutefois, l'application de ces produits dans le bois sera limitée par leur solubilité réduite dans l'eau et par leur viscosité élevée.

Conclusion :

Suite aux différents essais, nous avons retenu la méthode de synthèse du méthacrylate de polyglycérol en présence de DMAP à 90°C pendant 15 minutes.

En effet, dans ces conditions, les réactions sont rapides et la polymérisation reste limitée.

Ce sont les méthacrylates de polyglycérol et de dérivé 1,5 (C6-C18-PG10 qui sont choisis pour modifier les éprouvettes.

Des essais de polymérisation montrent que ces monomères réagissent très vite, même à température ambiante en présence d'initiateur de polymérisation tels que AIBN, le peroxyde de benzoyle ou le peroxyde de butanone et très violemment avec le mélange DMAP / peroxyde de benzoyle. A chaud, ces composés polymérisent rapidement en l'absence d'initiateur.

B) Traitement des éprouvettes avec le méthacrylate de polyglycérol.

Modification du bois.

Six séries de 4 échantillons d'éprouvettes de pin sont utilisés.

Dans un premier temps, les blocs sont imprégnés selon le procédé vide pression avec des solutions aqueuses contenant 30 % de polyglycérol ou de méthacrylate de polyglycérol et 2 % de peroxyde de butanone (MEKP). Après égouttage, les échantillons sont placés dans une étuve à 80°C jusqu'à masse constante.

Ensuite, les bois sont lessivés à l'eau à l'aide d'un soxhlet pendant 6 heures, puis séchés à l'étuve à 80°C jusqu'à masse constante.

Le tableau 17 regroupe les mesures gravimétriques avant et après lessivage ainsi que les pourcentages de gains de masse après imprégnation et les pourcentages de produits lessivés :

traitement	mo (g)	m 1 (g)	gain de masse (%)	m 2 (g)	produit lessivé (%)
aucun	8,94	-	-	8,82	1,4
PG6 à 30 % dans H ₂ O	10,76	16,35	51,9	11,43	88
dérivé 1,5 (C6-C18)PG10 à 30% dans H ₂ O	10,29	16,95	64,7	11,95	75
méthacrylate de PG6 à 30 % dans H ₂ O	8,79	12,3	39,9	11,8	14,2
méthacrylate du dérivé 1,5 (C6-C18)PG10 à 30 % dans H ₂ O	8,93	12,8	43,2	11,2	41,3
diméthacrylate de PG6 à 30 % dans H ₂ O	8,8	12,42	41,2	11,9	11,7
diméthacrylate du dérivé 1,5 (C6-C18)PG10 à 30 % dans H ₂ O	9,02	13,17	46	12,8	8,5

mo = masse de l'éprouvette sèche; m1 = masse de l'éprouvette sèche après imprégnation; m2 = masse de l'éprouvette sèche après imprégnation puis lessivage.

Tableau 44 : modification du bois par imprégnation de polyglycérols et de méthacrylate de polyglycérols.

Les quantités de produits imprégnés sont importantes dans le cas des dérivés bruts PG6 et dérivé 1,5 (C6-C18)PG10 avec des éprouvettes traitées possédant des gains de masse respectivement de 51,9 % et 64,7 % après séchage.

Les gains de masse obtenus après imprégnation des méthacrylate de polyglycérols sont proches de 40-45 %. Ceci signifie que le PG6 et le dérivé PG10 doivent mieux pénétrer à l'intérieur des parois cellulaires du bois que les esters de méthacrylate.

Après lessivage, nous remarquons que la quasi totalité des produits hydroxylés non modifiés sont éliminés alors que les méthacrylate de polyglycérols restent , en général à l'intérieur du bois.

Lorsque le dérivé vinylique possède deux insaturations sur sa chaîne carbonée, la rétention au sein du matériau est meilleure surtout dans la cas du bois traité avec le diméthacrylate du dérivé 1,5 (C6-C18)PG10 . Notons que 41,3 % de méthacrylate de PG10

sont lessivés contre 8,5 % de diméthacrylate; en effet, en présence des chaînes hydrophobes, la polymérisation du monométhacrylate du dérivé PG10 est rendue plus difficile. En revanche le polymère formé in situ avec le diméthacrylate du dérivé PG10 peut être réticulé au sein des unités constitutives du bois, c'est à dire, imbriqué dans la structure même du matériau. Le diméthacrylate du dérivé PG10 est plus résistant au lessivage que le diméthacrylate de PG6 compte tenu de la présence de chaînes hydrophobes plus ou moins longues sur son squelette carboné. Donc les résultats des tests de lessivage peuvent s'expliquer par deux effets : la présence ou non de chaînes hydrophobes et la capacité du monomère à polymériser au sein du bois. Nous choisissons donc de réaliser les tests de stabilité dimensionnelle sur des éprouvettes traitées avec le méthacrylate et diméthacrylate de PG6 et le diméthacrylate du dérivé 1,5 (C6-C18)PG10.

C) Mesure de la stabilité dimensionnelle des éprouvettes modifiées avec le méthacrylate de polyglycérol.

Des solutions concentrées à 10 % ou 30 % dans l'eau en méthacrylate et diméthacrylate de PG6 et diméthacrylate du dérivé PG10 sont préparées en présence de 2 % de MEKP.

Huit éprouvettes de Pin sont imprégnées avec chacune des solutions. Après égouttage, ces dernières sont séchées à 80 °C jusqu'à masse constante. Puis elles subissent les tests d'immersion. Le tableau 45 regroupe les résultats ASE obtenus après les tests d'immersion. Chaque valeur correspond à une moyenne sur 8 échantillons (annexes 12-17).

traitements	gain de masse (%)	A.S.E. (%)	Vo (cm ³)	V1 (cm ³)	V2 (cm ³)
méthacrylate de PG6 :					
à 10 % dans H ₂ O	15,7	46	18,5	19,9	21,9
à 30 % dans H ₂ O	42,2	67	18,6	20,8	22
diméthacrylate de PG 6					
à 10 % dans H ₂ O	16	49	18,7	19,8	21,5
à 30 % dans H ₂ O	39,8	68	18,7	21	22,1
diméthacrylate du dérivé PG10					
à 10 % dans H ₂ O	15,9	44	19	19,8	21,7
à 30 % dans H ₂ O	45,7	62	18,7	20,3	21,6

Vo, V1 et V2 sont respectivement le volume du bois sec avant imprégnation, après imprégnation et après immersion.

Tableau 45 : mesure de la stabilité dimensionnelle d'éprouvettes de pin traitées avec les méthacrylate et diméthacrylate de polyglycérols.

L'imprégnation pour chaque dérivé PG6-GMA et 1,5 (C6-C18)PG10- GMA est très satisfaisante puisque les gains de masse sont supérieures à 15 % en utilisant des solutions concentrées à 10 % et ils sont supérieures à 39 % en utilisant des solutions à 30 % .

L'augmentation du volume des éprouvettes imprégnées montre que les dérivés PG6-GMA pénètrent plus facilement à l'intérieur des parois cellulaires que les dérivés PG10-GMA. En effet, les volumes des éprouvettes après traitement augmente en moyenne de 6,7 % et 12 % pour des imprégnations respectivement avec des solutions concentrées à 10 % et à 30 % de PG6-GMA. En revanche, l'augmentation des volumes n'est qu'en moyenne de 4,2 % et 8,5 % pour des imprégnations avec des solutions respectivement concentrées à 10 % et 30 % de dérivé PG10.

Les valeurs d'ASE obtenues avec les éprouvettes imprégnées par des préparations concentrées à 10 % sont comprise entre 40 % et 50 %. Celles obtenus avec des éprouvettes imprégnées par des préparations concentrées à 30 % sont comprises entre 60 et 70 %.

Le bois ainsi modifié conserve donc une bonne stabilité dimensionnelle.

L'utilisation du diméthacrylate de PG6 n'améliore pas la stabilité dimensionnelle du bois par rapport au méthacrylate de PG6. Ceci signifie qu'une réticulation plus importante du polymère formé in situ ne "bloque" dans ce cas pas mieux la structure du bois.

Le diméthacrylate du dérivé PG10 ne possède pas une efficacité anti retrait meilleure que le méthacrylate de PG6; Le produit pénètre moins bien à l'intérieur des parois cellulaires du bois à cause de l'existence des chaînes grasses. Les valeurs d'ASE sont légèrement inférieures à celles obtenues avec les autres dérivés.

Conclusion :

Le traitement du bois avec la méthacrylate de PG6 ou le diméthacrylate du dérivé PG10 permet une bonne stabilisation dimensionnelle du bois avec des valeurs d'ASE proche de 50 % dans le cas de taitements à 10 % et proche de 70 % dans le cas de traitements à 30 %.

Les produits d'imprégnation pénètrent bien à l'intérieur des parois cellulaires puisque le volume des éprouvettes après imprégnation est supérieures au volume avant imprégnation.

De plus, les produits polymérisent rapidement au sein du matériau après traitement thermique "doux" et ils sont résistants au lessivage à l'eau.

CONCLUSION

Les modifications chimiques du bois qui consistent à fixer par liaison covalente sur ses unités constitutives des groupements fonctionnels tels que des carboxylates ou des ammoniums quaternaires ont permis d'obtenir des biomatériaux aptes à extraire des cations métalliques ou des colorants.

L'étude du greffage de capteurs carboxyliques sur le bois nous a conduit à optimiser les conditions de réaction d'acétylation du bois avec l'anhydride succinique (réduction de la quantité de catalyseur et de solvant et amélioration des taux de greffage). De plus, nous avons mis au point une nouvelle méthode de greffage avec l'acide acrylique et le chlorure de 2-(méthacryloyloxyéthyl)triméthylammonium à l'aide du système rédox KMnO_4 / bois. Les sites de fixation des oligomères sont localisés sur les unités de lignine du bois. Les clichés au microscope à balayage ont montré que les polymères sont effectivement fixés à la surface du grain de sciure.

Des essais d'extraction en réacteur discontinu ou continu ont été menés avec respectivement les sciures estérifiées et les sciures greffées. Ainsi 200 mg de sciures estérifiées (2,5 méq/g) peuvent extraire jusqu'à 100 % du cuivre ou du cadmium contenu dans 100 ml de solutions concentrées à 1000 mg/l et plus de 20 % pour des solutions concentrées à 10000 mg/l. Les substrats faiblement greffés avec l'acide acrylique (gain de masse 2,8%) possèdent déjà un fort pouvoir adsorbant; les substrats fortement greffés (gain de masse 31 %) n'extraient seulement que deux fois plus de métal (Cu, Cd ou Ni).

Les tests de désorption avec l'eau et avec HCl indiquent que le comportement des sciures greffées est analogue à celui d'une résine échangeuse d'ion.

Enfin les sciures greffées avec le chlorure de 2(méthacryloyloxyéthyl)-triméthylammonium permettent de décolorer des solutions synthétiques d'orange G fortement concentrées (seuil de saturation 88 mg de colorant / g de bois).

La modification chimique du bois par fixation de façon durable de dérivés du glycérol nous a conduit à étudier d'autres propriétés des bois modifiés.

Nous avons introduit sur différents polyglycérols des groupements époxydes ainsi que des motifs vinyliques.

Les époxypolyglycérols obtenus à partir d'épichlorhydrine et de polyglycérol ont été polycondensés au sein du bois par traitement thermique. Le bois traité avec une solution concentrée à 8 % d'époxypolyglycérol en présence d'éthylènediamine possède des valeurs d'A.S.E. proche de 27 %. L'utilisation de tels produits sera limitée par leur faible solubilité dans l'eau.

Les méthacrylates de polyglycérol préparés à l'aide de glycidylméthacrylate et de diméthylaminopyridine en l'absence de solvant sont de bons stabilisants. En effet, des éprouvettes de pin imprégnées avec ces dérivés présentent des valeurs d'A.S.E. proche de 70 %. De plus, les quantités de produits lessivés par l'eau sont faibles (11 à 14 %).

La première partie de nos travaux fait l'objet d'un prolongement de caractère industriel. Nous nous attachons à mettre en œuvre une application semi-pilote à la décontamination d'effluents de la Sollac. En outre, nous poursuivons l'étude de la fixation du manganèse sur le bois après préoxydation avec KMnO_4 afin de préciser avec certitude le mécanisme réactionnel impliqué lors du greffage, notamment avec l'acide acrylique. Enfin, nous tentons d'établir des corrélations entre la longueur des chaînes d'oligomères greffées, les conditions expérimentales et les capacités d'échange d'ions.

En ce qui concerne la seconde partie de notre recherche, nous souhaitons étudier d'autres propriétés apportés par les produits de traitement dont nous disposons. Les propriétés mécaniques et le comportement face aux agressions biologiques du bois traité nous semble, en particulier, présenter beaucoup d'intérêt.

Références bibliographiques

- (1) Le bois Matériau d'Ingenierie. *Edition ARBOLOR*, 1994.
- (2) Rowell R. *The chemistry of solid wood*. Advances in chemistry series 207, American Chemical Society, DC, 1984.
- (3) Lehong J., Preston A.P. *Holzforshung*, vol 45, n° 6, pp 455-459, 1991.
- (4) Matsuda H. *Wood Science Technology*, vol 21, pp 75-88, 1987.
- (5) Matsuda H. *Wood Science Technology*, vol 27, pp 23-24, 1993.
- (6) Matsuda H., Ueda M. *Mokuzai Gakkaishi*, vol 31, n° 7, pp 579-586, 1985 a.
- (7) Matsuda H., Ueda M. *Mokuzai Gakkaishi*, vol 31, n°7 , pp 579-586, 1985 b.
- (8) Matsuda H, Ueda M. et Mori H. *Wood Science Technology*, vol 22, n° 1, pp 21-32, 1988.
- (9) Boonstra M.G., Pizzi A., Tekely P. et Pendleburry J. *Holzforshung*, vol 50, pp 215-220, 1996.
- (10) Hills G., Jones D. *Holzforshung*, vol 50, pp 457-462, 1996.
- (11) Thiebaut S., Bonedon M.E. *Bioressource Technology*, vol 52, n° 2, pp 169-173, 1995.
- (12) Minato K., Mizukami F. *Mokuzai Gakkaishi*, vol 28, n° 6, pp 346-354, 1986.
- (13) Mitsuhiro M., Sakato I. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 31, pp 831-840, 1986.
- (14) Rowell R.M., Chen G.C. *Wood Science and Technology* , vol 15, n° 2, 1982.
- (15) Rowell R.m., Chen G.C. *Wood Science and Technology*, n° 28, pp 371-376, 1994.
- (16) Le'Loch S., Pizzi A. *Holz als Roh-und Werkstoff*, vol 53, pp 24, 1995.
- (17) Sutgagira S.E. *Khim- Drev*, vol 5, pp 51-54, 1985.
- (18) Hirabayashi Y. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 37, pp 2283-2294, 1989.
- (19) Raji C., Anirudhan T.S. *Indian Journal of Chemical Technology*, vol 3, pp 345-350, 1996.
- (20) Banks W.B., *Fri. Bulletin*, 176 (Chemical modification of lignocellulosic), pp 197-207, 1992.
- (21) Banks WB, Din R.H. et Owen N.L. *Holzforshung*, vol 49, pp 104-108, 1995.
- (22) Subramanian R.V., Mendoza J.A. and Garg B.K. *Holzforshung*, vol 35, pp 253-259, 1981.
- (23) Deshkar A.M., Dara S.S. *Asian Environment*, vol 10, n° 4, pp 3-11, 1988.
- (24) Barghava D.S., Gupta M.S., Varhney B.S., *Asian Environment*, vol 9, n° 4, pp 29-37, 1987.

- (25) Srivastava H.C.P., Mathurn R.P., Mehrota J. *Environmental Technology Letters*, vol 7, pp 55-63, 1986.
- (26) Watterer I., Bunoughs R. et John E.C. *Paper presented at the I.U.P.A.C. Meeting*, Stockholm, 1953.
- (27) Landells G., Whowell C.S. *Journal of Dyers and Colours*, vol 67, pp 338, 1951.
- (28) Geacintou N., Abrahamson E.W. Hermans J.J et Stannett V. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 3, pp 54, 1960.
- (29) Fouassier J.P., *A.C.S Symposium Serie 187*, pp 83, 1982.
- (30) Arthur J.C. *Energetics and Mechanism in radiation biology* (ed. GO Phillips) Academic, London, pp 153-181, 1968.
- (31) Bacon R.G., *Trans R. Faraday Society*, vol 42, pp 140, 1946.
- (32) Rao S.R., Kapur S.L., *Journal of Applied Polymer Science*, vol 13, pp 2649, 1969.
- (33) Kubota H., Ogimara Y. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 13, pp 4596, 1969.
- (34) Triparthy S.S., Jena S., Misra S.B., Padli N. et Singh B.C. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 30, pp 1389, 1985.
- (35) Jett C., Arthur J.C. *Graft copolymerisation of lignocellulose Fibers*, A.C.S. Symposium 187, August 23-28, Hon D.N.S editor , pp 21-31, 1981.
- (36) Rajani K.S., Sahoo P.K. et Samantaray H.S. *Journal of Macromolecular Science. Review of Macromolecule Chemistry and Physic*, C26, N° 1, pp 81-141, 1986.
- (37) Misra B.N., Dogra R. et Metha J.K. *Journal of Polymer Science*, chemistry edition, vol 18, pp 749, 1980.
- (38) Mohanty A.K., Singh B.C. et Mishra M. *Journal of applied Polymer Science*, vol 31, pp 1763, 1986.
- (39) Machells G. et Richards G.N. *Journal of Chemical Society*, pp 3308, 1961.
- (40) Cuvelier G., Wattiez D. *Brevet CA 50928*, 1968.
- (41) Mac Dowall D.J., Gupta B.S., Stannett V. *A.C.S. Symposium Serie 187*, Hon editor, pp 45-55, 1981.
- (42) Srinivasan A; *A.C.S Symposium Serie 187*, Hon editor, pp 155-177, 1981.
- (43) Hon D.N.S. *A.C.S Symposium Serie 187*, Hon editor, pp 101-116, 1981.
- (44) Subasini L., Nayak P.L. *Polymer Photochemistry*, vol 3, pp 109-118, 1983.
- (45) Meister J. et Patil D.R. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol 24, pp 306-313, 1985.
- (46) Meister J. et Chen M.J. *Macromolecules*, vol 24, pp 6843-6848, 1991.
- (47) Golstein I.S. *The Chemistry of Solid Wood*, editor Rowell R., march 20-25, pp 582-583, 1983.
- (48) Sun Y.P., Yates B., Abbut J. et Chen C.L. *Holzforshung*, vol 50, pp 226-232, 1996.

- (49) Hornof V., Kubota B.V., Valade J.L. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 19, pp 1573, 1975.
- (50) Hornof V., Kokta B.V., Valade J.L. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 20, pp 1543, 1976.
- (51) Kubota H. et Ogiwara Y. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 13, pp 1569-1575, 1969.
- (52) Zheng G.Z., He S.J., Qi Q.H. et Gao J. *JMS pure applied chemistry*, A(32), n° 2, pp 287-299, 1995.
- (53) Zheng G.Z., He S.J., Qi Q.H. et Gao J. *JMS pure applied chemistry*, A(32), n° 7, pp 1281-1292, 1995.
- (54) Samal R.k., Giri G. et Bhugan B.L. *Journal of Polymer Material*, vol 11, pp 113-120, 1994.
- (55) Nagaty A., Mustafa A.B., Mansour O.Y. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 23, pp 3263-3269, 1979.
- (56) Huang y., Zhao B.; He S., Gao J. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 45, pp 71-77, 1992.
- (57) Langfang H., Gao J; et Shujie H. *Cellulose Chemistry and Technology*, 26, pp497-503, 1992.
- (58) Browning B.L., *Method of Wood Chemistry*, vol 2, Interscience Publisher, 1968.
- (59) Brauns F.E. *The Chemistry of Lignin*. Academic Press INC., Publishers New-York , pp 55-56, 1952.
- (60) Dixon W.T., *Journal of Chemistry and Physic*, 77, pp 1800-1803, 1982.
- (61) Mercier J.P.; Marechal E. *Traité des matériaux. Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations*. Presse Polytechnique et Universitaire, 1993.
- (62) G.P.F. *Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaires*, vol 3, chimie des polymères, 1980.
- (63) Taylor M.G., Deslands Y., Bluhm T., Marchessault R.H. *Tappi Journal*, 66, N°6, pp92-94, 1983.
- (64) Kosikova B., Hricovini M., Simonutti R. *Holforschung*, 50, pp 335-341, 1996.
- (65) Hawkes G.E., Smith C.Z., Utlely J.H.P., Vargas R., Vierther H., *Holforschung*, 47.,pp 302-312, 1993.
- (66) Lee D.G., Chen T., *Journal of Organic Chemistry*, 56, pp 5341-5345, 1991.
- (67) Sakakibara , *Wood Science and Technology*, 14, pp 89-100, 1980.
- (68) Malek H., *Essais de modification de la structure chimique de matériaux lignocellulosiques naturels. Etude des interactions sels d'ammonium quaternaire-bois*, Mémoire de thèse, Nancy, 1991.
- (69) Miroslav A., *Journal of Applied Polymer Science*, vol 31, pp 621-625, 1986.

- (70) Gangneux A., Wattiez D., Marechal E. , *European Polymer Journal*, 12, pp 543-549, 1976.
- (71) Gangneux A., Wattiez D., Marechal E. , *European Polymer Journal*, 12, pp 551-557, 1976.
- (72) Joniak D., Kosikova B., *Brevet, CA 120- 141528e*, 1989.
- (73) Kimura Y., *Brevet CA 123-317325w*, 1995.
- (74) Pizzi A. *Holzforshung*, vol 47, n° 3,1993.
- (75) Maurin E. *Modification de la structure du bois*. Mémoire de thèse . Nancy I, 1996.
- (76) Flomina E.E., *Nauch. Tr., Tsent. Nauch. Issled Inst. Mkh Obrad Drev*, 2, N° 24, pp24-36, 1969.
- (77) Pizzi A., *Holzforchung*, 47, N°3, 1993.
- (78) Gaballah I., Goy D., Kilbertus G., *The Mineral, Metals and Materials Society*, 1991.
- (79) Mitchell A.J., *Wood Science and Technology*, 27, pp 69-80, 1993.
- (80) Dusart O., Marmier Dussoubs D., Serpaud B., *La tribune de l'eau*, 44, N°554, pp 15-22, 1991.
- (81) Mazet M., Dusart O., Roger M., Marmier Dussoubs D., *Revue des Sciences de l'eau*, 3, N°2, pp 129-149, 1990.
- (82) Tremillon B. *Electrochimie analytique et réaction en solution*, 2nd édition The Royal Society of Chemistry, 1994.
- (83) Deshkar A.M., Bokada S.S., Dara S.S., *Wood Ressources*, 24, N°8, pp 1011-1016, 1990.
- (84) Shukla N., Pandey G.S., *Biological Wastes*, 32, pp 145-148, 1990.
- (85) Freer J., Baeza J., Maturana J., Palma G., *Journal of Chemistry and Technology Biotechnal*, 46, pp 41-48, 1989.
- (86) Fujii M., Shioya S., Ito A., *Holforshung*, 42, pp 295-298, 1988.
- (87) Kumar P., Dara S.S., *Indian Journal Environment HLTh*, 22, N°3, pp 196-202, 1980.
- (88) Suemitsu R. , Oscko M. , Tagiri N. , *The Science and Engineering Review of Doshisha University*, 27, N°1, 1986.
- (89) Mitsuhiro M., Mitsuo H., *Journal of Applied Polymer Science*, 34, pp 1013-1023, 1987.
- (90) Raji C., Anirudhan T.S., *Indian Journal of Chemistry and Technology*, 3, pp 345-350, 1996.
- (91) CA 226502t, 104, 1986.
- (92) CA 256611j, 119, 1993.
- (93) Schhurevitch O.A., Lyublner I.P. , *Vesti Akab. Navik Belaruss, Ser. Khim Navik*, 2, pp96-100, 1996.

- (94) Niebor E., Richardson H.S., *Environmental Pollution*, 3, N°26, pp3-26, 1980.
- (95) Plackett D.V., Ainscough E.N., Brodie A.M., *The International Research group on Wood preservation*, 1987.
- (96) Geay M., *Mémoire de D.E.A. Sciences du Bois*, Nancy, 1996.
- (97) Eshuis J.J.W., Laan J.A.M., Roberts G., *Brevet*, CA 123-341289h, 1995.
- (98) Ushikusa T. *Yukagaku*, vol 39, n° 5, pp 314-320, 1995.
- (99) Nakamura T., Aoi N., *Brevet*, CA 123-173597m, 1995.
- (100) Horuma Y., Arimoto Y., *Brevet*, CA 112-114217n, 1989.
- (101) Koji K., *Bokin Bobai*, vol 14, n° 12, pp 597-604, 1986.
- (102) Ogawa M, Hirano M., Maruyama S., *Brevet*, CA 109-185493y, 1988.
- (103) Nishama M., Hosokawa J., Yoshihara K., *Brevet* CA 119-228356g, 1993.
- (104) Natsuhara E., Murata N., Tanimoto S., Saiki H., *Brevet*, CA 121-207854u, 1994.
- (105) Nakajima A., Wada Y., Yaegashi K., *Brevet*, CA 120-109598y, 1993.
- (106) Isomi K., *Brevet*, CA 111-58593x, 1989.
- (107) Yin X., Du Q., Yin X., *Brevet*, CA 121-85853v, 1993.
- (108) Myama S., Kato S., Suwa N, *Brevet*, CA 121-56266a, 1994.
- (109) Héjazy A., *Utilisation du glycérol et de ses dérivés comme agents de stabilisation et de préservation du bois*, DEA de l'Université de Nancy I, 1996.
- (110) Uraki Y., Hashida K., Watanabe N., Sono T., Fujimoto H. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol 14, n° 3, pp 429-449, 1994.
- (111) Kinoshita W., Sugino H., Nakajima K., Ishibashi A., *Brevet*, CA 122-268457j, 1995.
- (112) Mamers H, Mac Carthy K.J., *Brevet*, CA 125-224888h, 1996.
- (113) Reinhard H.S., Thiele L., Kholstadt H.P, *Brevet*, CA 126-200841, 1997.
- (114) Mushovic J.N., *Brevet*, CA 126- 226257, 1997.
- (115) Israeli I., *Brevet*, CA 124- 292554, 1991.
- (116) Damel N.D., Pittman C.V., Wang I., Kabir A., Shultz T., Ingram I., Kim M.G., Ivankoe E.M., *Brevet*, CA 126-200817, 1997.
- (117) Floret P., Radtke D., Wozniak E. *Brevet* FR2727830, 1996.
- (118) Williams T.J. *Brevet*, CA 125-303662, 1996.
- (119) Naples G., Petschke G.H., Yang S. *Brevet*, CA 124-11112, 1995.
- (120) Ionescu M., Zugravu V., Mihalache I., Stanca M., *Cellulose polymer*, vol 16, n° 1, pp 43-59, 1997.

- (121) Akimoto S., Toshikazu N., Makoto M., Hiroshi T. *Brevet, CA 126-144690*, 1995.
- (122) Lu Z., Weilin M., *Guangzhou Shiyuan Xuebao, Ziran Kexue*, vol 2, pp 53-56, 1991.
- (123) Sanders a., Kries R., *Brevet, CA 124-264061*, 1994.
- (124) Harvey S.B., Shen S., *CA 126-119344*, 1996.
- (125) Ozaka M., Ootomo N., Juki A., *Brevet, 124-59926*, 1995
- (126) Kasoni Y., Umezawa T., Yamashi Y., *Brevet CA 125-250931*, 1995
- (127) Dralle-Voss V., Detter G., Wekel H.U., Oppenlaender K., *Brevet, CA 125-248857*, 1996.
- (128) Powanda T.M., Imes R.H., Collins G.L., *Brevet EP 0331845 A*, 1989.
- (129) Powanda T.M., Imes R.H., Collins G.L., *Brevet EP 0331844*, 1989.
- (130) Paul J.M., Ferret N., Fauconnet M., Richard N., *Brevet FR 2739850*, 1997.
- (131) Eckel P.E., *Brevet EP0331280A*, 1989.
- (132) Pizzi A., Owen N.A., *Holzforchung*, vol 49, n° 3, pp 269-272, 1995.
- (133) Shelly F.T., *Journal of Coating Technology*, vol 62, n° 784, pp 51-63, 1990.
- (134) Ming J.Z., Steiner P.R., *Holzforshung*, vol 47, pp 425-435, 1993.
- (135) Ellis W.D., Rowell R.M., *Wood and Fiber Science*, vol 21, n° 4, pp 367-375, 1989.
- (136) Dobinson B., Rolfe W.M., Toseby M.R., Andrews C.M., *Brevet, CA 120-55839*, 1993.
- (137) Nishimura S., Morya M., *Brevet, CA 124-346155*, 1994.
- (138) Kanda Y., Shoji H., Sasaki T., *Brevet, CA 126-187327*, 1995.
- (139) Roussel C., *Etude des propriétés mécaniques de bois chimiquement et biologiquement modifiés*, DEA Université Nancy I, 1997.
- (140) Fujimoto H., *Rinsan Shikenjoho*, vol 3, n° 9, pp 1-6, 1995.
- (141) Nakano S., Sahikawa A., *Wood Science and Technology*, vol 28, pp 23-33, 1993.
- (142) Pitha J., Kociolek K., Caron M.G., *European Journal of Biochemistry*, vol 94, pp 11-18, 1979.
- (143) Wayne R., Campbell W., *Preparative Method of Polymer Chemistry*, Interscience publishers, Inc. New York, pp 307-314, 1961.
- (144) Powanda, mes, Collins G.L., George L., *Brevet EP0331845A2*, 1989.
- (145) Van Dijk Wolthuis W.N.E., Franssen O., Talsma H., Vansteenbergen M.J., Van Den Bosch J.J.K., Hennink W.E., *Macromolecules*, vol 28, n° 18, 1995.

ANNEXE 1 : assignation des bandes d'absorption du spectre infrarouge par les constituants du bois.

Fréquence	Groupement	Fréquence	Groupement
650-700	OH	1450	CH ₂
750-770	CH aromatique	1453	C=C cycle aromatique et CH ₂ cellulose
768	arabogalactanne	1455-1460	CH ₂ et cycle aromatique
775	galactanne	1460-1470	CH
800	glucomanne	1460-1470	CH ₃
809	mannane et CH de la lignine	1460	CH du pyrane
815-835	CH aromatique	1460	lignine et CH ₂ du pyrane
855-860	CH aromatique	1475	CH du pyrane
870	CH de la lignine	1500	lignine
875	glucomannane	1505-1510	cycle aromatique
915	CH aromatique	1505-1515	squelette aromatique
970	CH	1506	C=C du cycle aromatique
1010	C-O de la cellulose	1510-1515	squelette aromatique
1030-1035	CH aromatique et CO d'un alcool primaire	1530	C=C du cycle aromatique
1040-1075	CH du cycle aromatique	1595-1605	cycle aromatique
1040	lignine	1595-1605	squelette aromatique
1055-1105	C-O-C aliphatique	1595-1615	squelette aromatique
1065	CH aromatique	1595	C=C du cycle aromatique
1085	CO d'un alcool secondaire et ester aliphatique	1595	lignine
1110	OH de la cellulose et des hémicelluloses	1600	ion COO ⁻
1115	CH aromatique	1601	C=C du cycle aromatique
1130	CH aromatique type syringyle	1610	C=C du cycle aromatique
1140-1145	CH aromatique type gaïacyle	1630	O-H de l'eau
1140	C-OH carboxylique	1635	eau
1160-1165	C-H du cycle aromatique	1643	H-O-H de l'eau
1160	C-O-C de la cellulose et des hémicelluloses	1650	OH de l'eau
1165	CH aromatique et C-O-C	1660-1675	carbonyle
1185	C-OH phénolique	1670	lignine
1205-1220	OH phénolique	1675	C=O
1205	OH de la cellulose et des hémicelluloses	1710-1715	carbonyle
1230	unité gaïacyle	1725-1730	C=O acétyle
1235-1230	unité syringyle	1728	C=O acétyle et carboxylique des hémicel.
1235	acétyles et carboxyles des xylanes	1730	C=O
1235	OH carboxylique	1730	C=O
1240	C=O acétyle	1750	C=O acétyle
1255	CH ₂	2820-2940	OH des méthyles et méthylène
1263	C-O de la lignine et des hémicelluloses	2850	CH ₂
1265	C=O de la lignine	2870-2915	CH
1270-1275	unité gaïacyle	2880	CH aliphatique
1270	CH ₂	2900	CH aliphatique
1270	lignine	2900	CH
1285	OH phénolique	2930-2970	CH
1315-1335	CH ₂	2945	CH ₂
1315	CH ₂ de la cellulose	2960	CH aliphatique
1325-1330	unité syringyle	2970	CH
1330	OH de la cellulose et des hémicelluloses	2980	CH aliphatique
1340	CH ₂	3050	CH aliphatique
1365-1370	CH	3100	CH aromatique
1369	CH de la cellulose et des hémicelluloses	3200-3600	OII
1370-1375	OII phénolique	3250	OH
1370	CH de la cellulose et des hémicelluloses	3300	OH
1380	CH	3380	OII
1385	CH ₂	3400-3450	OH
1400-1455	OH	3450	OH
1420-1440	squelette aromatique	3540-3550	OII
1425-1430	squelette aromatique	3560	OII
1425	acide carboxylique et ion COO ⁻	3600	OII
1425	CH ₂ cellulose et C=C cycle aromatique		
1425	CH ₂ de la cellulose et OCH ₃ de la lignine		
1435	O-CH ₃ et R-O-Ar éther		

Evans P.D., Michell A.J. & Schmalzl K.J., 1992, "Studies of the degradation and protection of wood surfaces", *Wood Sci. Technol.*, 26, 151-163.

Harrington K.J., Higgins H.G. & Michell A.J., 1964, "Infrared spectra of *Eucalyptus regnans* F. Muell. and *Pinus radiata* D. Don", *Holzforschung*, 18, (4), 108-113.

Hergert H.L., 1971, "Infra red spectra", in *Lignins, occurrence, formation, structure and reactions*, Ed. Wiley Intersci., New York, Etats unis, 267-293.

Marchessault R.H., 1962, "Application of infra-red spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides", *Pure Appl. Chem.*, 5, 107-129.

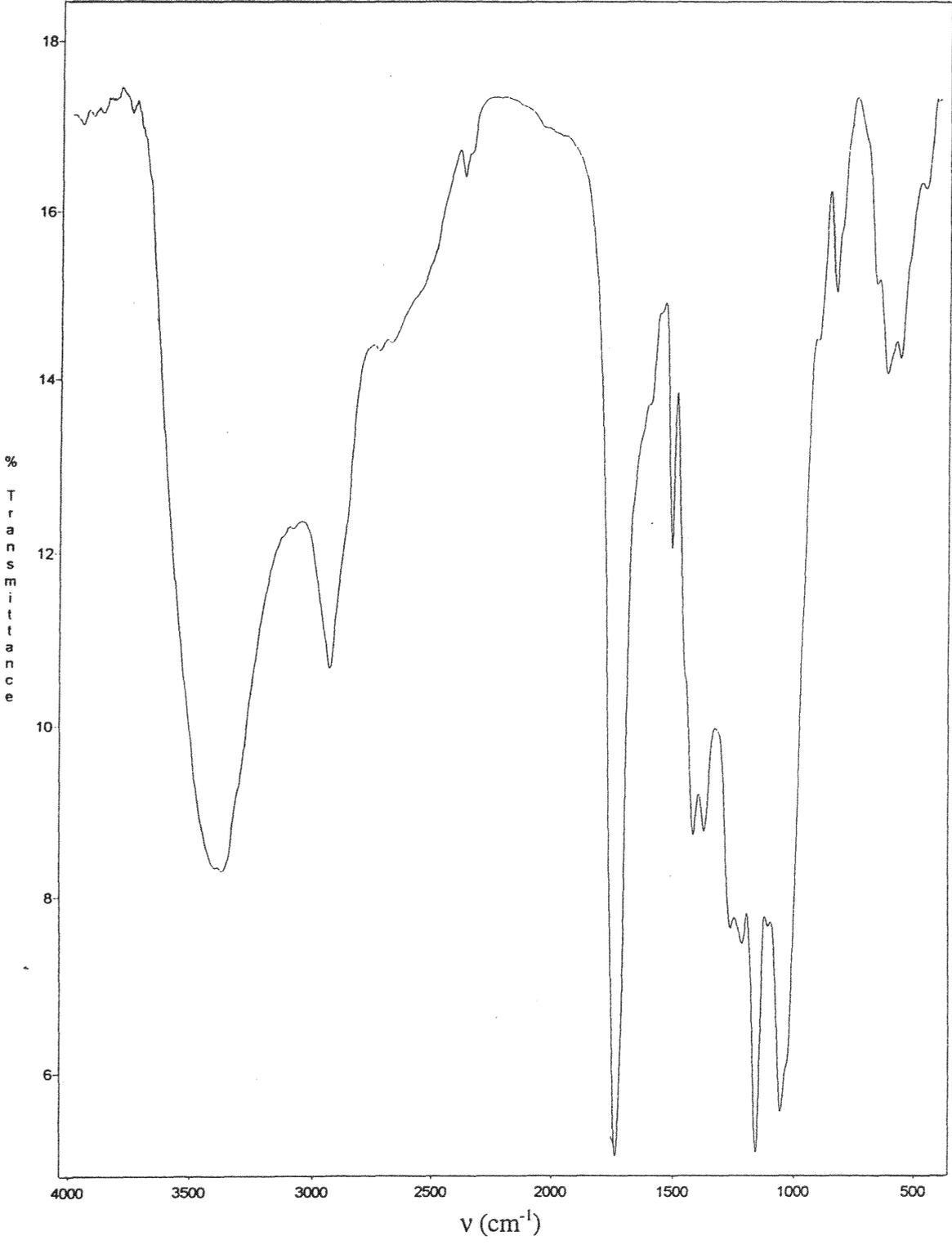
Saad S.M., Isaa R.M. & Fahmy M.S., 1980, "Infrared spectroscopic study of bagasse and unbleached high-yield soda bagasse pulps", *Holzforschung*, 34, 218-222.

Sarkanen K.V., Chang H.M. & Ericsson B., 1967, "Species variation in lignins. I. Infrared spectra of guaiacyl and syringyl models", *Tappi*, 50, (11), 572-575.

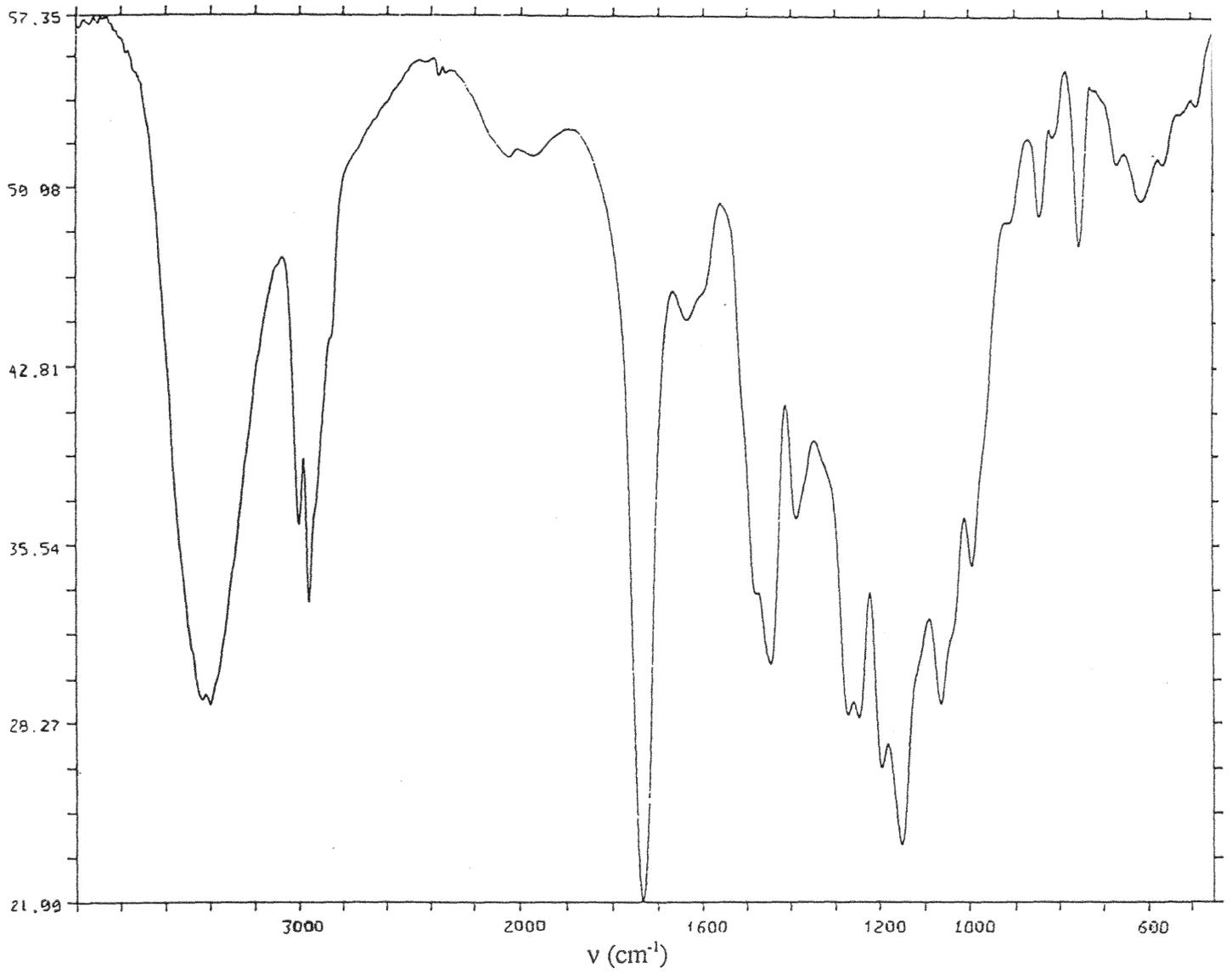
ANNEXE 2 : assignation des signaux ^{13}C des unités guaïcyles de la lignine d'épicéa (75) .

déplacements chimiques (ppm)	assignations
152	G4 avec -C=O ou -C-OR en α
148	G4 avec -COH en α et β -O-4' G3 α -OH, β -O-4' G3 (1-CHO) G3 1-C=O; β -O-4' G3 avec α -O-ether et β - β'
138-132	G1 avec α -OH, b-O-4' ou α -O-R, $\beta\beta'$ ou α -Aryl ou α H-5,5'
130-124	G1 avec 1-CHO, 1-COMe ou -CH=CHCO ₂ H G1 avec 1-C=O, β -O-4' G1 avec 1-CHO,5-5
120	G1 avec 1-COOH G5 avec 1-CHO, 5,5' G6 avec α -O-ether β - β' G6 avec α -OH, β -O-4' G6 avec α -OH, β -O-4' G6 avec 1-CO, β -O-4'
115-110	G5 avec 1-CO G5 avec α -OH, - β -O-4' G5 avec α -O-ether- $\beta\beta'$ G2 et G5 avec α -Aryl G2 avec 1-CO ₂ H, 1-COMe ou CH=CHCO ₂ H G2 avec α -H-5,5'
110-70	pics de rotation
90	G α avec α -O-ether G β avec α -OH, β -C, β -O-4'
80-70	pics de rotation
70-60	G γ avec α -OH, γ -OH, β -O4'
55	OCH ₃

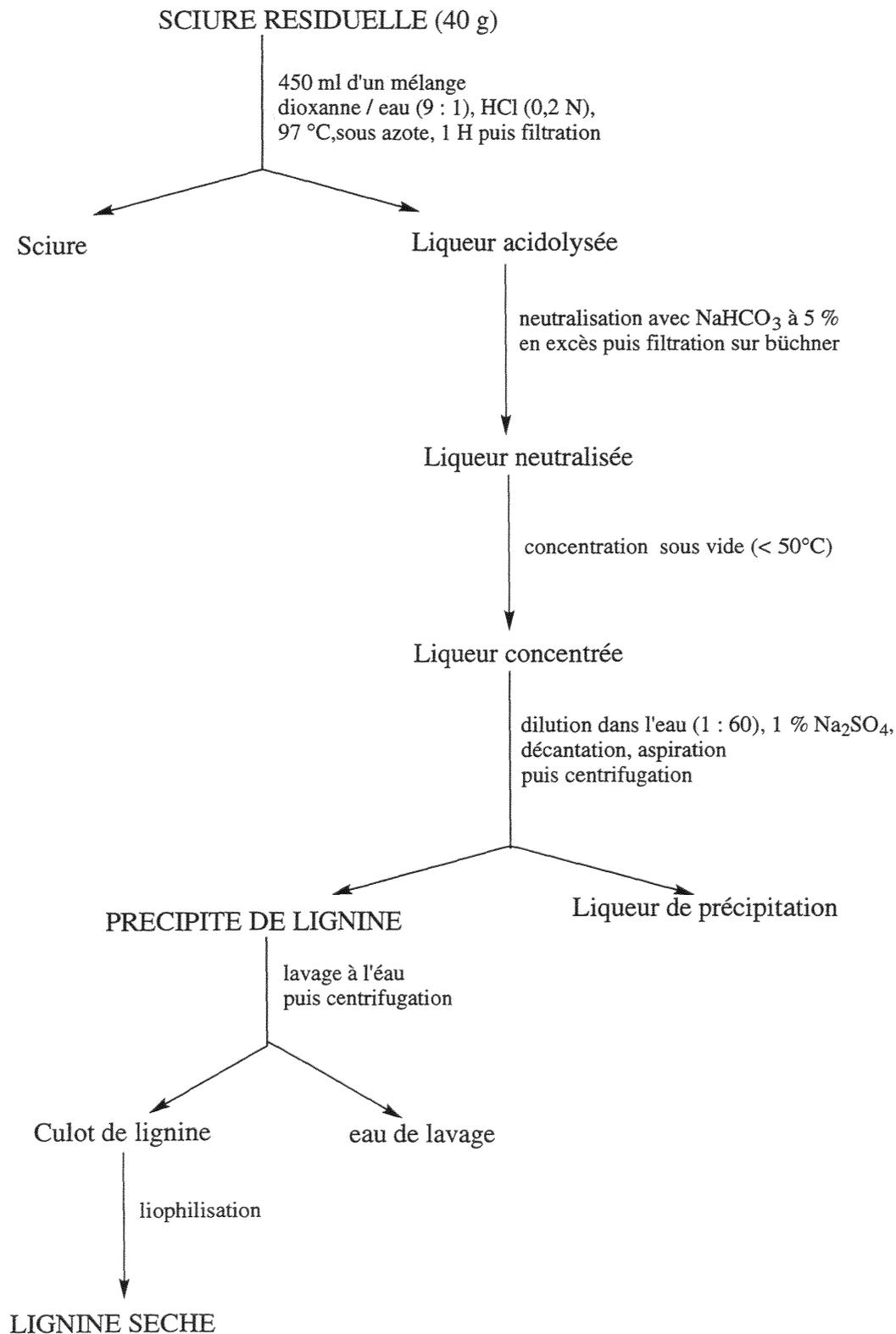
ANNEXE 3 : spectre IR du bois estérifié avec l'anhydride succinique.



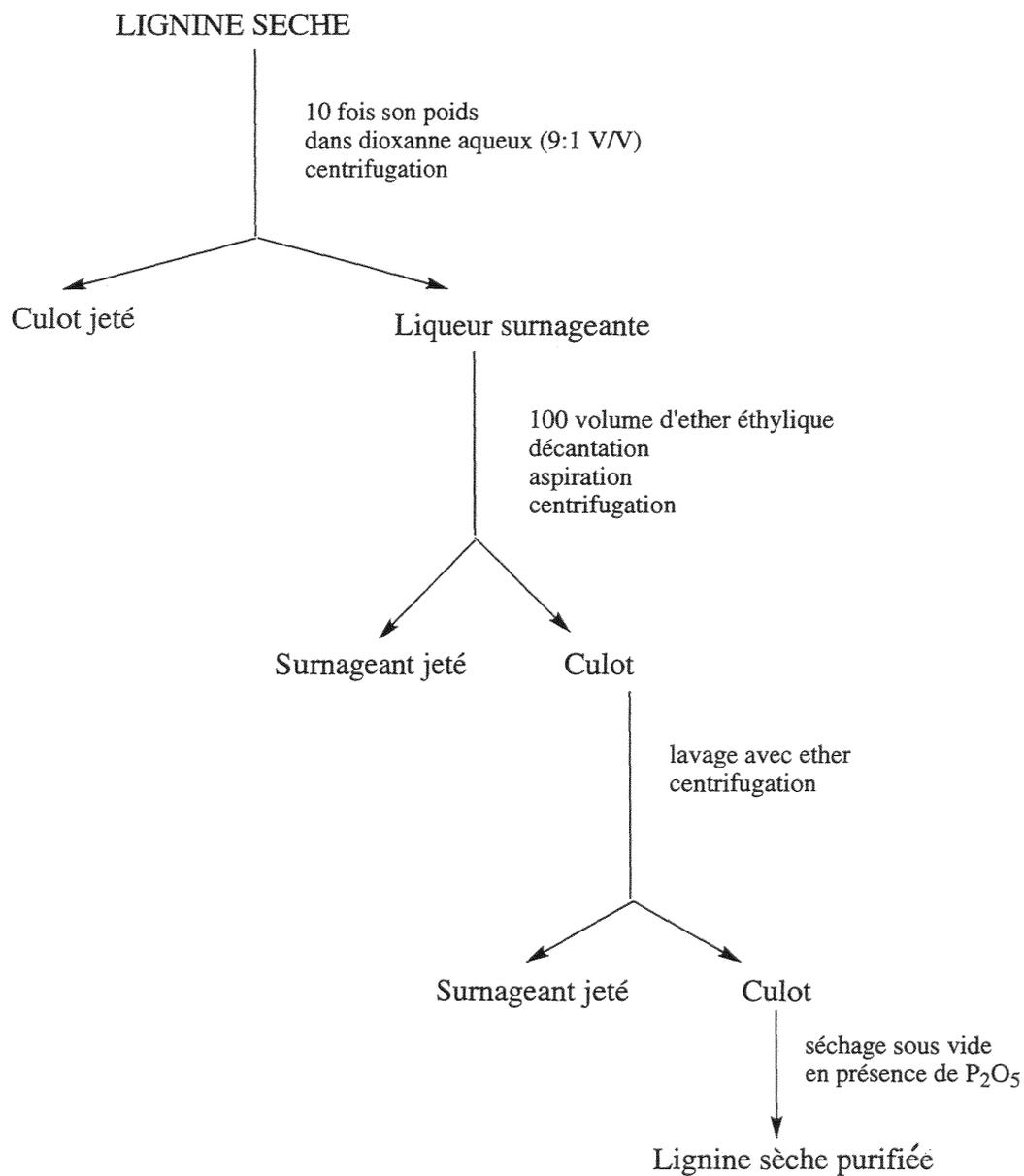
ANNEXE 4 : spectre IR du bois greffé avec MMA.



ANNEXE 5 : extraction de la lignine selon Pepper et Weichelt.



ANNEXE 6 : purification de la lignine.



ANNEXE 7 : détermination de l'azote totale par la méthode de Kjeldhal.

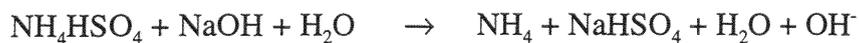
Cette méthode consiste à minéraliser l'azote organique à l'aide de l'acide sulfurique en présence d'un activateur de minéralisation et à transformer de l'azote minérale en azote ammoniacal, puis à distiller l'azote ammoniacal formé et à le titrer.

Mécanisme :

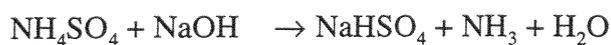
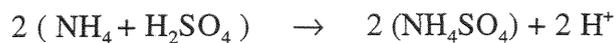
- minéralisation



- neutralisation



- titrage



Mode opératoire.

La minéralisation s'effectue avec 1 g de sciure dans un matras de Kjeldhal de capacité appropriée. Une pointe de spatule de catalyseur constitué de CuSO_4 , de Se et de K_2SO_4 y est ajouté ainsi que 25 ml H_2SO_4 concentré. Le mélange est porté à reflux sous vide pendant 4 heures.

Le minéralisat est ensuite dilué avec 50 ml d'eau distillée puis de la soude concentrée est ajoutée jusqu'à la formation du précipité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Après la coloration, un excès de soude concentrée est encore versé.

Le matra est ensuite placé dans un appareil buchi 320 pour la distillation. Un bécher contenant 50 ml d'eau distillée, quelques gouttes d'indicateur de Tashiro et d'acide borique est placé à l'extrémité du distillateur. La distillation commence alors jusqu'à ce que le volume de distillat avoisine les 200 ml. La solution résultante contenue dans le bécher est alors titrée avec H₂SO₄ (0,1 N) jusqu'au virage orange de la solution.

Expression des résultats.

La teneur en azote est déterminée selon l'expression suivante :

$$\text{Pourcentage en azote} = \frac{(V - V') * N * 14}{P * 1000} * 100$$

avec : V = volume de H₂SO₄ (0,1 N) nécessaire à la neutralisation de l'échantillon; V' = volume de H₂SO₄ (0,1 N) nécessaire à la neutralisation du blanc; N = Normalité de la solution de H₂SO₄; 14 masse atomique de l'azote.

ANNEXE 8 : caractérisations spectrales des polyglycérols et de leurs dérivés

Produits	RMN ¹ H (TMS comme référence interne; δppm)	IR (ν en cm ⁻¹)
PG6 ou PG10	(a) 3,1-4 (massif, 30 H, squelette polymérique) 4,34-4,80 (massif, 8 H, -OH d'alcools primaires et secondaires)	3400 (alcools + -OH de l'eau) 2900 (squelette carboné -CH et -CH ₂) 1651 (impuretés +OH d'alcools et d'eau) < 1500 (éthers)
Dérivé 1(C6-C18) PG2	(b) 0,92-2,8 (massifs, 37 H des chaînes grasses) 3,5-4,3 (massifs, 10 H du squelette carboné de PG) 4,40-5,44 (massifs, 2 H, alcools primaires et secondaires)	
Dérivé 1,5 (C18-OH) PG10	(a) 0,8-2,27 (massifs, 37 H des chaînes grasses C18) 3,2-4,2 (massifs, 40 H du squelette carboné de PG) 4,4-5,44 (massifs, 10,5 H, alcools primaires et secondaires)	3400 (-OH d'alcools et de l'eau) 2900 (-CH et -CH ₂) des chaînes grasses + squelette carboné du PG 1730-1735 (esters) 1630 (-C=C- et -OH de l'eau et des alcools) < 1500 (éthers).
Dérivé 1,5 (C6-C18) PG10	(a) 0,86-2,27 (massifs, 23 H des chaînes grasses C6-C18) 3,18-4,10 (massifs, 40 H du squelette carbone PG10) 4,4-5 (massifs, 10,5 H des alcools primaires et secondaires)	

(a) dans DMSO D6; (B) dans CDCl₃

ANNEXE 9 : gonflement du bois de pin non modifié (moyenne sur 8 échantillons).

V_o (cm ³)	V_t (cm ³)	V_h (cm ³)	coefficient de gonflement.
17,9	-	21,0	0,171

avec V_o = volume de l'éprouvette sèche; V_t = volume de l'éprouvette après imprégnation; V_h = volume de l'éprouvette après immersion.

ANNEXE 10 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution d'époxyglycérol concentrée à 10 % dans le dichlorométhane

mo	Dimensions avant imprégnation			Dimensions après imprégnation				Dimensions après immersion				ASE %.		
	R	T	L	mt	R	T	L	gm %	vt	R	T		L	vh
10.760	2.447	1.486	4.987	18.134	2.455	1.468	4.995	14.033	18.002	2.715	1.557	5.002	21.145	-2.104
11.060	2.435	1.473	4.984	17.876	2.469	1.477	4.994	13.924	18.212	2.725	1.582	5.006	21.581	-8.180
10.300	2.434	1.478	4.997	17.976	2.436	1.481	5.001	15.437	18.042	2.708	1.554	5.010	21.083	1.431
9.730	2.440	1.487	4.994	18.120	2.429	1.487	5.003	17.780	18.070	2.719	1.552	5.021	21.188	-0.892
10.290	2.452	1.469	4.979	17.934	2.449	1.471	5.009	15.646	18.045	2.700	1.565	5.000	21.128	0.097
10.980	2.432	1.475	4.982	17.871	2.468	1.481	4.993	13.934	18.250	2.715	1.562	4.999	21.200	5.473
9.890	2.443	1.487	4.984	18.106	2.446	1.486	4.993	16.785	18.148	2.709	1.555	5.007	21.092	5.147
10.400	2.432	1.482	4.975	17.931	2.437	1.482	4.982	15.577	17.993	2.711	1.557	4.991	21.067	0.092

(*) avec R (cm) = dimension de l'éprouvette selon la direction radiale; T(cm) = dimension de l'éprouvette selon la direction tangentielle; L (cm) = dimension de l'éprouvette selon la direction longitudinale; mo = masse (g) de l'éprouvette sèche avant imprégnation; Vo (cm³) = volume de l'éprouvette sèche; mt = masse (g) de l'éprouvette sèche après imprégnation; gm = gain de masse de l'éprouvette après imprégnation; Vt (cm³) = volume de l'éprouvette après imprégnation; Vh (cm³) = volume de l'éprouvette imprégnée après immersion.

ANNEXE 11 : mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution d'époxyglycérol concentrée à 8 % dans l'eau

mo	Dimensions avant imprégnation				Dimensions après imprégnation				Dimensions après immersion				ASE %		
	R	T	L	vo	mt	R	T	L	gm %	vt	R	T		L	vh
9.550	2.445	1.521	5.075	18.873	10.400	2.455	1.529	5.090	8.900	19.106	2.639	1.630	5.080	21.852	15.962
9.830	2.445	1.460	5.089	18.166	10.710	2.461	1.506	4.994	8.952	18.940	2.621	1.621	5.106	21.694	14.980
8.910	2.439	1.524	5.094	18.935	9.560	2.458	1.526	5.110	7.290	19.167	2.648	1.590	5.118	21.548	27.346
9.480	2.438	1.520	5.095	18.881	10.190	2.468	1.522	5.130	7.489	19.270	2.600	1.570	5.108	20.851	52.018
8.460	2.437	1.528	5.085	18.935	9.200	2.451	1.540	5.096	7.490	19.235	2.664	1.596	5.092	21.650	26.583
8.230	2.440	1.530	5.084	18.980	8.970	2.451	1.544	5.096	8.490	19.285	2.680	1.588	5.086	21.645	28.430
9.060	2.438	1.527	5.088	18.942	9.750	2.461	1.538	5.102	8.990	19.311	2.668	1.608	5.096	21.863	22.736
10.030	2.440	1.526	5.095	18.971	10.940	2.458	1.539	5.118	9.073	19.361	2.632	1.639	5.110	22.044	18.950

cf (*) annexe 10.

ANNEXE 12: mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution de méthacrylate de polyglycérol concentrée à 10 % dans l'eau

mo	Dimensions avant imprégnation				Dimensions après imprégnation				Dimensions après immersion				ASE %		
	R	T	L	vo	mt	R	T	L	gm %	vt	R	T		L	vh
10.230	2.440	1.510	5.064	18.658	14.390	2.560	1.602	5.080	40.665	20.834	2.643	1.650	5.090	22.197	61.726
9.600	2.430	1.508	5.070	18.579	13.690	2.558	1.568	5.100	42.604	20.456	2.666	1.598	5.080	21.642	66.084
9.950	2.420	1.506	5.076	18.500	14.190	2.578	1.600	5.080	42.613	20.954	2.668	1.636	5.098	22.252	63.774
8.860	2.418	1.520	5.070	18.634	13.190	2.578	1.584	5.088	48.871	20.777	2.720	1.598	5.090	22.124	62.091
8.660	2.440	1.508	5.070	18.655	14.060	2.572	1.608	5.090	62.356	21.051	2.618	1.646	5.090	21.934	75.474
9.840	2.422	1.522	5.060	18.653	13.030	2.580	1.588	5.086	32.419	20.838	2.678	1.690	5.070	22.946	40.830
9.260	2.422	1.518	5.078	18.670	13.490	2.568	1.590	5.080	45.680	20.742	2.686	1.518	5.100	20.794	98.528
9.490	2.442	1.500	5.060	18.535	13.840	2.570	1.608	5.090	45.838	21.035	2.638	1.650	5.090	22.155	68.848

cf (*) annexe 10.

ANNEXE 13: mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution de méthacrylate de polyglycérolconcentrée à 30 % dans l'eau.

	Dimensions avant imprégnation				Dimensions après imprégnation				Dimensions après immersion				ASE %		
	mo	R	T	L	vo	mt	R	T	L	gm%	vt	R		T	L
9.817	2.432	1.504	5.060	18.508	11.290	2.534	1.560	5.090	15.005	20.121	2.638	1.626	5.080	21.790	51.489
9.869	2.430	1.502	5.088	18.570	11.350	2.512	1.558	5.080	15.007	19.882	2.648	1.630	5.110	22.056	36.042
9.531	2.410	1.510	5.070	18.450	10.980	2.510	1.548	5.040	15.203	19.583	2.668	1.698	5.098	23.095	-4.892
8.955	2.412	1.520	5.060	18.551	10.450	2.514	1.550	5.080	16.695	19.795	2.662	1.590	5.070	21.459	50.843
9.742	2.426	1.510	5.060	18.536	11.160	2.544	1.546	5.100	14.556	20.058	2.668	1.596	5.100	21.716	51.661
9.575	2.432	1.502	5.068	18.513	11.060	2.518	1.550	5.090	15.509	19.866	2.618	1.638	5.080	21.784	43.518
9.260	2.422	1.518	5.078	18.670	13.490	2.568	1.590	5.080	45.680	20.742	2.686	1.518	5.100	20.794	98.528
8.625	2.422	1.524	5.056	18.662	10.120	2.500	1.568	5.070	17.333	19.874	2.674	1.608	5.074	21.817	42.836

cf (*) annexe 10.

ANNEXE 14: mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution de diméthacrylate de polyglycérol concentrée à 10 % dans l'eau.

mo	Dimensions avant imprégnation			Dimensions après imprégnation					Dimensions après immersion				ASE %		
	R	T	L	vo	mt	R	T	L	gm %	vt	R	T		L	vh
9.484	2.420	1.516	5.068	18.593	10.923	2.530	1.550	5.100	15.173	20.000	2.658	1.596	5.098	21.627	52.428
9.431	2.422	1.512	5.090	18.640	10.884	2.524	1.542	5.118	15.407	19.919	2.670	1.590	5.112	21.702	47.664
8.930	2.432	1.516	5.070	18.693	10.365	2.512	1.550	5.086	16.069	19.803	2.634	1.602	5.080	21.436	51.774
9.017	2.422	1.526	5.074	18.753	10.478	2.500	1.560	5.100	16.203	19.890	2.628	1.524	5.108	20.458	83.303
9.007	2.424	1.524	5.080	18.766	10.474	2.512	1.552	5.112	16.287	19.930	2.648	1.604	5.108	21.696	48.183
8.962	2.438	1.518	5.070	18.763	10.410	2.514	1.550	5.094	16.157	19.850	2.632	1.608	5.090	21.542	50.140
9.172	2.432	1.520	5.090	18.816	10.620	2.510	1.554	5.108	15.787	19.924	2.642	1.618	5.108	21.835	43.895
8.910	2.420	1.520	5.098	18.752	10.389	2.508	1.548	5.110	16.599	19.839	2.668	1.586	5.109	21.618	47.546

cf (*) annexe 10.

ANNEXE 15: mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution de méthacrylate de polyglycérol concentrée à 30 % dans l'eau.

mo	Dimensions avant imprégnation				Dimensions après imprégnation				Dimensions après immersion				ASE %.		
	R	T	L	vo	mt	R	T	L	gm %	vt	R	T		L	vh
8.942	2.412	1.524	5.088	18.703	12.670	2.690	1.584	5.180	41.691	22.072	2.716	1.588	5.108	22.031	101.084
8.929	2.432	1.520	5.078	18.772	12.488	2.584	1.592	5.100	39.859	20.980	2.648	1.618	5.094	21.825	76.445
9.899	2.438	1.508	5.100	18.750	13.592	2.568	1.508	5.360	37.307	20.757	2.642	1.648	5.110	22.249	57.960
9.567	2.432	1.510	5.078	18.648	13.102	2.592	1.572	5.080	36.950	20.699	2.699	1.600	5.098	22.015	62.817
8.584	2.432	1.522	5.072	18.774	12.299	2.584	1.590	5.099	43.278	20.950	2.678	1.600	5.092	21.818	75.752
9.092	2.428	1.520	5.070	18.711	12.685	2.558	1.600	5.100	39.518	20.873	2.668	1.620	5.096	22.026	67.713
9.615	2.412	1.516	5.082	18.583	13.223	2.584	1.572	5.110	37.525	20.757	2.700	1.584	5.112	21.863	68.842
8.714	2.420	1.522	5.010	18.453	12.393	2.590	1.582	5.040	42.219	20.651	2.700	1.600	5.050	21.816	67.003

cf (*) annexe 10.

ANNEXE 16: mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution de diméthacrylate du dérivé 1,5 (C6-C18)PG10 concentrée à 10 % dans l'eau.

mo	Dimensions avant imprégnation				Dimensions après imprégnation				Dimensions après immersion				ASE %		
	R	T	L	vo	mt	R	T	L	gm %	vt	R	T		L	vh
9.114	2.422	1.524	5.060	18.677	10.574	2.520	1.544	5.080	16.019	19.766	2.678	1.586	5.100	21.661	43.916
9.551	2.420	1.592	5.066	19.517	11.001	2.500	1.520	5.090	15.182	19.342	2.618	1.648	5.080	21.917	22.132
9.320	2.432	1.598	5.100	19.820	10.787	2.521	1.548	5.112	15.740	19.950	2.632	1.612	5.100	21.638	50.502
8.929	2.422	1.524	5.076	18.736	10.393	2.510	1.548	5.100	16.396	19.816	2.648	1.600	5.100	21.608	47.124
9.105	2.422	1.518	5.082	18.684	10.546	2.506	1.550	5.118	15.826	19.880	2.638	1.612	5.122	21.781	44.072
9.067	2.422	1.524	5.070	18.714	10.515	2.500	1.540	5.090	15.970	19.597	2.658	1.604	5.100	21.744	35.930
8.952	2.432	1.528	5.100	18.952	10.433	2.516	1.544	5.138	16.544	19.960	2.668	1.580	5.122	21.591	52.188
8.714	2.420	1.522	5.010	18.453	12.393	2.590	1.582	5.040	42.219	20.651	2.668	1.578	5.118	21.547	74.612

cf (*) annexe 10.

ANNEXE 17: mesure de la stabilisation dimensionnelle d'éprouvettes de pin imprégnées avec une solution de méthacrylate de polyglycérol concentrée à 30 % dans l'eau.

mo	Dimensions avant imprégnation				Dimensions après imprégnation				Dimensions après immersion				ASE %		
	R	T	L	vo	mt	R	T	L	gm %	vt	R	T		L	vh
9.130	2.418	1.526	5.060	18.671	13.168	2.544	1.560	5.078	44.228	20.153	2.662	1.598	5.070	21.567	58.957
8.965	2.422	1.524	5.096	18.810	13.136	2.540	1.558	5.118	46.525	20.254	2.668	1.580	5.118	21.575	61.856
9.006	2.422	1.528	5.078	18.793	13.175	2.542	1.568	5.100	46.291	20.328	2.678	1.612	5.100	22.016	51.425
9.047	2.420	1.522	5.080	18.711	13.067	2.538	1.550	5.094	44.430	20.039	2.662	1.576	5.088	21.346	61.874
9.078	2.430	1.518	5.100	18.813	13.365	2.544	1.560	5.260	47.224	20.875	2.668	1.590	5.122	21.728	76.101
9.069	2.432	1.520	5.088	18.809	13.324	2.548	1.558	5.108	46.918	20.278	2.658	1.582	5.104	21.462	65.842
9.413	2.424	1.522	5.076	18.727	13.500	2.534	1.550	5.104	43.419	20.047	2.672	1.582	5.100	21.558	55.915
8.919	2.424	1.520	5.080	18.717	13.053	2.550	1.552	5.110	46.350	20.223	2.680	1.578	5.100	21.568	61.114

cf (*) annexe 10.



COPIE

e/n/s/t/i/b

Service de la Scolarité

Affaire suivie par : Noëlle GREMILLET

AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

Formation Doctorale : SCIENCES DU BOIS

**Doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 en :
SCIENCES ET TECHNOLOGIES INDUSTRIELLES**

Nom et Prénom de l'auteur : Mme MARCHETTI-GEORGES Véronique

Date de la soutenance : 22 Octobre 1998

Président du Jury – Nom, Prénom : M. B. LOUBINOX – Professeur, U. H. Poincaré Nancy 1

Membres du Jury – Nom, Prénom : M. DECKER Christian
M. GARDETTE Jean-Luc
M. PIZZI Antoine
M. CLEMENT André
M. GERARDIN Philippe
M. LEMOR Alain

- Thèse pouvant être reproduite en l'état
- Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées au cours de la soutenance
- Thèse ne pouvant être reproduite

Le 13 Octobre 1998

Le Président du Jury

Professeur B. LOUBINOX

3C-F8B

A renvoyer au Service de la Scolarité de l'ENSTIB dans les meilleurs délais.

METHODOLOGIE DE TRANSFORMATION CHIMIQUE DU BOIS. ETUDE DES PROPRIETES DES NOUVEAUX MATERIAUX MODIFIES.

L'étude porte sur la recherche de nouvelles méthodes de modification chimique du bois afin de conférer au matériau de nouvelles propriétés originales et d'améliorer sa stabilité. Dans la première partie, les modifications chimiques effectuées sur des sciures d'épicéa permettent de transformer le bois en échangeur d'ions par fixation de groupements acide carboxylique et ammonium quaternaire. D'une part, les sciures sont estérifiées avec l'anhydride succinique et la réaction d'acétylation est optimisée. D'autre part, les sciures sont greffées avec l'acide acrylique ou le chlorure de 2-(méthacryloyloxyéthyl)triméthylammonium par voie radicalaire en utilisant KMnO_4 comme amorceur. Les études par MEB, IR et RMN ^1H et ^{13}C révèlent que la lignine est plus réactive que l'holocellulose. Les sciures modifiées présentent de bonnes capacités d'extraction de métaux lourds ou de colorants.

Dans la seconde partie, les modifications chimiques visent à fixer durablement au sein du matériau de nouveaux dérivés du glycérol afin de stabiliser dimensionnellement le bois. Des époxypolyglycérols et des méthacrylates de polyglycérol ont été préparés. Ces produits assurent de bonnes valeurs d'A.S.E pour le matériau.

mots clés : estérification, anhydrides d'acide cyclique, acide acrylique, ammonium quaternaire, extraction, ions métalliques, colorants, polyglycérols, stabilité dimensionnelle.

METHODOLOGY OF CHEMICAL MODIFICATION OF WOOD. STUDY OF PROPERTIES OF NEW MODIFIED MATERIALS.

The study deals with the research of new methods of chemical modification of wood in order to give to the material new properties and to improve its stability. In the first part, the chemical modifications carried out on sawdusts prepare the material for removal ions by grafting acid carboxylic and quaternary ammonium groups with wood. On the one hand, sawdusts are esterified with succinic anhydride and the reaction is improved. On the other hand, sawdusts are graft-copolymerized with acrylic acid or 2-(methacryloyloxyethyl)trimethylammonium chloride using KMnO_4 as initiator. The studies by SEM, IR and NMR ^1H and ^{13}C show that lignin is more reactive than holocellulose. The modified sawdusts show good capacities to extract heavy metals and dyes. In the second part, the chemical modifications are devoted to graft new byproducts of glycerol onto wood in order to improve the dimensionnal stability of material. Epoxypolyglycerols and polyglycerol methacrylates are prepared. These products give good A.S.E. for the material.

Key words : esterification, cyclic anhydride, acrylic acid, quaternary ammonium, extraction, heavy metals, dyes, polyglycerols, dimensionnal stability.