

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA
Faculté Technologie
Département des génie mécanique



Intitulé : BOIS ET MOUSSES

Préparé par :

Dr Rassim YOUNES

Maître de conférences de classe A au Département Génie mécanique
Faculté de Technologie, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, ALGERIE.

Maître de conférences de classe A
Université A.MIRA de Bejaia
Faculté de Technologie
Département Génie Mécanique

ENGAGEMENT

Je soussignée Mr Rassim YOUNES Maître de conférences classe A à l'université A.MIRA de Bejaia, que le Polycopié ci-joint, intitulé : **BOIS ET MOUSSES**, relève d'un travail personnel résultant des efforts fournis lors de mes activités pédagogiques.

Signature

Avant-propos

Ce fascicule a été conçu comme support de cours pour les enseignements du module "**BOIS ET MOUSSES**", que j'ai assuré au niveau du Département du génie mécanique, Faculté de Technologie l'université A/Mira de Bejaia.

Ce cours s'intéresse aux fondements des bois et mousses. Il a pour but de familiariser les étudiants avec les principaux éléments du bois et les différentes mousses. Il prolonge le cours de science des matériaux de deuxième année de licence génie mécanique.

Ce support a pour objectif de donner aux étudiants, à travers le contenu des chapitres et les séries d'exercice, les bases de la compréhension des **BOIS ET MOUSSES**.

On a conçu le programme détaillé de ce module " BOIS ET MOUSSES." dans le cadre du cycle licence génie mécanique option, génie matériaux en s'appuyant sur diverses références : des ouvrages reconnus dans la discipline, mais aussi et surtout des ressources en ligne. Les principales références que nous avons utilisées pour la composition de ce support sont données dans la bibliographie, particulièrement l'ouvrage

1. D. Guitard, "Mécanique du matériau bois et composites, Cépadués Ed.
2. M.F. Ashby. "Matériaux. 2. Microstructure et mise en œuvre", Dunod
3. J. Bodig, B.A. Jayne, "Mechanics of Wood and Wood composites", Van Nostrand Reinhold.
4. J.M. Dinwoodie, "Timber, its Nature and behavior", Van Nostrand Reinhold.
5. H.E. Desch, Timber, its Structure, Proprieties, and utilization". Macmillan.
6. D. Gay, "Matériaux composites", Hermes.
7. N.C. Hillyard, "Mechanics of Cellular Plastics" Ap. Sc. Publishers.
8. M. Grayson, "Encyclopedia of Composite Materials and Components".

Université Abderrahmane Mira-Béjaia

Faculté de Technologie

Département de Génie Mécanique

Intitulée du module : bois et mousses

- **Objectifs de l'enseignement:**

Cette matière présente et expose deux matériaux d'intérêts très spécifiques ; premièrement le bois qui possède une structure d'un composite complexe, il offre des caractéristiques pour des utilisations ordinaire ou technique. L'étudiant découvrira en plus de sa structure fascinante, qu'en valeur absolue les propriétés (rigidité et résistance) du bois sont moindres comparées à d'autre matériaux, mais en termes de propriétés spécifiques le bois a des propriétés comparable ou dépasse quelques métaux, c'est pour cette raison que les premières avions étaient fabriqués en bois. Deuxièmement les mousses ; là aussi l'étudiant apprendra que la mousse offre des caractéristiques idéales pour l'emballage par exemple, ou en l'associant à d'autres matériaux composites donne des structures sandwichs pour atteindre des caractéristiques spécifiques sans égales.

- **Connaissances préalables recommandées:**

Structure de la matière S1, Sciences des Matériaux S4, Mécanique des milieux continus S5.

Mode d'évaluation:

Contrôle continu: 40%; Examen: 60%.

Liste

Des

Figures

Chapitre I : Définition des céramiques parmi les matériaux

Figure 1	Exemple de l'atome de lithium.....	06
Figure 2	Schémas des structures de bandes. a) d'un amas d'atomes de métal (la bande de conduction comporte des états disponibles); b) d'un amas d'atomes de non-métal (la bande interdite a une largeur E importante); c) d'un amas d'atomes de semi-conducteur (la bande interdite a une largeur faible).....	09
Figure 3	molécule de dichlore Cl_2	10
Figure 4	Le chlorure de sodium $NaCl$	10
Figure 5	Cristal de sodium Na	11
Figure 6	Liaison secondaire	11
Figure 7	Courbe essai de Traction	13

Chapitre II : Diagramme D'équilibre Binaire et ternaire

Figure 1	Règle de l'horizon	25
Figure 2	Lecture du diagramme d'équilibre	27
Figure 3	Les deux diagrammes d'équilibre binaire suivants présentent respectivement le diagramme Ni-Cu et $Al_2O_3-Cr_2O_3$	28
Figure 4	Diagramme eutectique	30
Figure 5	Diagramme Pb-Sn	34
Figure 6	Diagramme péritectique	36

Liste des figures

Figure 7	Diagramme monotectique	37
Figure 8	Diagramme binaire	38
Figure 9	Deux types de transformations à la fois.....	39
Figure 10	Diagramme binaire.....	39
Figure 11	Ségrégation mineure.....	40
Figure 12	Les trois zones de formation.....	41
Figure 13	Système ternaire en représentation isotherme.....	44
Figure 14	Diagramme ternaire présentant une transformation eutectique.....	45
Figure 15	Projection des équilibres invariants.....	45
Figure 16	Isoplèthe du diagramme.....	46
Figure 17	Diagramme ternaire péritectique du premier type.....	46
Figure 18	Projection des équilibres invariants.....	47
Figure 19	Diagramme ternaire péritectique de deuxième type.....	48

Chapitre III : Diagramme Fer Carbone

Figure 1	courbe de refroidissement du fer pur.....	52
Figure 2	Diagramme fer cémentite	56
Figure 3	les divers constituants micrographiques des aciers et des fontes.....	65
Figure 4	les divers constituants micrographiques des aciers et des fontes.....	65
Figure 5	Diagramme d'équilibre Fe-Fe ₃ C et courbes de refroidissement de l'acier(a) et de la fonte (b).....	68

Liste des figures

Figure 6	la structure de l'acier à 0,05 % C.....	69
Figure 7	La structure de l'acier à 0,15 % C	70
Figure 8	Aciers à 0,25% C.....	71
Figure 9	Aciers à 0,40% C.....	72
Figure 10	Aciers à 0,60% C.....	73
Figure 11	Eutectoï des aciers à 0,80% C.....	74
Figure 12	Perlite lamellaire fine	74
Figure 13	Perlite lamellaire épaisse.....	74
Figure 14	Perlite lamellaire épaisse, la ferrite est fort attaquée.....	75
Figure 15	Perlite lamellaire épaisse, la ferrite est plus attaquée.....	75
Figure 16	Perlite globulaire, la cémentite de la perlite.....	75
Figure 17	Perlite globulaire, les grains noirs représentent la cémentite	76
Figure 18	Perlite sombre, cémentite secondaire claire.....	77
Figure 19	Cémentite sombre, perlite claire.....	77
Figure 20	Perlite avec bandes larges de cémentite secondaire sur les joints.....	77
Figure 21	La cémentite sous forme d'aiguilles se trouve partiellement, sur les joints de grains à l'intérieur des cristaux d'austénite première.....	78
Figure 22	Perlite + des halos de ferrite en tourant la cémentite secondaire.....	78
Figure 23	Cémentite globulaire (recuit d'adoucissement).....	78

Liste des figures

Figure 24	Perlite+lédéburite+cémentite secondaire dans les joints de grains.....	80
Figure 25	Perlite+cristaux mixtes (sombre) dans la perlite+lédéburite.....	81
Figure 26	Lédéburite : les cristaux du lédéburite ont la forme dendritique.....	82
Figure 27	Lédéburite : les cristaux du lédéburite ont la forme globulaire.....	82
Figure 28	Cristaux decémentite primaire (aiguilles) dans le lédéburite.....	83
Figure 29	Cristaux decémentite primaire (aiguilles) dans le lédéburite.....	83
Figure 30	Triangle des structure de l'alliage Fe-C.....	90
Figure 31	le diagramme de Uhlit Zsch.....	92
Figure 32	Diagramme Fer- graphite (système stable).....	96
Figure 33	Influence du carbone.....	99
Figure 34	Teneur en elements d'alliages.....	102
Figure 35	Teneur en elements d'alliages.....	103

Chapitre 4 : Traitement thermique

Figure 1	Le cycle thermique.....	109
Figure 2	Le cycle thermique.....	115
Figure 3	Le cycle thermique.....	118
Figure 4	Le cycle thermique.....	119
Figure 5	Le cycle thermique.....	122
Figure 6	Le cycle thermique lors d'une trempe.....	131
Figure 7	Le cycle thermique lors d'une trempe subzéro ou cryogénique.....	134
Figure 8	Le cycle thermique lors d'un revenu.....	134

Liste des figures

Liste

Des

Tableaux

Chapitre 1 : Définition des céramiques parmi les matériaux

Tableau 1	Masse et charges électriques des particules élémentaires.....	7
Tableau 2	Principe de la classification périodique des éléments chimique.....	8
Tableau 3	Les différents éléments chimiques	20
Tableau 4	Masse volumique.....	20
Tableau 5	Propriétés électriques.....	20
Tableau 6	Propriétés thermiques.....	21

Chapitre 2: Diagramme D'équilibre Binaire et ternaire

Tableau 1	Etat d'un mélange au cours de son refroidissement.....	28
Tableau 2	Alliage non concerné par l'horizontale eutectique: $C_0 < C(S_1)$	32
Tableau 3	Alliage hypoeutectique: $C(S_1) < C_0 < C(E)$	32
Tableau 4	Alliage eutectique : $C_0 = C(E)$	33

Chapitre 3 : diagramme Fer Carbone

Tableau 1	les caractéristiques des différentes phases.....	53
Tableau 2	Les points caractéristiques du diagramme fer-carbone stable et métastable...	59

Liste des tableaux

Tableau 3	Définir les aciers et fontes suivant la teneur en carbone.....	60
Tableau 4	Les trois différentes formes de liaisons de la cémentite.....	62
Tableau 5	la dureté des différents constituants des aciers.....	65
Tableau 6	Ferrite alliée: dureté après avoir ajouté successivement 1% en poids des éléments.....	65
Tableau 7	l'influence des principaux éléments d'alliage sur les différentes propriétés des aciers.....	106

Chapitre 4 : Traitement thermique

Tableau 1	Petit lexique français-anglais des concepts utilisés en traitement Thermique.....	112
Tableau 2	La vitesse de refroidissement selon la nature du bain de trempe.....	132

Semestre: 6

Unité d'enseignement: UEF 3.2.1

Matière: Le bois et les mousses

VHS: 45h (Cours: 1h.30)

Crédits: 2

Coefficient: 1

Objectifs de l'enseignement:

Cette matière présente et expose deux matériaux d'intérêts très spécifiques ; premièrement le bois qui possède une structure d'un composite complexe, il offre des caractéristiques pour des utilisations ordinaire ou technique. L'étudiant découvrira en plus de sa structure fascinante, qu'en valeur absolue les propriétés (rigidité et résistance) du bois sont moindres comparées à d'autres matériaux, mais en termes de propriétés spécifiques le bois a des propriétés comparable ou dépasse quelques métaux, c'est pour cette raison que les premières avions étaient fabriqués en bois. Deuxièmement les mousses ; là aussi l'étudiant apprendra que la mousse offre des caractéristiques idéales pour l'emballage par exemple, ou en l'associant à d'autres matériaux composites donne des structures sandwichs pour atteindre des caractéristiques spécifiques sans égales.

Connaissances préalables recommandées:

Structure de la matière S1, Sciences des Matériaux S4, Mécanique des milieux continus S5.

Contenu de la matière:

Chapitre 1. Structure du bois

Types de bois; Résineux (gymnospermes) et Feuillus (angiospermes); Structure macroscopique du bois en coupe; axial, radial et tangentielle: Écorce; Liber; Cambium; Aubier; Duramen ; Moelle.

Chapitre 2. Structure microscopique du bois

Plan ligneux typique des résineux et des feuillus; Structure d'une cellule fibreuse du bois; Représentation des différentes couches de la paroi cellulaire. Couche intercellulaire, couche primaire, couche secondaire.

Chapitre 3. Composition chimique du bois

Constituants chimiques du bois; Cellulose, Lignine, Hémicellulose, eau, autres.

La cellulose; Structure chimique. Proportion dans le bois. Disposition. Rôle.

Hémicellulose; Structure chimique; Proportion dans le bois. Disposition. Rôle.

Lignine; Structure chimique; Proportion dans le bois. Disposition; Rôle.

Interaction entre cellulose; lignine et hémicellulose dans la paroi cellulaire du bois.

Chapitre 4. Propriétés mécanique du bois

L'anisotropie du bois; Module d'Young du bois ; Effet de l'anisotropie. Effet de la densité (humidité). Ténacité du bois; Effet de l'anisotropie ; Effet de la densité (humidité). Propriétés du bois comparé aux autres matériaux (Propriétés absolue et propriétés/masse volumique).

Chapitre 5. Bois modifiées

Bois Lamellés-collés; Bois contre-plaqués; Panneaux de particules; Panneaux de fibres.

Chapitre 6. Mousses ou solides cellulaires

Les mousses naturelles; Le bois, l'os, le liège. Les mousses synthétiques; Polymères expansés; Modes d'obtention des mousses expansés; Utilisation des mousses expansés; Représentation de la structure cellulaire des mousses; cellules polyédrique ouvertes ou cellule polyédrique fermées; Exemple d'utilisation de la mousse.

Chapitre 7. Propriétés mécanique des mousses

Courbe type contrainte/déformation en compression d'une mousse; interprétation; Effet de la densité de la mousse sur ses propriétés; Expression du module de la mousse en fonction des propriétés du polymère solide; Expression de la contrainte d'effondrement élastique de la mousse en fonction des propriétés du polymère solide; Expression de la contrainte d'effondrement plastique de la mousse en fonction des propriétés du polymère solide.

Références bibliographiques:

1. D. Guitard, "Mécanique du matériau bois et composites, Cépadués Ed.
2. M.F. Ashby. "Matériaux. 2. Microstructure et mise en œuvre", Dunod
3. J. Bodig, B.A. Jayne, "Mechanics of Wood and Wood composites", Van Nostrand Reinhold.
4. J.M. Dinwoodie, "Timber, its Nature and behavior", Van Nostrand Reinhold.
5. H.E. Desch, Timber, its Structure, Properties, and utilization". Macmillan.
6. D. Gay, "Matériaux composites", Hermes.
7. N.C. Hillyard, "Mechanics of Cellular Plastics" Ap. Sc. Publishers.
8. M. Grayson, "Encyclopedia of Composite Materials and Components".

Liste des figures

Figure 1 Structure générale du tronc et les différentes directions	15
Figure 2 Structure des différentes directions.....	16
Figure 3 Représentation schématique des différentes couches de la paroi cellulaire.	20
Figure 4 Représentation schématique de l'organisation des polymères pariétaux dans une fibre de bois.	21
Figure 5 Structure microscopique des bois de résineux	25
Figure 6 Structure microscopique des bois de feuillus.....	26
Figure 7 Représentation schématique des constituants chimiques du bois (Haluk 1994)	27
Figure 8 Structure moléculaire de la cellulose avec son unité répétitive, le cellobiose	28
Figure 9 Liaisons hydrogène entre deux chaînes de cellulose	29
Figure 10 Représentation schématique des zones cristallines et amorphes de la cellulose	29
Figure 11 Oses simples composant les hémicelluloses (Fengel et Wegener 1989)	31
Figure 12 Structure partielle des glucuronoxylanes des feuillus.....	32
Figure 13 Structure partielle des arabinoglucuronoxylanes des Résineux.....	32
Figure 14 Structure partielle des glucomannanes des feuillus	33
Figure 15 Structure partielle des galactoglucomannanes des Résineux.....	33
Figure 16 Unités structurales de la lignine (Fengel et Wegener 1989).....	34
Figure 17 Précurseurs de la biosynthèse de la lignine (Fengel et Wegener 1989).....	35
Figure 18 Segment structurel des lignines de bois de résineux selon Alder (1977).	36
Figure 19 Les différentes liaisons covalentes lignine-hémicelluloses présentes dans le bois..	37
Figure 20 Schéma illustratif du contreplaqué.	83
Figure 21 Altération du bois.....	84
Figure 22 Schéma illustratif du panneau.	85
Figure 23 Schéma illustratif du panneau.	86
Figure 24 Schéma illustratif du panneau.	86
Figure 25 Schéma illustratif du lamifié.	87
Figure 26. Mousses à base de polyéthylène avec une porosité (a) fermée ¹⁰ et (b) ouverte. ¹¹	96
Figure 27. Technique d'élaboration de mousse par expansion d'un gaz ¹³	100
Figure 28. Technique d'élaboration de mousse par séparation de phase ¹³	101
Figure 29. Technique d'élaboration de mousse par l'utilisation d'un moule ¹³	101
Figure 30. Image de polyHIPE à base de polystyrène avec 50 mol% de divinylbenzène comme réticulant et 80 vol% de phase dispersée correspondant au moule ¹⁶	102
Figure 31. Evolution de Tg avec la masse molaire d'un polystyrène	103
Figure 32. Portion représentative de chaîne du polymère P2.....	104
Figure 33. Détermination de la température de transition vitreuse du mélange.....	105

Figure 34. Evolution schématique du module d'élasticité avec la température, pour P2 et le mélange.	106
Figure 35. Nombre de publications par année sur une recherche basé sur : « matériaux poreux » et « polymère » (ordonnée à gauche) et « polyHIPE » (ordonnée à droite) entre 1990 et 2017. 23.....	109
Figure 36. Porosité à plusieurs échelles : (a) pores et interconnexions ³ et (b) interconnexions et des trous dans les bords de Plateau ³⁰	110
Figure 37. PolyHIPEs de polystyrène avec 75 vol% de phase dispersée synthétiser avec : (a) du tensioactif Hypermer 2296 comme seul stabilisant, (b) des nanoparticules de silices comme seul stabilisant ⁴¹	111
Figure 38. la connaissance précise de ce système	112
Figure 39. Image de microscopie électronique à balayage d'une mousse de polyuréthane ⁵⁹	114
Figure 40. Image d'émulsions solides de silicone Sylgard 184 préparées par un système de microfluidique avec des gouttes de polyéthylène glycol 400 de (a) 335 μm et (b) 1390 μm ⁶⁵	116
Figure 41. Courbe contrainte-déformation schématique d'une compression uniaxiale d'une mousse élastomérique représentant les trois phases de la compression. Phase 1 : zone élastique linéaire, phase 2 : zone dite de plateau et phase 3 : zone de densification.	117
Figure 42. Comportement mécanique de mousses polyHIPEs.	118
Figure 43. Modélisation de la structure de mousses ouvertes à l'aide : d'arêtes formant un dodécaèdre et représentés par 4 segments de même longueur (a.) ⁸⁸ ; d'une succession de pores modélisés par des ressorts en série (b.) ⁹⁰ et un empilement régulier d'hexag.....	120
Figure 44. Résultats de modélisation présentant : des courbes de compression expérimentales (pointillés) et issues d'un modèle (continues) (a.) et la localisation des zones de déformation pour deux taux (25 et 45 %) de compression différentes (b.) ⁹¹	120
Figure 45. Image du schéma d'un pore ouvert pour le modèle de Gibson et d'Ashby. Les faces sont ouvertes et la matrice est constituée uniquement d'arêtes à section cubique de longueur l et d'épaisseur t. ¹²	121
Figure 46. (a) Synthèse du PMMA. (b) Formule du PMMA de l'exercice.	123
Figure 47. Thermogramme DSC de la fraction haute masse lors d'un chauffage à 10 °C/min.	125
Figure 48. Températures de transition vitreuse en fonction des masses molaires des fractions ; Comparaison de l'expérience (symboles) à la loi de Fox-Flory (trait plein).	125
Figure 49. les deux configurations (isotactique et syndiotactique) du PMMA.....	126
Figure 50. Autre conformation du PMMA isotactique.	126



Liste des tableaux

Tableau 1. Répartition moyenne (% en masse) des différents composés dans le bois des feuillus et des résineux (Sjöström 1993)	27
Tableau 2. Classes d'emplois, agents d'altération potentiels et zones vulnérables. Tableau extrait de la norme NF EN 335-1 révisée (2007).....	40
Tableau 3. Principales caractéristiques des procédés présentés	53
Tableau 4. Production annuelle de bois traité suivant les pays	55
Tableau 5. Comparaison entre l'effet des différents procédés* sur la durabilité du bois traité thermiquement selon Welzbacher et Rapp (2007b).....	68

Sommaire

Chapitre 1: Structure du bois	14
1.1 Bois : anatomie et plan ligneux	14
1.1.1 Le bois et l'arbre	14
1.1.2 1.1.2. Structure hiérarchique et anatomique.....	16
1.1.2.1 1.1.2.1. Synthèse.....	16
1.1.2.2 1.1.2.2. Le plan ligneux	16
Chapitre 2: Structure microscopique du bois	19
2.1 La cellule	19
2.2 La paroi cellulaire.....	19
2.3 L'ultrastructure de la cellule unitaire du bois	21
Chapitre 3: Composition chimique du bois	24
3.1 Classification botanique	24
3.1.1 Les résineux.....	24
3.1.2 Les feuillus	25
3.2 Composition chimique du bois	26
3.2.1 La cellulose	28
3.2.2 Les hémicelluloses	30
3.2.2.1 Xylanes	32
3.2.2.2 Glucomannanes	32
3.2.2.3 La lignine	34
3.3 Modèle d'association moléculaire cellulose-hémicelluloses-lignine au sein de la paroi cellulaire	37
3.4 Les substances de faible poids moléculaire	38
3.4.1 Les matières organiques ou extractibles.....	38
3.4.2 Les substances minérales	38
3.5 Les traitements de préservation	39
3.5.1 Les fongicides utilisés : historique et situation actuelle.....	40

3.5.2	Alternatives aux problèmes environnementaux causés par la toxicité des biocides	42
3.5.3	Développement de biocides respectueux de l'environnement	42
3.5.4	Modification structurelle du bois appliqué à l'amélioration de la durabilité aux attaques fongiques	43
3.5.4.1	Traitement chimique	43
3.5.4.2	Traitement thermique	43
Chapitre 4:	Bois modifiés	48
4.1	Etat de l'art sur le traitement thermique	48
4.1.1	Introduction	48
4.2	Les procédés de traitement thermique du bois	49
4.2.1	Procédé de pyrolyse ménagée, convectif sous azote ou fumée: Retification®, Perdure®	49
4.2.2	Procédé de pyrolyse ménagée, convectif sous vapeur d'eau : ThermoWood®	50
4.2.3	Procédé d'hydro-thermolyse, conductif dans une phase aqueuse : PLATO®	51
4.2.4	Procédé oléothermique, conductif dans un bain d'huile : OHT® (Oil Heat Treatment)	52
4.2.5	Procédé de pyrolyse ménagée, conductif sous vide relatif : Prodeo®	52
4.2.6	Synthèse	53
4.2.7	Production du bois traité thermiquement dans le monde	54
4.3	Modifications physico-chimiques du bois traité thermiquement	56
4.3.1	Modification chimique	56
4.3.1.1	Modification chimique dans le matériau bois	56
4.3.1.2	Modification chimique des extraits	57
4.3.1.3	Modification chimique des hémicelluloses	57
4.3.1.4	Modification chimique de la cellulose	58
4.3.1.5	Modification chimique de la lignine	59
4.3.1.6	Modification chimique de la composition élémentaire et le pH du bois	59
4.4	Composition chimique des produits de décomposition condensés, liquides et gazeux	60
4.4.1	Produits condensables – goudrons	60
4.4.2	Produits liquides – jus de pyrolyse	60

4.4.3	Produits gazeux – fumés	61
4.5	Modification physique	61
4.5.1	Reprise en humidité.....	61
4.5.2	Stabilité dimensionnelle	62
4.5.3	Mouillabilité	64
4.5.4	Propriétés mécaniques.....	64
4.5.5	Amélioration de la durabilité.....	67
4.5.6	Intempéries, finition bois et collage	70
Chapitre 5:	Propriétés mécanique du bois	80
5.1	Autres propriétés du bois traité thermiquement	80
5.2	Contrôle qualité du bois traité thermiquement	81
5.3	Défaut du bois : Parmi les anomalies de structure, on cite :.....	83
5.4	Altération du bois Les principales altérations du bois portent sur la composition du bois avant ou après abattage :	84
5.5	Classification des bois massifs	84
5.6	Différentes formes de bois.....	85
5.7	Propriété du bois	87
Chapitre 6:	Mousses ou solides cellulaires.....	95
6.	Matériaux poreux.....	82
6.1.	Propriétés des mousses solides et applications	84
6.2.	Propriétés des mousses solides.....	85
6.3.	Applications des matériaux poreux.....	86
6.4.	Flottabilité.....	87
6.5.	Expansion d'un gaz.....	88
6.6.	Utilisation d'un moule.....	89
Chapitre 7.	Propriétés mécanique des mousses	
7.1.	Mousses solides élastomères.....	95
7.2	Mousses polyHIPEs.....	95
7.3.	PolyHIPE à base de polystyrène.....	99
7.4	Mousses élastomères.....	100
7.5.	Silicone	102

7.6 Mécanique des mousses	103
7.7 Etudes du comportement des mousses par simulations et modèles.....	106

Introduction

Le bois est un matériau composite naturel, utilisé depuis fort longtemps dans de nombreuses applications. Malgré ses avantages techniques (grande résistance à la traction, module élastique élevé, faible densité, propriétés isolantes, caractère renouvelable, faible coût, esthétisme), il peut subir des agressions climatiques physiques et chimiques lorsqu'il est utilisé en extérieur. Les polymères lignocellulosiques étant responsables de la plupart des propriétés physiques et chimiques du bois, leur dégradation entraîneront une altération de ses propriétés.

Dans le cas de certains emplois ou en fonction des besoins énoncés dans le cahier des charges établi pour une construction ou un aménagement donné, l'utilisation d'une essence durable est envisageable. Toutefois, pour des raisons économiques, l'utilisation d'essences locales moins coûteuses et largement disponibles, mais à caractère non durable, est privilégiée. Un traitement est alors nécessaire. Les démarches qui conduisent à l'obtention d'un bois traité adapté à un usage spécifique ne sont pourtant pas aisées. Elles intègrent de nombreux critères (nature et imprégnabilité de l'essence, type de produit,...) qui répondent généralement à des normes, à l'expertise des prescripteurs ainsi qu'aux exigences du constructeur.

Plusieurs approches de préservation et de stabilisation basées sur l'utilisation de biocides (produits huileux, hydrosolubles et organiques) sont possibles mais font l'objet de restrictions de plus en plus importantes voire d'interdiction pure et simple pour certains produits du fait de la mise en place de la Directive biocide (98/8/CE) et de la prise de conscience collective pour la protection de l'environnement.

C'est dans ce contexte qu'apparaissent de nouvelles alternatives pour la protection du matériau bois comme la modification chimique, la fabrication de nouveaux matériaux à base de bois, le développement de biocides plus respectueux de l'environnement et enfin la modification thermique.

Appelé aussi pyrolyse douce, le traitement thermique consiste à chauffer le bois dans une plage de température de 180°C à 250°C située entre le séchage et la carbonisation et en l'absence d'oxygène. L'impact environnemental du traitement thermique est extrêmement faible car dans le procédé, seule de la chaleur est introduite et les fumées peuvent être condensées et valorisées par combustion. En fin de vie, contrairement aux bois imprégnés (biocides), le bois traité thermiquement peut être recyclé ou incinéré sans impact environnemental. Ce procédé peut donc être considéré comme étant une alternative écologique aux procédés d'imprégnation de biocides chimiques.

Le traitement thermique est une méthode appropriée pour améliorer les propriétés de bois locaux à faible durabilité naturelle comme le sapin, le hêtre ou le peuplier, et donc ouvrir de nouveaux champs d'applications qui étaient auparavant limités aux bois tropicaux ou aux bois traités avec des produits de préservation classiques.

Les modifications chimiques générées suite au traitement thermique confèrent au matériau une meilleure stabilité dimensionnelle [1,2], et une meilleure durabilité face aux champignons de pourriture [3- 5] alors que ses propriétés mécaniques baissent [6, 3], [7- 10]. Le verrou actuel de ce procédé reste la grande difficulté à produire à l'échelle industrielle un produit de qualité constante (durabilité, stabilité dimensionnelle, couleur). Ce phénomène est probablement dû à l'hétérogénéité thermique de l'enceinte de traitement de type convective

Références

- [1] Mouras, S., Girard, P., Rousset, P., Permadi, P., Dirol, D., & Labat, G. (2002). Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée. *Annals of forest science*, 59(3), 317-326.
- [2] Unger, T. J., Calderon, G. A., Bradley, L. C., Sena-Estevés, M., & Rios, M. (2007). Selective deletion of Bdnf in the ventromedial and dorsomedial hypothalamus of adult mice results in hyperphagic behavior and obesity. *Journal of Neuroscience*, 27(52), 14265-14274.
- [3] Kamdem, D. P., & Grelier, S. (2002). Surface roughness and color change of copper-amine treated red maple (*Acer rubrum*) exposed to artificial ultraviolet light.
- [4] Hakkou, M., Pétrissans, M., Gérardin, P., & Zoulalian, A. (2006). Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. *Polymer degradation and stability*, 91(2), 393-397.

- [5] Sicular, T., Ximing, Y., Gustafsson, B., & Shi, L. (2007). The urban–rural income gap and inequality in China. *Review of Income and Wealth*, 53(1), 93-126.
- [6] Santos, A. J., Vaughn, B. E., & Bonnet, J. (2000). L'influence du réseau affiliatif sur la répartition de l'attention sociale chez l'enfant en groupe préscolaire. *Revue des sciences de l'éducation*, 26(1), 17-34.
- [7] Shi, J. L., Kocaefe, D., & Zhang, J. (2007). Mechanical behaviour of Quebec wood species heat-treated using ThermoWood process. *European Journal of Wood and Wood Products*, 65(4), 255-259.
- [8] Aygen, B. . L. G. E. H. A. N., Do anay, M., Sümerkan, B., Yildiz, O. R. H. A. N., & Kayaba , Ü. (2002). Clinical manifestations, complications and treatment of brucellosis: a retrospective evaluation of 480 patients. *Medecine et maladies infectieuses*, 32(9), 485-493.
- [9] Poncsák, S., Kocaefe, D., Bouazara, M., & Pichette, A. (2006). Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*). *Wood Science and Technology*, 40, 647-663.
- [10] Shi, J. L., Kocaefe, D., & Zhang, J. (2007). Mechanical behaviour of Quebec wood species heat-treated using ThermoWood process. *European Journal of Wood and Wood Products*, 65(4), 255-259.

Chapitre 1: Structure du bois

1.1 Bois : anatomie et plan ligneux

Le bois est un polymère complexe qui possède une organisation micro-structurale extrêmement élaborée. Ses propriétés ainsi que sa remarquable faculté de transformation résident dans son architecture complexe à tous les niveaux hiérarchiques, dans sa composition chimique, ainsi que dans sa structure moléculaire. Il est sans nul doute le matériau le plus anciennement utilisé par l'homme. Produit de la nature, il nécessite pour sa mise en œuvre peu d'énergie et offre une richesse d'aspect inégalée.

1.1.1 Le bois et l'arbre

A l'échelle macroscopique, l'arbre peut être défini comme un ensemble de couches concentriques (Figure 1). La partie centrale, ou moelle, est constituée d'un ensemble de cellules rondes empilées dans le désordre, formant un tissu spongieux qui disparaît en général chez les vieux arbres pour faire place à un canal central étroit. Au-delà, les cellules sont plus nombreuses et s'organisent pour former le bois proprement dit. Ce volume est composé de deux parties concentriques :



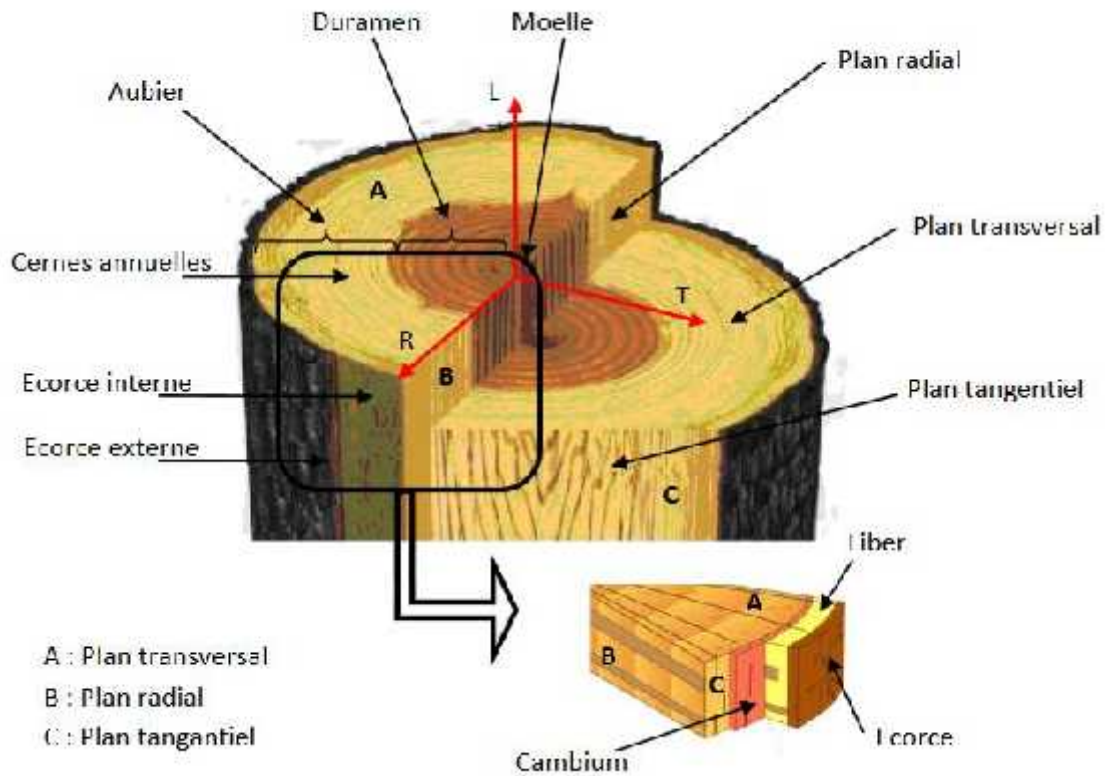


Figure 1 Structure générale du tronc et les différentes directions

Le duramen, vers l'intérieur, et l'aubier vers l'extérieur. Le duramen, aussi appelé bois de cœur, bois parfait ou encore xylème secondaire, est constitué d'une majorité de cellules mortes lignifiées qui forment la masse principale de l'arbre et assurent son maintien.

La paroi des cellules du duramen est imprégnée de tannins et de colorants, dont la nature est variable selon l'essence. Le processus durant lequel les vaisseaux sont bouchés, appelé duraminisation, est plus ou moins marqué et peut s'accompagner de modifications importantes de la couleur du bois.

L'aubier, est constitué de couches de cellules non encore lignifiées formant un bois imparfait, siège de la circulation de la matière nutritive. La partie périphérique, ou écorce, sert de couche protectrice au tronc. Les proportions d'aubier et du duramen varient selon l'âge et l'essence de l'arbre.

D'une manière générale, nous considèrerons qu'un matériau céramique est un solide inorganique non métallique. C'est la définition de la céramique au sens large du terme. Ainsi, les céramiques ne sont pas définies par rapport à une technologie (dont l'étape majeure serait le frittage) mais par référence à une nature chimique.

1.1.2 1.1.2. Structure hiérarchique et anatomique

1.1.2.1 1.1.2.1. Synthèse

Le bois est un amas de cellules végétales mortes, stockées au sein de l'arbre. La cellule végétale se différencie de la cellule animale par sa paroi cellulaire. Alors que les cellules animales n'ont pas de paroi, mais seulement une membrane intercellulaire et des cellules spécialisées pour développer une structure squelettique (cellule osseuse), la cellule végétale est autoportante et permet des développements structurels importants à l'échelle biologique (arbre de 50 m de hauteur). En fait, la paroi cellulaire végétale n'est rien d'autre que le matériau bois que nous connaissons.

1.1.2.2 1.1.2.2. Le plan ligneux

Les caractéristiques morphologiques des cellules et la façon dont elles sont disposées les unes par rapport aux autres définissent le plan ligneux d'une espèce. Ce dernier est généralement analysé selon trois directions orthogonales (figure 2).

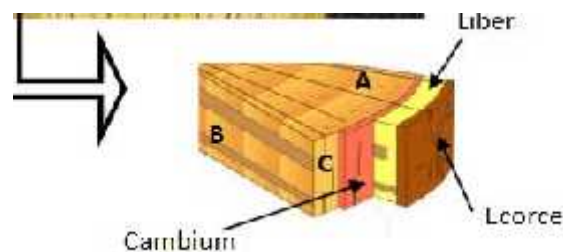


Figure 2 Structure des différentes directions

Ces directions peuvent déterminer trois plans d'analyse, à savoir : - le plan transversal qui est perpendiculaire à l'axe de la tige et sur lequel on peut observer les cernes annuels, - le plan radial passant au centre de la tige et sur lequel se développent les trachéides radiales, permettant la communication tridimensionnelle et une meilleure cohésion structurelle de l'ensemble - et en fin, le plan tangentiel qui est excentré, parallèle à l'axe de la tige et tangent aux cernes annuels et sur lequel se trouve l'assise génératrice libéro-ligneuse, qui est la région active, où les cellules sont vivantes et se divisent pour donner la croissance diamétrale. Les

trois directions, axiale, radiale et tangentielle sont les directions d'anisotropie du bois. L'examen microscopique des trois plans permet de définir l'organisation des cellules caractéristiques du plan ligneux et ainsi d'identifier une essence bois. On note que pour une espèce donnée son plan ligneux est constant.

Exercice

Place chaque définition en face de la propriété qui lui correspond.

Veine	Elle nous indique la quantité de matière d'un matériau qu'il y a dans un volume.
Ténacité	Qualité qui nous indique l'aspect des veines du bois.
Texture	Capacité à absorber l'eau.
Densité	Elle nous indique l'aspect de la surface extérieure du matériau.
Dureté	Elle nous indique la résistance d'un matériau à pouvoir être rayé.
Résistance mécanique	Capacité d'un matériau à supporter les coups en se plant sans se casser.
Conductivité thermique	Facilité à laisser passer la chaleur.
Hygroscopie	Capacité d'un matériau à supporter l'action des forces extérieures statiques (qui ne produisent pas de coups).

Correction



Veiné	Qualité qui nous indique l'aspect des veines du bois.
Ténacité	Elle nous indique la résistance d'un matériau à pouvoir être rayé.
Texture	Elle nous indique l'aspect de la surface extérieure du matériau.
Densité	Elle nous indique la quantité de matière d'un matériau qu'il y a dans un volume.
Dureté	Capacité d'un matériau à supporter les coups en se pliant sans se casser.
Résistance mécanique	Capacité d'un matériau à supporter l'action des forces extérieures statiques (qui ne produisent pas de coups).
Conductivité thermique	Facilité à laisser passer la chaleur.
Higroscopicité	Capacité à absorber l'eau.

Chapitre 2: Structure microscopique du bois

2.1 La cellule

Le bois est un ensemble de cellules mortes organisées en plan ligneux au sein de l'arbre. La cellule, qui est l'élément principal de ce plan ligneux doit répondre à plusieurs fonctions et sera donc de plusieurs types. Les principales fonctions (et les principaux types de cellules associées) du matériau bois sont :

- Fonction de conduction, servant à alimenter la feuille en eau. L'eau est puisée dans le sol par les racines et véhiculée jusqu'à la feuille sous forme de sève brute contenant également des minéraux, régulateur de l'activité cellulaire. La cellule associée est longitudinale et creuse, constituant une fibre continue, de la racine à la feuille. Ce type de cellule correspond aux vaisseaux chez les feuillus, et aux trachéides chez les résineux.
- Fonction de résistance, utile pour soutenir le développement architectural de l'arbre. Cette fonction est assurée par la paroi cellulaire des fibres des feuillus et des trachéides des résineux.
- Fonction de nutrition, avec stockage d'énergie disponible. Les cellules dédiées pour cette fonction sont les cellules du parenchyme.
- Fonction de communication avec les cellules adjacentes, permettant de créer un réseau tridimensionnel, avec des champs de croisement entre cellules longitudinales et transversales. Ces cellules sont à l'origine des rayons ligneux.
- Fonction de protection, notamment sur l'épiderme de la plante. Ces cellules sont localisées dans l'écorce de l'arbre.

2.2 La paroi cellulaire

A la mort des cellules, il ne reste que les parois cellulaires, qui constituent le matériau bois. Qu'il s'agisse des résineux ou des feuillus, les cellules ligneuses différenciées présentent une paroi primaire et une paroi secondaire, constituée de trois sous-couches et sont reliées entre elles par la lamelle moyenne (Figure 3).

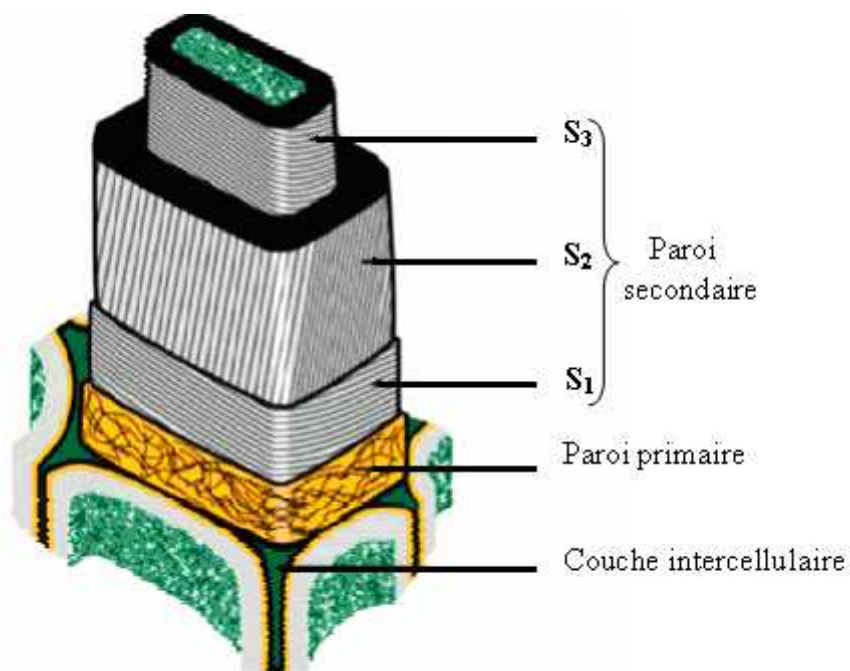


Figure 3 Représentation schématique des différentes couches de la paroi cellulaire.

Les différentes couches de la paroi cellulaire de l'extérieur vers l'intérieur de la cellule sont :

- la couche intercellulaire ou lamelle moyenne : réalise le cimentage de cellule à cellule, son épaisseur est de 0,5 à 1,5 μ m. Elle est principalement constituée de substances pectiques, puis se charge de lignine en phase de différenciation.
- la paroi primaire : fine et élastique de 0,1 μ m d'épaisseur, venant se plaquer sur la couche intercellulaire. Elle est constituée de plusieurs couches de micro-fibrilles de cellulose enchevêtrées. Elle contient une grande quantité de lignine.

- la paroi secondaire : est la partie la plus structurale de la paroi cellulaire. Elle est dense, rigide et contient une forte proportion de cellulose. Cette paroi est souvent composée de trois couches fibreuses (à l'exception des parois des cellules du bois de réaction) :
 - * La couche externe S1 avec des micro-fibrilles disposées en hélice, d'orientation variable et alternée, dont l'angle atteint 60 à 80° par rapport à l'axe de la cellule. Son épaisseur varie de 0,1 à 0,35 μ m.
 - * La couche S2 est constituée de lamelles de micro-fibrilles de cellulose dense disposées en hélice parallèles, dont l'angle par rapport à l'axe de la cellule est de 5 à 30°. Son épaisseur varie de 1 à 10 μ m et représente 75 à 85% de l'épaisseur totale de la paroi cellulaire.
 - * La couche externe S3 est toujours constituée de micro-lamelles. Les micro-fibrilles font un angle

de 60 à 90° par rapport à l'axe de la cellule. Son épaisseur est d'environ 0,5 à 1µm. Ces trois couches de la paroi secondaire sont disposées avec une alternance croisée, visant à réduire l'anisotropie de la paroi.

2.3 L'ultrastructure de la cellule unitaire du bois

La paroi primaire est la portion à l'origine de la paroi cellulaire. Relativement fine, elle est majoritairement constituée de lignines et contient peu de cellulose agencée sous forme de microfibrilles. Celles-ci sont désorganisées et forment avec la lignine un réseau irrégulier et lâche conférant à la paroi une élasticité qui facilite son expansion lors du développement cellulaire. Au cours de la différenciation cellulaire, les parois primaires de deux cellules adjacentes, qui contiennent alors une forte proportion d'hémicelluloses et de substances pectiques, se lignifient et s'associent à une couche intercellulaire, principalement composée de substances pectiques. Le ciment qui en résulte, aussi appelé lamelle moyenne, permet aux cellules de s'assembler en tissu. A l'intérieur de la paroi primaire, les microfibrilles de cellulose s'organisent, s'alignent et s'enroulent telle une hélice autour de l'axe des fibres pour former la paroi secondaire. Les chaînes de cellulose s'associent pour former les microfibrilles qui sont liées entre elles par les hémicelluloses via des liaisons hydrogène (Figure 4).

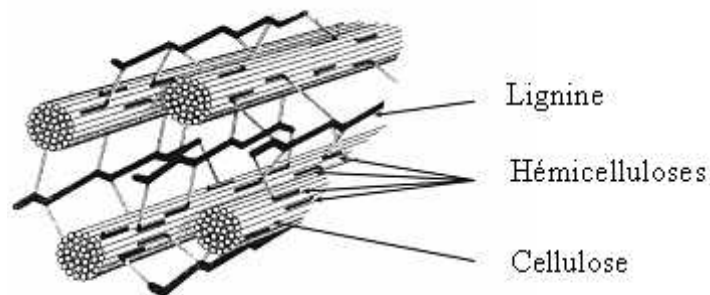


Figure 4 Représentation schématique de l'organisation des polymères pariétaux dans une fibre de bois.

Cet agencement cellulose/hémicelluloses est à l'origine de la structure élastique pariétale propice aux mouvements cellulaires. Les hémicelluloses sont aussi rattachées aux lignines par des liaisons esters ou éthers pour former le complexe lignine/polysaccharides. Un réseau supplémentaire de pectines augmente la complexité de la matrice. A la fin de la croissance, le

réseau polysaccharidique peut être solidifié par un réseau secondaire de protéines HRGP (Hydroxyproline Rich Glyco Proteins). La paroi secondaire se développe à la fin de l'expansion cellulaire et forme trois couches distinctes. Au contact de la paroi primaire, la couche S1, très fine, présente un angle de microfibrilles variant de 60° à 80° par rapport à l'axe de la fibre. La couche S2, d'une épaisseur de plusieurs micromètres constitue le volume principal de la paroi secondaire. La teneur en lignine de la couche S2 est plus faible que celle de la lamelle moyenne. Par contre, étant donné le volume qu'elle représente dans le bois, 72% des lignines totales sont localisées au niveau de la couche S2. Cette dernière est plus rigide que la couche S1 et contribue de manière significative au maintien des propriétés mécaniques. Enfin, la couche S3 délimite le lumen des cellules. Elle est relativement similaire à la couche S1, bien qu'elle soit plus fine et que l'angle des microfibrilles varie de 60° à 90° .

Exercice 01:

1. Quelle est la loi qui caractérise l'invariance des propriétés mécaniques en fonction de la direction de chargement. (Justifier votre réponse)
2. Quel est la partie d'arbre qui se transforme en duramen à l'aide du cambium
3. Donner le rôle des différentes parties suivantes de l'arbre.
 - a- Le duramen.
 - b- Le Liber.
 - c- Hygroscopie.
4. Quelle est la différence entre le bois résineux et le bois feuillus.

Exercice 2

Place chaque affirmation en face de l'opération du procédé d'obtention du bois qui lui correspond.

Elimination de branches et d'écorces
Déroulement
Sciage
Séchage

Opération qui consiste à enlever l'eau du bois pour fixer sa taille et pour pouvoir le travailler avec facilité (le bois vert est très dur et difficile à travailler)
Avec cette opération on obtient des planches et des liteaux en bois.
Les résidus dérivés de cette opération permettent de fabriquer du bois artificiel.
Avec cette opération on obtient des plaques en bois.

Correction

Elimination de branches et d'écorces	Les résidus dérivés de cette opération permettent de fabriquer du bois artificiel.
Déroulement	Avec cette opération on obtient des plaques en bois.
Sciage	Avec cette opération on obtient des planches et des liteaux en bois.
Séchage	Opération qui consiste à enlever l'eau du bois pour fixer sa taille et pour pouvoir le travailler avec facilité (le bois vert est très dur et difficile à travailler)



Chapitre 3: Composition chimique du bois

3.1 Classification botanique

Les arbres sont divisés en deux grandes classes : les gymnospermes (résineux ou conifères) et les angiospermes (feuillus). Le plan ligneux des résineux est relativement simple et uniforme par rapport à celui des feuillus. Etant donné leur grande disponibilité dans l'hémisphère nord, et leur valeur économique plus faible que celle des feuillus, les structures et la construction en bois sont généralement réalisées en résineux.

3.1.1 Les résineux

Les bois résineux sont apparus bien avant les bois feuillus dans l'histoire phylogénétique et datent d'environ 350 millions d'années. Leur structure est donc moins évoluée. Le tissu est formé principalement de deux types de cellules : les trachéides et les cellules du parenchyme. Les premiers sont des cellules fusiformes couramment appelées veines ou fibres du bois et remplissent la double fonction de conduction et de soutien. D'autres éléments comme les cellules sécrétrices longitudinales et les canaux sécréteurs transversaux sont présents chez certaines espèces en très petites quantités. Les trachéides situées dans le bois de printemps remplissent en premier lieu une fonction conductrice et sont pourvues de nombreuses ponctuations aréolées qui servent à l'échange d'eau et de substances nutritives entre deux cellules longitudinales et radiales. Ces ponctuations aréolées peuvent être comparées à de petits orifices fonctionnant comme des pompes à membranes. La répartition et les réserves de substances nutritives sont assurées par les cellules de parenchymes, qui sont disposées parallèlement (parenchymes axiaux) ou perpendiculairement (parenchymes radiaux) aux trachéides. Les parenchymes radiaux se forment autour des rayons ligneux, appelés également rayons médullaires, représentant les trachéides horizontales.

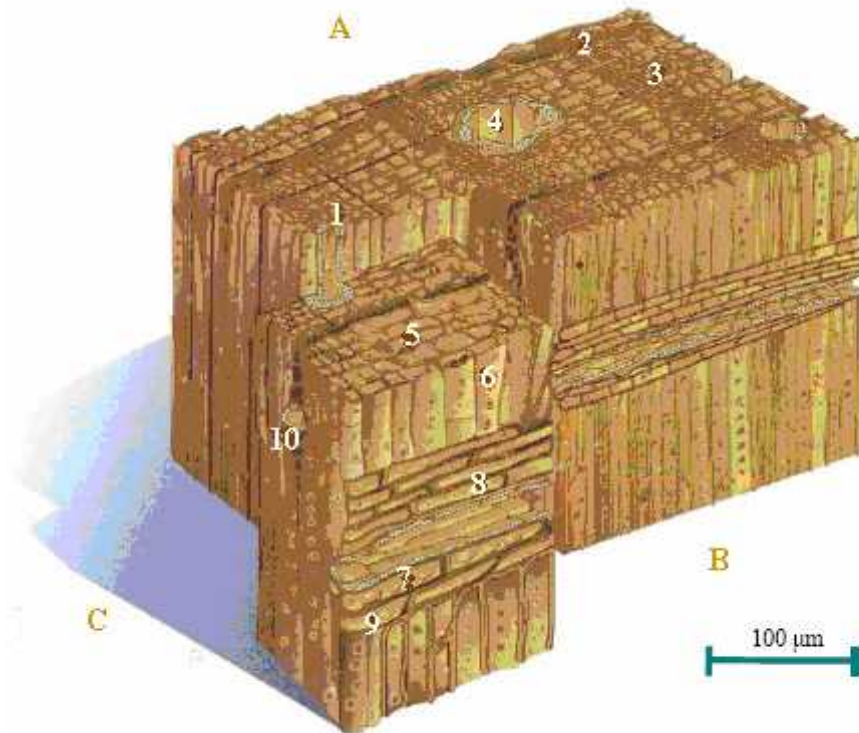


Figure 5 Structure microscopique des bois de résineux

(A) Plan transversal : 1. Canal résinifère longitudinal, 2. Rayon ligneux, 3. Trachéides longitudinales, 4. Cellules épithéliales résinifères, 5. Ponctuations aréolées. (B) Plan radial : 6. Ponctuations aréolées des trachéides longitudinales, 7. Ponctuation de type fenêtre au niveau des champs de croisement, 8. Trachéides radiales, 9. Cellules de parenchyme radial. (C) Plan tangentiel : 10. Canal résinifère transversal.

3.1.2 Les feuillus

Le bois des feuillus présente une anatomie plus complexe que celle des résineux. Il se compose de vaisseaux, de trachéides, de fibres et de cellules de parenchyme. Dans le bois des feuillus, il existe des vaisseaux spécialisés pour transporter la sève brute et des fibres assurant la résistance mécanique et le soutien de l'arbre. La réserve de substances nutritives est assurée comme chez les résineux par les parenchymes longitudinaux et radiaux. Les canaux résinifères constituent aussi un tissu de stockage. Les vaisseaux de gros diamètres communiquent entre eux par de nombreuses ponctuations aréolées et forment avec les fibres un réseau vertical complexe. De même que pour les résineux, le parenchyme axial est inclus dans ce réseau. Il

est toutefois beaucoup plus important. Les rayons ligneux des feuillus peuvent être constitués d'une simple rangée de cellules ou de plusieurs selon l'essence.

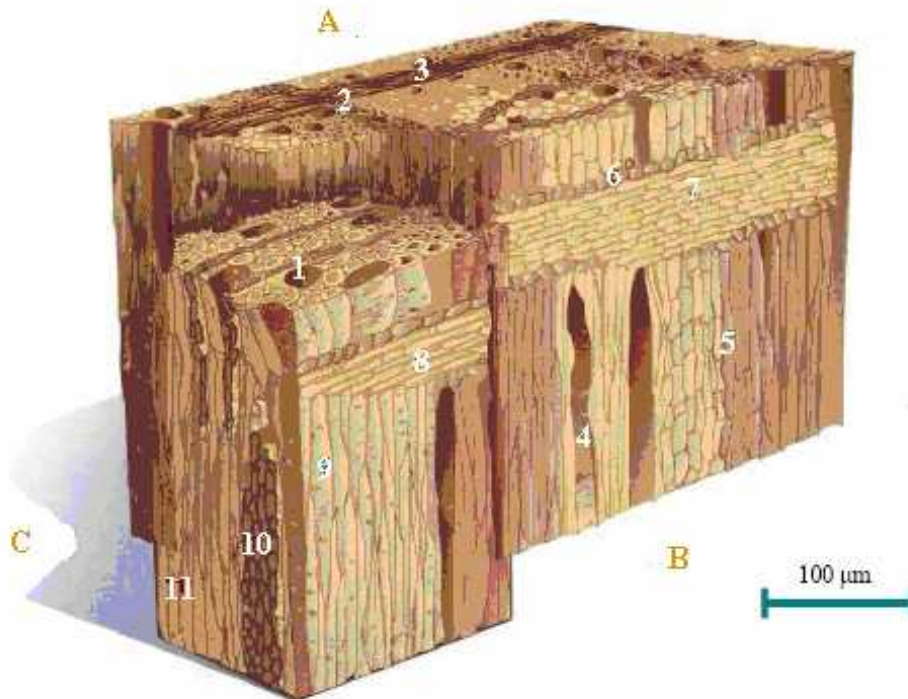


Figure 6 Structure microscopique des bois de feuillus.

(A) Plan transversal : 1. Vaisseau, 2. Parenchyme longitudinal, 3. Rayon ligneux. (B) Plan radial : 4. Élément vasculaire, 5. Parenchyme longitudinal, 6 et 7. Cellules parenchymateuses, 8. Rayons ligneux hétérogènes 9. Trachéides fibreuses. (C) Plan tangentiel : 10. Rayons ligneux multisériés, 11. Trachéides fibreuses.

3.2 Composition chimique du bois

La composition chimique élémentaire de la matière organique du bois varie très peu d'une essence à l'autre. En moyenne elle se répartit, en pourcentage du poids anhydre, de la façon suivante : Carbone : 50%, Oxygène : 43%, Hydrogène : 6%, Azote : 1%, Cendres (silice, phosphates, potassium, calcium) <1%. Avec ces corps simples sont synthétisés, selon les essences, les trois principaux composants de type macro-polymères qui forment les parois cellulaires du bois, à savoir : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Le bois, est majoritairement constitué de substances macromoléculaires (cellulose, hémicelluloses et

lignine), formant un réseau complexe dans lequel sont incluses d'autres substances de plus faible poids moléculaire à savoir les extractibles (telles que des tannins, des résines, des cires, etc.) et des sels minéraux (calcium, magnésium et sodium) (Figure 7).

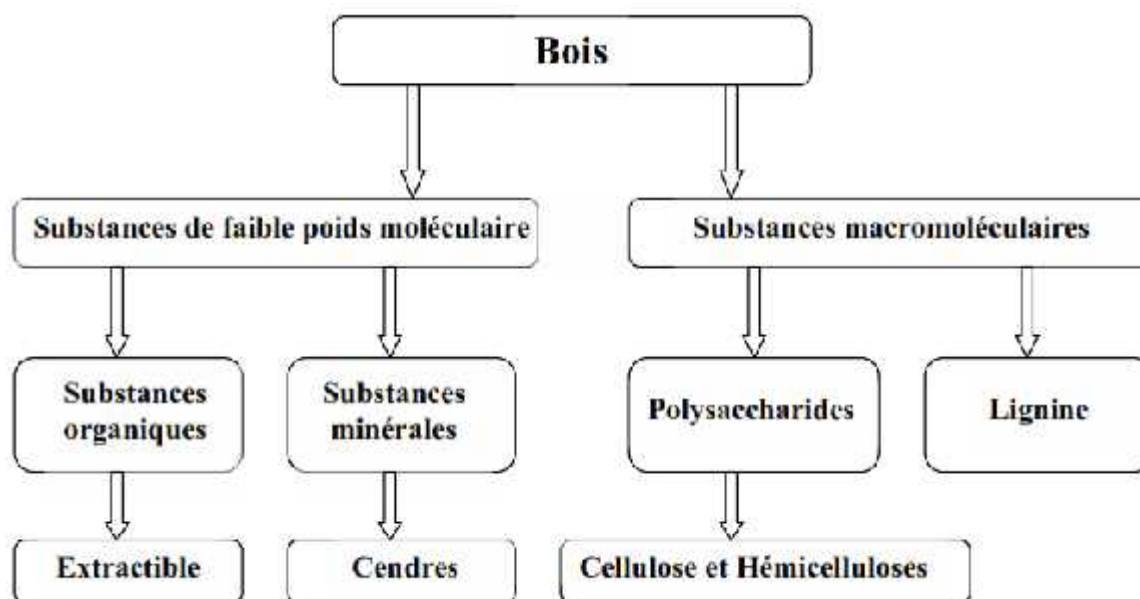


Figure 7 Représentation schématique des constituants chimiques du bois (Haluk 1994)

Tableau 1 Répartition moyenne (% en masse) des différents composés dans le bois des feuillus et des résineux (Sjöström 1993)

Constituants (%)	Résineux	Feuillus
Cellulose	42 ± 2	45 ± 2
Hémicelluloses	27 ± 2	30 ± 5
Lignine	28 ± 3	20 ± 4
Extractibles	3 ± 2	5 ± 3

En effet, la teneur en lignine est généralement plus élevée chez les résineux que chez les feuillus, alors que ces derniers possèdent plus de carbohydrates et de composés extractibles. L'analyse chimique peut encore une fois conduire à différencier le bois de conifères et le bois de feuillus [1].

En général, la proportion des macromolécules représente en moyenne 95% du matériau bois. Or, ils ne sont pas distribués uniformément au sein des parois cellulaires. De plus, leurs proportions varient en fonction de la localisation dans le bois.

3.2.1 La cellulose

La cellulose étant le principal composé de la plupart des matériaux ligno-cellulosiques, il n'est pas surprenant que son étude revête un intérêt tout particulier attesté par le grand nombre d'articles et d'ouvrages qui lui est consacré. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et amorphe, n'est pas complètement résolue. Découverte en 1838 par Anselme Payen [2], la cellulose est un des composés organiques les plus abondants sur terre, constituant de toutes les plantes fibreuses. On estime que la production mondiale de la cellulose est de l'ordre de 1,3.1010 tonnes par an. Partout dans la nature, elle prend l'aspect de microfibrilles composées de longues bandes de molécules de cellulose arrangées de façon essentiellement parallèle. Composé majeur du bois et à l'exception des fibres de coton qui sont constitués de cellulose quasiment pure, les microfibrilles de cellulose sont imbriquées dans une matrice d'hémicelluloses et de lignine, le tout constituant la paroi cellulaire. C'est un macro-polymère linéaire à fort degré de polymérisation (10000) prenant successivement des formes cristallines et amorphes. Le monomère de base est le cellobiose dont le composé élémentaire est un sucre en C6 : Dglucopyranose (C₆H₁₀O₅). Chaque unité est liée au carbone en C4 de la suivante par une jonction -(1-4) (Figure 8). Chaque motif glucose est tourné à 180° par rapport au voisin et des liaisons hydrogènes intramoléculaires sont ainsi favorisées lui conférant une linéarité et une rigidité exceptionnelle.

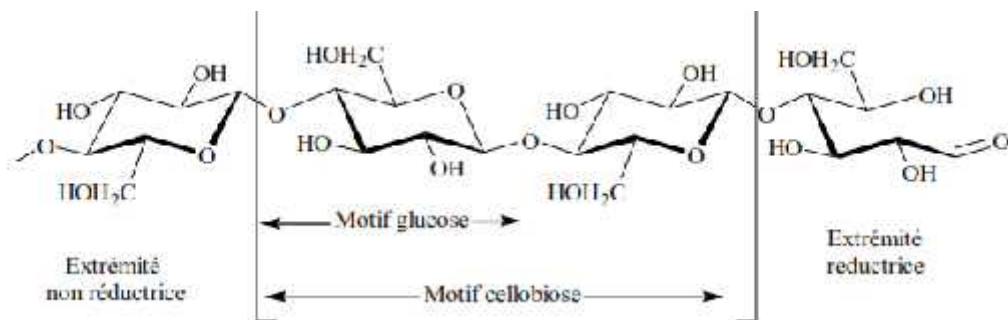


Figure 8 Structure moléculaire de la cellulose avec son unité répétitive, le cellobiose

Les nombreux groupements hydroxyle sont responsables du comportement physico-chimique de la cellulose. Selon leur position dans l'unité glucose, ils sont capables de former des liaisons hydrogène intramoléculaires à l'intérieur d'une même chaîne de cellulose ou

intermoléculaires entre deux chaînes différentes constituant ainsi des micro-domaines hautement organisés (Figure9)

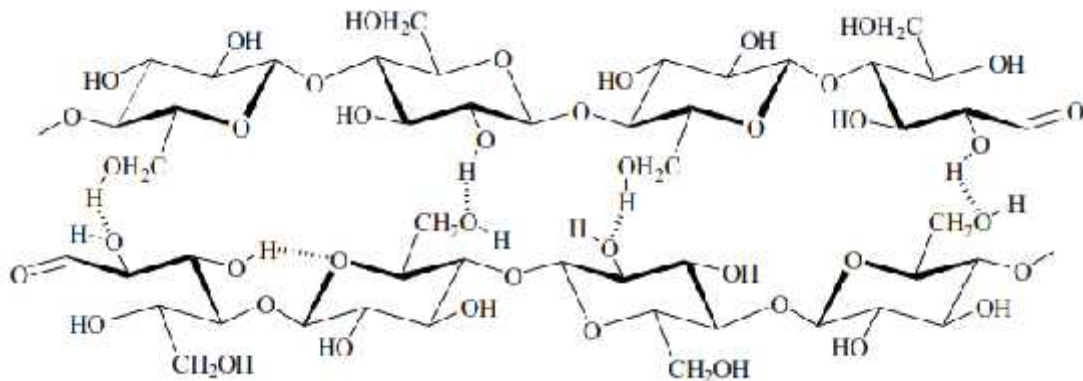


Figure 9 Liaisons hydrogène entre deux chaînes de cellulose

Ces liaisons hydrogène sont responsables de la formation des microfibrilles dans lesquelles certaines régions sont hautement ordonnées (régions cristallines) et d'autres moins (régions amorphes) (figure 10). Les nombreuses liaisons hydrogènes de la cellulose sont à l'origine de son caractère infusible, insoluble et peu réactif.

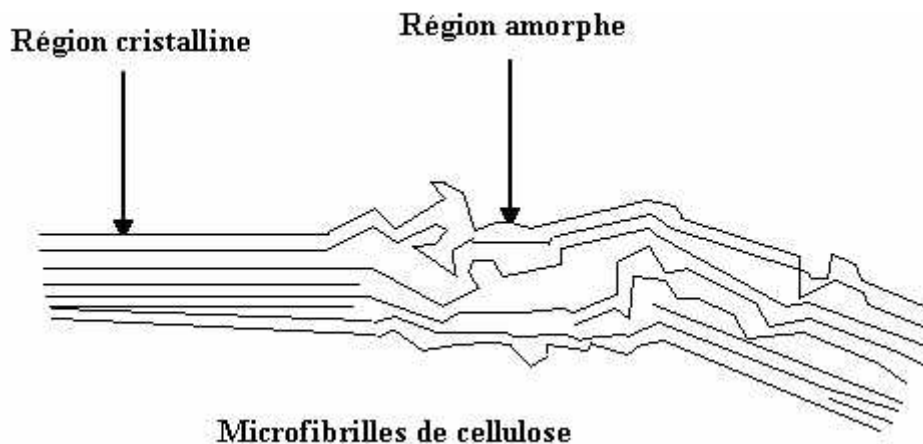


Figure 10 Représentation schématique des zones cristallines et amorphes de la cellulose

La structure cristalline de la cellulose a été déterminée par diffraction des rayons X ainsi que par des méthodes basées sur la polarisation du rayonnement infrarouge [3]. Des études ont été réalisées pour déterminer la structure cristalline des microfibrilles dans différents types de cellulose natives ou traitées chimiquement. Quatre structures de cellulose cristalline

(Cellulose I, II, III et IV) ont été mises en évidence. La principale différence entre ces structures est le déplacement latéral des chaînes et leurs liaisons. La cellulose I est la forme prédominante dans les parois secondaires des plantes, elle est quelquefois appelée cellulose native. Dans cette forme, les liaisons des chaînes sont orientées parallèlement en formant des liaisons hydrogène. La cellulose II est obtenue à partir de la cellulose I par un traitement à l'hydroxyde de sodium. Les chaînes ainsi obtenues sont orientées de manière antiparallèle avec formation de plusieurs liaisons hydrogène consécutives rendant la cellulose II plus stable que la cellulose I. La cellulose III est, quant à elle, obtenue à partir de la cellulose I ou II en effectuant un traitement à l'ammoniac. La cellulose IV est la forme prédominante des parois cellulaires primaires des plantes, elle peut être obtenue par chauffage de la cellulose III dans du glycérol. La cellulose cristalline a des propriétés mécaniques extraordinairement élevées. Dans le bois, elle joue le rôle d'une espèce «d'armature» directement en relation avec les performances mécaniques. Des études sur les énergies physico-chimiques nécessaires à rompre les liaisons covalentes constitutives de la cellulose ont montré que, dans l'hypothèse théorique d'une chaîne de cellulose cristalline infinie, des tensions de 8000 N.mm⁻² devraient être atteintes, ce qui excède très largement les propriétés de tous les matériaux connus actuellement. En pratique, les fibres de cellulose pure ne sont pas sans fin, et les régions cristallines ont une longueur d'environ 500Å. De plus la rupture ne se fait pas en mode traction, mais en mode cisaillement, étant donné les rigidités différentielles des chaînes cristallines par rapport aux chaînes amorphes. En fait, des valeurs de 300-500 N.mm⁻² paraissent des limites mécaniques objectives, étant entendu que le bois, matière organique, résulte d'une production biologique obéissant à des lois statistiques

3.2.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des macro-polymères (ramifiés), de formules très variables. A la différence de la cellulose, elles sont caractérisées par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes, d'un poids moléculaire très bas, de ramifications sur la chaîne principale composée d'un ou plusieurs types d'unités, et de structure amorphe. A cause de ce dernier point, leur réactivité chimique est plus importante, expliquant leur vitesse de dégradation plus élevée au cours de la pyrolyse du bois. La chaîne des hémicelluloses est construite sur la base d'unités

osidiques différentes réparties de façon plus ou moins aléatoire. La structure des différentes unités osidiques présentes dans les hémicelluloses est rapportée sur la figure 11.

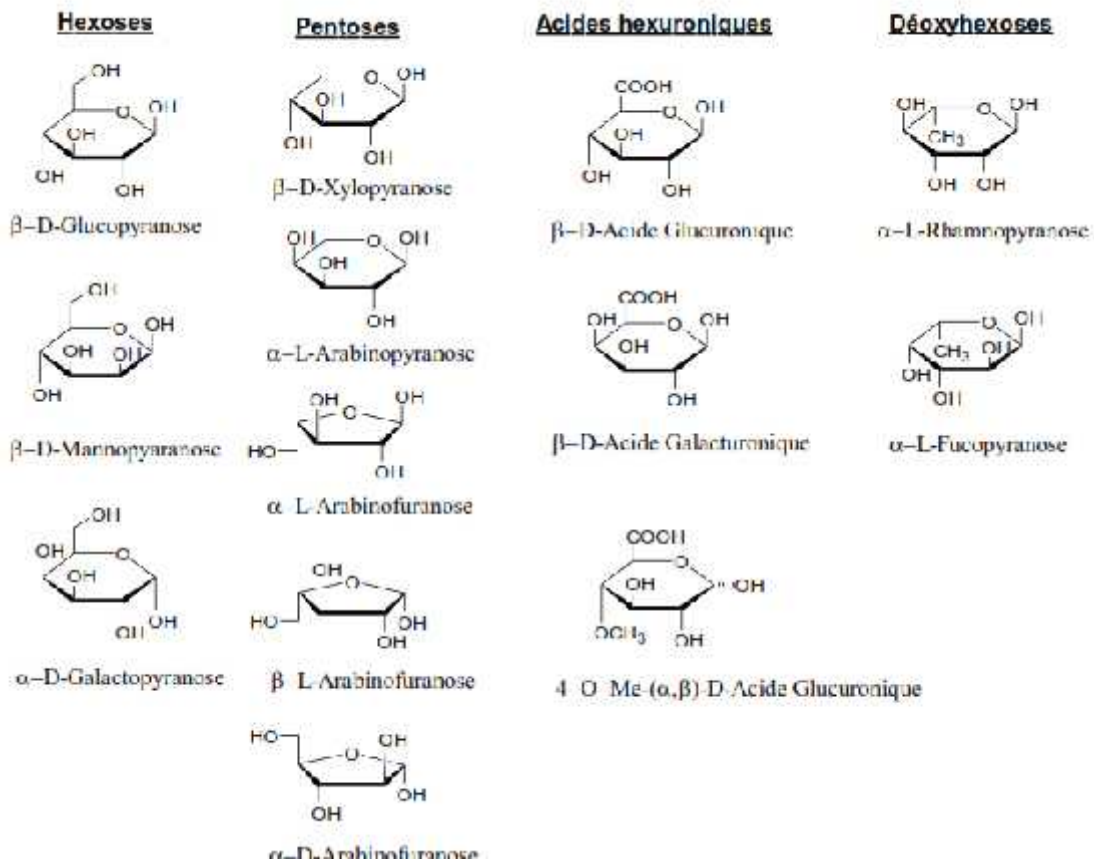


Figure 11 Osés simples composant les hémicelluloses [1]

Les hémicelluloses renferment au total plus de 200 polysaccharides différents. La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement entre les espèces, paramètre qui aura un rôle déterminant dans le comportement du bois lors du traitement thermique. Les hémicelluloses des feuillus sont beaucoup plus hétérogènes que celles des résineux. Différents types d'hémicelluloses peuvent être rencontrés dans le bois, leur structure variant selon les essences : des glucuronoxylanes et des glucomannanes chez les feuillus,
 - des arabinoglucuronoxylanes, des galactoglucomannanes et des arabinogalactanes chez les résineux.

3.2.2.1 Xylanes

Les xylanes des feuillus (Glucuronoxylanes) possèdent une chaîne principale homopolymérique de xyloses avec des liaisons glycosidiques $-(1-4)$. La chaîne principale comporte des groupes d'acides 4-O-méthylglucuroniques par liaison glycosidique $-(1-2)$. Les feuillus contiennent 20 à 25% de xylanes. De nombreux groupes hydroxyles sur les carbones C2 et C3 du xylose sont substitués avec des groupes O-acétyle. (fig12)

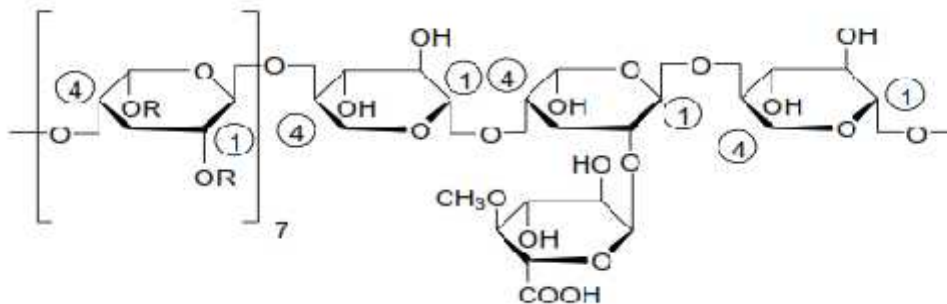


Figure 12 Structure partielle des glucuronoxylanes des feuillus

Les xylanes des résineux (Arabinoglucuronoxylanes) diffèrent de ceux des feuillus par l'absence de groupes latéraux O-acétyle et la présence d'unités d'arabinofuranose liées par liaison glycosidique $-(1-3)$ à la chaîne principale.

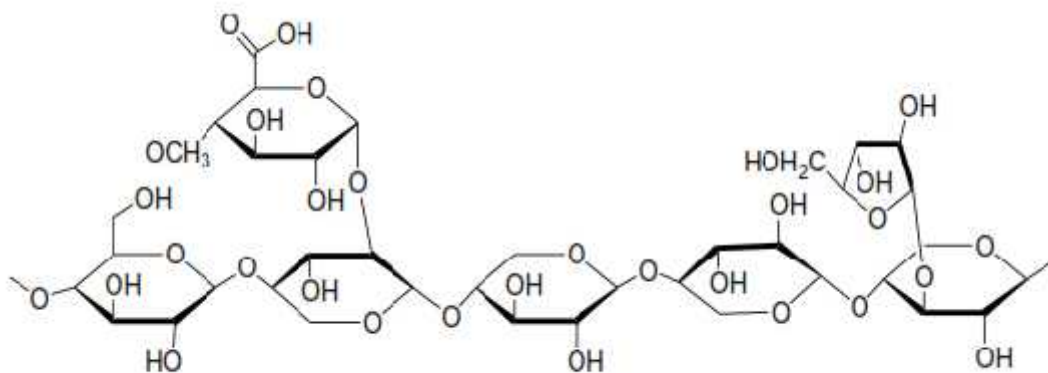


Figure 13 Structure partielle des arabinoglucuronoxylanes des Résineux

3.2.2.2 Glucomannanes

Ils se caractérisent par une chaîne principale hétéropolymérique de glucose et de mannose. Les feuillus présentent les chaînes les plus simples, formées de glucose et de mannose liés par

liaison glycosidique -(1-4) sans groupes latéraux. Le pourcentage de glucomannanes dans les feuillus est relativement faible (3 à 5%).

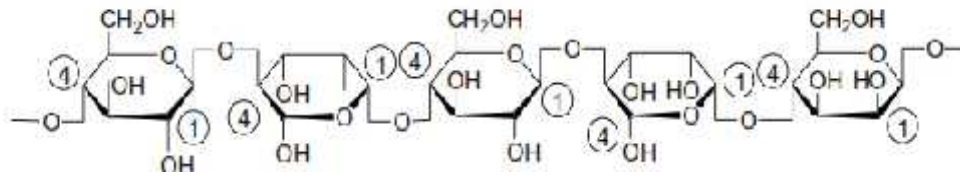


Figure 14 Structure partielle des glucomannanes des feuillus

Les résineux contiennent 20 à 25% de glucomannanes (Galactoglucomannanes) avec une chaîne principale légèrement branchée sur laquelle sont greffés des groupes latéraux galactoses par liaisons -(1-6) et des groupes latéraux O-acétyle sur C2 et C3 du mannose et du glucose.

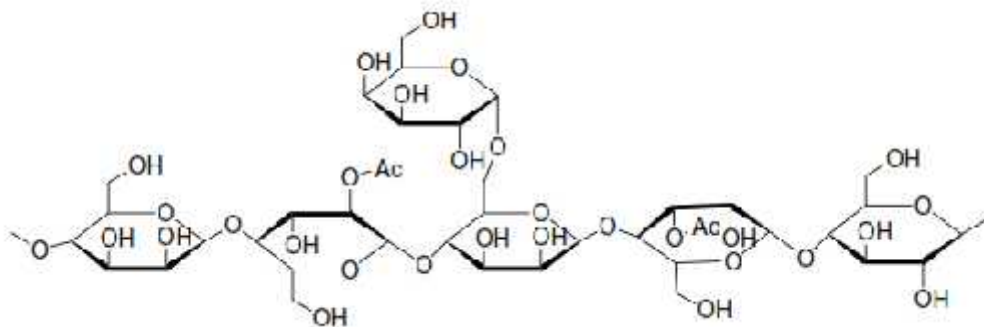


Figure 15 Structure partielle des galactoglucomannanes des Résineux

Le bois contient également d'autres types d'hémicelluloses mais en plus faibles quantités (glucanes, galactanes et pectines) [1]. Les arabinogalactanes sont présents chez les résineux, principalement chez le mélèze. En termes d'applications industrielles, les hémicelluloses sont essentiellement utilisées pour la production d'oses. En effet, en milieu acide, l'hydrolyse des hémicelluloses conduit aux monomères constitutifs tels que le xylose, le glucose et l'arabinose. La fermentation alcoolique ou enzymatique des oses ainsi formés, les transforme en alcools (éthanol, butanol) et en acides organiques (butyrique, acétique, lactique, etc.) [4].

3.2.2.3 La lignine

L'étude de la structure de la lignine reste difficile car les relations entre ce polymère et les autres constituants de la paroi cellulaire sont mal connues. Elles ne peuvent être dissociées des autres constituants des parois végétales qu'après des traitements physiques ou chimiques énergiques qui altèrent en partie leur intégrité structurale. La lignine est, après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante dans la nature. Elle constitue la fraction non saccharidique la plus importante des fibres végétales. En fait, la lignine est une substance d'incrustation dans le bois. Elle est constituée d'un réseau tridimensionnel complexe, de type polyphénolique. La structure et les propriétés de la lignine sont de nos jours à peine connues et restent un sujet de recherche très promoteur pour l'exploitation chimique du bois, avec des relations importantes dans le domaine énergétique et pharmacologique. D'un point de vue morphologique, la lignine est une substance amorphe qui est incorporée dans les parois à la fin du développement cellulaire. Le degré d'enchevêtrement élevé de la lignine contribue fortement à la rigidité des matériaux lignocellulosiques. La lignine est alors un polymère ayant comme unité de base le phénylpropane (Figure 16). Alors que la lignine des feuillus est plutôt de type guaiacyle (G) et syringyle (S), la lignine des conifères contient surtout des unités de type G [5].

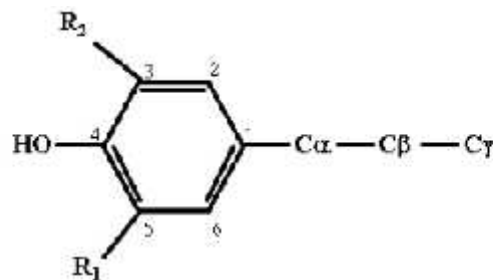


Figure 16. Unités structurales de la lignine (Fengel et Wegener 1989)

$R_1 = H, R_2 = H$: unité *p*-hydroxyphényle (H)

$R_1 = OCH_3, R_2 = H$: unité guaiacyle (G)

$R_1 = OCH_3, R_2 = OCH_3$: unité syringyle (S)

Figure 16 Unités structurales de la lignine (Fengel et Wegener 1989)

$R_1 = H, R_2 = H$: unité *p*-hydroxyphényle (H) $R_1 = OCH_3, R_2 = H$: unité guaiacyle (G) $R_1 = OCH_3, R_2 = OCH_3$: unité syringyle (S)

La lignine est un nom générique pour un ensemble de polymères polyphénoliques, de masses moléculaires élevées, de compositions et de structures variables et complexes. La lignine résulte de la polymérisation enzymatique oxydative de trois alcools phénoliques : les alcools coumarylique, coniférylique et sinapylique (Figure 17).

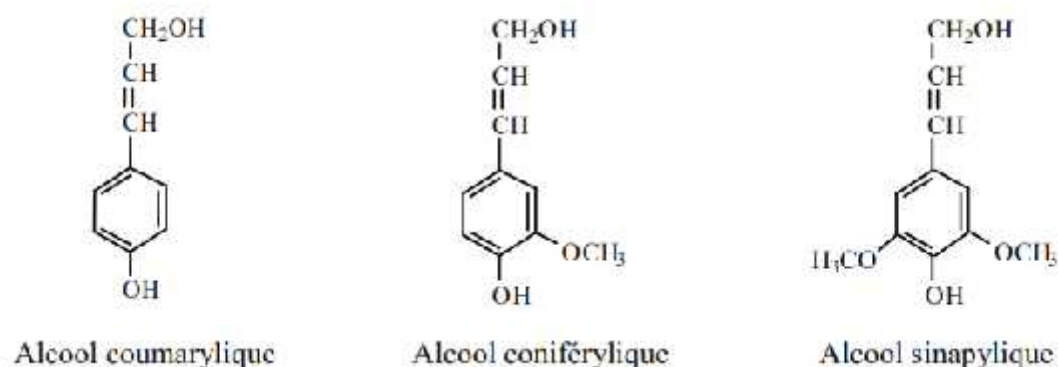


Figure 17 : Précurseurs de la biosynthèse de la lignine (Fengel et Wegener 1989)

La multiplicité des unités de base, des types de liaisons et des combinaisons détermine un grand nombre de structures tridimensionnelles encore mal connues. Contrairement à la cellulose qui présente une structure régulière, la lignine présente une structure très complexe. Sa composition est différente suivant les espèces végétales. La composition varie également à l'intérieur d'une même essence selon qu'il s'agisse de bois normal ou de bois de réaction ou encore au niveau pariétal en fonction de la localisation dans la paroi cellulaire, la lamelle mitoyenne étant généralement plus riche en lignine.

Le polymère de la lignine tri-dimensionnel a une structure très complexe que l'on peut schématiser sous forme de modèles (Figure 18).

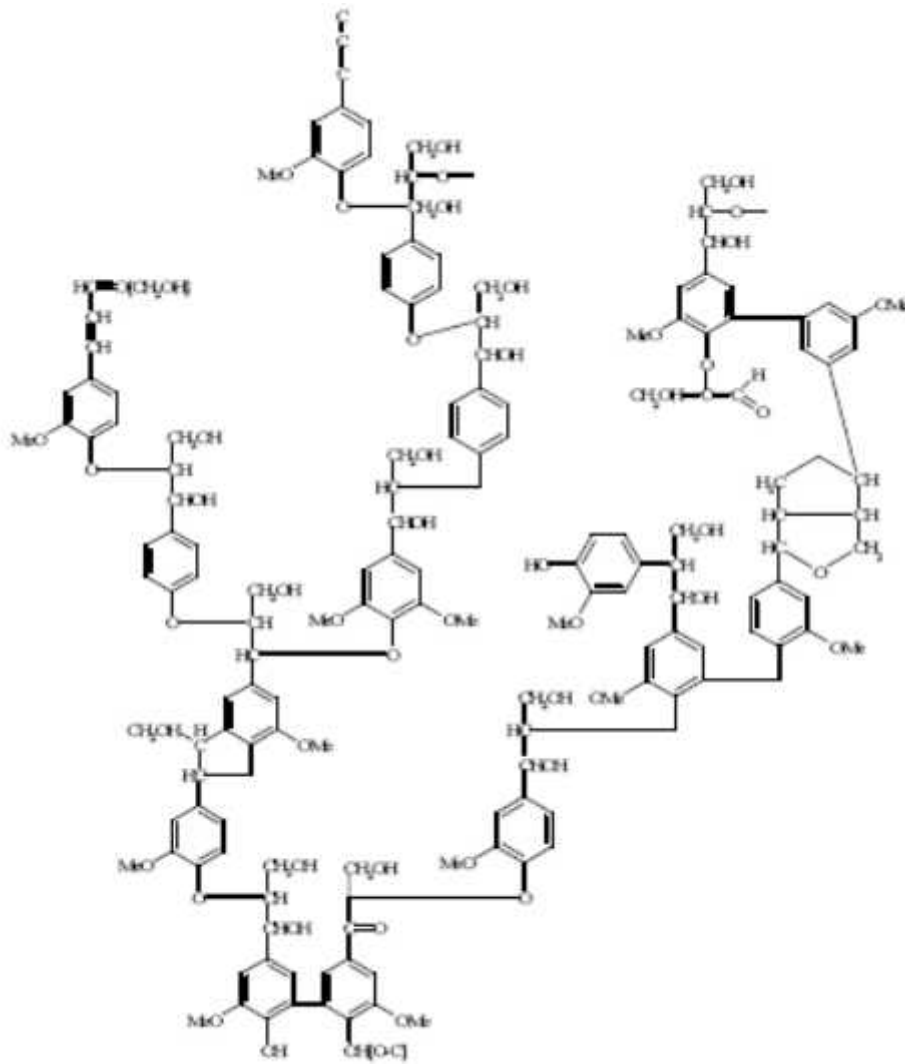


Figure 18 Segment structure des lignines de bois de résineux selon Alder (1977) [6].

Le type de liaison intermonomérique le plus fréquemment rencontré dans les lignines, est la liaison labile -O-4 alkyl aryle éther. D'autres types d'unions intermonomériques font intervenir des liaisons carbone-carbone. La thioacidolyse coupe de façon spécifique les liaisons -O-4 et permet de caractériser la composition monomérique des lignines. La présence de nombreuses fonctions hydroxyle (phénoliques ou non) explique la grande réactivité de la lignine [7, 8, 9]. Cependant, leur accessibilité est limitée par la structure tridimensionnelle du réseau moléculaire, mais aussi par la distribution de ce polymère parmi les autres constituants de la paroi cellulaire avec lesquels la lignine établit de nombreuses interactions moléculaires

par le biais de liaisons de faible énergie telles que des liaisons hydrogène. La lignine peut également être liée aux hémicelluloses par l'intermédiaire de liaisons covalentes (figure 19).

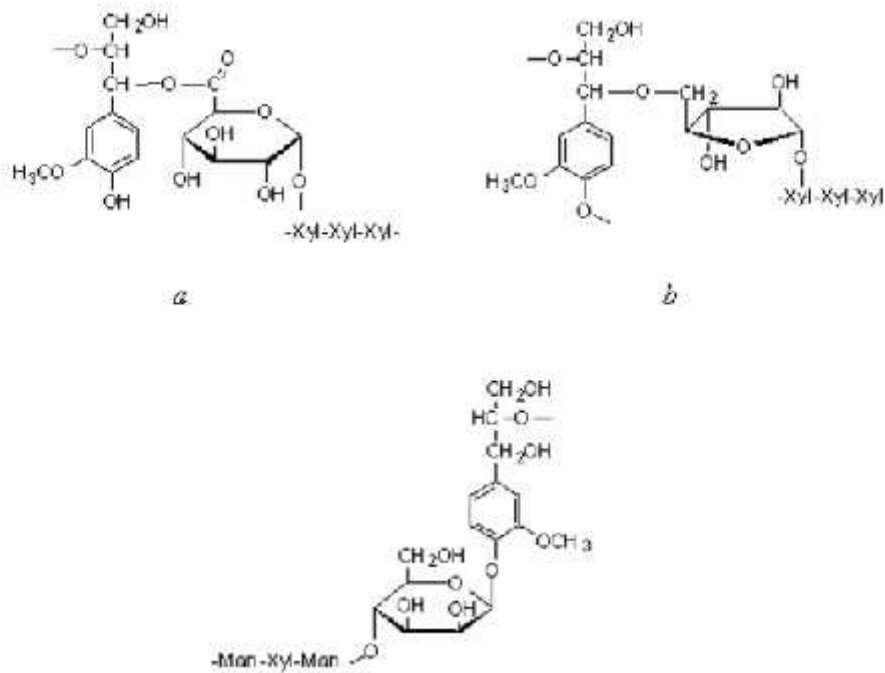


Figure 19 Les différentes liaisons covalentes lignine-hémicelluloses présentes dans le bois. A- liaison de type ester benzylique. B- liaison de type ether benzylique. C- liaison de type phenyglycosidique.

3.3 Modèle d'association moléculaire cellulose-hémicelluloses-lignine au sein de la paroi cellulaire

Cet arrangement est complexe à décrire du fait de la multiplicité des couches de la paroi. Fengel présente un modèle précis qui considère les liaisons intimes entre les hémicelluloses et la cellulose d'une part, et les hémicelluloses et la lignine d'autre part [1]. Dans ce modèle, les microfibrilles de cellulose, les chaînes de cellulose moins ordonnées ainsi que les hémicelluloses s'associent grâce aux nombreux ponts hydrogènes. Par contre, les hémicelluloses sont plus fortement liées à la lignine par des liaisons covalentes. Le modèle de Fengel est relativement complet, mais ne prend pas totalement en compte la nature composite des microfibrilles de la cellulose. En effet, si l'on considère une seule macromolécule de cellulose, certaines parties de celle-ci se trouvent dans les parties cristallines, alors que d'autres intègrent des zones moins ordonnées.

3.4 Les substances de faible poids moléculaire

3.4.1 Les matières organiques ou extractibles

Les extraits ne font pas partie intégrante de la paroi cellulaire. Ces substances de faible poids moléculaire se sont facilement extraites par des solvants naturels polaires (acétone, eau, éthanol) ou apolaires (toluène, hexane). Bien qu'ils ne représentent qu'un faible pourcentage, les extractibles ont une influence sur la couleur, l'hygroscopie, l'odeur et la durabilité du bois [10, 11, 12, 13]. Chez certaines espèces, ils sont toxiques et jouent un rôle contre les attaques des bactéries, des champignons et des termites. Ils ont une teneur très variable en fonction des essences et occupent des zones morphologiques précises. Les extractibles peuvent être classés en trois catégories. La première catégorie regroupe les terpènes et terpénoïdes. Une partie de ces extraits est également appelée gomme. La seconde classe regroupe les composés aliphatiques que sont les acides gras saturés et insaturés, les alcanes et les alcools gras (par exemple le triglycéride, l'acide palmitique, l'acide stéarique). Une troisième catégorie concerne les composés phénoliques. Cette grande classe regroupe les phénols simples (vaniline), les lignanes (pinosésinol, hinokiosésinol) et les stilbènes [14, 1, 15].

3.4.2 Les substances minérales

Les substances minérales, bien que leurs pourcentages soient très faibles (<1%), participent de manière importante au développement de l'arbre. C'est le cas des minéraux tel le potassium, le phosphore, le calcium et le magnésium. Le fer et le manganèse sont aussi présents, mais en quantité très limitée. Les bois des zones tropicales présentent des taux en substances minérales plus importants que ceux des zones tempérées, souvent associés à des taux de silice anormalement élevés. C'est ainsi que le bois de *Baillonella toxisperma* (Moabi) présente des taux en silice très élevés (de 0,2 à 0,5%), responsables des problèmes rencontrés lors du sciage de ce dernier [16]. Après combustion, les minéraux sont entièrement contenus dans les cendres sous formes oxydées.

La structure et la composition chimique du bois que nous venons de décrire sont responsables des propriétés de celui-ci à l'échelle macroscopique. La qualité du bois, en tant que matériau, réside dans ses propriétés d'usage (stabilité dimensionnelle, durabilité et résistance mécanique). Or, ces propriétés dépendent de plusieurs facteurs extérieurs, comme l'humidité et les facteurs biotiques. De ce fait, différents types de traitement ont été développés dans le

but de stabiliser et de protéger le bois. Dans le paragraphe suivant, nous présentons les divers traitements de stabilisation et de préservation du bois.

3.5 Les traitements de préservation

Le bois est utilisé depuis fort longtemps dans de nombreuses applications. Malgré ses avantages techniques (grande résistance à la traction, module élastique élevé, faible densité, propriétés isolantes, caractère renouvelable, faible coût, esthétisme), il peut subir des agressions climatiques, et des risques biologiques surtout lorsqu'il est utilisé en extérieur. Les polymères lignocellulosiques étant responsables de la plupart des propriétés physiques et chimiques du bois, leur dégradation entraîneront une altération de ces mêmes propriétés. Ainsi, un meuble en bois ou une structure peu exposé à l'humidité ne peuvent être attaqués que par des insectes alors qu'une traverse de chemin de fer, ou toutes autres pièces de bois placées au contact du sol et exposées à l'humidité, sont sensibles à toutes les pourritures. Une classification des risques en fonction de la situation en service est donnée par la norme EN 335-2. Elle définit cinq classes d'emploi (anciennement appelées classes de risques) correspondant à un risque potentiel lié à la situation en service du bois. Ces cinq classes sont présentées dans le Tableau 2 où les situations de service correspondantes sont brièvement décrites. Dans le cas de certains emplois ou en fonction des besoins énoncés dans le cahier des charges établis pour une construction ou un aménagement donné, l'utilisation d'une essence durable est nécessaire. Toutefois, pour des raisons économiques, l'utilisation d'essences locales moins coûteuses largement disponibles, mais à caractère non durable, est souvent privilégiée. Un traitement de préservation est alors nécessaire. Les procédés qui conduisent à l'obtention d'un bois traité adapté à un usage spécifique ne sont pas aisés. Ils intègrent de nombreux critères (imprégnabilité de l'essence, type de produit,...) et répondent généralement à des normes, à l'expertise des prescripteurs ainsi qu'aux exigences du constructeur.

Tableau 2 Classes d'emplois, agents d'altération potentiels et zones vulnérables. Tableau extrait de la norme NF EN 335-1 révisée (2007)

classes d'emploi	Situation générale en service	Description de l'exposition à l'humidification en service	Exemple d'emplois	Champignons	insectes
1	- Toujours à l'abri des intempéries - A l'intérieur	Sec	Mobilier intérieur	-	Coléoptères et termites selon les régions
2	Toujours à l'abri des intempéries - A l'intérieur	Occasionnellement humide	Parquets, lambris, charpente	Pourritures superficielles et occasionnellement à virulence faible	Coléoptères et termites selon les régions
3	- A l'extérieur - au dessus du sol - protégé	Occasionnellement humide	Volets, terrasses surélevées	Pourritures superficielles faiblement virulentes	Coléoptères et termites selon les régions
	-A l'extérieur - au dessus du sol - non protégé	Fréquemment humide		Pourritures plus profondes et plus actives	Coléoptères et termites selon les régions
4	- A l'extérieur - contact avec le sol et/ou l'eau douce	A prédominance ou en permanence humide	Traverses de chemins de fer, poteaux de télécommunications	Pourritures profondes à faible virulence, y compris pourriture molle	Coléoptères Termites selon les régions
	A l'extérieur - contact avec le sol (sévère) et/ou l'eau douce	humide en permanence	Traverses de chemins de fer, poteaux de télécommunications	Pourritures profondes à faible virulence, y compris pourriture molle	Coléoptères Termites selon les régions
5	- Bois en contact avec l'eau de mer	humide en permanence	Pontons, jetées, piliers	Pourritures profondes à faible virulence, y compris pourriture molle	Térébrants marins

3.5.1 Les fongicides utilisés : historique et situation actuelle

Historiquement, les produits de préservation peuvent être classés en trois grandes familles [17, 18] :

- les goudrons et les huiles
- les produits organiques
- les produits hydrosolubles

Dans la catégorie des goudrons et des huiles, on rencontre majoritairement les créosotes obtenues par distillation de matière organique. Bien que très utilisées depuis la fin du 19^{ème} siècle jusque dans les années 1960, la créosote est de nos jours peu utilisée du fait de sa toxicité et de l'aspect inesthétique au traitement (couleur, odeur...). Constituée d'un mélange extrêmement complexe d'hydrocarbures aromatiques, de composés phénoliques et d'hydrocarbures aromatiques azotés, la créosote présente des propriétés hydrofuges et biocides nécessaires pour la performance de ce produit utilisé pour traiter le bois destiné à des classes d'emploi de catégorie 4 ou 5 [19]. Les composés organiques sont constitués de différents produits appartenant à des familles chimiques très différentes. On peut ainsi trouver des organochlorés, des carbamates et des triazoles. Ils ont été pendant longtemps utilisés en solution dans des solvants organiques associés ou non à des résines de fixation. Ces composés se fixent dans le bois après évaporation du solvant ayant servi à les introduire dans le bois, laissant le produit à la surface des parois cellulaires [20]. A l'heure actuelle, ces produits sont de plus en plus utilisés en phase aqueuse sous forme d'émulsion ou de microémulsion du fait des nouvelles réglementations visant à réduire les émissions de COV (composés organiques volatiles) [21-27]. Tous ces produits sont généralement utilisés en classe 2 et 3. Leurs utilisations en classe 4 restent limitées, mais sont de plus en plus fréquentes du fait de l'abandon de la créosote et des formulations multisels utilisées jusqu'alors dans ce domaine. Les composés hydrosolubles correspondent généralement à des produits minéraux introduits dans le bois sous forme de solutions aqueuses. Le traitement des bois destinés à des utilisations en classe 4 a été réalisé pendant longtemps en grande partie à l'aide de formulations multisels à base de chrome, de cuivre et d'arsenic, connues sous le nom de formulations CCA [20, 12]. Elles sont toxiques pour les champignons lignivores, les insectes et les térébrants marins. Les CCA protègent efficacement le bois mis en service dans les classes de risques biologiques élevées (classe 4 et 5). Ces sels peuvent toutefois induire de nombreuses pathologies chez les êtres vivants qui conduisent actuellement à leur abandon progressif dans la plupart des pays européens [28]. Une autre famille de produits minéraux très en vogue à l'heure actuelle concerne les dérivés du bore. Le bore est un biocide intéressant car il présente une toxicité

très faible vis-à-vis de l'homme (comparable à celle du sel de table) tout en offrant une efficacité insecticide et une efficacité fongicide satisfaisante. Il présente également d'autres avantages non négligeables : c'est un composé incolore, inodore et ignifugeant, il diffuse parfaitement dans le bois et n'altère pas ses propriétés mécaniques, alors qu'il présente un gros inconvénient : il est facilement lessivable. Ainsi exposé à des intempéries, le bois traité perd progressivement le bore qu'il contient. Les produits à base de bore sont couramment utilisés pour traiter des bois qui seront utilisés en classes de risque 1, 2 et 3.

3.5.2 Alternatives aux problèmes environnementaux causés par la toxicité des biocides

Dans un souci de réduire les nuisances dues à l'utilisation de biocides, la directive biocide mise en place en 1998 en Europe a entraîné une remise en question des produits de préservation utilisés jusqu'à présent. Certains produits jugés trop toxiques pour l'environnement, ont été de ce fait abandonnés. De même, les contraintes environnementales de plus en plus sévères et surtout la limitation des COV ont totalement modifié les pratiques industrielles de préservation du bois conduisant progressivement au remplacement des produits en phase solvant par des produits en phase aqueuse. Tous ces changements provoquent tout naturellement un regain d'intérêt pour le développement de nouvelles alternatives de protection du bois plus respectueuses de l'environnement. C'est ainsi que l'on a assisté au cours de ces dernières années au développement de méthodes dites « non biocides » faisant appel à la modification de la structure du matériau impliquant soit des traitements thermiques [29, 30, 14], soit des traitements chimiques [31, 14]. Une autre alternative consiste à utiliser différents additifs destinés à renforcer l'efficacité des biocides actuels ou à développer de nouveaux principes actifs [32, 33].

3.5.3 Développement de biocides respectueux de l'environnement

Ce sont généralement des combinaisons de plusieurs substances actives, qui peuvent être des substances métalliques comme des chélateurs de métaux, comme la tropolone, pouvant limiter voire inhiber la croissance de certains champignons [34, 35]. Elles peuvent être aussi des biocides organiques de synthèse, comme des antioxydants agissant de manière synergique avec différents produits de préservation conduisant à des formulations plus respectueuses de l'environnement [12, 36- 40].

Il subsiste cependant des problèmes liés au lessivage des substances actives, comme le cuivre et le bore, qui une fois lessivés ont un impact non négligeable sur l'environnement. On peut associer ces métaux à d'autres agents qui en améliorent la fixation dans le bois.

3.5.4 Modification structurelle du bois appliqué à l'amélioration de la durabilité aux attaques fongiques

Puisque la plupart des inconvénients de compatibilité environnementale sont liés à la nature chimique des produits lessivables, il est envisageable de limiter ces impacts, en modifiant directement la structure chimique des polymères constitutifs des parois cellulaires. Des fonctionnalités inédites peuvent en effet être introduites durablement à l'intérieur du bois, grâce à un certain nombre de réactions chimiques.

3.5.4.1 Traitement chimique

Principalement constitué de lignine, de cellulose et d'hémicelluloses, le bois est fortement hygroscopique du fait de la présence de nombreux groupements hydroxyle qui lui confèrent également une bonne partie de sa réactivité chimique proche de celle des alcools. De ce fait, le bois est rapporté pour réagir avec différents types de réactifs [41, 42], parmi lesquels les plus fréquemment utilisés sont : - les anhydrides d'acides et les dérivés d'acides, - les isocyanates, - les époxydes, - les halogénures d'alkyle... Dans le but de limiter la formation de produits secondaires, la majorité des modifications chimiques effectuées sur le bois a été réalisée dans des conditions anhydres.

3.5.4.2 Traitement thermique

Les traitements thermiques consistent en une pyrolyse ménagée du bois ayant lieu entre 180 et 250°C, sous atmosphère pauvre en oxygène (azote, vapeur d'eau et gaz de combustion) ou bien en immersion dans un bain d'huile végétale chaude. De nombreuses réactions chimiques se produisent pendant le traitement et la composition du bois est alors considérablement modifiée, entraînant une amélioration de certaines de ses propriétés.

Dans le paragraphe suivant, nous présentons le traitement thermique, en citant les différents traitements qui existent et les quantités de bois traitées chaque année, puis nous détaillerons

les principaux changements physico-chimiques que subit le matériau bois durant ce type de traitement.

Exercice 1

- 1- Définir et schématiser le traitement thermique PLATO
- 2- Schématiser le traitement thermique par procédé de pyrolyse et le procédé de pyrolyse ménagée, en soulignant la différence

Exercice 2

Parmi les propriétés de l'exercice antérieur chapitre 2 et 3, indiquer celles qui sont considérées comme des propriétés visuelles.

- a. Conductivité thermique
- b. Ténacité
- c. Texture
- d. Densité
- e. Dureté
- f. Résistance mécanique
- g. Veiné
- h. Hygroscopicité

Correction 2

- a. Conductivité thermique
- b. Ténacité
- c. Texture
- d. Densité
- e. Dureté
- f. Résistance mécanique
- g. Veiné
- h. Hygroscopicité

Références

- [1] Fengel, D., Wegener, G., & Greune, A. (1989). Studies on the delignification of spruce wood by organosolv pulping using SEM-EDXA and TEM. *Wood Science and Technology*, 23, 123-130.
- [2] Sullivan, O. (1997). Time waits for no (wo) man: An investigation of the gendered experience of domestic time. *Sociology*, 31(2), 221-239.
- [3] Emsley, A. M., & Stevens, G. C. (1994). Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers. *IEE Proceedings-Science, Measurement and Technology*, 141(5), 324-334.
- [4] Laplace, J. M., Delgenès, J. P., Moletta, R., & Navarro, J. M. (1991). Alcoholic fermentation of glucose and xylose by *Pichia stipitis*, *Candida shehatae*, *Saccharomyces cerevisiae* and *Zymomonas mobilis*: oxygen requirement as a key factor. *Applied microbiology and biotechnology*, 36, 158-162.
- [5] Boudouaya, M., Benhassaini, H., Bendimered-Mouri, F. Z., Mothe, F., & Fournier, M. (2015). Évaluation de la durabilité naturelle du bois de *Pistacia atlantica* Desf. du Nord de l'Algérie. *BOIS & FORETS DES TROPIQUES*, 325, 49-58.
- [6] Young, D. A., & Alder, B. J. (1977). Melting-curve extrema from a repulsive "step" potential. *Physical Review Letters*, 38(21), 1213.
- [7] West, H., & Banks, W. B. (1986). Topochemistry of the Wood-Isocyanate Reaction an Analysis of Reaction Profiles. *Journal of wood chemistry and technology*, 6(3), 411-425.
- [8] Drew, M. D., & Owen, B. D. (1988). The provision of passive immunity to colostrum-deprived piglets by bovine or porcine serum immunoglobulins. *Canadian Journal of Animal Science*, 68(4), 1277-1284.
- [9] Sturm, J. C., Manoharan, H., Lenchyshyn, L. C., Thewalt, M. L. W., Rowell, N. L., Noël, J. P., & Houghton, D. C. (1991). Well-resolved band-edge photoluminescence of excitons confined in strained Si 1-x Ge x quantum wells. *Physical review letters*, 66(10), 1362.
- [10] Amusant, N., Moretti, C., Richard, B., Prost, E., Nuzillard, J. M., & Thévenon, M. F. (2007). Chemical compounds from *Eperua falcata* and *Eperua grandiflora* heartwood and their biological activities against wood destroying fungus (*Coriolus versicolor*). *European Journal of Wood and Wood Products*, 65(1), 23-28.
- [11] Haughn, G. W., Schultz, E. A., & Martinez-Zapater, J. M. (1995). The regulation of flowering in *Arabidopsis thaliana*: meristems, morphogenesis, and mutants. *Canadian Journal of Botany*, 73(7), 959-981.
- [12] Schultz, T. P., & Nicholas, D. D. (2000). Naturally durable heartwood: evidence for a proposed dual defensive function of the extractives. *Phytochemistry*, 54(1), 47-52.
- [13] Romo, R., & Schultz, W. (1990). Dopamine neurons of the monkey midbrain: contingencies of responses to active touch during self-initiated arm movements. *Journal of neurophysiology*, 63(3), 592-606.
- [14] Hillis, D. M. (1987). Molecular versus morphological approaches to systematics. *Annual review of Ecology and Systematics*, 18(1), 23-42.

- [15] Chazelles-Gazzal, C. A. D. (1994). C. Apanegui, A. Jodin, E. Llobregat, P. Rouillard, J. Uroz.—La nécropole ibérique de Cabezo Lucero: Guardamar del Segura, Alicante, 1993.(Collection de la Casa de Velázquez; 41-Colección Patrimonio-17). *Revue des Études Anciennes*, 96(3), 665-665.
- [16] Gérard, J., A. Edi Kouassi, & C. Daigremont. (1998). *Synthèse sur les caractéristiques technologiques de référence des principaux bois commerciaux africains* (Vol. 11). CIRAD-forêt.
- [17] Colliot-Thélène, J. L., & Coray, D. (1979). L'équivalence rationnelle sur les points fermés des surfaces rationnelles fibrées en coniques. *Compositio Mathematica*, 39(3), 301-332.
- [18] Loferski, J. R., & Goldstein, E. W. (2001). Books-Wood construction for architects and builders. *Wood and Fiber Science*, 33(1), 151-152.
- [19] Borgin, K., & Corbett, K. (1970). The stability and weathering properties of wood treated with various oils. *Meded. Fak. Bosb. Univ. Stellenbosch*, (9).
- [20] Yamada, S. B., & Boulding, E. G. (1998). Claw morphology, prey size selection and foraging efficiency in generalist and specialist shell-breaking crabs. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 220(2), 191-211.
- [21] Mehlhorn, H., & Wellburn, A. R. (1987). Stress ethylene formation determines plant sensitivity to ozone. *Nature*, 327(6121), 417-418.
- [22] Gillham, D. J., & Dodge, A. D. (1987). Chloroplast superoxide and hydrogen peroxide scavenging systems from pea leaves: seasonal variations. *Plant Science*, 50(2), 105-109.
- [23] Reimers, D. M. (1992). *Still the golden door: The third world comes to America*. Columbia University Press.
- [24] Hatfield, P. L., & Pinter Jr, P. J. (1993). Remote sensing for crop protection. *Crop protection*, 12(6), 403-413.
- [25] Marías, J. (2001). *Breve tratado de la ilusión* (Vol. 4426). Alianza editorial.
- [26] Cui, J., Hamilton, M. F., Wilson, P. S., & Zabolotskaya, E. A. (2006). Bubble pulsations between parallel plates. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 119(4), 2067-2072.
- [27] Carlsson, C., Carlsson, J., Hyvonen, K., Puhakainen, J., & Walden, P. (2006, January). Adoption of mobile devices/services-searching for answers with the UTAUT. In *Proceedings of the 39th annual Hawaii international conference on system sciences (HICSS'06)* (Vol. 6, pp. 132a-132a). IEEE.
- [28] Lahiri, U. (1998). Focus and negative polarity in Hindi. *Natural language semantics*, 6(1), 57-123.
- [29] Viitaniemi, J., Määttä, T., Pekonen, K., & Helminen, J. (1997). Virtual cockpit simulator. In *XIV IMEKO World Congress: New Measurements-Challenges and Visions* (pp. 127-131). Suomen automaatioseura.
- [30] Tjeerdsma, B. F., Stevens, M., Militz, H., & Acker, J. V. (2002). Effect of process conditions on moisture content and decay resistance of hydro-thermally treated wood.
- [31] Bézille, H., & Courtois, B. (2006). *Penser la relation expérience-formation*. Chronique sociale.

- [32] Walker, P. R., & Sikorska, M. (1994). Endonuclease activities, chromatin structure, and DNA degradation in apoptosis. *Biochemistry and cell biology*, 72(11-12), 615-623.
- [33] Chin, E. R., Olson, E. N., Richardson, J. A., Yang, Q., Humphries, C., Shelton, J. M., ... & Williams, R. S. (1998). A calcineurin-dependent transcriptional pathway controls skeletal muscle fiber type. *Genes & development*, 12(16), 2499-2509.
- [34] Baya, M., Esteruelas, M. A., & Oñate, E. (2001). Influence of the Group 14 Element on the Deprotonation of OsH (η^5 -C₅H₅)(C: CPh)(EPh₃)(PiPr₃)(E= Si, Ge): Two Different Organometallic Chemistries. *Organometallics*, 20(23), 4875-4886.
- [35] Diouf, M. (2002). Les poissons ne peuvent pas voter un budget pour l'achat des hameçons. Espace public, corruption et constitution de l'Afrique comme objet scientifique. *Bulletin de l'APAD*, (23-24).
- [36] Palestis, B. G., Trivers, R., Burt, A., & Jones, R. N. (2004). The distribution of B chromosomes across species. *Cytogenetic and genome research*, 106(2-4), 151-158.
- [37] Smith, J. O., Smith, P., Wattenbach, M., Zaehle, S., Hiederer, R., Jones, R. J., ... & Ewert, F. (2005). Projected changes in mineral soil carbon of European croplands and grasslands, 1990–2080. *Global Change Biology*, 11(12), 2141-2152.
- [38] Mabika, L. K. (2005). La place et le rôle des oeuvres d'art dans le développement africain: cas du Congo-Brazzaville. *Revue africaine des médias*, 13(2), 68-84.
- [39] Mabicka, A., Dumarçay, S., Rouhier, N., Linder, M., Jacquot, J. P., Gérardin, P., & Gelhaye, E. (2005). Synergistic wood preservatives involving EDTA, irganox 1076 and 2-hydroxypyridine-N-oxide. *International biodeterioration & biodegradation*, 55(3), 203-211.
- [40] Bakhous, B., Dumarçay, S., & Gérardin, P. (2006). Investigation of new wood preservation formulations based on synergies between antioxidant, 2-HPNO and propiconazole.
- [41] Rowell, R. M. (2005). 14 chemical modification of wood. *Handbook of wood chemistry and wood composites*, 381.
- [42] Kasahara, T., & Hill, A. R. (2006). Effects of riffle step restoration on hyporheic zone chemistry in N-rich lowland streams. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 63(1), 120-133.

Chapitre 4: Bois modifiés

4.1 Etat de l'art sur le traitement thermique

4.1.1 Introduction

En pleine crise pétrolière, dans les années 1976 à 1977, débutent des travaux dans les Ecoles des Mines de Paris et de Saint Etienne, sur le traitement thermique du bois. Ces études sollicitées par l'Etat Français avaient pour but de développer des énergies renouvelables à partir de matière végétale. Parmi les végétaux étudiés le bois sembla être le plus intéressant. La première approche du traitement thermique du bois fut donc énergétique. Quelques années plus tard, apparut le bois dit Torrifié, dont les promoteurs furent Bourgois et Guyonnet (1988) [1] de l'Ecole des Mines de Saint Etienne. Ce matériau était considéré comme étant une source énergétique située entre le charbon et le bois de chauffage. Des licences furent cédées à la société Péchiney, qui utilisa le bois Torrifié comme réducteur dans la production de silicium, avant de l'abandonner au profit du coke de pétrole. Dans les années 80 les mêmes chercheurs qui avaient mis au point le bois Torrifié étudièrent les effluents gazeux et liquides issus du procédé ainsi que le matériau solide. C'est ainsi que des propriétés intéressantes, comme l'augmentation de la stabilité dimensionnelle ou la durabilité face aux attaques fongiques, furent mises en évidence. La voie énergétique fut abandonnée au profit de la production d'un nouveau matériau, dénommé à présent bois Rétifé. Le principe du traitement repose sur une pyrolyse ménagée à une température inférieure à 250°C, sous atmosphère inerte contrôlée. D'un point de vue physico-chimique, les nouvelles propriétés du bois résultent de la dégradation sélective des principaux polymères du bois (hémicelluloses, cellulose et lignine). Durant le traitement sont obtenus dans les fumées de nombreux sous-produits [2- 8], comme de l'eau, du dioxyde de carbone, du furfural, de l'acide acétique et du méthanol ; au sein du matériau on note aussi l'apparition d'une phase extractible pouvant être associée à des goudrons [9- 12]. Récemment au travers de l'Europe des études équivalentes à celle de l'école Française se sont développées aux Pays Bas [13- 15] en Allemagne (Rapp 2001) et en Finlande [16- 19]. Le résultat de l'ensemble de ces recherches est la mise en service de 4 procédés de traitement thermiques du bois qui se veulent être différents les uns des autres et qui ont donc été brevetés.

Dans le cadre d'un important programme soutenu par l'Union Européenne de 1996 à 1998, plusieurs partenaires scientifiques et industriels se sont regroupés pour apporter aux utilisateurs des éléments d'informations pratiques sur les caractéristiques des bois traités et leurs conditions de mise en oeuvre. Les premières études sur le bois traité thermiquement ont été portées essentiellement sur l'humidité d'équilibre, la stabilité dimensionnelle, la durabilité et les propriétés mécaniques. La perte de masse, la mouillabilité, la couleur du bois et les transformations chimiques ont par la suite été également étudiées. Les travaux récents se concentrent sur le contrôle qualité du bois traité thermiquement et l'étude des raisons de ces améliorations.

4.2 Les procédés de traitement thermique du bois

Actuellement, il existe plusieurs procédés de traitement thermique qui diffèrent l'un de l'autre par la variabilité des facteurs suivants : - la température maximale atteinte au cœur du bois; - la vitesse de montée en température; - la durée totale du traitement; - l'atmosphère utilisée (N₂, fumée, huile, etc.). On note à titre d'exemple des noms de marques qui sont déposés sur le marché : Bois réifié®, Bois perdure®, Bois chauffé®, Thermowood® et Bois Plato®.

De nombreux rapports et ouvrages sont disponibles dans la littérature [20], nous décrirons de façon très sommaire ces différents procédés en fonction des conditions de traitement.

4.2.1 Procédé de pyrolyse ménagée, convectif sous azote ou fumée: Retification®, Perdure®

Le procédé français de réification (contraction de réticulation et torréfaction) [21] est une pyrolyse ménagée du bois, qui a pour effet de craquer les hémicelluloses et de modifier la lignine. Plusieurs modifications physico-chimiques ont eu lieu après traitement thermique du bois [22]. Le nouveau matériau issu de ce traitement possède des caractéristiques très intéressantes. C'est en 1985 qu'ont été déposés les premiers brevets sur le produit et ses propriétés. Les travaux se sont poursuivis sur le bois massif et en 1995 plusieurs demandes de brevets, concernant le matériau et le procédé, ont été déposées. La conduite de la réification consiste en une montée progressive de la température jusqu'à la pyrolyse douce (200-240°C) sous atmosphère inerte (N₂, CO₂, gaz propane). La température maximale atteinte est

d'environ 240°C. Le vecteur caloporteur est le mélange gazeux, qui ne peut en aucun cas atteindre certaines zones dans la pile à traiter. Ce qui mène à une hétérogénéité thermique au niveau de la même planche traitée et par conséquent sur les propriétés conférées de cette même planche. Le procédé comporte une étape de séchage à 100°C, une autre étape dans laquelle on maintient le bois à traiter dans une enceinte de traitement à une température déterminée, de façon à détruire, au moins en partie, les hémicelluloses et une troisième étape de refroidissement au cours de laquelle de l'eau est vaporisée dans la chambre à combustion ce qui peut provoquer des taches voire des fissures du bois traité. La durée moyenne d'un traitement de ce type est supérieure à 25h. La gestion des paliers de température durant la phase vitreuse du bois est un élément essentiel de ce procédé. La température de transition vitreuse d'un bois correspond à la zone de température à laquelle les éléments qui lui confèrent sa rigidité perdent justement ce caractère de rigidité, si bien que le matériau rigide devient souple permettant ainsi aux contraintes internes de se libérer. La durée du traitement dépend des dimensions des planches, de l'essence à traiter et du taux d'humidité initial.

Les gaz produits pendant le séchage et la pyrolyse sont récupérés à l'aide d'un condenseur à eau. Les incondensables, principalement constitués de CO₂ et N₂, peuvent être recyclés dans le four pour rendre l'atmosphère inerte. Les effluents liquides sont, soit brûlés dans les fours ce qui augmente les rejets des COV, soit récupérés pour être recyclés ce qui demande d'importantes investissements, soit rejetés comme effluent liquide dans les stations d'épuration (pollution des eaux).

4.2.2 Procédé de pyrolyse ménagée, convectif sous vapeur d'eau : ThermoWood®

Dans les années 90 en Finlande, un nouveau procédé fut développé par le Centre de Recherche Filandais VTT (Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus) en collaboration avec l'industrie Finlandaise de la filière bois. Ce procédé est similaire au procédé de réification, avec comme seule différence notable l'injection de vapeur d'eau dans l'enceinte du four [23], ce qui peut provoquer des fissures au niveau des planches traitées. Le vecteur caloporteur est principalement la vapeur d'eau, ainsi que les gaz de pyrolyse, alors que la vapeur d'eau est un mauvais conducteur, il y aura toujours le problème de l'hétérogénéité thermique du four. Le processus de cuisson se décompose en trois phases [16, 17, 18, 19] : La première étape

correspond à un séchage classique sous vapeur d'eau à 100°C, avec ensuite une stabilisation de la température à 130°C pour obtenir une humidité du bois proche de zéro. Cette étape est gourmande en énergie parce que la pulvérisation d'eau au cours de séchage demande plus d'énergie. Dans la seconde étape la température est amenée entre 185°C et 230°C. Cette seconde étape correspond à la phase active du traitement thermique, l'atmosphère du four est saturée en vapeur d'eau et en gaz de pyrolyse. Dans la troisième étape, le bois est stabilisé, par abaissement progressif de la température à l'aide d'aspersion d'eau. La durée moyenne du traitement thermique est de l'ordre de 72h. Comme dans le procédé précédent, différentes essences peuvent être traitées sèches ou humides (pin, épicéa, bouleau, tremble). L'amélioration de certaines propriétés se faisant au détriment de la résistance mécanique.

4.2.3 Procédé d'hydro-thermolyse, conductif dans une phase aqueuse : PLATO®

Le procédé PLATO® a été mis au point dans les années 1980 par des scientifiques de la compagnie pétrolière Shell qui élaboraient alors une méthode de production de combustible à base de bois. Très différent du procédé de pyrolyse ménagée sous atmosphère inerte, il est réalisé par traitement thermique en phase aqueuse à une température d'environ 180°C [24]. Ce procédé se décompose en trois étapes. Durant la première étape, dite d'hydro-thermolyse, le bois sec ou humide est placé dans un autoclave rempli d'eau, porté à une température comprise entre 160°C et 190°C sous pression de vapeur saturante. La seconde étape est un séchage simple (sous air) qui permet de ramener le taux d'humidité du bois à 10%. Dans la troisième étape le bois est durci sous atmosphère sèche à une température comprise entre 150°C et 190°C [15]. Comme pour les deux premiers procédés, l'hydro-thermolyse permet d'améliorer certaines propriétés du bois sans pour autant éviter l'affaiblissement mécanique. L'intérêt de ce procédé réside essentiellement dans les niveaux bas de température employés, réduisant ainsi le coût énergétique en évitant également une trop forte coloration du bois. Cependant l'utilisation d'un appareil sous pression alourdit considérablement l'investissement, de plus l'utilisation d'une phase aqueuse nécessite la mise en place d'un traitement d'eau à la sortie du procédé.

4.2.4 Procédé oléothermique, conducteur dans un bain d'huile : OHT® (Oil Heat Treatment)

Cette technologie a été développée en partenariat avec le Centre Fédéral des Recherches sur la Forêt et les Produits Forestiers à Hambourg (BFH). Le traitement du bois par badigeonnage, d'huile de lin, est un procédé très ancien, bien connu des artisans du bois. Des études de cuisson dans un bain d'huile ont été développées dans le cadre de la préservation du bois [25]. Le bois est chargé sec (<6% d'humidité) dans un autoclave, puis de l'huile végétale chaude est introduite par pompage dans l'enceinte de cuisson avec des pressions comprises entre 2 et 14 bars. Pour obtenir une meilleure durabilité du bois une température de 220°C est préconisée. Cependant le meilleur compromis entre durabilité et propriétés mécaniques est obtenu pour des températures comprises entre 180°C et 200°C (au cœur du matériau) durant 4 heures. A ce temps de cuisson doivent être ajoutés les temps de montée et de descente de température. La durée totale de ce type de traitement thermique est de l'ordre de 18h. Après évacuation de l'huile et égouttage, une ultime phase de chauffage à l'air permet le durcissement de l'huile végétale en surface du bois. Cette technique semble être bien adaptée aux essences résineuses peu imprégnables et aux éléments de fortes sections. D'autre part il semblerait que cette technique ait tendance à provoquer des dégâts internes importants. Comme pour la technique précédente un surcoût d'investissement est à prévoir, de même qu'un recyclage ou une filière d'élimination des huiles usagées est à envisager. Enfin, le bois absorbe une grande quantité d'huile correspondant à une augmentation de sa masse d'environ 50-70% [26] qui est un inconvénient, alors l'aspect huilé du bois peut limiter son champ d'application.

4.2.5 Procédé de pyrolyse ménagé, conducteur sous vide relatif : Prodeo®

Ce procédé industriel consiste à chauffer le bois selon un procédé innovant, qui permet de mettre sur le marché des bois traités de manière totalement homogène. En plus de sa capacité de traitement thermique (10 m³), l'outil de production permet de modifier la couleur du bois par la chaleur, le bois ainsi traité prend une apparence vieillie. Prodeo SA a développé ses propres procédés et méthodes. Le traitement thermique est réalisé dans une enceinte isolée thermiquement. Les piles sont constituée de planches de bois et de plaques métalliques

empilées les unes sur les autres. L'ensemble est placé dans l'enceinte. Le principe fondamental de ce procédé est celui de la conduction de la chaleur. La technologie permet le transfert direct de la chaleur au bois par l'intermédiaire des plaques métalliques chauffées par l'huile végétale comme vecteur caloporteur, sans déperdition ni gaspillage d'énergie [27]. Le contrôle de traitement thermique se fait par la pesée en dynamique du pilote au cours des différentes phases de pyrolyse. Ce procédé est réalisé sous vide relatif, ce qui permet d'accélérer les réactions de thermodégradation d'une part, d'améliorer l'isolation thermique de l'enceinte d'autre part et enfin de récupérer également les produits de décomposition, dont la partie condensable est stockée pour valorisation. Une phase de séchage jusqu'à stabilisation de la masse du pilote suivie d'une phase de traitement thermique (200-240°C) et d'une phase de refroidissement constitue l'ensemble du procédé. La durée moyenne d'un traitement thermique est de l'ordre de 30h. Grâce au transfert thermique conductif l'homogénéité thermique à l'échelle de la planche et de la pile est parfaite (<5°C). La charge ainsi traitée est très homogène et ne nécessite aucun triage du bois en fonction de sa couleur. Les essences de bois traitées sont essentiellement du hêtre, de l'épicéa, du chêne, du frêne, du peuplier et du pin.

4.2.6 Synthèse

Nous avons repris dans le tableau 3 les principales caractéristiques des procédés présentés.

Tableau 3. Principales caractéristiques des procédés présentés



Procédé	Séchage artificiel préalable des sciages	Energie utilisée (pour la chauffe)	Type d'installation	Température de traitement maximale	Vecteur thermique	Durée d'un cycle de traitement	Niveau de capacité de production par installation
Rectification*	Oui	Electricité Gaz (naturel/propane)	Four	245°C	Air	20-25 heures	Faible
Perture*	Préférable	Gaz (naturel/propane) + gaz émis lors du traitement	Four	230°C	Air	20-25 heures	Faible
ThermoWood®	Préférable	Electricité/Huile thermique/Vapeur	Four	230°C	Air + Vapeur d'eau	-3 jours	Moyen à grand
PLATO®	Oui	Vapeur d'eau	Autoclave + Séchoir + Four	180°C	Air + Vapeur d'eau	16-21 heures (5 à 20 jours pour le séchage)	grand
OHT*	Oui	Electricité/Huile thermique/Vapeur	Cylindre d'imprégnation	220°C	Huile végétale	-18 heures	Faible
Pradeo*	Oui	Electricité/Huile thermique	Four	230°C	Huile végétale	30 heures	Faible

4.2.7 Production du bois traité thermiquement dans le monde

En Europe et au Canada, le traitement thermique du bois par haute température connaît, une forte croissance du nombre d'installations industrielles en 2007 [28]. On compte désormais plus d'une trentaine d'unités de traitement réparties géographiquement comme suit :

La Finlande (11), La France (6), Le Québec (4), L'Allemagne (3), L'Autriche (3), La Suisse (3), Le Danemark (2), Les Pays-Bas (1), L'Estonie (1). Les volumes des enceintes de traitement varient de façon importante, de 4 à 100 m³, conduisant à des capacités de production annuelles se situant entre 2 000 et 75 000 m³ par unité, pour une capacité totale, dans ces régions, de l'ordre de 270 000 m³.an-1. Bien que le bois traité à haute température soit maintenant employé dans de nombreuses utilisations courantes, le marché réel est encore limité. Le bois traité thermiquement est adapté pour diverses applications, principalement pour le cas où les propriétés physiques ne sont pas très importantes et où le bois est exposé aux intempéries et aux variations de la teneur en eau, soit en extérieur comme bardage, terrasse, mobilier de jardin et fenêtres, et en intérieur en meubles de cuisine, parquet, panneaux décoratifs, escaliers [29]. L'utilisation du bois traité thermiquement n'est pas recommandée quand il est en contact avec le sol ou utilisé dans des constructions portant la charge. Les

Finlandais sont les premiers producteurs du bois traité thermiquement dans le monde suite à une stratégie adoptée par l'industrie forestière soutenue par l'état. Actuellement, en Finlande, les entreprises ayant acquis des petites unités les utilisent pleinement, ce qui n'est pas nécessairement le cas des grandes unités qui restent encore sous-utilisées. En Amérique du Nord, le Québec est la seule région utilisatrice de ce procédé. Le tableau 4 ci-dessous représente la production annuelle du bois traité en 2007 selon les pays :

Tableau 4. Production annuelle de bois traité suivant les pays

<i>Producteurs (entreprise et ville)</i>	<i>Production annuelle (m³.an⁻¹)</i>	<i>Capacité maximale (m³.an⁻¹)</i>
Autriche	(2007)	(2007)
Mali, Schneegattern	4500	5000
Mitterramskogler, Gallenz	7000	10000
Danemark		-
Fladder, Ansager	4000 (en 2003)	4000 (en 2003)
Estonie	(2007)	(2007)
Tretimber, Tallin	4500	-
Finlande	(2007)	(2007)
Ekosampo, Kerimäki	13000	13000
Finnforest, Metsä	22000	22000
Heinolan Ruskopuu, Heinola	3000 (en 2003)	3000
HJT-Holz, Vilppula	7500	7500 (en 2003)
Oy Lunawood, Soinlahti	22000	22000
SWM Wood, Mikkelä	8500	10000
Stora Enso Timber, Porvoo	17000	17000
Pirkanmaan Lämpöpuu, Vilppula	3000 (en 2003)	3000 (en 2003)
Suomen Lämpöpuu, Teuva	10000	10000
Allemagne	(2007)	(2007)
Menz Holz, Ehrenberg-Reulbach	800	1000
Thermoholz Spreewald, Lubbenau	4000	6000

Pays-Bas	(2007)	(2007)
Plato International BV, Arnhem	7000	15000
Suisse	(2007)	(2007)
Balz, Langnau/CII	3000	3500
Prodeco, Avenches	1200	4500
France	(2007)	-
Drulingen (filiale roumaine)	2400	-
Retitech, La Rochelle	4200	-
Retibois, Saint-Etienne	3850	-
HTT, Soustons	3500 (en 2003)	3500 (en 2003)
SEFFCO, Granges sur Vologne	5000 (en 2003)	5000 (en 2003)
Retimac, Anglars	2500 (en 2003)	2500 (en 2003)
Quebec	(en 2003)	(en 2003)
Groupe Lebel	6000	6000
Kit Foret	4000	4000
Ecobois	6000	6000
SPCM	4000	4000

4.3 Modifications physico-chimiques du bois traité thermiquement

La seule élévation de température ne suffit pas à gouverner d'une façon optimale le processus de thermotransformation du bois. D'autres paramètres qui dépendent de la nature initiale du bois ainsi que des paramètres du procédé peuvent influencer la qualité du produit final. Le traitement thermique est un procédé qui modifie profondément les propriétés macroscopiques du bois. Il modifie l'état de surface, la stabilité dimensionnelle, les propriétés mécaniques, l'hygroscopie, la durabilité du matériau et plein d'autres propriétés.

4.3.1 Modification chimique

4.3.1.1 Modification chimique dans le matériau bois

Le traitement thermique change la composition chimique du bois par thermo-dégradation des constituants de la paroi cellulaire et des extraits. Cette modification chimique dépend de la durée et de la température du traitement (Bourgois et al. 1989). Au début de la pyrolyse à basses températures (<150 °C), se manifeste le séchage du bois, par la perte d'eau libre puis de l'eau liée. La plage de température couramment utilisée pour les traitements thermiques est de 180 à 250°C, durant laquelle le bois subit des transformations chimiques importantes, telles

que la dépolymérisation et la déshydratation des hémicelluloses [30, 14], ainsi que la réticulation de la lignine, [31, 14, 32, 33, 17,10]. Alors qu'à des températures supérieures à 250°C s'installe le processus de carbonisation avec formation de CO₂ et d'autres produits de pyrolyse.

4.3.1.2 Modification chimique des extraits

La plupart des extraits disparaissent ou se dégradent pendant le traitement thermique, en particulier les plus volatiles. [34], ont identifié un mélange de produits dans les extraits du bois traité thermiquement à savoir des cires, des glucides, des tanins et des résines. [35] ont étudié l'effet des extractibles dans la dégradation du bois pendant le traitement thermique et n'ont trouvé aucune relation significative. [11] ont signalé que, malgré le fait que la plupart des extractibles disparaissent après traitement thermique du bois, la teneur en extraits a sensiblement augmentée avec l'intensité du traitement, en diminuant par la suite. Cette augmentation est due à la formation de sous-produits issus de la thermodégradation des composants structurels de la paroi cellulaire. Selon Poncsak et al. (2009) [36], les réactions de thermodégradation semblent générer principalement des composés polaires.

4.3.1.3 Modification chimique des hémicelluloses

Les hémicelluloses sont les premiers composés structurels de la paroi cellulaire qui soient affectés, même à basses températures. La dégradation commence par la désacétylation et l'acide acétique libéré, qui agit comme catalyseur de la dépolymérisation, augmente encore la décomposition des polysaccharides [33, 17, 19]. La température de décomposition des hémicelluloses se situe entre 120°C et 260°C [37]. Les xylanes semblent les plus réactives et seraient très sensibles aux réactions de dégradation et de déshydratation [38]. Elles sont la principale source de produits volatiles. Les différents types d'hémicelluloses n'ont pas le même comportement vis à vis de la température de traitement [39, 40]. En outre, les xylanes les plus sensibles à la thermodégradation, sont les composés majoritaires des feuillus, ce qui peut influencer les cinétiques de thermodégradation entre les résineux et les feuillus au cours du traitement thermique. La dégradation des hémicelluloses conduit à la formation de formaldéhyde, de furfural, et d'autres aldéhydes [14]. Le furfural et l'hydroxyméthylfurfural sont des produits de dégradation des pentoses et des hexoses, respectivement [41, 19]. La

teneur en polysaccharides diminue avec la sévérité du traitement et dépend de l'espèce du bois. Cette diminution chez *Betula pendula* (feuillus) est plus élevée que chez *Pinus sylvestris* (résineux) [42]. À 230°C, le xylose et le mannose diminuent, alors que l'arabinose et le galactose disparaissent [43]. Plusieurs auteurs ont déterminé le contenu des sucres par hydrolyse acide avant et après traitement thermique et ont conclu que les hémicelluloses sont les premiers composants affectés, par diminution des contenus de xylose, d'arabinose, de galactose et de mannose [44, 11, 45].

4.3.1.4 Modification chimique de la cellulose

La cellulose est moins affectée par le traitement thermique, probablement en raison de sa fraction cristalline. La température de décomposition de la cellulose se situe entre 170°C et 400°C [46]. Selon Bourgois et Guyonnet (1988), le traitement du pin à 260°C, dans une atmosphère inerte sans oxygène, ne modifie pas la cellulose de manière significative. Certains auteurs expliquent la relative stabilité thermique de la cellulose par le caractère très structuré des fibrilles. Des résultats similaires ont été rapportés par Yildiz et al. (2006). Une plus grande résistance de la cellulose par rapport aux hémicelluloses a également été signalée par Esteves et al (2008c), qui ont observé une augmentation de la proportion du monosaccharide de glucose dans les produits de l'hydrolyse acide en raison de la dégradation sélective des hémicelluloses. La cristallinité de la cellulose change avec la température. Jusqu'à 200°C, la cristallinité augmente du fait de la dégradation des parties les moins ordonnées [30], entraînant une inaccessibilité accrue des groupes hydroxyles aux molécules d'eau [47, 48, 6, 49]. Sivonen et al. (2002) [17] ont obtenu une nette augmentation de la cristallinité de la cellulose, confirmée par l'augmentation du pic à 89 ppm (cellulose cristalline) des spectres RMN par rapport au pic à 84 ppm (cellulose amorphe) après traitement thermique du pin (*Pinus sylvestris*). Des résultats identiques ont été obtenus par, Bhuiyan et al. (2000), Sinoven et al. (2002), Pétrissans et al. (2003) [48, 17, 5]. Cependant, Dwianto et al. (1996) ont obtenu des résultats opposés dans des expériences avec *Cryptomeria japonica*, parce qu'ils affirment que la cristallinité de la cellulose diminue avec la température [50]. En accord avec Roffael et Schaller (1971), l'augmentation de la cristallinité de la cellulose entre 120 et 160°C a été suivie d'une diminution, ce qui peut expliquer ces résultats contradictoires [51]. L'augmentation de la cristallinité est fortement influencée par l'humidité, comme le prouve Bhuiyan et Hirai

(2005), qui ont observé un doublement de la cristallinité des échantillons avec une humidité élevée [48].

4.3.1.5 Modification chimique de la lignine

Pendant le traitement thermique, la lignine subit des réactions de thermoréticulation [14, 44]. Le bois de résineux comme de feuillus traité a un contenu plus élevé de lignine que le bois non traité et une plus petite quantité d'hémicelluloses [1, 52, 42]. Des résultats similaires ont été rapportés par Esteves et al. [11]. Il convient de noter que la lignine déterminée selon les méthodes standards dans le cas du bois traité thermiquement n'est probablement pas de la lignine pure, puisque plusieurs auteurs ont suggéré que les réactions de polycondensation avec d'autres composants de la paroi cellulaire, contribuent à l'augmentation de la teneur apparente de la lignine [6, 49, 11]. Malgré l'augmentation du pourcentage de la lignine il semblerait que la lignine commence à se dégrader au début du traitement, mais à un taux inférieur à celui des polysaccharides [53, 54, 11]. Le clivage de la liaison éther, en particulier -O-4, conduit à la formation de groupes phénoliques libres et de groupes - et carbonyle [19]. Kotilainen et al. (2000) ont rapporté qu'après traitement thermique, il y a une augmentation des groupes carbonyles de la lignine [16]. Des résultats similaires ont été rapportés par Tjeerdsma et Militz qui ont conclu que cette augmentation ne pouvait être due qu'à la lignine [6].

4.3.1.6 Modification chimique de la composition élémentaire et le pH du bois

Pendant le traitement thermique du bois, le pourcentage de carbone augmente, alors que celui de l'oxygène et de l'hydrogène diminue avec la sévérité du traitement [1, 3]. Zaman et al. (2000), Nguila et al. (2009) et Šušteršič et al. (2010) ont obtenu de bonnes corrélations entre la variation du contenu d'oxygène et la perte de masse (qui est le rapport entre la masse anhydre avant et après traitement) due au traitement thermique [42, 44, 55, 56]. Nguila et al. (2006) ont mis en évidence par XPS, la diminution du rapport O/C du bois traité thermiquement [44].

Le pH des échantillons traités est inférieur à celui des échantillons non traités. Cette baisse du pH, due à l'augmentation de la teneur en acide, peut favoriser l'hydrolyse. Il reste en dessous de 4 indépendamment de l'échantillon de bois [54] Cela devrait être considéré pour un

traitement thermique ultérieur des échantillons de bois, par exemple, quand le bois est traité entre des plaques métalliques et les effets de la corrosion peuvent se produire.

4.4 Composition chimique des produits de décomposition condensés, liquides et gazeux

4.4.1 Produits condensables – goudrons

Graf et al. (2003) ont analysé les émissions condensables après traitement thermique du bois et ont conclu que les composés libérés sont l'acide acétique, le furfural, le diméthylglyoxal, l'hydroxyacétone, le toluène et plusieurs terpènes, notamment α -pinène [57]. D'autres études menées par Graf et al. (2005) ont montré qu'environ 80% des produits émis lors du traitement thermique effectué sur des feuillus (chêne, frêne et robinier) et des résineux (épicéa, sapin et mélèze), sont l'acide acétique, le furfural et les composés dérivés du furfural, bien que les résineux libèrent d'importantes quantités de mono, sesqui, et diterpènes. La récupération de ces composés n'est pas encore rentable en raison du prix bas du furfural et de l'acide acétique et en raison de la demande d'un degré élevé de pureté de terpènes qui nécessite des investissements importants par les entreprises de traitement thermique.

4.4.2 Produits liquides – jus de pyrolyse

Les hémicelluloses sont largement responsables de la phase gazeuse et pour une grande partie de la phase liquide [1]. La phase liquide est composée d'eau, des acides carboxyliques (l'acide acétique avec de petites quantités d'acide formique), d'aldéhydes (le furfural, le 5-méthylfurfural, le pentanal et l'hexanal), de méthanol, de lipides, de résines et de certains composés phénoliques [3]. L'acide acétique provient de la thermolyse des radicaux acétylés des hémicelluloses [6, 7, 8], la perte du radical acétyle est confirmée par Sivonen et al. [4] et Pétrissans et al. [5], alors que l'acide formique est formé à partir du groupe carboxylique de la chaîne glucuronique. Le furfural provient de la dégradation des hémicelluloses. Selon Peters et al. [58], la quantité des pentanals et des hexanals, probablement formés par oxydation des acides gras insaturés dans le bois du hêtre non traité, diminue au cours du traitement thermique, tandis que le furfural et le 5-méthylfurfural, qui sont des produits de dégradation des hémicelluloses, apparaissent et représentent presque la totalité de la fraction aldéhyde. Le méthanol provient principalement de la dégradation de la lignine [59].

4.4.3 Produits gazeux – fumés

Les émissions gazeuses sont principalement du dioxyde de carbone [59]. Selon Mayes et Oksanen (2002), les émissions des composés organiques volatiles (COV) du bois traité thermiquement sont inférieures à celles du bois séché à l'air, puisque l'émission des terpènes, tels que -pinène, le camphène et le limonène, pendant le séchage du bois de pin sylvestre est plus élevée que pour le bois traité thermiquement [60]. Des résultats similaires ont été rapportés par Manninen et al (2002) [61].

Ces modifications chimiques du bois traité thermiquement provoquent un changement des propriétés physiques du bois (mouillabilité, hygroscopicité, etc.).

4.5 Modification physique

4.5.1 Reprise en humidité

Le principal effet du traitement thermique du bois est la diminution de son humidité d'équilibre. L'amélioration de l'humidité d'équilibre dépend de l'essence de bois, de la température, du temps, et du type de traitement. Kollmann et Shneider (1963), avec des essais sur du bois de hêtre, de chêne et de pin traité entre 70°C et 200°C pendant des temps de 6 à 24 heures, ont conclu que l'absorption d'eau diminue avec l'augmentation de la température de taritement et aussi avec la prolongation du temps de traitement [62]. Ces résultats ont été confirmés par Nikolov et Enceev (1967) [63]. Comme de nombreuses variables influant la variation de l'humidité d'équilibre, il est difficile de comparer les résultats bibliographiques. Par exemple, Tjeerdsma et al. (1998) ont signalé que l'humidité d'équilibre du bois de *Fagus sylvatica* et de *Pinus sylvestris* à une humidité relative de 96% passe de 30% et de 28% respectivement à 18% avec un traitement doux, tandis qu'elle passe à 10% avec un traitement plus intense [14]. Kamdem et al. (2002) ont obtenu de faibles diminutions de l'humidité d'équilibre pour le bois d'épicéa et de hêtre traité selon le procédé français à des températures de 200°C à 260°C [64]. Des résultats similaires ont été rapportés par Epmeier et al. (2001) avec le bois d'épicéa traité selon le procédé allemand (OHT) à des températures de 160°C à 190°C [65]. Une baisse de l'humidité d'équilibre peut être atteinte à faible perte de masse. Par exemple, Esteves et al. (2007a, b) ont signalé que la réduction de l'humidité d'équilibre du bois est améliorée pour une perte de masse thermique de 4 à 6% et reste constante pour des

pertes de masse plus élevées [11]. Selon Bekhta et Niemz (2003), il n'existe aucune relation entre la baisse de l'humidité d'équilibre et les conditions avant le traitement [66]. La baisse de l'humidité d'équilibre entre le bois traité et non traité persiste toujours même en cas du changement de l'humidité de l'air, comme démontré par Edvardsen et Sandland (1999) qui ont soumis des échantillons traités thermiquement à 5 cycles, alternant entre 85% et 30% d'humidité relative [67]. Militz (2002) a étudié l'influence du traitement thermique sur les courbes d'adsorption et de désorption du bois et a conclu que l'effet d'hystérésis persiste toujours [15]. Metsä-Kortelainen et al. (2006) ont montré que le bois de cœur traité thermiquement absorbe moins d'eau que l'aubier [68]. La diminution de l'humidité d'équilibre est probablement due à la dégradation des hémicelluloses [14, 69]. La raison de cette diminution est donnée par Jämsä et Viitaniemi (2001) [43], qui ont montré que la diminution d'eau absorbée par les parois cellulaires après traitement thermique vient de la transformation chimique que subit le bois suivie d'une baisse des groupes hydroxyles. Repellin et Guyonnet (2005) ont étudié la relation entre le gonflement du bois traité thermiquement et sa composition chimique et ont conclu que la réduction du gonflement du bois ne peut pas être attribuée uniquement à la disparition des sites d'adsorption suite à la dégradation des hémicelluloses [33]. D'autres phénomènes tels que les modifications structurelles et les modifications chimiques de la lignine pourraient, aussi jouer un rôle important. En utilisant une technique innovante (Time-of-flight remote detection MRI (TOF RD MRI)) sur le bois traité thermiquement, Telkki et al. (2010) ont prouvé que la fermeture des ponctuations peut être une des raisons de la réduction de l'humidité et par conséquent de l'amélioration de la stabilité dimensionnelle [70].

4.5.2 Stabilité dimensionnelle

La diminution de l'humidité d'équilibre du bois après traitement thermique entraîne une amélioration de sa stabilité dimensionnelle. L'une des premières études par rapport à cette amélioration a été réalisée par Burmester (1973) qui a montré qu'à des conditions optimales de traitement [71], il est possible de réduire la déformation provoquée par le gonflement de 75% pour le chêne, 60% pour le hêtre, 55% pour le pin, et 52% pour l'épicéa. Giebeler (1983) a mentionné que le gonflement diminue d'environ 50% à 80% après traitement thermique du hêtre, du peuplier, du pin, de l'épicéa et du bouleau [72]. Dirol et Guyonnet (1993) ont montré

que les gonflements radiaux et tangentiels sont toujours plus faibles après traitement de l'épicéa, du sapin et du peuplier, et ont tendance à diminuer encore avec des traitements plus sévères [52]. Les mêmes résultats ont été trouvés sur le hêtre et le pin sylvestre [14]. Pour quantifier l'amélioration de la stabilité dimensionnelle après traitement, il est courant d'utiliser un indice d'efficacité désigné ASE (Antishrinking efficiency), qui représente la différence entre le gonflement du bois traité et non traité. Par exemple, une ASE 65% représente la différence entre le gonflement du bois traité et non traité, conditionné à 65% d'humidité relative. La détermination de la stabilité dimensionnelle est généralement réalisée dans une atmosphère avec une humidité relative allant de 30 à 90%, similaire aux variations atmosphériques que subit le bois d'œuvre. Yildiz (2002) et Sailer et al. (2000) ont signalé que l'ASE 65% augmente avec l'augmentation de la température et le temps de traitement et peut atteindre 50% dans le cas du hêtre (*Fagus orientalis*) traité à 200°C [73]. L'amélioration de la stabilité dimensionnelle dépend de l'espèce [15]. Elle dépend également de la direction du bois. En effet, le retrait du bois de *Pinus sylvestris* traité thermiquement diminue davantage dans la direction tangentielle que dans la direction radiale. Les valeurs de l'ASE sont alors plus importantes dans le plan tangentiel [14, 60, 11]. L'augmentation de la stabilité dimensionnelle du bois traité thermiquement est due principalement à la diminution de son hygroscopicité en raison de la modification chimique que subit le bois suivi d'une diminution des groupes hydroxyles. Dirol et Guyonnet (1993) ont rapporté que la stabilité dimensionnelle peut être le résultat de la formation des polymères à partir de sucres qui sont moins hygroscopiques que les hémicelluloses dont ils dérivent [52]. Tjeerdsma et al. (1998) ont noté que l'une des causes probables de l'amélioration de la stabilité dimensionnelle [14]

est la perte des radicaux méthyles de certaines unités guaiacyles et syringyles de la lignine qui conduit à une augmentation de groupes phénoliques et à une augmentation de la proportion d'unités avec des positions ortho libre. Ces modifications chimiques conduisent à une grande réactivité de la lignine avec la formation de liaisons de réticulation responsables de l'augmentation de la stabilité dimensionnelle. La macromolécule de la lignine devient alors moins élastique et les microfibrilles de cellulose ont moins de possibilité de s'étendre et d'absorber de l'eau, ce qui explique la diminution de l'humidité d'équilibre et l'amélioration de la stabilité dimensionnelle. Toutefois Weiland et Guyonnet (2003) [32] ont indiqué que

cette amélioration ne peut pas être due à la réticulation parce que le bois traité thermiquement présente un gonflement comparable au bois non traité dans les solvants organiques tels que la pyridine ou le DMSO (diméthylsulfoxyde) Au contraire, ils considèrent que la principale raison de l'amélioration de la stabilité dimensionnelle est la perte de plusieurs groupes hydroxyles et par conséquent la diminution de l'affinité du bois vis-à-vis de l'eau. Kamdem et al. (2002) ont aussi signalé que l'amélioration ne pouvait être due exclusivement à la réticulation, car ils ont trouvé des valeurs identiques pour le gonflement du bois de hêtre avant et après le traitement thermique dans une solution basique [64].

4.5.3 Mouillabilité

Avec des traitements sur le peuplier, le hêtre, l'épicéa et le pin maritime à des températures entre 40°C et 250°C pendant 8 h, Hakkou et al. (2003) [74] ont conclu que la mouillabilité diminue radicalement, à partir à 135°C. Ils n'ont pas trouvé de relation entre la diminution de la mouillabilité et la perte de masse ou le taux d'extraits. La même chose a été confirmée par Pétrissans et al. (2003), qui ont suggéré que l'une des raisons possibles de la diminution de la mouillabilité pourrait être l'augmentation de la cristallinité de la cellulose [5]. Hakkou et al (2005) ont signalé que les réactions de dégradation et de la formation des extraits ne sont pas les raisons du changement des propriétés hydrophobes du bois [10]. Les études spectroscopiques par ¹³C CPMAS RMN et par FTIR suggèrent que le changement de mouillabilité pourrait être dû à une modification de l'arrangement conformationnel des biopolymères du bois provenant de la perte d'eau résiduelle ou, plus probablement, de la plastification de la lignine. Kocafe et al. (2008) ont étudié les caractéristiques du mouillage dynamique sur le frêne (*Fraxinus americana*) et l'érable (*Acer rubrum*) et ont conclu que l'angle de contact augmente sensiblement et que l'angle de contact à l'avancé d'une goutte d'eau est plus élevé pour le bois traité thermiquement que pour le bois non traité [20].

4.5.4 Propriétés mécaniques

L'une des principales limites à l'utilisation du bois traité thermiquement en structure, est la diminution de sa résistance mécanique [74, 64]. Le bois traité perd de son élasticité et devient plus fragile [53, 75, 11, 73, 76, 12, 20]. Dans la majorité des publications, il y a un manque d'informations concernant les paramètres de traitement thermique, la masse volumique du

bois, l'humidité du bois au moment des essais mécaniques, ou même la perte de masse après traitement, ce qui ne nous permet pas réellement de pouvoir tirer des conclusions très pertinentes concernant l'évolution des propriétés mécaniques du bois en fonction de l'essence et du traitement. Les propriétés mécaniques peuvent être déterminées par des tests statiques ou dynamiques, mais la flexion statique est l'une des propriétés les plus utilisées pour déterminer le comportement mécanique du bois. Avec des essais sur *Pinus radiata* traité à différentes températures et différentes durées, Kim et al. (1998) ont montré qu'il existe une étroite relation entre la diminution des propriétés en flexion et les conditions opératoires (temps et température) [77]. Les propriétés mécaniques les plus affectées par le traitement thermique sont la résistance à la flexion statique notamment le module de rupture (MOR) [76], bien que la résistance à la compression diminue également [78]. Rusche (1973) a conclu qu'après traitement thermique du pin et du hêtre, le module d'élasticité (MOE) diminue de manière significative pour des pertes de masse de 8 à 10% [79]. Des résultats similaires ont été rapportés par Vital et al. (1983), sur l'*Eucalyptus saligna* traité thermiquement [80]. Inoue et al. (1993) en travaillant sur *Cryptomeria japonica* ont obtenu une diminution de MOR en fonction de l'intensité du traitement [81]. Le MOE augmente légèrement au début de traitement, mais diminue après. Cette diminution est en relation avec l'intensité de traitement. Les mêmes résultats ont été mentionnés par Esteves et al. (2007b) [11]. La diminution de la résistance à la flexion est d'environ 50% (8 MPa) pour l'épicéa et 47% (11 MPa) pour le pin sylvestre après traitement à 220°C, alors que le bois non traité a une résistance à la flexion de 24 MPa [29]. Kamdem et al. (2002) ont étudié le traitement thermique de l'épicéa et du hêtre à 200°C et 260°C, et ont obtenu une diminution du MOE de 11% et 20%, et du MOR, de 8% et 40%, pour l'épicéa et le hêtre respectivement [64]. En revanche, Santos (2000) a signalé que le traitement thermique d'*Eucalyptus globulus* mène à une forte augmentation du module d'élasticité (MOE) [82]. A une perte de masse de 30%, la diminution des propriétés mécaniques est très probablement due à une augmentation de la porosité de 30 à 50% suivant les essences [5]. Concernant les caractéristiques en compression du bois traité thermiquement, Kubojima et al. (1998), en réalisant des études vibratoires sur *Picea sitchensis*, ont observé que le module de Young (ou module d'élasticité) dans la direction longitudinale et radiale augmente d'abord au début de traitement thermique et diminue par la suite [83]. Le module de cisaillement présente les mêmes tendances que le module de Young en fonction de

l'intensité de traitement. Le module de Young augmente avec l'augmentation de la cristallinité de la cellulose et la diminution de l'humidité du bois. L'effet de la cristallinité prédomine au début du traitement, mais avec la poursuite du traitement la dégradation thermique domine, conduisant à la diminution du module de Young. Reiterer et Sinn (2002) ont étudié les propriétés de rupture après traitement thermique de l'épicéa et ont conclu que la résistance à la fissure est plus petite et l'énergie de rupture consommée est plus basse [84]. Les propriétés de rupture du bois traité thermiquement ont également diminué. La fragilité du bois traité thermiquement a été confirmée par observation au microscope de la surface fracturée. Nakano et Miyazaki (2003) ont étudié la variation de dimensions des fractures sur la surface du bois traité avec la température de traitement et ont conclu que ces dimensions augmentent de façon constante jusqu'à 250°C avec une forte augmentation à des températures plus élevées [85]. La densité du bois retifié diminue en fonction de la température de traitement. Hietala et al. (2002) ont montré que la dimension des pores du bois augmente avec le traitement thermique, peut-être dû à la suppression des composants de la paroi cellulaire, mais ils n'ont pas trouvé de grandes différences entre les dimensions des cellules [18]. La dureté du bois peut augmenter ou diminuer en fonction des espèces de bois et des conditions de traitement. [12, 20].

Il est étonnant de s'apercevoir que très peu d'études réalisent les tests de dureté. En effet, de par sa couleur, le bois traité thermiquement a un net avantage pour être utilisé en revêtement de sol ou mural (parquet, bardage...). La dureté est donc un paramètre à ne pas négliger bien au contraire. Toutefois, on sait que pendant la cuisson, il y a réticulation des lignines, ce qui fait que le bois durcit. On peut donc s'attendre à ce que sa dureté augmente également.

Pour comparer les caractéristiques mécaniques du bois traité selon les différents procédés, Sailer et al. (2000) n'ont pas trouvé de différence entre le module d'élasticité du bois traité dans de l'huile et celui traité sous atmosphère inerte à différentes températures. Seulement l'impact de flexion qui diminue de 51% après traitement dans l'huile et de 37% sous atmosphère inerte. Kubojima et al. (2000a) ont signalé que les effets du traitement thermique sur les propriétés mécaniques sont similaires avec du bois vert et du bois sec [86]. Les mêmes auteurs (Kubojima et al. 2000b) ont aussi signalé que le module d'Young et la résistance à la flexion augmentent au début du traitement, et diminuent par la suite, beaucoup plus avec des

traitements dans les fumées que sous azote. L'impact de flexion augmente également au début, et diminue après, beaucoup plus avec un traitement dans les fumées que dans l'azote [87].

4.5.5 Amélioration de la durabilité

Beaucoup d'essences de bois sont peu durables dans des conditions adéquates au développement des champignons. Le traitement thermique conduit à une amélioration de la résistance du bois à la biodégradation [10]. Des études réalisées sur le peuplier vis-à-vis des champignons ont montré que cette essence habituellement classé en durabilité naturelle 5 (voir classe de durabilité, tableau 23 page 183) pour des emplois d'emballages pouvait servir comme bardage après traitement thermique lui conférant une classe de risque 3 [88]. Plusieurs auteurs ont signalé une augmentation de la résistance à la pourriture pour différentes essences de bois traité thermiquement face à différents types de champignons. Dirol et Guyonnet (1993) ont étudié l'effet du traitement thermique entre 200 et 260°C sur la durabilité de trois essences de bois, considérés comme peu durables (épicéa, sapin, peuplier), face aux champignons de pourriture blanche (*Coriolus versicolor*) et brune (*Gloeophyllum trabeum* et *Coniophora puteana*) [52]. Dans tous les cas, la perte de masse du bois traité, causée par le champignon, est inférieure à 1%, tandis que pour les échantillons non traités elle peut dépasser 40%. Troya et Navarrete (1994) ont signalé que la meilleure condition du couple température-temps pour avoir une meilleure résistance du peuplier contre *Serpula lacrymans* est de 240°C-5 h, ou aussi 220°C-15 h [89]. De même, Leithoff et Peek (2001) ont rapporté que la résistance du bambou à l'attaque du *Coriolus versicolor* nécessite un traitement de 220°C-120 min, tandis qu'une durée de traitement de 60 min est suffisante pour la résistance à *Coniophora puteana* [90]. Quel que soit le procédé de traitement thermique utilisé, la durabilité du bois traité augmente face aux différents champignons de pourriture [91, 92, 64, 93]. Le tableau 5 présente la comparaison entre l'effet des différents processus de traitement thermique sur la durabilité conférée de 2 essences (l'épicéa et le pin sylvestre) [93]

Tableau 5. Comparaison entre l'effet des différents procédés* sur la durabilité du bois traité thermiquement selon Welzbacher et Rapp (2007b)

Type de traitement	Dégradabilité		
	Pourriture brune (<i>Coniophora puteana</i>)	Pourriture brune (<i>Oligoporus placenta</i>)	Pourriture blanche (<i>Coriolus versicolor</i>)
Bois non traité (Épicéa/Pin sylvestre)	60% (pour les 2 essences)	27% (épicéa)/ 31% (pin sylvestre)	35% (épicéa)/ 18% (pin sylvestre)
Thermowood	<1%	15%	8%
PLATO	3%	9%	6%
OHT	3%	6%	5%
Rétification	12%	13%	7%

Selon la norme EN-350-1 (1994), et en utilisant la pourriture qui a causé la plus grande dégradation, le bois traité par le procédé OHT serait classé en classe 2 (durable) alors que le bois traité par les autres procédés en classe 3 (moyennement durable), cela peut être due à la présence de l'huile dans les échantillons traités [26].

En revanche, le traitement thermique n'améliore pas significativement la résistance à la pourriture lorsque le bois est en contact avec le sol qui contient plusieurs types de pourriture [64]. Pour expliquer l'amélioration des propriétés anti-fongique du bois traité thermiquement quatre théories ont été développées dans la littérature [32, 64]. Voici ces théories : «a». L'augmentation du caractère hydrophobe du bois, limite le transport capillaire de l'eau dans le matériau et limite aussi la croissance du champignon par manque d'eau. «b». La génération, durant le traitement, de molécules libres (goudrons extractibles) ayant un caractère toxique empêche le champignon de se développer. «c». Le traitement modifie le réseau d'un des polymères du bois et bloque ainsi le système enzymatique de dégradation du champignon qui ne reconnaît plus le polymère à dégrader. «d». La forte dégradation thermique des hémicelluloses fait disparaître le principal nutriment du champignon et empêche ainsi son développement.

La théorie «a» n'a pas à ce jour donné lieu à publication. Certains extractibles du pin maritime, du peuplier et du hêtre modifiés thermiquement ont des propriétés fongicides [64, 58]. Cependant, l'amélioration de la durabilité n'est pas dû à de nouvelles substances formées au cours du traitement, car les différences de résistance entre le bois extrait avec de l'eau et l'acétone et le bois non extrait sont très petites et non significatives [64, 94]. Cependant il n'y a pas suffisamment de preuves pour soutenir la théorie «b». La durabilité conférée au bois traité thermiquement semble être initiée par la disparition des hémicelluloses, principaux nutriments des champignons de type pourriture blanche. D'autre part la modification du réseau polymère de la lignine semble également jouer un rôle sur l'inhibition fongique. Selon Weiland et Guyonnet [32], les raisons de l'amélioration de la durabilité sont essentiellement dues à deux causes. Tout d'abord, certaines molécules résultant du traitement thermique, tels que le furfural, peuvent être réticulées avec la lignine, et le système enzymatique des champignons peut ne pas reconnaître le substrat et, par conséquent, ne pas le dégrader. Il est également possible qu'il y ait estérification de la cellulose due à l'acide acétique libéré après dégradation des hémicelluloses. Deuxièmement, le bois traité thermiquement a un point de saturation des fibres (PSF) inférieure au bois non traité du à la diminution de l'humidité d'équilibre, qui conduit à une meilleure résistance face aux agents de pourriture. Plus récemment, Lekounougou et al. (2009) ont démontré que la modification chimique des polysaccharides du bois est à l'origine de l'amélioration de la durabilité du bois [95]. Alors, la dégradation des hémicelluloses n'est pas le facteur déterminant la durabilité du bois traité thermiquement.

En ce qui concerne les insectes, les études faites au CTBA (France) et l'Université de Kuopio (Finlande) ont montré qu'il existe une augmentation de la résistance contre *Hylotrupes bajulus*, *Lyctus brunneus*, et *Annobium punctatum* [15]. Des études faites sur la durabilité du bois traité thermiquement face aux termites montrent que le bois torréfié n'est ni répulsif ni toxique vis-à-vis de ces insectes [96]. Nunes et al. (2004) ont étudié la résistance du bois traité, par le procédé allemand (OHT), face aux termites (*Reticulitermes grassei*) et ont conclu que, malgré la mortalité légèrement plus élevée des termites avec les échantillons traités, les différences ne sont pas significatives [96]. Lorsque les échantillons du bois traités et non traités sont côte à côte, les termites préfèrent le bois non traité. En ce qui concerne les

xylophages marins, des études préliminaires indiquent qu'il n'y a pas d'amélioration de durabilité [15].

4.5.6 Intempéries, finition bois et collage

Le bois traité exposé aux intempéries pendant 5 ans, présentent des fissures comme dans le cas du bois non traité, mais le revêtement de surface montre un meilleur comportement du bois traité avec moins de densité des fissures dans le cas du vernis acrylique [97]. Les meilleurs systèmes de finition du bois traité thermiquement sont l'utilisation de l'huile et d'un vernis acrylique à base aqueuse ou d'une résine alkydique dans une base solvant. Selon ces auteurs, la meilleure performance du bois traité pour des périodes d'exposition plus longue est due à sa stabilité dimensionnelle. Nuopponen et al. (2004) ont rapporté que le bois traité thermiquement est plus résistant à l'altération naturelle (intempéries) car certains composés de dégradation de la lignine sont moins lessivables par rapport à ceux du bois non traité [19]. Le traitement thermique améliore l'état de surface du bois, notamment la rugosité, causée par l'usinage, qui diminue fortement [64]. Pour des traitements supérieurs à 200°C, la surface du bois devient hydrophobe et le mouillage des colles et des vernis est plus lente par rapport au bois non traité. L'énergie de surface du bois est fortement influencée par la température, et par conséquent une finition normale ne peut pas être utilisée avec le bois traité thermiquement [98]. Cependant, il existe des vernis qui peuvent être adaptés à ce type de bois.

Follrich et al. (2006) ont étudié l'effet du traitement thermique sur l'adhérence entre le bois d'épicéa et un polymère thermoplastique apolaire et ont conclu que la force de rupture initiale et l'énergie de rupture de l'ensemble bois-thermoplastique augmente de façon significative avec l'augmentation du temps de traitement [99].

Exercice

Quel est le comportement de chacun des matériaux suivants lorsqu'ils subissent une déformation?

Bois
Matériaux céramiques: Bricks, toits.
Pâte du pain
Acier

Elastique plastique
Rigide
Elastique
Plastique

Correction

Bois	Elastique
Matériaux céramiques: Bricks, toits.	Rigide
Pâte du pain	Plastique
Acier	Elastique-plastique

Exercice 2

Panneau aggloméré.	Plaques de bois collées entre elles, avec les veines croisées, qui ont une bonne résistance mécanique.
Contreplaqué	Planche de bois dont l'aspect extérieur ressemble à celui d'un matériau synthétique. Elle ne pourrit pas, ne se fend pas et ne peut pas être attaquée par les insectes. Elle s'utilise par exemple comme fond de tiroirs ou d'armoires.
Panneau de fibres	Planches composées de copeaux de bois collés entre eux. Elles résistent bien à l'attaque des insectes. Elles pourrissent au contact de l'eau ; on ne peut pas visser le bord.

Correction

Panneau aggloméré.	Planches composées de copeaux de bois collés entre eux. Elles résistent bien à l'attaque des insectes. Elles pourrissent au contact de l'eau ; on ne peut pas visser le bord.
Contreplaqué	Plaques de bois collées entre elles, avec les veines croisées, qui ont une bonne résistance mécanique.
Panneau de fibres	Planche de bois dont l'aspect extérieur ressemble à celui d'un matériau synthétique. Elle ne pourrit pas, ne se fend pas et ne peut pas être attaquée par les insectes. Elle s'utilise par exemple comme fond de tiroirs ou d'armoires.

Références

- [1] Bourgois, J., & Guyonnet, R. (1988). Characterization and analysis of torrefied wood. *Wood science and Technology*, 22(2), 143-155.
- [2] Vallet, C., Alves, E., Mila, I., Pollet, B., Weiland, J. J., Guyonnet, R., & Lapierre, C. (2001). Rétification du bois de pin maritime: impact sur la structure des lignines en relation avec les performances du bois matériau. *Les Cahiers Scientifiques du Bois*, 155-165.
- [3] Alén, R., Kotilainen, R., & Zaman, A. (2002). Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180–225 C. *Wood science and technology*, 36, 163-171.
- [4] Sivonen, H., Maunu, S. L., Sundholm, F., Jämsä, S., & Viitaniemi, P. (2002). Magnetic resonance studies of thermally modified wood.
- [5] Pétrissans, M., Gérardin, P., Bakali, I. E., & Serraj, M. (2003). Wettability of heat-treated wood.
- [6] Tjeerdsma, B. F., & Militz, H. (2005). Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 63(2), 102-111.
- [7] Gérardin, P., Petri, M., Petrisans, M., Lambert, J., & Ehrhardt, J. J. (2007). Evolution of wood surface free energy after heat treatment. *Polymer degradation and stability*, 92(4), 653-657.
- [8] Boonstra, M. J., Van Acker, J., Tjeerdsma, B. F., & Kegel, E. V. (2007). Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents. *Annals of forest science*, 64(7), 679-690.
- [9] González-Peña, M., Breese, M., & Hill, C. (2004, September). Hygroscopicity in heat-treated wood: effect of extractives. In *International conference on environmentally compatible forest products (ICECFOP)* (pp. 105-119).
- [10] Hakkou, M., Pétrissans, M., Zoulalian, A., & Gérardin, P. (2005). Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. *Polymer degradation and stability*, 89(1), 1-5.
- [11] Esteves, B., Graca, J., & Pereira, H. (2008). Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood.
- [12] Poncsak, S., Kocaefe, D., Simard, F., & Pichette, A. (2009). Evolution of extractive composition during thermal treatment of Jack pine. *Journal of wood chemistry and technology*, 29(3), 251-264.
- [13] Boonstra, R., Krebs, C. J., & Stenseth, N. C. (1998). Population cycles in small mammals: the problem of explaining the low phase. *Ecology*, 79(5), 1479-1488.

- [14] Tjeerdsma, B. F., Boonstra, M., Pizzi, A., Tekely, P., & Militz, H. (1998). Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 56(3), 149-153.
- [15] Tjeerdsma, B. F., Stevens, M., Militz, H., & Acker, J. V. (2002). Effect of process conditions on moisture content and decay resistance of hydro-thermally treated wood.
- [16] Heiro, M., Nikoskelainen, J., Engblom, E., Kotilainen, E., Marttila, R., & Kotilainen, P. (2000). Neurologic manifestations of infective endocarditis: a 17-year experience in a teaching hospital in Finland. *Archives of internal medicine*, 160(18), 2781-2787.
- [17] Sivonen, H., Maunu, S. L., Sundholm, F., Jämsä, S., & Viitaniemi, P. (2002). Magnetic resonance studies of thermally modified wood.
- [18] Hietala, P., Kaplan, S. N., & Robinson, D. T. (2002). What is the price of hubris? Using takeover battles to infer overpayments and synergies.
- [19] Nuopponen, M., Wikberg, H., Vuorinen, T., Maunu, S. L., Jämsä, S., & Viitaniemi, P. (2004). Heat treated softwood exposed to weathering. *Journal of applied polymer science*, 91(4), 2128-2134.
- [20] Kocafe, D., Poncsak, S., & Boluk, Y. (2008). Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen. *BioResources*, 3(2), 517-537.
- [21] Duchez, L., & Guyonnet, R. (1998, August). Principles & applications of wood retification. In *5th World Conference On Timber Engineering* (Vol. 2, pp. 648-653).
- [22] Vallet, C., Alves, E., Mila, I., Pollet, B., Weiland, J. J., Guyonnet, R., & Lapierre, C. (2001). Rétification du bois de pin maritime: impact sur la structure des lignines en relation avec les performances du bois matériau. *Les Cahiers Scientifiques du Bois*, 155-165.
- [23] Syrjänen, T., & Kangas, E. (2000, May). Heat treated timber in Finland. In *Annual Meeting International Research Group on Wood Preservation, Proceedings* (Vol. 31, p. 9).
- [24] Boonstra, R., Krebs, C. J., & Stenseth, N. C. (1998). Population cycles in small mammals: the problem of explaining the low phase. *Ecology*, 79(5), 1479-1488.
- [25] Bond, G. R., Becker, D. R., Drake, R. E., Rapp, C. A., Meisler, N., Lehman, A. F., ... & Blyler, C. R. (2001). Implementing supported employment as an evidence-based practice. *Psychiatric services*, 52(3), 313-322.
- [26] Rapp, A. O., & Sailer, M. (2001). Oil-heat-treatment of wood-process and properties. *Drvna industrija*, 52(2), 63-70.

- [27] Gratton, S. E., Ropp, P. A., Pohlhaus, P. D., Luft, J. C., Madden, V. J., Napier, M. E., & DeSimone, J. M. (2008). The effect of particle design on cellular internalization pathways. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(33), 11613-11618.
- [28] sScale von Dralle, A., & sorgt für effiziente Kontrollstichproben, S. (2008). Holzaufnahme im BaySF-Logistik-Prozess. *LWF aktuell*, 65, 26.
- [29] Heijl, A., Leske, M. C., Bengtsson, B., Hyman, L., Bengtsson, B., Hussein, M., & Early Manifest Glaucoma Trial Group. (2002). Reduction of intraocular pressure and glaucoma progression: results from the Early Manifest Glaucoma Trial. *Archives of ophthalmology*, 120(10), 1268-1279.
- [30] Fengel, D., Wegener, G., & Greune, A. (1989). Studies on the delignification of spruce wood by organosolv pulping using SEM-EDXA and TEM. *Wood Science and Technology*, 23, 123-130.
- [31] Stamm, A. J. (1956). Thermal degradation of wood and cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry*, 48(3), 413-417.
- [32] Weiland, J. J., & Guyonnet, R. (2003). Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 61, 216-220.
- [33] Repellin, V., & Guyonnet, R. (2005). Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition.
- [34] Bourgois, P. (1989). Ethnicity at work. *Baltimore: MD: The Johns Hopkins VP*.
- [35] Matos, A. G. (2014). Narrative matters in intercultural learning—contributions from Jerome Bruner. *Revista Lusófona de Educação*, 28(28).
- [36] Poncsak, S., Kocaefe, D., Simard, F., & Pichette, A. (2009). Evolution of extractive composition during thermal treatment of Jack pine. *Journal of wood chemistry and technology*, 29(3), 251-264.
- [37] Hon, D. N., & Shiraishi, N. (2000). *Wood and cellulosic chemistry, revised, and expanded*. CRC press.
- [38] Vanti, C. (2006). Approccio conservativo evidence based all'instabilità vertebrale. In *Publicato nella Monografia di Aggiornamento del Gruppo di Studio della Scoliosi e delle Patologie Vertebrali* (pp. 123-127). GSS (Gruppo di Studio della Scoliosi).
- [39] Avat, F. (1993). *Contribution à l'étude des traitements Thermiques du bois jusqu'à 300 C: Transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques* (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne).
- [40] Repellin, V. (2006). Optimisation des paramètres durée et température d'un traitement thermique du bois. Modifications des propriétés d'usage du bois en relation avec les modifications physico-chimiques et

ultrastructurales occasionnées par le traitement thermique (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne).

- [41] Sullivan, M., Karlsson, J., Sjöström, L., Backman, L., Bengtsson, C., Bouchard, C., ... & Lindstedt, S. (1993). Swedish obese subjects (SOS)--an intervention study of obesity. Baseline evaluation of health and psychosocial functioning in the first 1743 subjects examined. *International journal of obesity and related metabolic disorders: journal of the International Association for the Study of Obesity*, 17(9), 503-512.
- [42] Doughty, M. J., & Zaman, M. L. (2000). Human corneal thickness and its impact on intraocular pressure measures: a review and meta-analysis approach. *Survey of ophthalmology*, 44(5), 367-408.
- [43] Jämsä, S., & Viitaniemi, P. (2001, February). Heat treatment of wood--Better durability without chemicals. In *Proceedings of special seminar held in Antibes, France*.
- [44] Nguila Inari, G., Petrissans, M., & Gerardin, P. (2007). Chemical reactivity of heat-treated wood. *Wood science and technology*, 41, 157-168.
- [45] González-Peña, M. M., Curling, S. F., & Hale, M. D. (2009). On the effect of heat on the chemical composition and dimensions of thermally-modified wood. *Polymer degradation and stability*, 94(12), 2184-2193.
- [46] Ramiah, M. V. (1970). Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. *Journal of applied polymer science*, 14(5), 1323-1337.
- [47] Wikberg, H., & Maunu, S. L. (2004). Characterisation of thermally modified hard-and softwoods by ¹³C CPMAS NMR. *Carbohydrate polymers*, 58(4), 461-466.
- [48] Bhuiyan, T. R., & Hirai, N. (2005). Study of crystalline behavior of heat-treated wood cellulose during treatments in water. *Journal of Wood Science*, 51, 42-47.
- [49] Boonstra, M. J., & Tjeerdsma, B. (2006). Chemical analysis of heat treated softwoods. *Holz als Roh-und werkstoff*, 64(3), 204-211.
- [50] Dwianto, W., Tanaka, F., Inoue, M., & NORIMOTO, M. (1996). Crystallinity changes of wood by heat or steam treatment. *Wood Research: Bulletin of the Wood Research Institute Kyoto University*, 83, 47-49.
- [51] Roffael, E., & Schaller, K. (1971). Einfluss thermischer behandlung auf Cellulose. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 29(7), 275-278.

- [52] Dirol, D., & Guyonnet, R. (1993, May). The improvement of wood durability by retification process. In *The international research group on wood preservation _ Section 4 _ Report prepared for the 24 Annual Meeting* (pp. 1-11).
- [53] Stamm, B., Windeisen, E., Natterer, J., & Wegener, G. (2006). Chemical investigations on the thermal behaviour of wood during friction welding. *Wood Science and technology*, 40, 615-627.
- [54] Windeisen, E., Strobel, C., & Wegener, G. (2007). Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. *Wood science and technology*, 41, 523-536.
- [55] Nguila Inari, G., Petrissans, M., Dumarcay, S., Lambert, J., Ehrhardt, J. J., Šernek, M., & Gerardin, P. (2011). Limitation of XPS for analysis of wood species containing high amounts of lipophilic extractives. *Wood science and technology*, 45, 369-382.
- [56] Šušteršič, Ž., Mohareb, A., Chaouch, M., Pétrissans, M., Petri, M., & Gérardin, P. (2010). Prediction of the decay resistance of heat treated wood on the basis of its elemental composition. *Polymer Degradation and Stability*, 95(1), 94-97.
- [57] Graf, S., & List, B. (2005, July). An evaluation of open source e-learning platforms stressing adaptation issues. In *Fifth IEEE International Conference on Advanced Learning Technologies (ICALT'05)* (pp. 163-165). IEEE.
- [58] Brunner Sperdin, A., & Peters, M. (2009). What influences guests' emotions? The case of high quality hotels. *International Journal of Tourism Research*, 11(2), 171-183.
- [59] McEwen, B. S., Alves, S. E., Bulloch, K., & Weiland, N. G. (1997). Ovarian steroids and the brain: implications for cognition and aging. *Neurology*, 48(5 Suppl 7), 8S-15S.
- [60] Mayes, D., & Oksanen, O. (2002). Thermowood handbook. *Finnforest, Finland*, 5-15.
- [61] Paloneva, J., Manninen, T., Christman, G., Hovanes, K., Mandelin, J., Adolfsson, R., ... & Peltonen, L. (2002). Mutations in two genes encoding different subunits of a receptor signaling complex result in an identical disease phenotype. *The American Journal of Human Genetics*, 71(3), 656-662.
- [62] Kollmann, F., & Schneider, A. (1963). The sorption behaviour of heat-treated wood
- [63] Nikolov, S., & Enceev, E. (1967). Moisture content of green wood. *Moisture content of green wood*.
- [64] Kamdem, E. (2002). Management et interculturelité en Afrique. In *Management et interculturelité en Afrique*. Presses de l'Université Laval.

- [65] Epmeier, H., Bengtsson, C., & Westin, M. (2001, April). Effect of acetylation and heat treatment on dimensional stability and MOE of spruce timber. In *Proceedings for the first conference of the European Society For Wood Mechanics* (pp. 19-21).
- [66] Bekhta, P., & Niemz, P. (2003). Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood.
- [67] Edvardsen, K., & Sandland, K. M. (1999). Increased drying temperature-Its influence on the dimensional stability of wood. *Holz als Roh-und werkstoff*, 57(3), 207-209.
- [68] Metsä-Kortelainen, S., Antikainen, T., & Viitaniemi, P. (2006). The water absorption of sapwood and heartwood of Scots pine and Norway spruce heat-treated at 170 C, 190 C, 210 C and 230 C. *Holz Roh Werkst*, 64(3), 192-197.
- [69] Hirakata, Y., Yamaguchi, T., Nakano, M., Izumikawa, K., Mine, M., Aoki, S., ... & Kohno, S. (2003). Clinical and bacteriological characteristics of IMP-type metallo- β -lactamase-producing *Pseudomonas aeruginosa*. *Clinical infectious diseases*, 37(1), 26-32.
- [70] Kekkonen, P. M., Telkki, V. V., & Jokisaari, J. (2010). Effect of thermal modification on wood cell structures observed by pulsed-field-gradient stimulated-echo NMR. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(43), 18693-18697.
- [71] Burmester, A. (1973). Effect of heat-pressure treatments of semi-dry wood on its dimensional stability.
- [72] Giebel, E. (1983). Dimensional stabilization of wood by moisture-heat-pressure-treatment. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 41, 87-94.
- [73] Shi, J. L., Kocaefe, D., & Zhang, J. (2007). Mechanical behaviour of Quebec wood species heat-treated using ThermoWood process. *European Journal of Wood and Wood Products*, 65(4), 255-259.
- [74] Hakkou, M., Pétrissans, M., El Bakali, I., Gérardin, P., & Zoulalian, A. (2003, April). Evolution of wood hydrophobic properties during heat treatment. In *First European Conference on Wood Modification*.
- [75] Melossi, D. (1980). Georg Rusche: a biographical essay. *Crime and social justice*, (14), 51-63.
- [76] Göker, H., Ku, C., Boykin, D. W., Yildiz, S., & Altanlar, N. (2002). Synthesis of some new 2-substituted-phenyl-1H-benzimidazole-5-carbonitriles and their potent activity against *Candida* species. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 10(8), 2589-2596.
- [77] Wilson, S. E., & Kim, W. J. (1998). Keratocyte apoptosis: implications on corneal wound healing, tissue organization, and disease. *Investigative ophthalmology & visual science*, 39(2), 220-226.

- [78] Unsal, O., & Ayrilmis, N. (2005). Variations in compression strength and surface roughness of heat-treated Turkish river red gum (*Eucalyptus camaldulensis*) wood. *Journal of Wood Science*, 51, 405-409.
- [79] Rusche, H. (1973). Thermal degradation of wood at temperature up to 200° C—Part I: Strength properties of dried wood after heat treatment. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 31, 273-281.
- [80] Roose, S. P., Glassman, A. H., Walsh, B. T., Woodring, S., & Vital-Herne, J. (1983). Depression, delusions, and suicide. *The American journal of psychiatry*, 140(9), 1159-1162.
- [81] Inoue, A., Zhang, T., Nishiyama, N., Ohba, K., & Masumoto, T. (1993). Preparation of 16 mm diameter rod of amorphous Zr₆₅Al₇.₅Ni₁₀Cu₁₇.₅ alloy. *Materials Transactions, JIM*, 34(12), 1234-1237.
- [82] Santos, F. A., & Rao, V. S. N. (2000). Antiinflammatory and antinociceptive effects of 1, 8 cineole a terpenoid oxide present in many plant essential oils. *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, 14(4), 240-244.
- [83] Kubojima, Y., Okano, T., & Ohta, M. (1998). Vibrational properties of Sitka spruce heat-treated in nitrogen gas. *Journal of wood science*, 44(1), 73-77.
- [84] Reiterer, A., Sinn, G., & Stanzl-Tschegg, S. E. (2002). Fracture characteristics of different wood species under mode I loading perpendicular to the grain. *Materials Science and Engineering: A*, 332(1-2), 29-36.
- [85] Miyazaki, A., Balint, I., & Nakano, Y. (2003). Morphology control of platinum nanoparticles and their catalytic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 69-80.
- [86] Kubojima, Y., Okano, T., & Ohta, M. (2000). Bending strength and toughness of heat-treated wood. *Journal of Wood Science*, 46, 8-15.
- [87] Kubojima, Y., Okano, T., & Ohta, M. (2000). Vibrational properties of heat-treated green wood. *Journal of wood science*, 46, 63-67.
- [88] Permadi, P. (2000). *Optimisation du traitement thermique appliqué au bois d'oeuvre pour l'amélioration des propriétés des espèces non durables* (Doctoral dissertation, Compiègne).
- [89] Troya, M. T., & Navarrete, A. (1994). Study of the degradation of retified wood through ultrasonic and gravimetric techniques. *Document-the International Research Group on Wood Preservation (Sweden)*. no. 94-40030.
- [90] Leithoff, H., & Peek, R. D. (2001). Heat treatment of bamboo. *International Research Group Wood Preservation, Section*.

- [91] Crijns, H. J. G. M., Tjeerdsma, G., De Kam, P. J., Boomsma, F., Van Gelder, I. C., Van den Berg, M. P., & Van Veldhuisen, D. J. (2000). Prognostic value of the presence and development of atrial fibrillation in patients with advanced chronic heart failure. *European heart journal*, 21(15), 1238-1245.
- [92] Michalski, J. M., Purdy, J. A., Winter, K., Roach III, M., Vijayakumar, S., Sandler, H. M., ... & Cox, J. D. (2000). Preliminary report of toxicity following 3D radiation therapy for prostate cancer on 3DOG/RTOG 9406. *International Journal of Radiation Oncology* Biology* Physics*, 46(2), 391-402.
- [93] Rapp, A. O., Brischke, C., & Welzbacher, C. R. (2006). Interrelationship between the severity of heat treatments and sieve fractions after impact ball milling: a mechanical test for quality control of thermally modified wood.
- [94] Hakkou, M., Pétrissans, M., Gérardin, P., & Zoulalian, A. (2006). Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. *Polymer degradation and stability*, 91(2), 393-397.
- [95] Lekounougou, S., Petrissans, M., Jacquot, J. P., Gelhaye, E., & Gerardin, P. (2009). Effect of heat treatment on extracellular enzymatic activities involved in beech wood degradation by *Trametes versicolor*. *Wood Science and Technology*, 43, 331-341.
- [96] Doi, K., Izawa, T., Fuse, T., Yamanouchi, U., Kubo, T., Shimatani, Z., ... & Yoshimura, A. (2004). Ehd1, a B-type response regulator in rice, confers short-day promotion of flowering and controls FT-like gene expression independently of Hd1. *Genes & development*, 18(8), 926-936.
- [97] Jämsä, S., Ahola, P., & Viitaniemi, P. (2000). Long term natural weathering of coated ThermoWood. *Pigment & resin technology*, 29(2), 68-74.
- [98] Duval, M., Legrand, F., Faye, A., Escot, A., Vernois, S., Rohrlich, P., ... & Vilmer, E. (2000). Analgésie contrôlée par le patient dans la douleur prolongée de l'enfant. Etude ouverte prospective de faisabilité d'une méthode standardisée. *Archives de pédiatrie*, 7(5), 474-480.
- [99] Follrich, J., Müller, U., & Gindl, W. (2006). Effects of thermal modification on the adhesion between spruce wood (*Picea abies* Karst.) and a thermoplastic polymer.

Chapitre 5: Propriétés mécanique du bois

5.1 Autres propriétés du bois traité thermiquement

a. Couleur

La couleur est une propriété du bois très importante pour le consommateur et dans certains cas, il est le facteur déterminant pour le choix d'un bois spécifique, car le point de vue décoratif domine souvent. En effet, les architectes d'intérieur et d'extérieur sont à la recherche de matériaux bois dont on peut contrôler dans la masse les nuances de couleurs, pour par exemple permettre le renouvellement partiel de bardage ou de toit en bois dans des sites classés monuments historiques, ou pour que le matériau se fonde dans la nuance de couleur du site d'implantation. Le traitement thermique change la couleur naturelle du bois. En fonction de la température de traitement, le bois devient brun tabac. Cette couleur est uniforme dans la masse du bois. Le traitement permet ainsi de donner l'apparence d'un bois noble (cerisier, teck, noyer) à une essence de faible valeur marchande (résineux, peuplier). La plupart des études sur la couleur du bois quantifie la couleur par la méthode CIE Lab (Commission International d'Eclairage avec un système à trois axes : la clarté (L^*) de 0% (noir) à 100% (blanc), a^* du vert (-a) au rouge (+a) et b^* du bleu (-b) au jaune (+b)). Viitaniemi et al. (1997) ont trouvé une bonne corrélation entre L^* et la température de traitement de *Pinus sylvestris* [1]. Les échantillons deviennent plus foncées avec l'augmentation du temps et la température du traitement [2, 3, 4, 5, 6]. Esteves et al. (2008d) ont indiqué que des changements notables de couleur, pourraient être obtenus pour des faibles pertes de masse de 2 à 4%, mais l'effet dépend de l'intensité de traitement et il est lié à la composition chimique du bois traité thermiquement [7].

La couleur sombre du bois traité thermiquement est souvent justifiée par la formation de produits colorés issus de la dégradation des hémicelluloses [8, 9, 10] et aux extractibles qui semblent participer à la couleur du bois traité thermiquement [11, 12]. La formation de produits d'oxydation tels que les quinones, est également indiquée comme raison du changement de la couleur [13, 2, 4]. Les variations de couleur du bois traité exposé aux rayons ultraviolets ont été étudiées par Ayadi et al. (2003) qui ont constaté que la variation de couleur des échantillons traités après 835 h d'exposition est inférieure à celle du bois non traité [14].

L'amélioration s'explique par l'augmentation des groupes phénoliques et la stabilisation de la lignine au cours du traitement thermique.

b. Usinage

Le bois traité thermiquement s'usine bien, cependant il génère de très fines poussières difficiles à piéger et d'autre part la friction de ces poussières dans les systèmes conventionnels d'aspiration peut provoquer une charge électrostatique qui peut générer un incendie par arc électrique.

c. Odeur

Le bois traité thermiquement a une odeur caractéristique de "fumée" qui est progressivement réduite lorsque le bois est en cours d'utilisation, ce qui pourrait être due au furfural [3, 15].

5.2 Contrôle qualité du bois traité thermiquement

Le problème majeur du bois traité thermiquement reste la conduite industrielle de cette opération. Cependant, le matériau bois final a déjà été produit à l'échelle industrielle et ses propriétés dépendent fortement des paramètres du procédé. Alors qu'il y a un manque de méthodes de contrôle de la qualité du bois traité thermiquement, un développement d'une méthode fiable et rapide pour la post-évaluation de la qualité du processus est nécessaire. Plusieurs auteurs ont essayé de trouver un paramètre de contrôle de la qualité du bois modifié thermiquement. Weiland et Guyonnet (2001) proposent une technique analytique reposant sur la comparaison «d'empreintes» obtenues par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GCMS [16]. Cette technique peut être considérée comme un bon outil d'expertise du traitement thermique. Korosec et al. (2009) ont proposé la thermogravimétrie comme méthode potentielle pour la détermination du degré de modification lors du traitement thermique de l'épicéa (*Picea abies*) [17]. Avec l'aide de la méthode chimiométriques multivariée, l'équipe de Kotilainen ont réussi à résoudre ce problème en mesurant les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) [18] ou la réflectance des spectres UV/Visible [19] des échantillons représentatifs avec des pertes de masse connues et en les comparant à celles inconnues. Hinterstoisser et al. (2003) proposent que l'infrarouge (NIR) de la surface du bois traité thermiquement puisse être utilisé pour un contrôle fin, puisque les différences sont élevées [20]. Ces auteurs ont observé des différences dans les spectres infrarouges du bois d'épicéa traité à 167°C à des temps de 1,5 h à 48 h, et des écarts importants ont été

observés entre les échantillons traités à 18 et 48 h. Une relation étroite entre les modifications chimiques et les spectres infrarouges (NIR) du bois de hêtre modifié a été signalée [21]. En utilisant la spectroscopie NIR, une sonde de fibre sur la surface radiale des échantillons a été testée pour prédire les propriétés du pin (*Pinus pinaster*) et d'eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) traités thermiquement par Esteves et Pereira (2008a) [22, 23], et des courbes d'étalonnage ont été mises au point en fonction de la perte de masse, de l'humidité d'équilibre, de la stabilité dimensionnelle, de MOE, de la résistance à la flexion, des paramètres de couleur CIE $L^*a^*b^*$ et du taux d'extraits.

Mehrotra et al. (2010) ont proposé la spectroscopie dans le proche infrarouge (NIRS) comme méthode non destructive de contrôle du bois traité thermiquement [24]. Récemment González-Peña et al. (2009b) ont proposé la méthode d'analyse spectroscopique moyen-infrarouge comme outil de prédiction des propriétés du bois traité thermiquement [25]. Une autre méthode de contrôle qualité a été signalée par Rapp et al. (2006) basée sur l'impact des hautes énergies multiples, ce qui n'est pas affecté par l'érosion ou les fissures, même si elle a l'inconvénient d'être une analyse destructive [26]. Repellin et Guyonnet (2003) ont étudié l'utilisation de trois méthodes non-destructives pour la classification de la qualité du bois traité thermiquement, principalement la perte de masse, L^* et certains paramètres mécaniques tels que le module de Young [27]. Cependant L^* et la perte de masse sont les propriétés qui caractérisent le mieux la qualité du bois de hêtre traité thermiquement, bien que les résultats ne soient pas bons pour d'autres essences. Patzelt et al. (2003) suggèrent que la couleur puisse être utilisée comme une méthode de contrôle du bois traité thermiquement, car elle a une corrélation significative avec la perte de masse due aux réactions de thermodégradation [28]. La même chose a été confirmée par Bekhta et Niemz (2003) et Welzbacher et al. (2007a), qui ont affirmé que la couleur peut être utilisée pour prévoir les modifications mécaniques du bois traité thermiquement [4, 29]. Les mesures de la couleur dans le système CIE $L^*a^*b^*$ ont également été mentionnées comme une approche possible pour déterminer la qualité du bois traité thermiquement [29]. Paul et al. (2007) ont mis en évidence la bonne corrélation entre la réduction de l'humidité d'équilibre (EMC) du bois traité et la résistance fongique [30]. Ils ont proposé alors ce paramètre

comme outil efficace pour la détermination de la durabilité du bois modifié thermiquement. Welzbacher et al. (2007a), en comparant les valeurs obtenues de l'ASE (anti-swelling efficiency) pour différentes températures de traitement et la perte de masse correspondant, ont suggéré que l'ASE, sans indication de la température de traitement, est un outil inadapté pour caractériser l'intensité de traitement du bois traité thermiquement [29]. En raison de l'importance des réactions de déshydratation pendant le traitement thermique, les auteurs ont étudié les modifications atomiques du ratio O/C comme marqueur potentiel pour évaluer l'intensité du traitement thermique en utilisant différentes méthodes comme XPS [31] ou la microanalyse [32, 33]. Les résultats ont montré que la composition élémentaire du bois traité thermiquement est en corrélation avec la perte de masse causée par les

5.3 Défaut du bois : Parmi les anomalies de structure, on cite :

- Nœud : se situe à la jonction du tronc et d'une branche,

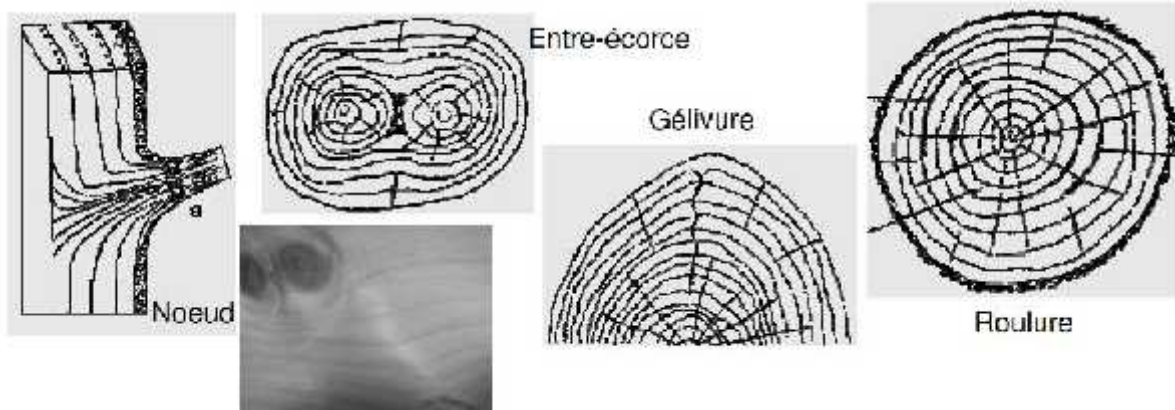


Figure 20 Schéma illustratif du contreplaqué.

- L'entre écorce : présence de l'écorce dans la masse du bois,

- Gélivures et gerçures roulures : fentes circulaires constituées par le décollement de deux couches annuelles.

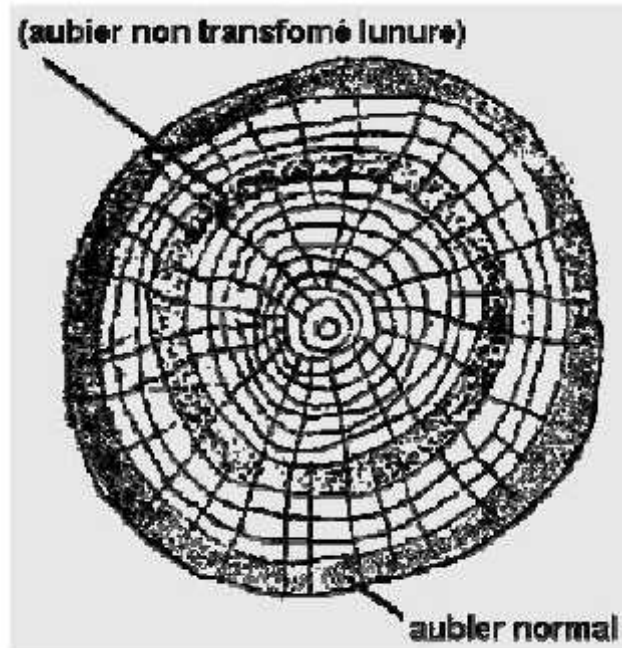


Figure 21 Altération du bois

- Roulures : fentes circulaires constituées par le décollement de deux couche annuelle

5.4 Altération du bois Les principales altérations du bois portent sur la composition du bois avant ou après abattage :

- Coloration anormale du cœur : due à une concentration de tanin,
- Lunure : zone d'aubier intercalé dans le cœur, - Pourriture : provoqué par certains champignons

5.5 Classification des bois massifs

Le bois est une matière organique, parmi ces principaux constituants organiques nous pouvons citer la cellulose environ 50% et la lignine environ 20%. Le bois est la matière ligneuse et compacte qui compose les branches, le tronc et les racines d'un arbre.

Chimiquement le bois se compose presque toujours de 50% de carbone, 42% d'oxygène, 6% d'hydrogène, 1% d'azote et 1% d'éléments divers. Le bois a des qualités et des défauts dont il faut tenir compte dans le façonnage et surtout dans l'assemblage, même des plus petits objets plusieurs critères de classification possible :

- bois indigènes ou bois d'importation
- au sein de chacune de ces catégories : bois de feuillus ou bois de résineux
- parmi les essences de feuillus indigènes : - Les bois très légers (densité 0,4 à 0,5) : le peuplier, le saule, le tilleul, - Les bois légers (densité 0,5 à 0,65) : l'aulne, le bouleau et le tremble, - Les bois demi-lourds (densité 0,65 à 0,8) : le charme, le châtaignier, le chêne, l'érable, le frêne, le hêtre, le merisier, le noyer, l'orme, le platane, le poirier, - Les bois lourds (densité 0,8 à 0,95) : le buis, le chêne vert, le cornouiller, le sorbier,...
- parmi les résineux indigènes : les pins, cyprès, épicéas, sapins, mélèzes, cèdres (classement par ordre de densité croissante).

5.6 Différentes formes de bois

a- Le contreplaqué

La fabrication du contre-plaqué consiste à dérouler à l'aide d'une grande machine des troncs d'arbres et à obtenir de minces feuilles de bois appelés plis. Les couches de bois sont ensuite collées les unes sur les autres en contrariant les fils du bois. Les couches de bois sont collées en nombre impair. Le pli intérieur constitue l'âme. Les procédés de collage, la découverte de colles nouvelles ont permis une association idéale des bois. Le bois le plus utilisé pour la fabrication du contre plaqué est l'okoumé, le peuplier. Il existe en épaisseur de 3 à 7 mm. On le désigne par le bois constituant les plis extérieurs, par exemple contreplaqué peuplier 5mm.

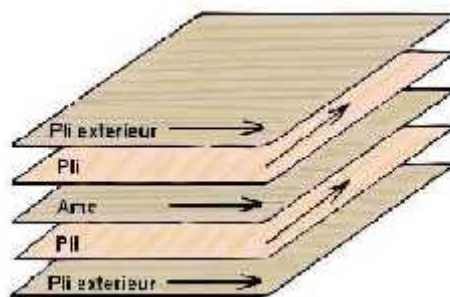


Figure 22 Schéma illustratif du panneau.

b- **Le panneau** Le panneau fort ou panneau latté est constitué par une âme formée de lamelles de sapin collées les unes contre les autres. Les deux faces sont constituées par un pli collé à contre fil.

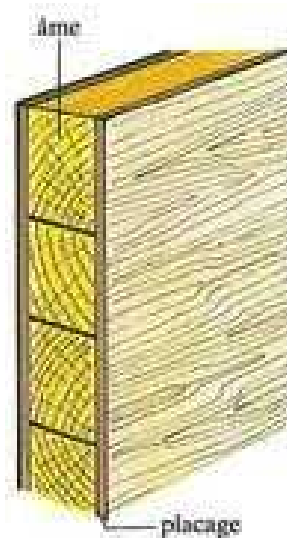


Figure 23 Schéma illustratif du panneau.

c-L'aggloméré de copeaux (novopan) et l'aggloméré de fibres (pavatex) Les copeaux de bois ou les fibres végétales sont agglomérés par des colles. Ils sont classés par densité, cette caractéristique commande les propriétés physiques et mécaniques des panneaux: - tendre : 230 à 400 kg le m² - dur : 480 à 850 kg le m² - extra dur : plus de 950 kg le m² On peut placer dans cette catégorie un panneau de fibres appelé Medium Density Fiberboard ou MDF.

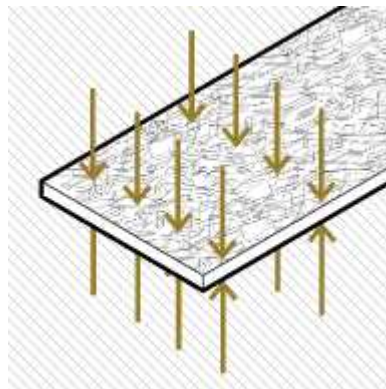


Figure 24 Schéma illustratif du panneau.

d- Le lamifié (formica) Ils sont constitués à partir de matières cellulosiques de bois ou de matières plastiques. Ils ont appréciés pour leur coloris et leur résistance à l'usure aux rayures

et à la chaleur. La finition existe en mat ou en brillant. Leur grande dureté fait que les outils s'abîment rapidement.

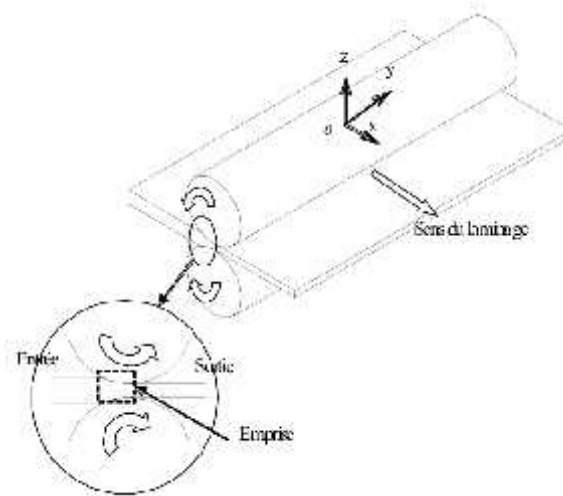


Figure 25 Schéma illustratif du lamifié.

5.7 Propriété du bois

a- Sa solidité La solidité du bois n'est pas une légende mais la réalité, c'est même l'une de ses principales caractéristiques, l'élément fort de son image. Cette solidité s'explique par sa masse volumique. Pour les bois de structure, elle se situe entre 700 et 800 kg/m³ (à 12% d'humidité).

b- Sa durabilité La durabilité naturelle est la propriété que possèdent les bois à résister aux atteintes des

organismes destructeurs (champignons, insectes). La présence d'une forte proportion de tanin dans le bois est la raison de sa grande durabilité. Le bois de cœur résiste très bien aux alternances de sécheresse et d'humidité. Le bois exposé directement aux intempéries, s'il n'est pas au contact du sol, a une espérance de vie de plusieurs siècles.

c- Sa résistance mécanique Les caractéristiques mécaniques du bois dépendent pour une large partie de sa densité.

Résistant en compression axiale, il l'est tout autant en flexion statique et offre une grande élasticité. Le tableau ci-dessous résume les principales propriétés physiques du chêne comparées au douglas et à l'épicéa

d- Son pouvoir d'isolation Le bois a un très fort pouvoir d'isolation thermique, directement lié à sa structure. Il permet ainsi de conserver la chaleur à l'intérieur d'une pièce mais aussi de préserver celle-ci des températures extérieures. C'est l'une des raisons pour laquelle il est apprécié dans l'habitat car, outre son aspect chaleureux et esthétique, il procure une véritable valeur ajoutée en terme d'économie d'énergie. Il est également un bon isolant phonique.

e- Son comportement au feu Le bois dense, est mauvais conducteur de chaleur, ce qui constitue un véritable atout pour lutter contre les incendies et offre donc une meilleure sécurité aux utilisateurs. En cas d'incendie, les pièces de chêne se déforment peu. Un effondrement soudain n'est pas à craindre comme il peut l'être avec d'autres matériaux.

Exercice

Une entreprise a mis au point un bois composite imputrescible, trois fois plus rigide que le bois classique, beaucoup plus résistant au feu et... translucide ! L'entrepreneur cible le marché du design mais souhaite se tournervers le secteur de la construction



figure 1 - bois translucide



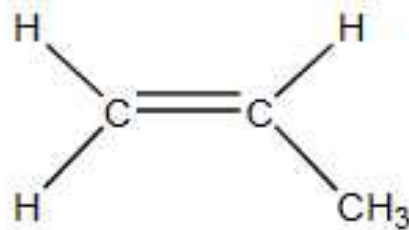
figure 2- sapin cavités vides (gauche) et cavités pleines (droite)

Le bois est constitué principalement de cellulose (environ 50 %), d'hémicellulose (15 à 25 %) et de lignine (de 20 à

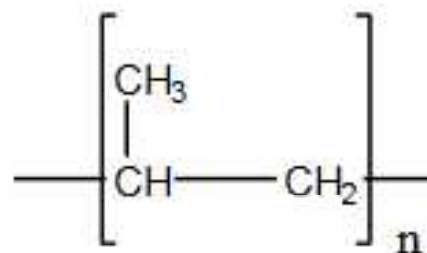
30%). La lignine est un polymère naturel qui assure la rigidité des plantes. On peut élaborer ce bois translucide par deux procédés légèrement différents.

Le premier procédé consiste à dissoudre une grande partie de la lignine, de la remplacer par un monomère qui occupe les cavités vacantes, puis de faire polymériser ce monomère par irradiation. Le polymère créé s'incorpore alors dans la structure de cellulose et de lignine

restante (figure2-droite).Le monomère utilisé par ce premier procédé est un propylène (propène) biosourcé dont une formule est donnée ci-dessous :



1. A partir de la formule du monomère, justifier que la réaction de polymérisation est une polyaddition. Une formule du polymère obtenu est alors :



2. Calculer la masse molaire du motif M_{motif} puis en déduire la masse molaire moyenne du polymère $M_{\text{polymère}}$ sachant que l'indice de polymérisation moyen est environ égal à 2 000.

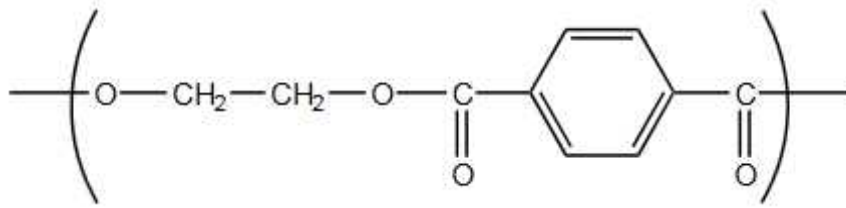
Données : masses molaires atomiques

(C) = 12 g.mol⁻¹ ; M(H) = 1 g.mol⁻¹

3. Le polymère utilisé lors de cet autre procédé doit-il être thermoplastique ou thermodurcissable ? Justifier

4. L'entreprise envisage d'utiliser un polyester, le polytéréphtalate d'éthylène (PET), dont une formule semi-développée du motif est donnée ci-dessous :





4.1. Le PET est-il produit par une réaction de polyaddition ou bien par une réaction de polycondensation ?

Justifier.

4.2. Ecrire les formules semi-développées des deux monomères nécessaires à la formation du PET.

5. Quelques propriétés de polymères sont présentées dans le tableau ci-dessous. Préciser quels polymères pourraient être utilisés par ce deuxième procédé, sachant que ce matériau est prévu pour une décoration intérieure.

Nom du polymère	Tv (température de transition vitreuse en °C)	Tf (température de fusion en °C)
polytéréphtalate d'éthylène (PET)	70	245
polysuccinate de butylène (PBS)	-35	115
polytéréphtalate de butylène (PBT)	60	225
acide polylactique (PLA)	60	150

Correction

1. Le monomère est un alcène, il y a rupture de la double liaison lors de la polymérisation, c'est donc un polyaddition.

2. • Masse molaire du motif :

$$M_{\text{motif}} (\text{g. mol}^{-1}) = (\text{C}_3\text{H}_6) = 3 \times (\text{C}) + 6 \times (\text{H}) = 3 \times 12,0 + 6 \times 1,0 = 42,0 \text{ g. mol}^{-1}$$

• Par définition le degré de polymérisation est donné par la formule :

$$(\text{polymère}, \emptyset) = (\text{polymère}, \text{g. mol}^{-1}) / M_0(\text{motif}, \text{g. mol}^{-1})$$

Ainsi la masse molaire du polymère se calcule par la formule :

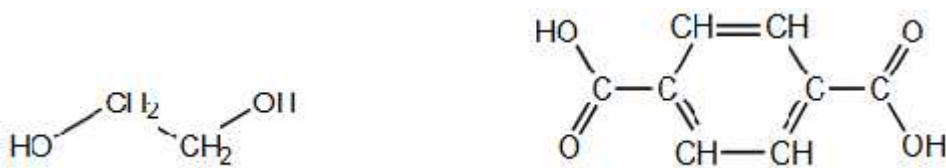
$$M_{\text{polymère}}(\text{g. mol}^{-1}) = (\text{polymère}, \emptyset) \times (\text{g. mol}^{-1})$$

$$\text{ici } M_{\text{polymère}}(\text{g. mol}^{-1}) = 2000 \times 42,0 = 84\,000 = 84 \text{ kg. mol}^{-1}$$

3. Le polymère utilisé doit être un thermoplastique, car il doit être passé à l'état liquide pour être injecté dans le bois et repasser à l'état solide ensuite lors du refroidissement.

4.1. Il s'agit d'une polycondensation car il y a formation d'un ester et libération d'une molécule d'eau.

4.2. Les 2 monomères nécessaires à la formation du PET :



5. Les polymères qui peuvent être utilisés pour une décoration d'intérieur sont ceux dont la température de transition vitreuse est supérieure à la température standard dans une pièce soit environ 20°C. On peut donc utiliser le PET, le PBT et le PLA

Reference

- [1] Viitanen, H., Paajanen, L., Saranpää, P., & Viitaniemi, P. (1997). Durability of larch (*Larix* spp) wood against brown-rot fungi. In *The International Research Group on Wood Preservation, 28th Annual Meeting, Vancouver, Canada, 26-30 May, 1997. Proceedings*. CA.
- [2] Kakinuma, T., Nakamura, K., Wakugawa, M., Mitsui, H., Tada, Y., Saeki, H., ... & Tamaki, K. (2001). Thymus and activation-regulated chemokine in atopic dermatitis: serum thymus and activation-regulated chemokine level is closely related with disease activity. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 107(3), 535-541.
- [3] Tjeerdsma, B. F., Stevens, M., Militz, H., & Acker, J. V. (2002). Effect of process conditions on moisture content and decay resistance of hydro-thermally treated wood.
- [4] Bekhta, P., & Niemz, P. (2003). Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood.

- [5] Mitsui, K., Tokuzawa, Y., Itoh, H., Segawa, K., Murakami, M., Takahashi, K., ... & Yamanaka, S. (2003). The homeoprotein Nanog is required for maintenance of pluripotency in mouse epiblast and ES cells. *Cell*, 113(5), 631-642.
- [6] Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T., & Matsumura, M. (2004). Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General*, 265(1), 115-121.
- [7] Esteves, B., Domingos, I., & Pereira, H. (2008). Pine wood modification by heat treatment in air. *BioResources*, 3(1), 142-154.
- [8] Esteves, B., Velez Marques, A., Domingos, I., & Pereira, H. (2008). Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Science and Technology*, 42, 369-384.
- [9] Sundqvist, B. (2004). *Colour changes and acid formation in wood during heating* (Doctoral dissertation, Luleå tekniska universitet).
- [10] Kumar, S., Kumar, R., & Mehrotra, S. P. (2010). Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer. *Journal of materials science*, 45, 607-615.
- [11] Reid, S. D., Dockray, J. J., Linton, T. K., McDonald, D. G., & Wood, C. M. (1997). Effects of chronic environmental acidification and a summer global warming scenario: protein synthesis in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 54(9), 2014-2024.
- [12] Sundqvist, B., & Morén, T. (2002). The influence of wood polymers and extractives on wood colour induced by hydrothermal treatment. *European Journal of Wood and Wood Products*, 60(5), 375-376.
- [13] Tjeerdsma, B. F., Boonstra, M., Pizzi, A., Tekely, P., & Militz, H. (1998). Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 56(3), 149-153.
- [14] Damak-Ayadi, S., & Pesqueux, Y. (2003). La théorie des parties prenantes en perspective. *Communication présentée à la journée de l'Association Internationale de Management Stratégique «Développement Durable et Entreprise», Angers, 15.*
- [15] Peters, G. P. (2008). From production-based to consumption-based national emission inventories. *Ecological economics*, 65(1), 13-23.
- [16] Vallet, C., Alves, E., Mila, I., Pollet, B., Weiland, J. J., Guyonnet, R., & Lapierre, C. (2001). Rétification du bois de pin maritime: impact sur la structure des lignines en relation avec les performances du bois matériau. *Les Cahiers Scientifiques du Bois*, 155-165.

- [17] Korosec, P., Erzen, R., Silar, M., Bajrovic, N., Kopac, P., & Kosnik, M. (2009). Basophil responsiveness in patients with insect sting allergies and negative venom specific immunoglobulin E and skin prick test results. *Clinical & Experimental Allergy*, 39(11), 1730-1737.
- [18] Heiro, M., Nikoskelainen, J., Engblom, E., Kotilainen, E., Marttila, R., & Kotilainen, P. (2000). Neurologic manifestations of infective endocarditis: a 17-year experience in a teaching hospital in Finland. *Archives of internal medicine*, 160(18), 2781-2787.
- [19] Hakanen, A., Kotilainen, P., Huovinen, P., Helenius, H., & Siitonen, A. (2001). Reduced fluoroquinolone susceptibility in *Salmonella enterica* serotypes in travelers returning from Southeast Asia. *Emerging infectious diseases*, 7(6), 996.
- [20] Gierlinger, N., Jacques, D., Schwanninger, M., Wimmer, R., Hinterstoisser, B., & Pâques, L. E. (2003). Rapid prediction of natural durability of larch heartwood using Fourier transform near-infrared spectroscopy. *Canadian Journal of Forest Research*, 33(9), 1727-1736.
- [21] Schwanninger, M. J. C. R., Rodrigues, J. C., Pereira, H., & Hinterstoisser, B. (2004). Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational spectroscopy*, 36(1), 23-40.
- [22] Fernandes, P. M., & Rigolot, E. (2007). The fire ecology and management of maritime pine (*Pinus pinaster* Ait.). *Forest Ecology and Management*, 241(1-3), 1-13.
- [23] Esteves, B., Domingos, I., & Pereira, H. (2008). Pine wood modification by heat treatment in air. *BioResources*, 3(1), 142-154.
- [24] Kumar, S., Kumar, R., & Mehrotra, S. P. (2010). Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer. *Journal of materials science*, 45, 607-615.
- [25] González-Peña, M. M., Curling, S. F., & Hale, M. D. (2009). On the effect of heat on the chemical composition and dimensions of thermally-modified wood. *Polymer degradation and stability*, 94(12), 2184-2193.
- [26] Hug, K., Röösl, M., & Rapp, R. (2006). Magnetic field exposure and neurodegenerative diseases—recent epidemiological studies. *Sozial-und Präventivmedizin*, 51, 210-220.
- [27] Repellin, V., & Guyonnet, R. (2003, April). Evaluation of heat treated beech by non destructive testing. In *First European Conference on Wood Modification 2003 3 au 4 avril*.
- [28] Bauer, M., Polzin, S., & Patzelt, D. (2003). Quantification of RNA degradation by semi-quantitative duplex and competitive RT-PCR: a possible indicator of the age of bloodstains?. *Forensic science international*, 138(1-3), 94-103.

- [29] Brischke, C., Welzbacher, C. R., Brandt, K., & Rapp, A. O. (2007). Quality control of thermally modified timber: Interrelationship between heat treatment intensities and CIE L* a* b* color data on homogenized wood samples.
- [30] Chawarska, K., Paul, R., Klin, A., Hannigen, S., Dichtel, L. E., & Volkmar, F. (2007). Parental recognition of developmental problems in toddlers with autism spectrum disorders. *Journal of autism and developmental disorders*, 37, 62-72.
- [31] Inari, G. N., Petrissans, M., Lambert, J., Ehrhardt, J. J., & Gerardin, P. (2006). XPS characterization of wood chemical composition after heat treatment. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 38(10), 1336-1342.
- [32] Candelier, K., Dumarcay, S., Petrissans, A., Gerardin, P., & Pétrissans, M. (2014). Advantage of vacuum versus nitrogen to achieve inert atmosphere during softwood thermal modification.
- [33] Šušteršič, Ž., Mohareb, A., Chaouch, M., Pétrissans, M., Petri, M., & Gerardin, P. (2010). Prediction of the decay resistance of heat treated wood on the basis of its elemental composition. *Polymer Degradation and Stability*, 95(1), 94-97.

Chapitre 6: Mousses ou solides cellulaires

6. Matériaux poreux

Les matériaux poreux sont aussi appelés matériaux cellulaires. Le mot cellule provient du Latin cella qui représente un petit compartiment, un espace clos. Les matériaux poreux correspondent à un assemblage de cellules avec des arêtes solides ou des faces, collées les unes aux autres afin de remplir l'espace [1]. Ce type de matériau est courant dans la nature : bois, éponge, liège et corail par exemple. Les hommes utilisent ce type de matériau cellulaire depuis des siècles : la construction des pyramides d'Égypte a nécessité l'utilisation d'objet en bois il y a environ 5 000 ans. Les Romains se servaient de liège comme bouchon de bouteilles de vin. Plus récemment, les hommes ont fabriqué leur propre matériau cellulaire. On les retrouve ainsi des objets les plus simples et courants (gobelets jetables) jusqu'aux matériaux les plus techniques (cockpits des avions). Bien qu'utilisé depuis des siècles, ce type de matériau suscite un engouement important récent dans le domaine de la recherche. Comme le montre la Figure 7 (cf. partie « Mousses polyHIPEs») le nombre d'étude concernant les matériaux poreux est en constante progression depuis 1990. Il existe de nos jours des mousses solides de différentes natures : non seulement en polymère mais aussi en métal, en céramique ou encore en verre. Elles sont de plus en plus utilisées dans de nombreux domaines qui exploitent les propriétés liées à la combinaison de leur nature et de leur structure particulière. Dans cette première partie les matériaux poreux seront présentés ainsi que les différents domaines d'application montrant l'importance de la connaissance et de la maîtrise de ce type de matériau. Une attention particulière sera donnée aux mousses solides polymères et à leurs différentes techniques d'obtention.

Définition

Les matériaux poreux sont définis comme des matériaux qui contiennent des pores (ou cellules) de gaz entourées par une matrice dense qui est généralement un liquide ou un solide⁵. Ils forment un réseau interconnecté de poutres et/ou de plaques solides qui représentent respectivement les arêtes et les faces des pores [2]. Il est possible de créer des mousses de natures différentes, les plus courantes étant celles à base de polymère, mais il en existe aussi

en métal, en céramique ou encore en verre. Les familles de mousses polymères les plus présentes actuellement sur le marché sont à base de polyuréthane, de polystyrène ou de polyvinyle mais il est possible d'en trouver synthétisées à partir de nombreux autres polymères. Les premières tentatives d'élaboration de mousses métalliques remontent aux années 1960. On trouve ainsi sur le marché des mousses de différents types de métal et d'alliage allant de l'aluminium à l'acier en passant par le zinc, le cuivre et le nickel. Les mousses céramiques sont très intéressantes pour des applications à haute température⁷ ou pour des applications médicales⁸. Elles utilisent majoritairement de la zircone ou de l'alumine. D'autre part, on retrouve dans le domaine du médical des mousses en verre comme échafaudage pour la régénération osseuse par exemple.

Les mousses peuvent être classées selon 2 catégories : Les mousses à porosité ouverte : 2 pores adjacents sont séparés par des arêtes ou des faces trouées. Les pores ne sont pas complètement enfermés par des faces pleines, il y a donc des interconnexions entre les pores voisins. Les mousses à porosité fermée : 2 pores adjacents sont séparés par des faces pleines fermées. Il n'y a pas de interconnexion entre 2 pores voisins.

La Figure 1 montre un exemple de mousses polymères (a) à base de polyéthylène avec une structure à porosité fermée¹⁰ et (b) à base de polyéthylène et polypropylène (50-50) à porosité ouverte¹¹.

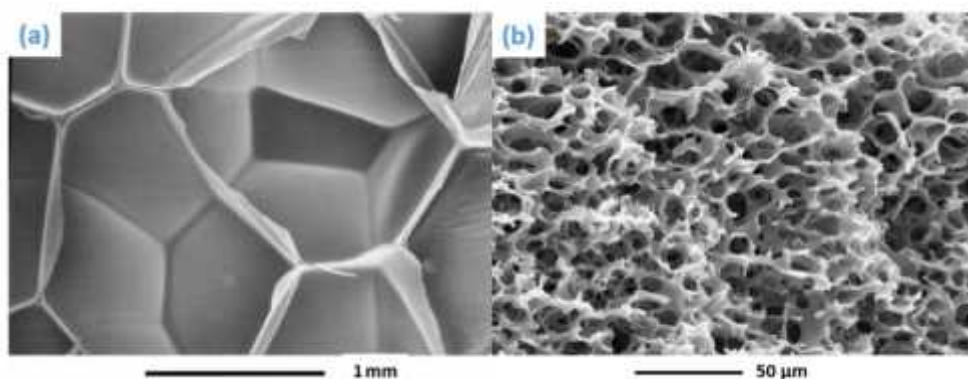


Figure 26. Mousses à base de polyéthylène avec une porosité (a) fermée¹⁰ et (b) ouverte.¹¹

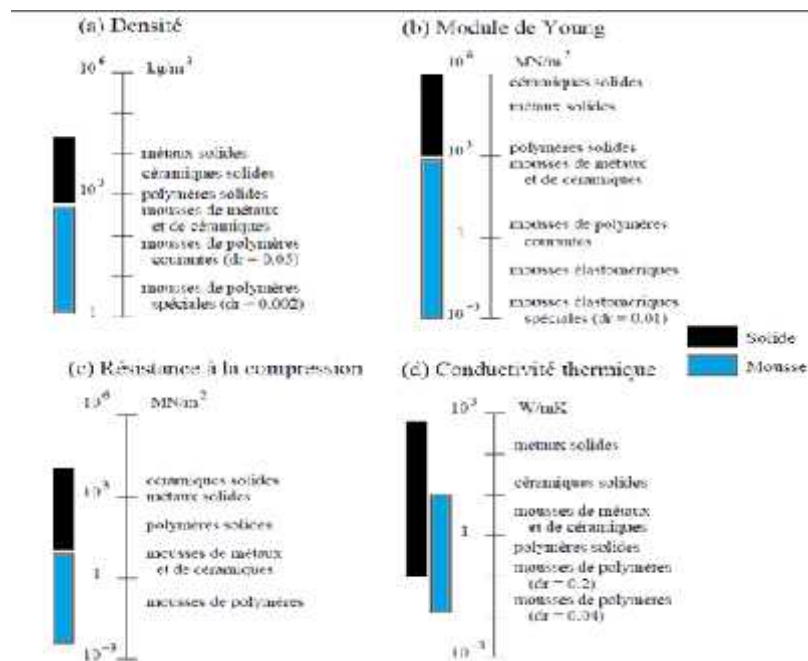
Sur la Figure 1 (a) le pore est isolé de ses voisins par un film mince continu. Sur la Figure 1 (b) le pore est connecté à ses voisins par des « fenêtres », appelée interconnexions, présentes au milieu du film mince qui définit la limite avec ses voisins. D'après la définition IUPAC on distingue trois catégories de pores selon leur taille : Les micropores dont la taille est inférieure à 2 nm. Les mésopores dont la taille est comprise entre de 2 nm et 50 nm. Les macropores dont la taille est supérieure à 50 nm.

Il existe des matériaux à porosité « hiérarchisée » c'est-à-dire des matériaux possédant différents types de pores.

6.1 Propriétés des mousses solides et applications

6.1. Propriétés des mousses solides

Les mousses solides permettent d'étendre de manière considérable la gamme des propriétés disponibles. Elles combinent une matrice polymère remplie de gaz leur procurant une très faible densité. La combinaison des propriétés, dues à la structure mésoscopique de la mousse et à la nature physico-chimique du polymère, leur permet ainsi des fournir des matériaux pour des applications qui ne peuvent être réalisées facilement avec des solides denses. La Figure 2 présente les quatre caractéristiques typiques des mousses : la densité, le module d'Young, la résistance à la compression et la conductivité thermique [3, 4]. Les rectangles noirs représentent la gamme atteinte par les matériaux denses solides et les rectangles bleus ceux des mousses.



Pour ces quatre propriétés l'utilisation de mousse solide permet de gagner une décade à minima pour la conductivité thermique et au moins 3 décades pour les autres propriétés. Les mousses permettent donc d'accéder à des ordres de grandeurs pour la densité, le module d'Young, la résistance à la compression et la conductivité thermique que les polymères en masse ne peuvent pas atteindre. Les polymères en masse ont des densités très faibles et peuvent accepter des déformations très importantes (0,7 et plus). Les métaux bruts se distinguent par une forte densité, une très bonne conductivité thermique mais une faible capacité de déformation. Les verres et les céramiques présentent une densité et une conductivité thermique intermédiaire entre les polymères et les métaux. Ils ont une très bonne résistance à la chaleur. En revanche ils ont un comportement fragile qui leur offre une très faible résistance aux déformations mécaniques.

Tous ces types de matériaux peuvent aussi être synthétisés sous forme de mousse leur conférant des propriétés adaptées à des applications pour lesquelles des solides denses ne pourraient pas convenir.

6.2. Applications des matériaux poreux

Les 4 diagrammes présentés à la Figure 2 sont directement liés à 4 domaines d'applications majeurs des mousses solides : l'isolation thermique, l'emballage, les matériaux de structures de construction, et la flottabilité^{12. i}.

6.3. Isolation thermique

La plus large application faisant appel aux mousses polymères et en verre est l'isolation thermique. Il y a plus de mousses utilisées dans le domaine de l'isolation thermique que dans tous les autres domaines. Des matériaux aussi simples que ceux utilisés pour fabriquer certaines tasses à café ou aussi élaborés que les revêtements des propulseurs des fusées reposent sur la faible conductivité des mousses [5]. Les bâtiments récents, les systèmes de transports réfrigérés ou les bateaux de transport de gaz naturels utilisent tous les avantages de la faible conductivité thermique des mousses polymères expansées. Tous ces exemples utilisent des mousses à porosité fermée. Lors d'une mise à température d'un système (aussi bien pour des températures très basses que très hautes), une grande quantité de l'énergie est dépensée pour amener à température le contenant, or pour les matériaux poreux l'énergie est

d'autant plus faible que la masse thermique est faible, augmentant ainsi l'efficacité du contenant. ii.

6.4. Emballage

Le deuxième domaine d'application utilisant le plus les mousses solides est celui de l'emballage. Un emballage efficace doit absorber l'énergie d'un impact ou d'une force générée par décélération sans transférer au contenu des contraintes pouvant entraîner des dommages. Les mousses sont particulièrement adaptées pour ce genre de fonction puisqu'elles peuvent accepter de grandes déformations (70% et plus) à contrainte constante, leur permettant ainsi d'absorber une grande quantité d'énergie [6]. Les mousses offrent aussi des avantages : la facilité de moulage permet de bien emballer des objets de formes compliqués pour le protéger et ce à un moindre coût. Les polymères les plus utilisés pour réaliser ces matériaux sont le polystyrène, le polyuréthane et le polyéthylène. Ce sont fréquemment des mousses à porosité fermée comme dans le cas des emballages alimentaires. iii. Matériaux de structure

Nombre de matériaux naturels de structures sont des solides poreux : le bois, le corail et les os supportent des cycles de chargement sur de très longues périodes. Citons comme autre exemple synthétique les échafaudages servant de support à la reformation d'os suite à une fracture dans le domaine biomédical. Ce sont ici des exemples de matériaux à porosité ouverte. iv.

6.4. Flottabilité

Les matériaux poreux sont utilisés dans le domaine maritime. Les plastiques poreux à porosité fermée sont largement utilisés comme support de structures flottantes ou dans la flottaison des bateaux. Les mousses résistent bien mieux aux dégâts que les sacs de flottaison même lorsqu'elles sont très endommagées [7]. De plus elles ne s'oxydent pas et ne rouillent pas dans le temps permettant d'avoir un matériau très stable.

Voies de synthèse des mousses solides polymères

Il existe de nombreuses voies pour synthétiser des matériaux poreux. Pour les mousses de polymères on dénombre 3 méthodes principales : L'expansion d'un gaz Un phénomène de séparation Une polymérisation via l'utilisation d'un moule (appelé 'template' en anglais)

D'autres méthodes de fabrication pour les mousses de type métallique, céramique ou à base de verre existent mais elles ne seront pas développées ici car cela ne fait pas l'objet de ce travail.

6.5. Expansion d'un gaz

La méthode dite d'expansion d'un gaz pour les matériaux polymères implique la mise en œuvre d'un porogène gazeux durant l'étape de polymérisation afin de générer de la porosité dans la matrice polymère avant qu'elle ne soit totalement réticulée [8]. Ce dégagement gazeux peut être soit induit par la réaction de polymérisation elle-même soit généré par la décomposition ou la vaporisation d'un additif. La macroporosité peut également être directement générée par l'utilisation de gaz tels que le dioxyde de carbone, l'azote ou l'air dans des polymères fondus. La Figure 3 représente un schéma illustrant les différentes étapes de cette méthode.

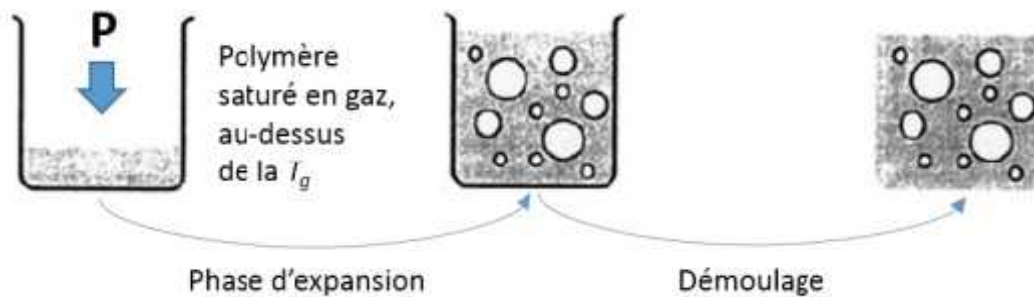


Figure 27. Technique d'élaboration de mousse par expansion d'un gaz

Cette méthode conduit à des mousses de faible densité possédant des porosités ouvertes (éponges, mousses souples) ou fermées. Le dégagement gazeux n'est pas facilement contrôlable ce qui implique une distribution de taille des pores très large [9]. Les additifs générateurs de mousse peuvent être des agents chimiques ou physiques. Les agents chimiques sont des composés qui produisent un gaz par réaction chimique entre plusieurs composés ou par décomposition thermique. Les agents physiques sont des substances qui peuvent passer d'un état liquide à un état gazeux soit par réduction de la pression, soit par augmentation de température [10]. Cette élévation de température peut être induite par une source extérieure ou par une réaction exothermique.

b. Séparation de phase
Le phénomène de séparation de phase implique la génération de deux phases non miscibles, une phase riche en polymère et une phase riche en porogène, à partir d'une seule phase



contenant des polymères dissous dans un solvant. Cette séparation peut être induite par des phénomènes physiques comme la température ou par la réaction de réticulation. Au cours de la réaction, des nodules de matière se forment et deviennent de moins en moins solubles dans le solvant. Ces nodules sphériques s'agglomèrent et forment des agglomérats appelés microsphères [11]. La Figure 4 illustre les différentes étapes de méthode de synthèse des mousses par séparation de phase [13]



Figure 28. Technique d'élaboration de mousse par séparation de phase [13]

Les matériaux obtenus possèdent des pores dont la taille est comprise entre 1 et 100 μm suivant la compatibilité entre les monomères et le porogène (solvant).

6.6. Utilisation d'un moule

Le principe général de cette méthode est de réaliser une réplique d'une structure existante en utilisant une phase dispersée solide ou liquide comme moule durant l'étape de réticulation. L'élimination de ce porogène (solide ou liquide) permet de générer ensuite de la porosité au sein du matériau obtenu. La Figure 5 présente les différentes étapes de synthèse de mousse par utilisation d'un moule. Dans un premier temps l'empreinte est dispersée dans une solution de monomères. Après polymérisation un composite polymère/moule est obtenu. Enfin l'extraction du moule génère la porosité souhaitée de la mousse [12].

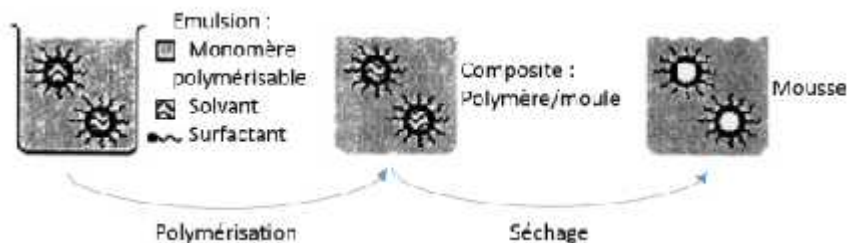


Figure 29. Technique d'élaboration de mousse par l'utilisation d'un moule [13].

La Figure 29 présente le cas des émulsions avec un moule liquide mais il existe deux types de moule : les moules « solides » et les moules « liquides ».

L'utilisation d'un 'template' solide consiste à utiliser des particules solides de taille contrôlées (microsphères de latex ou de silice), en présence des monomères. Le tout est polymérisé. Ensuite le moule solide est retiré par l'utilisation d'un composé chimique (par exemple avec de l'acide fluorhydrique pour la silice) ou par carbonisation du support [13]. L'inconvénient de cette technique est la méthode d'extraction qui peut affecter la matrice polymère.

La méthode de 'template' liquide fait référence à la polymérisation d'émulsions [14]. Deux liquides non miscibles sont mélangés afin de former une dispersion d'un des liquides (phase dispersée) dans l'autre liquide (phase continue contenant les monomères). La polymérisation de la phase continue permet d'obtenir un réseau de polymère solide et après extraction de la phase dispersée, on obtient la structure poreuse. Ceci sera expliqué en détail dans le chapitre « Formulation de mousses élastomères »

A partir des années 80 une extension de cette méthode appelée HIPE utilisant des émulsions hautement concentrées (où la phase dispersée représentant plus de 74% du volume total de l'émulsion) permet d'obtenir des mousses solides à structure bien définie avec une porosité ouverte. La Figure 6 présente une mousse synthétisée par la technique de polyHIPE à partir de styrène avec 50 mol% de divinylbenzène et 80 vol% de phase dispersée, correspondant au moule [15].

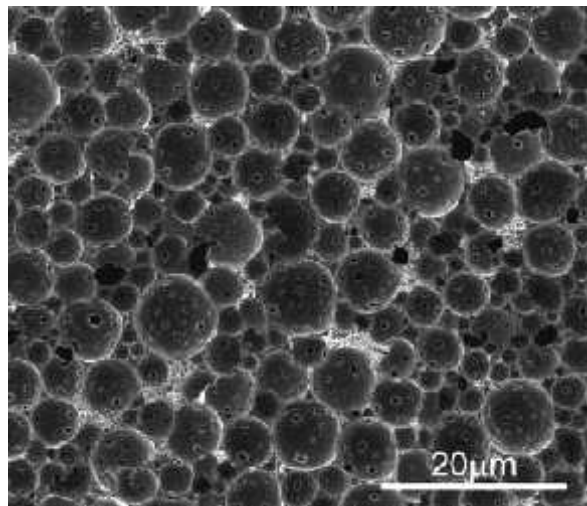


Figure 30. Image de polyHIPE à base de polystyrène avec 50 mol% de divinylbenzène comme réticulant et 80 vol% de phase dispersée correspondant au moule16.

Les pores sphériques sont l’empreinte des gouttes d’eau présentes pendant la phase d’émulsion. On note aussi la présence de petits trous au sein des pores représentant des fenêtres entre pores adjacents, ils sont appelés « interconnexions ». Cette technique permet de contrôler la taille des pores et le type de porosité ouverte.

L’utilisation d’un émulsificateur de type Couette permet d’obtenir des émulsions avec des diamètres de gouttes monodisperses. Le principe repose sur 2 cylindres concentriques séparés par un gap d’épaisseur contrôlée (quelques micromètres) entre lesquels une pré-émulsion est injectée. Le cisaillement des gouttes conduit à l’élongation de celles-ci en longs cylindres qui se fragmentent en gouttelettes alignées de tailles identiques et régulièrement espacées¹⁷. Une autre technique consiste à réaliser l’émulsion dans un système de microfluidique [16]. L’avantage est de pouvoir formuler à façon des émulsions directes ou inverses parfaitement homogènes avec des tailles qui peuvent être contrôlées par le choix du capillaire utilisé¹⁸. Grâce à cette technique il est aussi possible de refaire passer l’émulsion préparé dans le système et d’y introduire des bulles de gaz de tailles différentes permettant ainsi d’obtenir une porosité dite « hiérarchisée » car au moins deux échelles de tailles sont présentes.

Exercice

Un industriel produit plusieurs polystyrènes avec des distributions de masse molaire différentes :

P1 : oligomère de faible masse molaire : 1000 g/mol, supposé monomoléculaire.

P2 : polymère de masse molaire moyenne en nombre 30 000 g/mol, avec un indice de polymolécularité $I = 2$.

La température de transition vitreuse de ces matériaux dépend de la masse molaire en nombre suivant la Figure

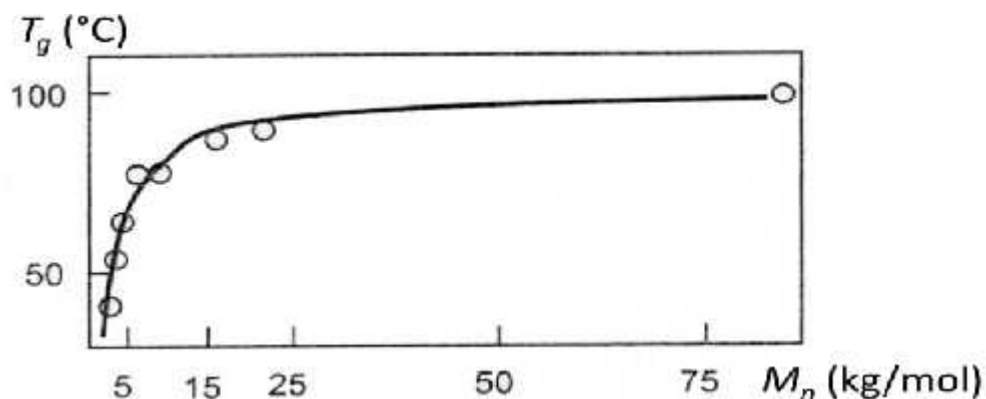


Figure 31. Evolution de T_g avec la masse molaire d’un polystyrène

1.1 Par erreur, il a été introduit 10% en masse de l'oligomère P1 dans le polymère P2. Quelle sera approximativement la Tg de ce mélange ?

1.2 Quel est le nouvel indice de polymolécularité ?

1.3 Tracer l'évolution schématique probable du module d'élasticité du polymère de P2 et du mélange entre 60 et 160 °C.

On fera l'hypothèse qu'à 60°C les deux matériaux sont vitreux. P2 est un thermoplastique que l'on met en œuvre au-dessus de 150°C

1.4 Une portion représentative de chaîne du polystyrène P2 est donnée sur la Figure 2. Ce polymère peut-il cristalliser ? Pourquoi

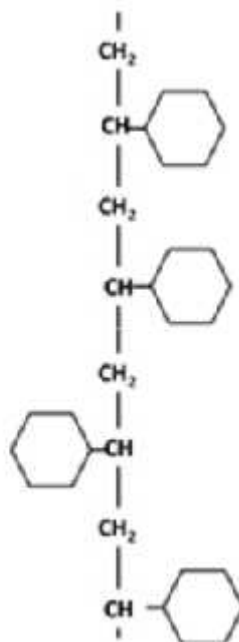


Figure 32. Portion représentative de chaîne du polymère P2

Correction :

1.1 Les fractions étant données en masse, il faut calculer les fractions molaires pour déterminer la masse molaire en nombre. Par définition, si n_i est le nombre de moles de masse M_i et x_i leur fraction dans P2 :

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum x_i M_i$$

Pour 100 g de mélange, 10 g de P1 correspondent à $10 \cdot 10^{-2}$ mole supplémentaire. Il y a 90g de P2 soit :

$$\sum n_i = \frac{\sum n_i M_i}{M_n} = \frac{90 + 10 \cdot 10^{-2}}{30000} \text{ moles.}$$

La nouvelle masse moyenne est :

$$M_n = \frac{10^{-2} \cdot 1000}{10^{-2} + \sum n_i} + \frac{\sum n_i M_i}{10^{-2} + \sum n_i} = \frac{10^{-2} \cdot 1000}{10^{-2} + \frac{90}{30000}} + \frac{90}{10^{-2} + \frac{90}{30000}} = 7692 \text{ g/mol.}$$

D'après la courbe reliant la température de transition vitreuse et la masse molaire moyenne en nombre (Figure1), Tg vaut 78°C

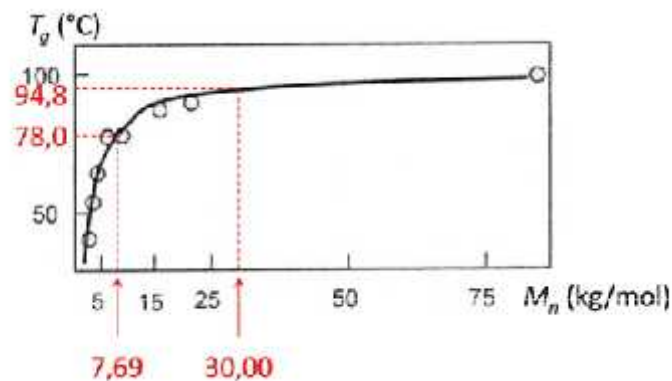


Figure 33. Détermination de la température de transition vitreuse du mélange.

1.2 Par définition et si M_w2 est la masse moyenne en masse de P2, la nouvelle masse molaire moyenne en masse est:

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i M_i}{\sum n_i M_i} = \frac{10^{-2} \cdot 1000 \cdot 1000 + 90 \cdot M_{w2}^2}{100} = 54100 \text{ g/mol}$$

Le nouvel indice de polymolécularité est de 7.

1.3 La Figure 2 schématise l'évolution du module avec la température, pour les deux polymères. On s'attend à des plateaux vitreux proches ; les valeurs de Tg sont différentes (78°C et 94,8°C d'après la courbe fournie dans l'énoncé). Le plateau caoutchoutique du mélange est plus court et plus faible. On observe l'écoulement de P2 vers 150 °C.

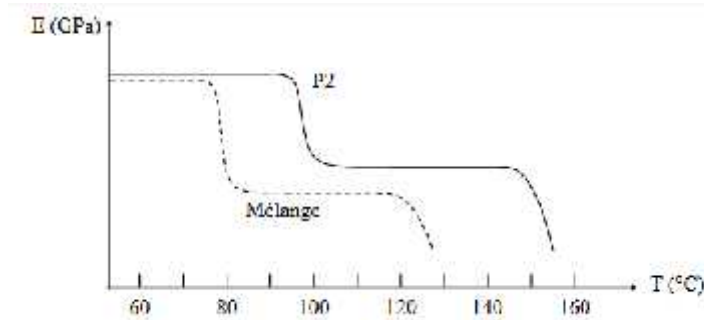


Figure 34. Evolution schématique du module d'élasticité avec la température, pour P2 et le mélange.

1.4 Ce polymère ne peut pas cristalliser car il est atactique.

1.5 On trouvera un schéma d'une portion de la chaîne syndiotactique sur la Figure 2.

Références

- [1] Cégli, Gaétane, C. Elaboration et caractérisation de matériaux polymères poreux modèles à base d'émulsions contrôlées. (Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2001).
- [2] Ceglia, G. *et al.* Formulation and mechanical properties of emulsion-based model polymer foams. *Eur. Phys. J. E***35**, (2012).
- [3] Ceglia, G., Merlin, A., Viot, P., Schmitt, V. & Mondain-Monval, O. Porous materials with tunable mechanical properties. *J. Porous Mater.***21**, 903–912 (2014).
- [4] Maheo, L. *et al.* Elastic behavior of multi-scale, open-cell foams. *Compos. Part B Eng.***44**, 172–183 (2013).
- [5] Brun, N., Ungureanu, S., Deleuze, H. & Backov, R. Hybrid foams, colloids and beyond: From design to applications. *Chem Soc Rev***40**, 771–788 (2011).
- [6] Youssef, S. Etude par tomographie X et modélisation par éléments finis du comportement mécanique des mousses solides. (Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004).
- [7] Zhang, Y. X. & Wang, B. L. Theoretical analysis of thermal shock resistance of ceramic foam coatings. *Mech. Compos. Mater.***52**, 773–780 (2017).

- [8] He, X., Zhang, Y. Z., Mansell, J. P. & Su, B. Zirconia toughened alumina ceramic foams for potential bone graft applications: fabrication, bioactivation, and cellular responses. *J. Mater. Sci. Mater. Med.***19**, 2743–2749 (2008).
- [9] Nommeots-Nomm, A. *et al.* Highly degradable porous melt-derived bioactive glass foam scaffolds for bone regeneration. *Acta Biomater.***57**, 449–461 (2017).
- [10] Mills, N. J. & Zhu, H. X. The high strain compression of closed-cell polymer foams. *J. Mech. Phys. Solids***47**, 669–695 (1999).
- [11] Liu, C. *et al.* Multifractal analysis of the fracture surfaces of foamed polypropylene/polyethylene blends. *Appl. Surf. Sci.***255**, 4239–4245 (2009).
- [12] Gibson, L. J. & Ashby, M. F. *Cellular solids: structure and properties*. (Cambridge Univ. Press, 2001).
- [13] *Handbook of polymeric foams and foam technology*. (Hanser [u.a.], 2004).
- [14] Lee, M. N. & Mohraz, A. Bicontinuous Macroporous Materials from Bijel Templates. *Adv. Mater.***22**, 4836–4841 (2010).
- [15] Han, S., Sohn, K. & Hyeon, T. Fabrication of New Nanoporous Carbons through Silica Templates and Their Application to the Adsorption of Bulky Dyes. *Chem. Mater.***12**, 3337–3341 (2000).
- [16] Kovacic, S., Ferik, G., Drogenik, M. & Krajnc, P. Nanocomposite polyHIPEs with magnetic nanoparticles: Preparation and heating effect. *React. Funct. Polym.***72**, 955–961 (2012).

Chapitre 7. Propriétés mécanique des mousses

7.1 Mousses solides élastomères

La première partie de ce chapitre a mis en avant l'omniprésence des matériaux poreux dans notre société par leur présence dans un très grand nombre de domaine d'application. A chaque domaine d'application correspond une structure de mousse (porosité ouverte ou fermée) qui est déterminée par la méthode de mise en œuvre. Afin de pouvoir étudier le lien entre le comportement mécanique et la structure de la mousse il est nécessaire d'obtenir un panel de matériaux poreux avec une structure mésoscopique bien contrôlée, par conséquent c'est la méthode d'émulsion qui a été retenue. Et plus particulièrement la méthode d'émulsion hautement concentrée, appelée HIPE, pour obtenir une porosité ouverte. Les matériaux poreux qui en découlent sont appelés les polyHIPEs. Cette catégorie de matériaux se décompose essentiellement en 2 grandes familles qui seront présentées dans un premier paragraphe. Dans notre étude on s'intéresse aux mousses polymères et plus particulièrement aux mousses élastomères. Par conséquent le deuxième paragraphe de cette partie présente les grandes familles de mousses élastomères et les difficultés à modifier leur structure et leur nature conjointement.

7.2 Mousses polyHIPEs

Les polyHIPEs sont les matériaux poreux issus de la méthode de synthèse par émulsion hautement concentrée (HIPE) permettant d'obtenir des mousses avec une porosité et une structure contrôlée. Cette méthode a été décrite pour la première fois en 1962 [1] et est appelée sous différents noms tels que « émulsion de gels [1] » « polymères macroporeux [2] » ou encore « mousses microcellulaires ouvertes [3] ». Bien que certaines études aient été réalisées au milieu de 20^{ième} siècle l'intérêt pour ces matériaux s'est multiplié depuis les années 90. La Figure 7 présente le nombre de publication sur les matériaux poreux polymères d'une part (ordonnée de gauche) et sur les polyHIPEs d'autre part (ordonnée de droite) entre 1990 et 2017 [4].

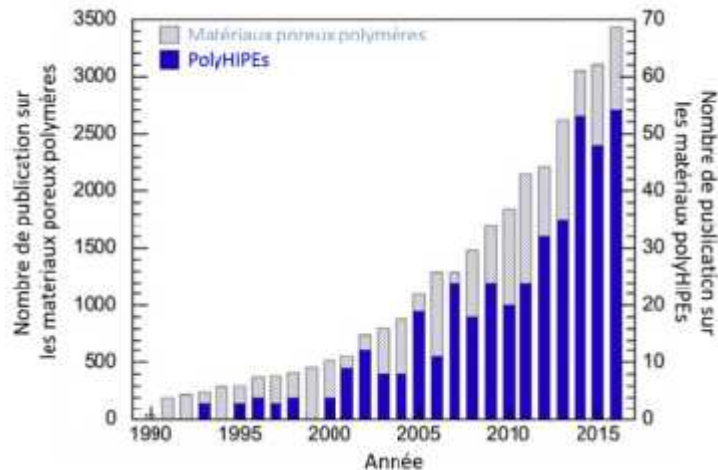


Figure 35. Nombre de publications par année sur une recherche basé sur : « matériaux poreux » et « polymère » (ordonnée à gauche) et « polyHIPE » (ordonnée à droite) entre 1990 et 2017. [4]

Le nombre de publication sur les poreux polyHIPEs représente 1,5 % du total des publications sur tous les matériaux poreux polymères confondus à son maximum en 2017. Dans ce paragraphe on verra d'abord que les polyHIPEs offrent une porosité hiérarchisée. Ensuite les deux types de polyHIPEs, qui sont fonction du type d'émulsion, seront présentés. Enfin on présentera les deux « grandes » familles de polymères qui constituent les mousses polyHIPEs.

a. Porosité à plusieurs échelles

Une des spécificités des polyHIPEs est de posséder une porosité importante, supérieur à 74%. Ceci leur confère une surface spécifique très supérieure à celle des matériaux denses ce qui est très utile pour des applications telles que des supports pour des réactions chimiques [5, 6], pour la culture de tissus vivants [7], ou comme support d'extraction pour la purification²⁷. La première échelle de porosité correspond aux pores c'est-à-dire à l'empreinte du moule. Elle s'étale de quelques microns [8] à plusieurs centaines de microns [3]. La deuxième échelle correspond aux interconnexions (fenêtre entre deux pores adjacents). Elle s'étend de quelques microns [9] à une dizaine de microns [10]. La troisième échelle correspond aux trous présents dans les bords de Plateau. Elle s'étend sur quelques centaines de nanomètres [11, 12]. La Figure 8 illustre ces différentes échelles de porosités.



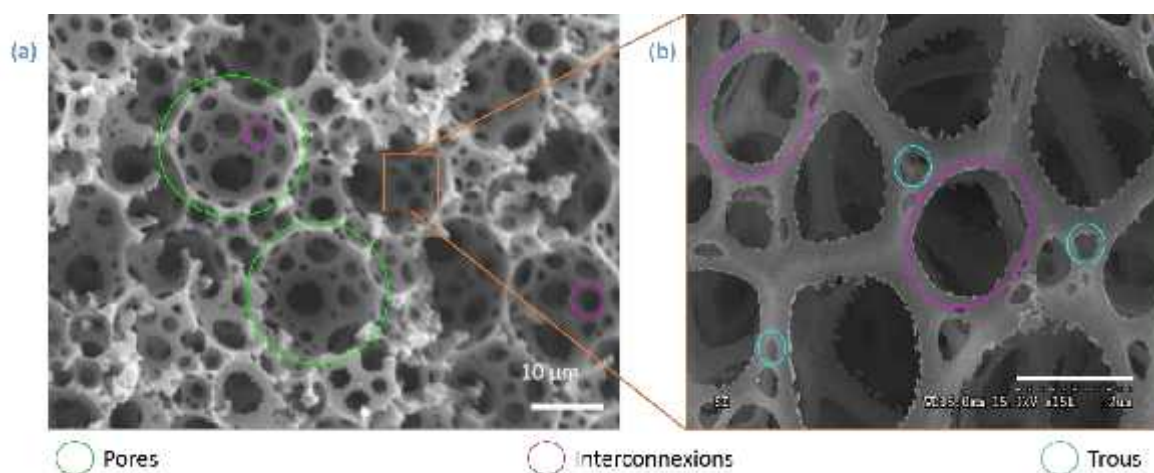


Figure 36. Porosité à plusieurs échelles : (a) pores et interconnexions3 et (b) interconnexions et des trous dans les bords de Plateau30.

On notera que les trous au cœur des bords de Plateau ne sont pas observables sur tous les polyHIPEs. La majorité des polyHIPEs présentent seulement une macroporosité et une microporosité. Les trous sont généralement obtenus avec addition supplémentaire d'un agent porogène [13, 14] comme le toluène par exemple.

b. Les deux types de polyHIPEs
 L'émulsion hautement concentrée est le moule servant à synthétiser la mousse polyHIPE. Le moule consiste en une phase liquide immiscible avec la phase contenant les monomères (phase qui engendrera la mousse). La difficulté liée à cette technique est la stabilisation des 2 phases immiscibles qui composent l'émulsion. Pour ce faire il existe deux types de stabilisant : les tensioactifs (petites molécules, polymères) et les particules de Pickering. Les émulsions classiques utilisent depuis longtemps des tensioactifs comme stabilisants [3]. Ce sont des molécules amphiphiles qui se positionnent à l'interface entre la phase dispersée et la phase continue. Ces tensioactifs peuvent être des molécules simples comme le Monooléate de sorbitane [15] ou des polymères comme les Synperonic [16]. Ils présentent l'avantage de pouvoir être retirés, à la fin de la polymérisation, par lavage permettant ainsi d'obtenir une mousse « purifiée » contenant seulement le(s) polymère(s) et le(s) réticulant(s).

Depuis le début des années 2000 plusieurs études utilisent des particules de Pickering à la place des tensioactifs [17– 19], on parle alors d'émulsion de Pickering. Ces particules se présentent sous la forme de nanoparticules de silice [20], de nanotubes de carbones [21] ou

même des particules de polymères [22]. L'utilisation des particules permet de stabiliser facilement des émulsions pour des volumes de phase dispersée supérieur à 95% [22]. Un des intérêts de ces particules est l'utilisation d'une quantité beaucoup plus faible que pour les tensioactifs : de 0,4% à 5% pour les particules de Pickering contre 10% à 30% pour les tensioactifs. D'autre part ces particules peuvent jouer un rôle de centre de réticulation ou d'amorceur de polymérisation. Ils peuvent aussi modifier les propriétés mécaniques, électriques ou magnétiques des mousses [21]. Cependant l'ancrage à l'interface est irréversible et il n'est pas possible de les retirer de la mousse une fois la synthèse terminée. La Figure 9 présente deux polyHIPES de polystyrène contenant 75 vol% de phase dispersée émulsifiés avec (a) du tensioactif Hypermer 2296 comme stabilisant et (b) des nanoparticules de silice comme seul stabilisant [23].

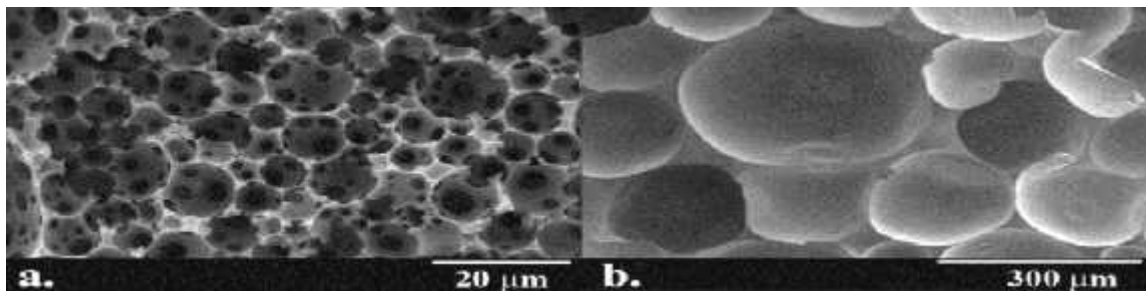


Figure 37. PolyHIPES de polystyrène avec 75 vol% de phase dispersée synthétiser avec : (a) du tensioactif Hypermer 2296 comme seul stabilisant, (b) des nanoparticules de silices comme seul stabilisant [23].

Il apparait premièrement que les deux types de stabilisant permettent d'obtenir des polyHIPES avec des structures bien définies. Le tensioactif permet d'atteindre des tailles de pores plus petites que les particules de Pickering sur cet exemple. Une autre différence générale est que les polyHIPES à base de tensioactifs demeurent « propres » après les étapes de purification alors que ceux à base de particules de Pickering conservent dans leur matrice les particules stabilisantes. Quel que soit le type de stabilisant (tensioactif ou particule de Pickering) il est possible d'en trouver de différentes natures pour stabiliser aussi bien des émulsions eau dans huile qu'inversement. Ceci permet d'utiliser cette voie pour synthétiser des mousses pour toutes les natures de monomère (hydrophiles ou hydrophobes).



c. Familles de polyHIPEs. Parmi les polyHIPEs il se dégage une famille qui représente la grande majorité des mousses solides polymères synthétisées par cette technique : ce sont les polyHIPEs à base de polystyrène. Une autre famille, bien moins présente dans la littérature, s'articule autour des acrylates et des méthacrylates.

7.3. PolyHIPE à base de polystyrène

Le premier polyHIPE5 a été obtenu par une émulsion inverse stabilisé avec un ester gras de sorbitan avec le styrène comme monomère et le divinylbenzène comme réticulant dans la phase continue [24]. Dès lors cette formulation reste, de loin, la plus étudiée et la plus utilisée dans les applications des polyHIPEs [8, 25, 3, 14]. L'étude de ces paramètres tels que, le diamètre moyen des pores, la surface spécifique, la densité ou encore les propriétés mécaniques ont été intensément étudiées et le sont encore.

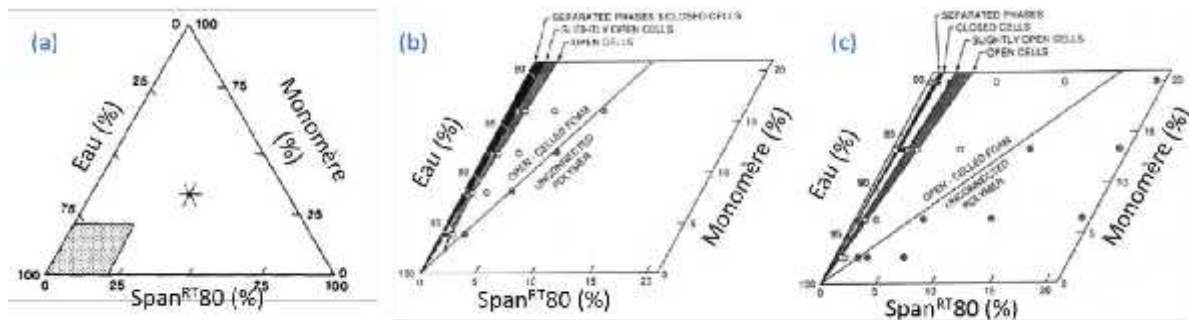


Figure 38. la connaissance précise de ce système

La Figure 10 illustre la connaissance précise de ce système. Les diagrammes présentent (a) la zone permettant d'obtenir un polyHIPE à base de polystyrène (PS) avec une bonne tenue mécanique, (b) et (c) les zones où les pores sont ouverts ou fermés respectivement pour un polyHIPE de PS et pour un polyHIPE de PS avec 50 % de divinylbenzène comme réticulant.

Pour les 3 diagrammes ce sont les pourcentages d'eau (équivalent au pourcentage de phase dispersée dans cette étude), de monomère et de tensioactif (SpanTM80).

La Figure 10 montre que les systèmes de styrène avec du divinylbenzène (réticulant) et du SpanTM80 (tensioactif) sont très bien maîtrisés permettant d'obtenir des zones bien délimitées

informant sur la forme des pores ou l'intégrité mécanique (tenue mécanique détaillée dans la partie « I-4-b-i » du chapitre « Formulation des mousses élastomères ») des mousses [3, 26]. De même pour chaque composition de ces trois constituants, des caractérisations ont permis de connaître la taille des pores et l'évolution du module par exemple. Des tendances sur la structure et le comportement mécanique sont clairement identifiées pour ce type de système. Tout cela sera vu plus en détail dans les chapitres II et III. D'autres études ont été menées pour essayer d'améliorer les propriétés (abaisser le module élastique, la température de transition vitreuse, fonctionnaliser la mousse) de ces polyHIPEs [27– 30]. Ces études utilisent en particulier des monomères à base d'acrylates ou de méthacrylates. Cette classe de monomère constitue également une deuxième famille de polyHIPE même si elle est bien moins importante que celle des styrènes. ii. PolyHIPE à base de poly(méth)acrylate

Depuis les années 2000 des équipes se sont intéressées à l'utilisation des acrylates et des méthacrylates pour étendre la gamme des propriétés atteintes par les matrices à base de polystyrènes. Ainsi l'acrylate d'éthylhexyle et l'acrylate de n-butyle ont été utilisés et permettent par exemple d'atteindre des températures de transition vitreuse (T_g) très inférieures à celles des polyHIPEs à base de styrène [31, 32]

pour synthétiser des polyHIPEs hydrophobes. Le poly(méthacrylate de méthyle) a été étudié et possède une déformation à rupture plus importante ainsi qu'un module d'Young plus faible [16, 33] que le polystyrène. Des matériaux à base de méthacrylate de glycidyle ou d'acrylate d'éthylhexyle ont été largement utilisés pour des applications de chromatographie [34].

7.4. Mousses élastomères

Les mousses élastomères sont omniprésentes dans notre société. L'allègement des polymères par moussage permet de créer des structures légères, résistantes, ayant des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes qui rendent possible leur utilisation dans de très nombreux domaines (cf. Applications des matériaux poreux). Ces mousses industrielles élastomères sont mises en œuvre par des méthodes différentes de celle des mousses solides polyHIPEs mais plutôt par l'utilisation d'un gaz. Bien qu'il existe des polyuréthanes rigides et semirigide [35], ils constituent la plus grande famille de mousses élastomères. On trouve également d'autres mousses comme celles à base de silicone par exemple. a. Polyuréthane

Les mousses de polyuréthane sont très utilisées dans les activités industrielles car elles sont très faciles à mettre en œuvre (forme et temps de fabrication). La technique la plus utilisée pour synthétiser les mousses polyuréthanes consiste à mélanger tous les composés en une seule étape [36, 37]. Tous les réactifs (isocyanate, alcool, tensioactif, eau ou agent volatil et catalyseur) sont mélangés ensemble. Le système est alors cuit pour obtenir la mousse finale. L'apparition de gaz formation de dioxyde de carbone et la vaporisation de l'agent volatil) entraîne la formation des pores. Les mousses finales sont particulièrement légères, en effet la masse volumique des mousses polyuréthanes s'étend de 10 à 800 kg.m⁻³ et la porosité peut atteindre 98 % [37]. Le contrôle de l'expansion du gaz, qui se fait en concomitance avec la polymérisation/réticulation, est relativement bien maîtrisé ce qui permet d'obtenir une mousse avec des pores relativement homogènes. La Figure 11 illustre la structure d'une mousse polyuréthane composée de bords de Plateau [38].

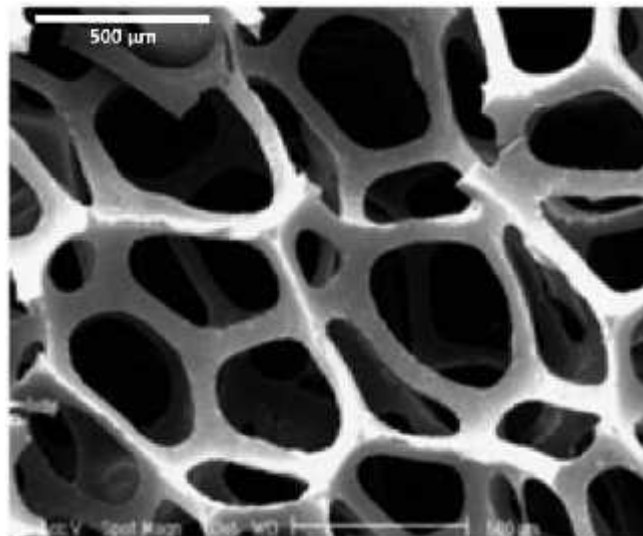


Figure 39. Image de microscopie électronique à balayage d'une mousse de polyuréthane [38].

Les pores sont identifiables et ont un diamètre relativement homogène. En contrôlant la pression il est possible de contrôler la densité des mousses de polyuréthane et indirectement la taille et la quantité des fenêtres entre deux pores adjacents (appelées interconnexions). Les pores ont en général une orientation préférentielle dans le sens où le gaz s'est extrait du milieu poreux. La taille des pores est donc relativement bien maîtrisée mais ils ne sont pas sphériques. Ces matériaux étant très répandus, de nombreuses études numériques sur leur comportement

mécanique ont été menées [39, 40]. Ces études, essentiellement basées sur des simulations, seront détaillées dans le chapitre « Comportement mécanique de polyHIPEs élastomères ». Il existe aussi quelques études théoriques essentiellement basées sur le modèle de Gibson et Ashby [40]. Les mousses de polyuréthane peuvent être également renforcées à l'aide de charges comme des nanotubes de carbones [41] par exemple. Les mousses de polyuréthane ont une structure relativement bien ordonnée et homogène mais il n'est pas facile de la contrôler (obtenir une taille de pore ou un pourcentage de vide prédéfini). De plus leur comportement mécanique est encore mal maîtrisé. D'autre part la matrice de ces mousses n'est pas modifiable chimiquement et donc aucun lien n'a été établi entre la réponse mécanique des mousses polyuréthanes et la nature physico-chimique de la matrice. Pour conclure, le polyuréthane est un matériau relativement bien ordonné mais qu'il est difficile à modifier.

7.5. Silicone

silicones sont généralement viscoélastiques, biocompatibles, chimiquement et mécaniquement résistants avec une faible température de transition vitreuse ce qui en font des matériaux de choix dans de nombreuses applications. Depuis plusieurs dizaines d'années [42] des mousses sont élaborées à partir de silicone. Elles sont utilisées par exemple comme amortisseur pour protéger des chocs car elles sont très déformables, ont un fort taux de recouvrance et subissent très peu d'endommagement [43]. Elles servent aussi dans l'isolation thermique, phonique et pour les joints. Comme pour les polyuréthanes la structure des mousses silicones n'est pas évidente à contrôler [42, 43]. En revanche il est plus facile de jouer sur la physico-chimie que pour les polyuréthanes, en particulier sur le taux de réticulation. L'équipe de W. Drenckhan [44] a récemment synthétisé des polyHIPEs contrôlées à base de silicone à l'aide d'un dispositif de microfluidique. La phase dispersée représente 50 à 99,9% du volume total de l'émulsion. La Figure 12 présente des émulsions solides de silicone Sylgard 184 avec des gouttes de polyéthylène glycol 400.

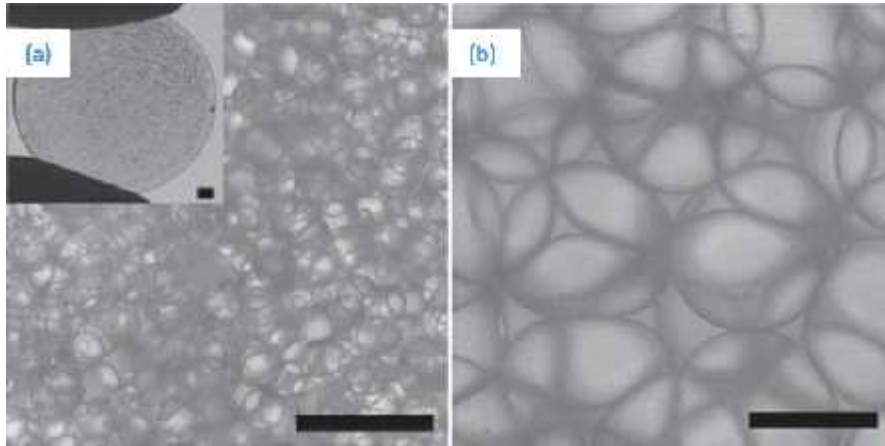


Figure 40. Image d'émulsions solides de silicone Sylgard 184 préparées par un système de microfluidique avec des gouttes de polyéthylène glycol 400 de (a) 335 μm et (b) 1390 μm .

Cet exemple de mousse silicone est la première mousse élastomère contrôlée. Grâce à la technique de microfluidique utilisée il est possible d'obtenir des tailles de gouttes contrôlées dans une gamme couvrant plusieurs décades [44]. Cependant cette mousse est une « émulsion solide » qui contient toujours sa phase dispersée emprisonnée dans la matrice. Ce n'est donc pas une mousse solide ouverte.

7.6. Mécanique des mousses

Les polyHIPEs sont des matériaux poreux relativement récents comme nous avons pu le voir en introduction. La majorité de cette famille de mousse solide repose sur des matériaux à base de polystyrène. Certaines études présentent des caractérisations mécaniques des polyHIPEs mais elles se cantonnent essentiellement à des études du module élastique et des contraintes seuils et déformations seuils [8, 3, 15, 38]. Ces caractéristiques sont déterminées à l'aide de courbes contrainte-déformation comme illustré sur la Figure 47.

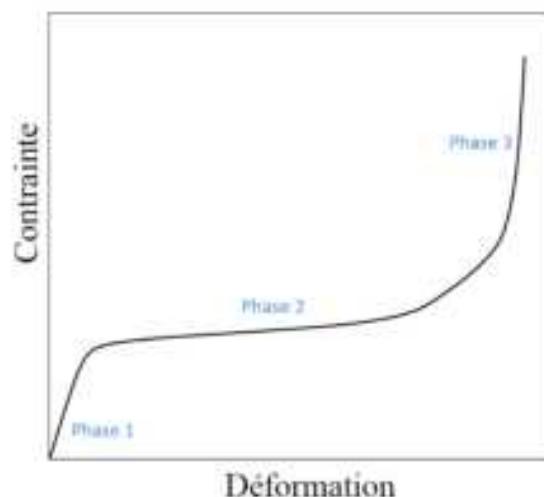


Figure 41. Courbe contrainte-déformation schématisée d'une compression uniaxiale d'une mousse élastomérique représentant les trois phases de la compression. Phase 1 : zone élastique linéaire, phase 2 : zone dite de plateau et phase 3 : zone de densification.

La phase 1 de la courbe de compression de la Figure 47 correspond à la zone élastique linéaire où la contrainte évolue proportionnellement avec la déformation et où le matériau répond de manière élastique aux sollicitations extérieures. La phase 2 correspond à la phase de plateau (très faible augmentation de la contrainte avec la déformation) au cours de laquelle les arêtes des pores flambent. La phase 3 correspond à la phase de densification du matériau au cours de laquelle la contrainte augmente drastiquement avec la déformation. Comme attendu, le taux de réticulation permet de modifier les caractéristiques mécaniques des mousses et il apparaît qu'au-delà d'une certaine quantité, une limite est atteinte au-delà de laquelle la réponse en module du matériau ne dépend que du taux de réticulation mais plus de la nature de la matrice [26] comme illustré dans la Figure 48(a). La Figure 48 présente les deux types d'analyses mécaniques réalisées sur les mousses de polyHIPEs. (a) correspond à l'étude du module d'Young de mousses formulées à base de monomère styrène (STY) pur (ronds blancs), de réticulant divinylbenzène (DVB) pur (ronds noirs) ou d'un mélange de STY et DVB à 50-50 (ronds à demi-blancs et demi-noirs) en fonction de la masse volumique de la mousse [26]. (b) correspond à des courbes contrainte-déformation pour des polyHIPE avec 78% de porosité et une taille de pore de 8 μm . Mousses à base de polystyrène réticulées avec



du DVB pour différents taux massiques d'acrylate d'éthylhexyle : (pleine) 0%, (tirés) 10%, (tirés) 20%, (pointillés) 30%, (tirés) 40%, (tirés) 50%.

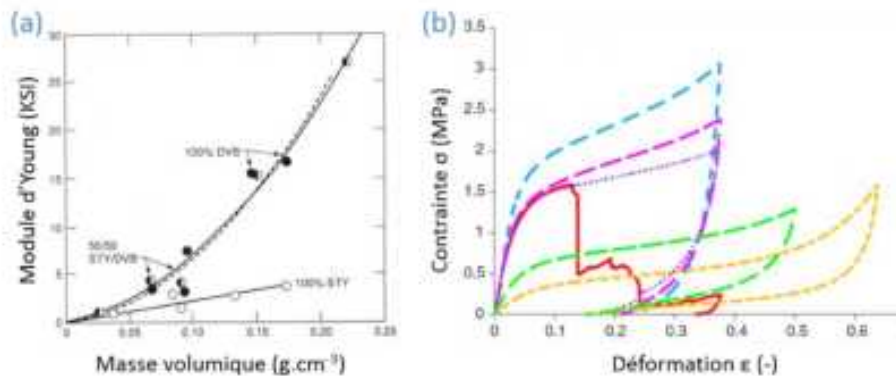


Figure 42. Comportement mécanique de mousses polyHIPEs.

Malheureusement ces matériaux à base de polystyrène ont des températures de transition vitreuse (T_g) très supérieures à la température ambiante ($T_g = 107^\circ\text{C}$ pour un polystyrène brut). Ces polyHIPEs sont donc à l'état vitreux lors des sollicitations qui ont lieu à température ambiante ce qui ne correspond pas à notre système. Toutefois sur la courbe en tirés jaunes avec 50% de copolymère d'acrylate éthylhexyle on peut noter que l'allure de la courbe contrainte déformation est typique de celle des matériaux élastomères. En effet on retrouve les trois zones pendant la phase de compression qui correspondent à la zone linéaire élastique, puis à la zone dite de plateau et enfin la zone de densification. Il existe néanmoins des études comme celle de Céglija et al [8, 27] combinant le styrène avec des monomères d'acrylate ou de méthacrylate permettant d'abaisser sa T_g (cf. Figure 48(b)). L'utilisation d'acrylate d'éthylhexyle permet d'abaisser la T_g ($T_g = -58^\circ\text{C}$ pour le poly(acrylate d'éthylhexyle) brut) et plus la T_g est diminuée, plus le matériau est déformable. En effet la contrainte seuil diminue et la déformation seuil augmente lorsque le taux d'acrylate d'éthylhexyle augmente c'est-à-dire que la T_g du matériau diminue. Les auteurs estiment que pour un pourcentage massique d'acrylate d'éthylhexyle compris entre 35 et 40%, la T_g du polyHIPE se situe autour de la température ambiante. Cette fois encore c'est un cas où le matériau est à la limite entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique [27]. Néanmoins on observe sur les courbes de contrainte-

déformation que plus le taux d'acrylate d'éthylhexyle augmente plus le plateau s'allonge jusqu'à l'apparition de la phase de densification. On a alors des courbes caractéristiques de matériaux élastomères. Il existe quelques autres travaux qui exposent des polyHIPEs avec des T_g inférieures à la température ambiante comme ceux de Cameron et al [31] qui ont synthétisé des polyHIPEs de

7.7. Etudes du comportement des mousses par simulations et modèles

Les mousses à porosité ouverte ont un comportement non linéaire complexe. Très récemment des équipes ont publiées des recherches sur le comportement mécanique de mousses élastomères en fonction du type de porosité (ouverte ou fermée) [86] ou en fonction de l'état de mousses polyuréthanes (flexible, semi-flexible ou rigide) [36]. Cependant ce genre d'étude reste très rare et lorsqu'elles sont menées, les matériaux comparés n'ont ni la même nature physico-chimique, ni la même T_g ni le même diamètre de pore. En revanche il existe d'autres études, essentiellement via des simulations numériques, qui tentent d'expliquer la relation entre la microstructure des mousses et leurs propriétés élastiques comme on le verra dans un premier sous-paragraphe. Cependant les mousses restent des matériaux très complexes de par leur structure poreuse ; Gibson et Ashby ont introduit un modèle simple pour tenter d'expliquer leur comportement [40]. Il sera abordé dans un second sous-paragraphe. Il en ressort une loi d'échelle qui nous sera utile pour l'étude de nos matériaux dans la seconde partie de ce chapitre. a. Les simulations par éléments finis

Il existe dans la littérature de nombreuses études de simulations numériques qui étudient le lien entre la microstructure et les propriétés élastiques des mousses [45, 46] aussi bien pour des mousses métalliques [48] que polymériques [47]. En général la mousse est représentée par un motif périodique composé d'arêtes qui ont un comportement linéaire élastique. On trouve ainsi différentes façon de modéliser les pores (Figure 49).

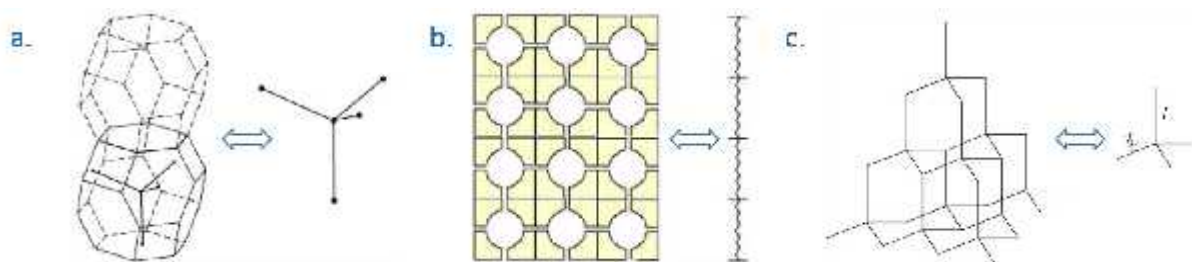


Figure 43. Modélisation de la structure de mousses ouvertes à l'aide : d'arêtes formant un dodécaèdre et représentés par 4 segments de même longueur (a.)88 ; d'une succession de pores modélisés par des ressorts en série (b.)90 et un empilement régulier d'hexag

Il n'apparaît pas d'inhomogénéité de taille (longueur et épaisseur des parois ou diamètre des pores) et de nature (matière non répartie identiquement dans la matrice) dans les modèles choisis. Les représentations modèles sont donc toujours des systèmes parfaits avec des motifs de répétition identique qui sont de bons modèles pour avoir une idée du comportement mais qui ne traduisent pas le comportement réel des mousses. Différentes approches sont abordées pour modéliser le comportement des mousses en compression. On peut trouver des approches structurales [49] basées sur le flambage des arêtes ou des approches énergétiques [47]. La Figure 50 présente des résultats de simulation pour (a.) des courbes de compression expérimentales (pointillées) en regard des courbes issues de la modélisation (continues) et pour (b.) les zones de fortes et faibles déformations pour 25 et 45% de déformation en compression.

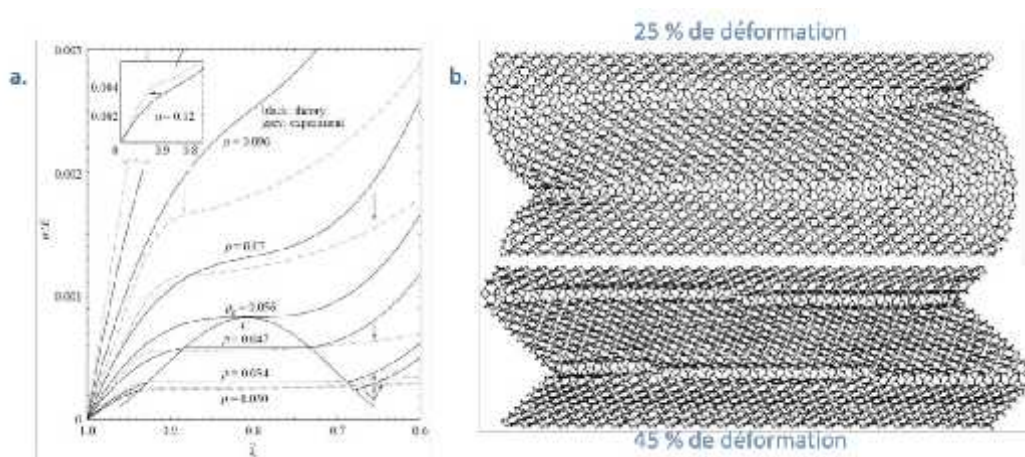


Figure 44. Résultats de modélisation présentant : des courbes de compression expérimentales (pointillées) et issues d'un modèle (continues) (a.) et la localisation des zones de déformation pour deux taux (25 et 45 %) de compression différents (b.) [49].

La Figure 50a. montre que le modèle se superpose bien à la théorie pour les matériaux avec des densités inférieures à 0,07 et des déformations allant jusqu'à 30%. Au-delà, il y a une divergence importante entre les résultats de la simulation et ceux des résultats expérimentaux sur la mousse



physique réelle. Sur la Figure 50b. les bandes de fortes et de faibles déformations représentées par le modèle correspondent aux résultats des mousses de polyuréthanes [50, 51]. La simulation est un outil puissant pour étudier le comportement des mousses mais il se base sur des hypothèses très fortes telles que la répétition d'un motif identique parfait et l'utilisation d'une matrice dense homogène dont les arêtes et les bords de plateaux sont tous uniformes [52]. C'est l'une des raisons qui explique les écarts avec les résultats obtenus sur des mousses expérimentales réelles [53].

b. Modèle de Gibson et Ashby

Gibson et Ashby ont proposé un modèle simple pour expliquer le comportement des mousses à l'échelle d'une unité constitutive : le pore. La Figure 51 présente le schéma d'un pore assimilé à un cube constitué d'arêtes de longueur l et d'épaisseur t . Les faces sont ouvertes et les pores adjacents sont positionnés de telle sorte que les arêtes soient connectées en leur milieu [40].

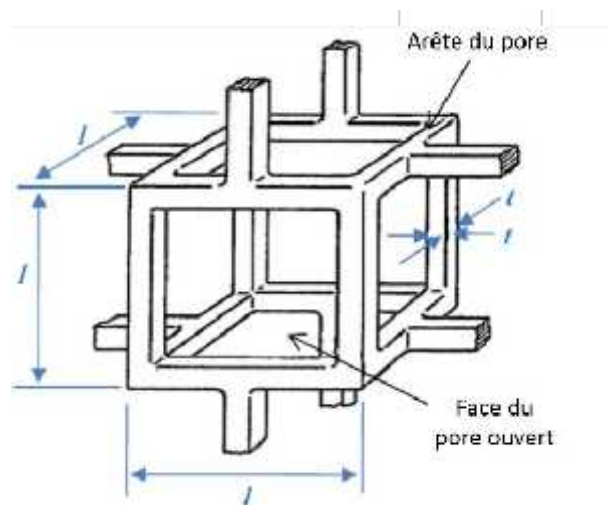


Figure 45. Image du schéma d'un pore ouvert pour le modèle de Gibson et d'Ashby. Les faces sont ouvertes et la matrice est constituée uniquement d'arêtes à section cubique de longueur l et d'épaisseur t .

Gibson et Ashby introduisent le paramètre de densité relative défini comme le rapport entre la masse volumique de la mousse ρ^* et la masse volumique du matériau constituant la matrice ρ_s . Elle peut se calculer à partir du pore théorique selon les équations (IV-1) et (IV-2):

$$\rho^* = \frac{m_s}{V_s + V_g}$$

et

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s}$$

Avec m_s la masse du solide constituant la mousse, V_s et V_g les volumes respectifs de la phase solide et de la phase gaz. Il en découle la densité relative :

$$\frac{\rho^*}{\rho_s} = \frac{V_s + V_g}{V_s} = 12 \frac{t^2 l}{l^3} = 12 \frac{t^2}{l^2}$$

Si la géométrie de base du pore est modifiée alors le facteur 12 est modifié mais la loi de puissance reste inchangée donc pour toute forme de pore on aura la proportionnalité présentée à l'équation (IV-4) :

$$\frac{\rho^*}{\rho_s} \propto \left(\frac{t}{l}\right)^2$$

Ils définissent ce paramètre comme essentiel à la compréhension du comportement mécanique car beaucoup de paramètres peuvent être exprimés en fonction de la densité relative [54]. C'est en particulier le cas du module d'Young exprimé selon l'équation (IV-5) :

$$\frac{E^*}{E_s} = C_1 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^2$$

Où C_1 inclut toutes les constantes géométriques de proportionnalité [55]. Il en résulte une fois de plus que quelle que soit la géométrie des pores, le module élastique répond toujours à la même loi de puissance :

$$\frac{E^*}{E_s} \propto \frac{\rho^{*2}}{\rho_s^2} \propto \frac{t^4}{l^4}$$

Afin de réaliser le modèle qui permet d'obtenir ces lois Gibson et Ashby ont formulés les hypothèses suivantes : Les pores ont une géométrie cubique Les pores sont empilés de sorte que les poutres verticales appuient sur le milieu des poutres des pores voisins La déformation se fait par flexion des poutres Les poutres sont constituées d'un matériau homogène

Ce modèle présente donc le cas d'un système idéal mais qui n'est pas le reflet de la réalité

Exercice

Consigne : Les données peuvent servir à plusieurs questions. Elles apparaissent dans l'ordre chronologique. Il est donc utile de se référer de temps à autre aux questions précédentes. Les questions peuvent toutefois être traitées indépendamment.

Le PMMA (polyméthacrylate de méthyle, $(C_5O_2H_8)_n$) est un polymère thermoplastique, amorphe, apprécié pour ses qualités de transparence. Il est obtenu par polymérisation en chaîne du méthacrylate de méthyle (MMA) comme rappelé Figure 1a. On le connaît par son nom commercial de PLEXIGLAS®.

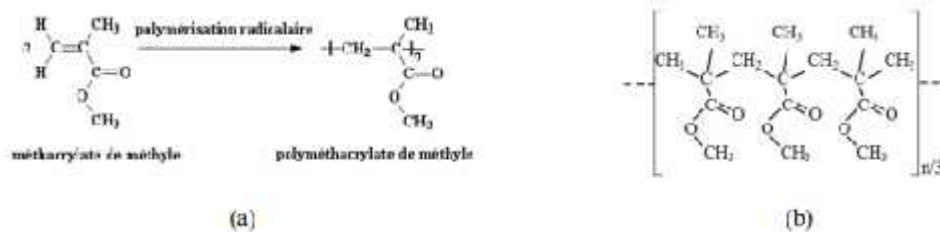


Figure 46. (a) Synthèse du PMMA. (b) Formule du PMMA de l'exercice.

Sa température de transition vitreuse peut varier de 48 °C, si la chaîne est syndiotactique, à plus de 120 °C lorsque la chaîne est isotactique. Nous nous proposons ici de réfléchir sur les évolutions de cette température avec la masse molaire dans un de ces cas. Nous pouvons, par des techniques de mise en solution, fractionner (séparer) le polymère polymoléculaire initial en fractions plus ou moins monomoléculaires. Supposons que nous identifions 4 fractions dont le pourcentage en masse est donné au Tableau 1.

Masse molaire (kg/mole)	Pourcentage en masse
53	41,5
200	25,5
80	24,2
120	8,8

1.1 Architecture de chaîne Le PMMA que nous considérons est schématisé

Figure 1b.

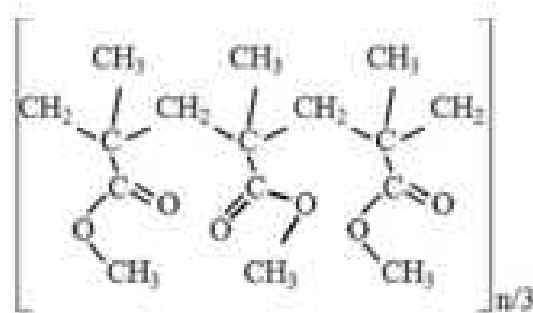
1.1.a. Est-il isotactique ou syndiotactique ?

1.1.b. Dessiner l'autre architecture de chaîne (isotactique ou syndiotactique suivant votre réponse à la question 1.1.a.).

On présente Figure 2 une autre représentation du PMMA.

1.1.c. A-t-on modifié la tacticité ?

1.1.d. Nommer la caractéristique locale de la chaîne qui a changé.



1.2 Analyse calorimétrique On réalise sur chacune des fractions ci-dessus une analyse enthalpique différentielle (DSC en anglais) où on mesure la puissance thermique nécessaire pour imposer une rampe de température constante (ici de +10 °C/min ou de -10 °C/min).

La Figure 3 présente un résultat type lors d'un chauffage. Sachant que tous les diagrammes sont d'allures identiques et que le PMMA est un polymère amorphe, chimiquement stable dans cette gamme de température : 1.2.a. Quelle grandeur physique peut-on mesurer sur ce type d'essais ?

1.2.b. Quelle est la transition observée sur ces thermogrammes ?

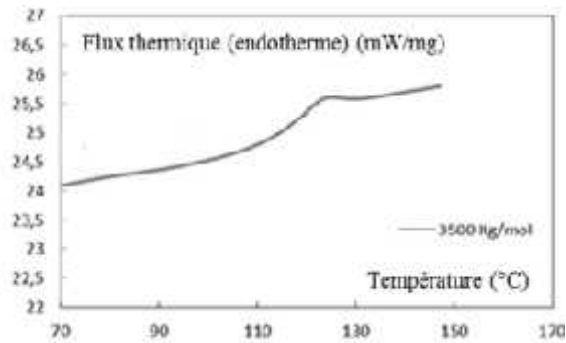


Figure 47. Thermogramme DSC de la fraction haute masse lors d'un chauffage à 10 °C/min. On admet d'autre part que cette température de transition vitreuse ne dépend que de la masse molaire moyenne en nombre du polymère. On admettra la dépendance de Fox-Flory :

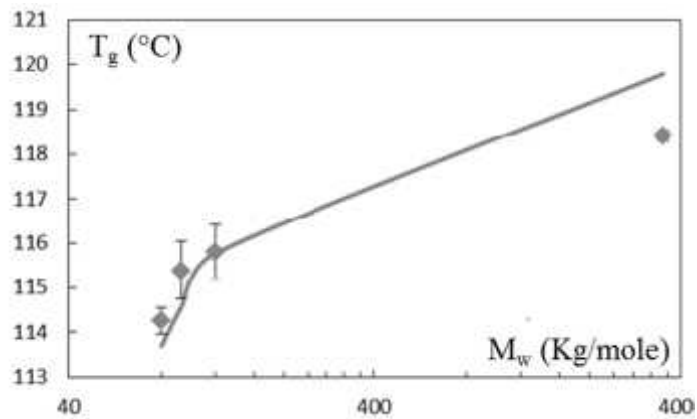


Figure 48 Températures de transition vitreuse en fonction des masses molaires des fractions ; Comparaison de l'expérience (symboles) à la loi de Fox-Flory (trait plein).

1.3.a. Quelle était la température de transition vitreuse du PMMA initial ?

1.3.b. Calculer les masses moyennes en nombre et en poids ainsi que les indices de polymolécularité du PMMA et de chacune des fractions.

Correction

1 Architecture de chaîne

1.1.a. Le PMMA est ici isotactique.

1.1.b. Le PMMA syndiotactique est représenté sur la Figure 1 ci-dessous à droite. Les groupements COOH y sont placés alternativement d'un côté puis de l'autre du squelette carboné. C'est le mode de synthèse qui favorise une configuration ou l'autre.

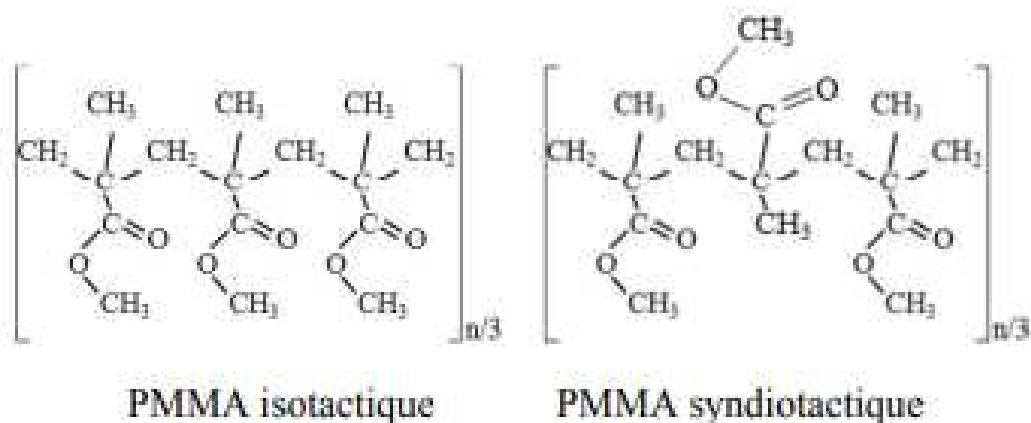


Figure 49. les deux configurations (isotactique et syndiotactique) du PMMA.

1.1.c. La tacticité ne change pas sur la Figure 2 de l'énoncé par rapport à la Figure 1 de l'énoncé. 1.1.d. On a modifié ici la conformation de la chaîne.

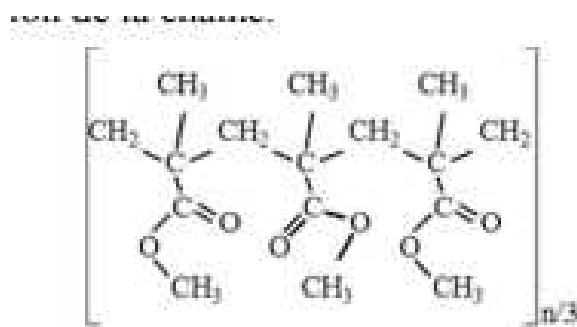


Figure 50. Autre conformation du PMMA isotactique.

1.2 Analyse calorimétrique

1.2.a. En l'absence de tout changement de phase (l'énoncé a précisé que le polymère était amorphe) ou de dégradation c'est la capacité calorifique qui peut être mesurée par DSC. 1.2.b. La brusque variation de capacité calorifique observée aux alentours de 120 °C est liée à la transition vitreuse du PMMA.

1.3 Transition vitreuse du PMMA

1.3.a. La Figure 3 ne concernant que la fraction de haute masse, il faut recourir au calcul pour déterminer la transition vitreuse du polymère. L'énoncé donne l'évolution de la température de transition vitreuse, T_g , avec la masse molaire moyenne M_w de fractions monomoléculaires. Pour ces

fractions monomoléculaires, M_w et M_n sont confondues. Nous avons donc l'évolution de T_g avec M_n . Reste à calculer la masse molaire moyenne en nombre du PMMA, en tenant compte du fait que l'énoncé donne des fractions massiques et non des fractions molaires de masse M_a présentes dans le polymère. Pour 100 g de PMMA et si on appelle X_a le pourcentage massique de la fraction de masse molaire M_a : $M = \sum X_a M_a$ puisque : $N = \sum X_a N_a$. Le calcul donne 120 kg/mole. On trouve graphiquement une température de transition vitreuse de 116 °C. On peut aussi identifier les coefficients de Fox-Flory mais, compte tenu de la dispersion et de l'accord entre cette loi et les données expérimentales, une estimation rapide suffit.

Références

- [1] Ruckenstein, E. & Kim, K.-J. Polymerization in gel-like emulsions. *J. Appl. Polym. Sci.* 36, 907–923 (1988).
- [2] Vílchez, S., Pérez-Carrillo, L. A., Miras, J., Solans, C. & Esquena, J. Oil-in-Alcohol Highly Concentrated Emulsions as Templates for the Preparation of Macroporous Materials. *Langmuir* 28, 7614–7621 (2012).
- [3] Williams, J. M. & Wroblewski, D. A. Spatial distribution of the phases in water-in-oil emulsions. Open and closed microcellular foams from cross-linked polystyrene. *Langmuir* 4, 656–662 (1988).
- [4] Silverstein, M. S. Emulsion-templated polymers: Contemporary contemplations. *Polymer* (2017). doi:10.1016/j.polymer.2017.07.046
- [5] Mercier, A., Deleuze, H. & Mondain-Monval, O. Preparation and functionalization of (vinyl)polystyrene polyHIPE®. *React. Funct. Polym.* 46, 67–79 (2000).
- [6] Deleuze, H., Maillard, B. & Mondain-Monval, O. Development of a new ultraporous polymer as support in organic synthesis. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 12, 1877–1880 (2002).
- [7] Busby, W., Cameron, N. R. & Jahoda, C. A. B. Emulsion-Derived Foams (PolyHIPEs) Containing Poly(ϵ -caprolactone) as Matrixes for Tissue Engineering. *Biomacromolecules* 2, 154–164 (2001).
- [8] Ceglia, G. et al. Formulation and mechanical properties of emulsion-based model polymer foams. *Eur. Phys. J. E* 35, (2012). 3.
- [9] Tebboth, M., Kogelbauer, A. & Bismarck, A. Highly permeable macroporous polymers via controlled agitation of emulsion templates. *Chem. Eng. Sci.* 137, 786–795 (2015).
- [10] Quell, A., de Bergolis, B., Drenckhan, W. & Stubenrauch, C. How the Locus of Initiation Influences the Morphology and the Pore Connectivity of a Monodisperse Polymer Foam. *Macromolecules* 49, 5059–5067 (2016).
- [11] Moine, L., Deleuze, H. & Maillard, B. Preparation of high loading PolyHIPE monoliths as scavengers for organic chemistry. *Tetrahedron Lett.* 44, 7813–7816 (2003).

- [12] Yao, C. et al. A novel glycidyl methacrylate-based monolith with sub-micron skeletons and well-defined macropores. *J Mater Chem* 19, 767–772 (2009).
- [13] Cameron, N. R. & Barbeta, A. The influence of porogen type on the porosity, surface area and morphology of poly(divinylbenzene) PolyHIPE foams. *J. Mater. Chem.* 10, 2466–2471 (2000).
- [14] Hainey, P., Huxham, I. M., Rowatt, B., Sherrington, D. C. & Tetley, L. Synthesis and ultrastructural studies of styrene-divinylbenzene Polyhipe polymers. *Macromolecules* 24, 117– 121 (1991).
- [15] Williams, J. M. High internal phase water-in-oil emulsions: influence of surfactants and cosurfactants on emulsion stability and foam quality. *Langmuir* 7, 1370–1377 (1991).
- [16] Huš, S. & Krajnc, P. PolyHIPEs from Methyl methacrylate: Hierarchically structured microcellular polymers with exceptional mechanical properties. *Polymer* 55, 4420–4424 (2014).
- [17] Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions †. *Langmuir* 16, 8622–8631 (2000).
- [18] Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. Transitional Phase Inversion of Solid-Stabilized Emulsions Using Particle Mixtures. *Langmuir* 16, 3748–3756 (2000).
- [19] Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. Catastrophic Phase Inversion of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Silica. *Langmuir* 16, 2539–2547 (2000).
- [20] Kimmins, S. D. & Cameron, N. R. Functional Porous Polymers by Emulsion Templating. *Recent Advances. Adv. Funct. Mater.* 21, 211–225 (2011).
- [21] Silverstein, M. S. PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers. *Prog. Polym. Sci.* 39, 199–234 (2014).
- [22] Zhang, S., Zhu, Y., Hua, Y., Jegat, C. & Chen, J. Stability of surfactant-free high internal phase emulsions and its tailoring morphology of porous polymers based on the emulsions. *Polymer* 52, 4881–4890 (2011).
- [23] Ikem, V. O., Menner, A., Horozov, T. S. & Bismarck, A. Highly Permeable Macroporous Polymers Synthesized from Pickering Medium and High Internal Phase Emulsion Templates. *Adv. Mater.* 22, 3588–3592 (2010).
- [24] Barby, D. & Haq, Z. Un substrat portant un matériel poreux polymérique. (1983).
- [25] Maheo, L. et al. Elastic behavior of multi-scale, open-cell foams. *Compos. Part B Eng.* 44, 172– 183 (2013). 5.
- [26] Williams, J. M., Gray, A. J. & Wilkerson, M. H. Emulsion stability and rigid foams from styrene or divinylbenzene water-in-oil emulsions. *Langmuir* 6, 437–444 (1990).
- [27] Ceglia, G., Merlin, A., Viot, P., Schmitt, V. & Mondain-Monval, O. Porous materials with tunable mechanical properties. *J. Porous Mater.* 21, 903–912 (2014). 4.
- [28] Cameron, N. R. High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers. *Polymer* 46, 1439–1449 (2005).

- [29] Sevšek, U., Brus, J., Je abek, K. & Krajnc, P. Post polymerisation hypercrosslinking of styrene/divinylbenzene poly(HIPE)s: Creating micropores within macroporous polymer. *Polymer* 55, 410–415 (2014).
- [30] Krajnc, P., Štefanec, D., Brown, J. F. & Cameron, N. R. Aryl acrylate based high-internalphase emulsions as precursors for reactive monolithic polymer supports. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 43, 296–303 (2005).
- [31] Cameron, N. R. & Sherrington, D. C. Preparation and glass transition temperatures of elastomeric PolyHIPE materials. *J. Mater. Chem.* 7, 2209–2212 (1997).
- [32] Yu, H. et al. Synthesis and characterization of poly (n-butyl acrylate)-poly (methyl methacrylate) latex interpenetrating polymer networks by radiation-induced seeded emulsion polymerization. *Radiat. Phys. Chem.* 76, 1746–1750 (2007).
- [33] Physical properties of polymers handbook. (Springer, 2006). 50. Jerenec, S. et al. Glycidyl methacrylate and ethylhexyl acrylate based polyHIPE monoliths: Morphological, mechanical and chromatographic properties. *React. Funct. Polym.* 78, 32–37 (2014).
- [34] Zhou, S., Bismarck, A. & Steinke, J. H. G. Interconnected macroporous glycidyl methacrylate-grafted dextran hydrogels synthesised from hydroxyapatite nanoparticle stabilised high internal phase emulsion templates. *J. Mater. Chem.* 22, 18824 (2012).
- [35] Paljevac, M., Je abek, K. & Krajnc, P. Crosslinked Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) by Emulsion Templating: Influence of Crosslinker on Microcellular Structure. *J. Polym. Environ.* 20, 1095–1102 (2012).
- [36] Esmailzadeh, M., Danesh Manesh, H. & Zebarjad, S. M. Fabrication and characterization of functional graded polyurethane foam (FGPUF). *Polym. Adv. Technol.* (2017). doi:10.1002/pat.4100
- [37] Szycher, M. Szycher's handbook of polyurethanes. (CRC Press, 2013). 58. 2011). 28 Boukrim, A. Mousse de polyuréthane à l'eau. (Université de Pau et des Pays de l'Adour, France)
- [38] Kulygin, O. & Silverstein, M. S. Porous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels synthesized within high internal phase emulsions. *Soft Matter* 3, 1525 (2007).
- [39] Wang, W., Li, K., Wang, P., Hao, S. & Gong, J. Effect of interfacial dilational rheology on the breakage of dispersed droplets in a dilute oil–water emulsion. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 441, 43–50 (2014).
- [40] Gibson, L. J. & Ashby, M. F. Cellular solids: structure and properties. (Cambridge Univ. Press, 2001).
- [41] Quell, A., Elsing, J., Drenckhan, W. & Stubenrauch, C. Monodisperse Polystyrene Foams via Microfluidics - A Novel Templating Route: Monodisperse Polystyrene Foams via Microfluidics. *Adv. Eng. Mater.* 17, 604–609 (2015).
- [42] Bartl, H. & Von Bonin, W. *Makromol Chem* 57, 74–95 (1962).
- [43] Mabile, C. et al. Rheological and Shearing Conditions for the Preparation of Monodisperse Emulsions. *Langmuir* 16, 422–429 (2000).

- [44] Kovačič, S., Ferk, G., Drofenik, M. & Krajnc, P. Nanocomposite polyHIPEs with magnetic nanoparticles: Preparation and heating effect. *React. Funct. Polym.* 72, 955–961 (2012).
- [45] Youssef, S. Etude par tomographie X et modélisation par éléments finis du comportement mécanique des mousses solides. (Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004).
- [46] Zhang, Y. X. & Wang, B. L. Theoretical analysis of thermal shock resistance of ceramic foam coatings. *Mech. Compos. Mater.* 52, 773–780 (2017).
- [47] Céglija, Gaétane, C. Elaboration et caractérisation de matériaux polymères poreux modèles à base d'émulsions contrôlées. (Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2001). 2.
- [48] He, X., Zhang, Y. Z., Mansell, J. P. & Su, B. Zirconia toughened alumina ceramic foams for potential bone graft applications: fabrication, bioactivation, and cellular responses. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 19, 2743–2749 (2008).
- [49] Nommeots-Nomm, A. et al. Highly degradable porous melt-derived bioactive glass foam scaffolds for bone regeneration. *Acta Biomater.* 57, 449–461 (2017).
- [50] Mills, N. J. & Zhu, H. X. The high strain compression of closed-cell polymer foams. *J. Mech. Phys. Solids* 47, 669–695 (1999).
- [51] Liu, C. et al. Multifractal analysis of the fracture surfaces of foamed polypropylene/polyethylene blends. *Appl. Surf. Sci.* 255, 4239–4245 (2009).
- [52] Williams, J. M. & Wroblewski, D. A. Spatial distribution of the phases in water-in-oil emulsions. Open and closed microcellular foams from cross-linked polystyrene. *Langmuir* 4, 656–662 (1988).
- [53] Handbook of polymeric foams and foam technology. (Hanser [u.a.], 2004).
- [54] Lee, M. N. & Mohraz, A. Bicontinuous Macroporous Materials from Bijel Templates. *Adv. Mater.* 22, 4836–4841 (2010).
- [55] Han, S., Sohn, K. & Hyeon, T. Fabrication of New Nanoporous Carbons through Silica Templates and Their Application to the Adsorption of Bulky Dyes. *Chem. Mater.* 12, 3337–3341 (2000).