

N° d'ordre : 3215

# THESE

présentée à

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par

**Philippe TINGAUT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### DOCTEUR

**SPECIALITÉ : SCIENCES DU BOIS**

---

MODIFICATION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DU BOIS  
PAR DES ALCOXYSILANES DIVERSEMENT SUBSTITUÉS

---

**Soutenu le 29 Septembre 2006**

Après avis de :

MM. <b>N. Belgacem</b> , <i>Professeur, EFPG, Grenoble</i>	<b>Rapporteur</b>
<b>A. Merlin</b> , <i>Professeur, Université Henri Poincaré Nancy I</i>	<b>Rapporteur</b>

Devant la commission d'examen formée de :

MM. <b>S. Grelier</b> , <i>Professeur, Université Bordeaux I</i>	<b>Président</b>
<b>N. Belgacem</b> , <i>Professeur, EFPG, Grenoble</i>	<b>Rapporteur</b>
<b>A. Merlin</b> , <i>Professeur, Université Nancy I</i>	<b>Rapporteur</b>
<b>P. Castéra</b> , <i>Chargé de Recherche à l'INRA, HDR, Université bordeaux I</i>	<b>Examineur</b>
<b>B. De Jéso</b> , <i>Professeur, Université Bordeaux I</i>	<b>Examineur</b>
<b>G. Sèbe</b> , <i>Maître de Conférences, Université Bordeaux I</i>	<b>Examineur</b>

à mes parents,  
à ma famille,  
à Houblon,

à Virginie,

à tous ceux qui me sont chers,

## *Remerciements*

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie des Substances Végétales (LCSV) de l'Université Bordeaux 1. Cette thèse s'est inscrite dans le cadre d'un projet européen appelé « Hydrophob » (contrat N° QLK5-CT-2002-01439). Je tiens à remercier la commission européenne pour son soutien financier, ainsi que tous les partenaires européens impliqués dans ce projet à savoir : Dow-Corning society (Belgique), The Technical Research Center VTT (Finlande), Lappset society (Finlande), The Institut of Wood Biology and Wood Technology (Université de Göttingen, Allemagne), The Laboratory of Wood Technology (Université de Gent, Belgique), SHR Timber Research (Pays-Bas), The Biocomposite Center (Bangor, Pays de Galle).

Monsieur le Professeur Naceur Belgacem, Directeur du Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers de Grenoble (LGP2), a accepté d'être le rapporteur de ce travail de thèse. Je le remercie pour ces conseils ainsi que pour son rapport pertinent.

Monsieur le Professeur André Merlin, Directeur adjoint du Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB) de l'Université Henri Poincaré (Nancy I), m'a également fait l'honneur de juger ce travail comme rapporteur. Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour cela ainsi que pour la disponibilité dont il a fait preuve.

Monsieur le Professeur Stéphane Grelier, responsable du groupe lignocellulosique au LCSV, m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je lui adresse mes remerciements les plus respectueux. Par ailleurs, je tiens à le remercier pour les conseils pertinents qu'il m'a donnés au cours de ces trois années de thèse.

J'ai été très sensible à la présence dans ce jury de monsieur Patrick Castéra, chargé de recherches à l'INRA, directeur du Laboratoire de Rhéologie du Bois de Bordeaux (LRBB). Je souhaite le remercier vivement.

Je voudrais remercier tout particulièrement le docteur Gilles Sèbe, Maître de Conférences au LCSV, co-encadrant de cette thèse et qui a participé à ce jury. Après avoir été accueilli en Maîtrise de Chimie dans son équipe, je ne l'ai ensuite plus quitté pour terminer mon parcours scientifique et scolaire, après mon DEA et cette thèse. Il m'a donné le goût à la recherche et m'a légué sa rigueur scientifique. Sans cette personne que j'estime à présent comme un ami, je ne serais probablement pas ici aujourd'hui. Je tiens à le remercier chaleureusement pour son soutien ainsi que pour la confiance très précieuse qu'il m'a apportée tout au long de ces années.

## *Remerciements*

Monsieur le Professeur Bernard de Jéso, Professeur au LCSV et directeur de cette thèse, a également fait parti de ce jury de thèse. Je voudrais lui adresser mes remerciements les plus sincères pour l'apport scientifique qu'il a apporté à cette thèse tout au long de ces trois années.

Je voudrais remercier monsieur le Professeur Alain Castellan, directeur du LCSV, qui a mis à ma disposition l'ensemble des équipements du laboratoire toutes ces années. Qu'il reçoive ici toute ma gratitude.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à madame Véronique Coma et monsieur Christian Gardrat, tous deux Maître de Conférences au LCSV, ainsi qu'à monsieur Aziz Nourmamode, Ingénieur au LCSV, et remercier toutes ces personnes pour les discussions que nous avons eues.

Je remercie également tout le personnel de l'Institut du Pin pour son aide au cours de ces années de recherche, particulièrement Patricia Grandinot, Gérard Dimier, Michel Ricarrère, Frédérique Pichavant, Jean-Michel Lasnier et Martine Destouesse.

Je remercie le personnel du Césamo, en particuliers monsieur Michel Pétraud pour les analyses RMN CP-MAS à l'état solide, ainsi que monsieur Jean-Claude Lartigue pour ces conseils en RMN.

Je remercie Oliver Weigenand, de l'Université de Göttingen, pour les analyses de microscopie SEM-EDX.

Je souhaite remercier tous les doctorants du LCSV avec qui j'ai partagé ces trois années de recherche, Rodrigue Safou-Tchiana, William Hoareau, Rachid Belalia, Emmanuel Cazeils, Dorothee Lefeuvre, Marcel Medzegue, Nicolas Bordenave, ainsi que les derniers arrivés au laboratoire, Mohamed Jebrane, Théoneste Muhizi, Arnaud Cheumani et Elise Porte. Je n'oublierai jamais tous les bons moments passés avec ces personnes, qui sont devenues de vrais amis.

Je tiens à remercier particulièrement Dominique Gouzerh, secrétaire au LCSV, dont la générosité, la gentillesse et la bonne humeur ont contribué sans nul doute à ma réussite.

Un très grand merci à toute ma famille et mes amis, avec qui j'ai partagé beaucoup de bons moments ces trois dernières années et qui m'ont été d'une aide précieuse.

## *Remerciements*

J'adresse un grand merci à toute ma belle famille pour leur soutien, leurs encouragements ainsi que l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci à Jean-Michel, Josette, Patricia et Benjamin.

Tout au long de mes années d'études, mes parents, Jacky et Geneviève, m'ont toujours soutenu. Je voudrais ici leurs exprimer mes plus profonds remerciements et leur dire combien je les aime.

Il n'existe probablement pas de mot assez fort pour exprimer toute ma reconnaissance et toute mon admiration à celle qui a été ma première supportrice, ma tendre et bien aimée Virginie. Elle m'a toujours soutenu quelque soit la situation et quelques soient les choix que j'ai eus à faire durant ces trois années. Sa patience et ses remarques ont été très précieuses. Je te dis un grand merci.

**SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	<b>11</b>
<b>CHAPITRE I - Généralités</b> .....	<b>15</b>
<b>A. LE BOIS</b> .....	<b>17</b>
<b>I. Introduction au matériau bois</b> .....	<b>17</b>
<b>1. Généralités</b> .....	<b>17</b>
1.1. Classification des bois.....	17
1.2. Observations macroscopiques .....	17
1.3. Les plans de référence du bois .....	18
<b>2. Plan ligneux des résineux et des feuillus</b> .....	<b>19</b>
<b>3. Composition L'assise cambiale et le cerne</b> .....	<b>18</b>
<b>4. Le chimique du bois</b> .....	<b>20</b>
4.1. Les substances macromoléculaires.....	20
4.1.1. <i>La cellulose</i> .....	20
4.1.2. <i>Les hémicelluloses</i> .....	22
4.1.3. <i>La lignine</i> .....	23
4.2. Les substances de faible poids moléculaires .....	24
4.2.1. <i>Les matières organiques (ou extractibles)</i> .....	24
4.2.2. <i>Les substances minérales</i> .....	25
4.3. Composition chimique du Pin maritime.....	25
<b>5. La paroi cellulaire</b> .....	<b>26</b>
5.1. Structure .....	26
5.1.1. <i>La couche intercellulaire (lamelle moyenne)</i> .....	26
5.1.2. <i>La paroi primaire</i> .....	26
5.1.3. <i>La paroi secondaire</i> .....	27
a) <i>La couche externe S<sub>1</sub></i> .....	27
b) <i>La couche centrale S<sub>2</sub></i> .....	27
c) <i>La couche interne S<sub>3</sub></i> .....	27
5.2. Les ponctuations.....	27
<b>II. Inconvénients du bois en tant que matériau</b> .....	<b>28</b>
<b>1. Biodétérioration du bois</b> .....	<b>28</b>
<b>2. Instabilité dimensionnelle et dégradation photochimique</b> .....	<b>29</b>
<b>III. La modification chimique du bois comme méthode de préservation</b> .....	<b>29</b>
<b>B. LES METHODES DE MODIFICATION CHIMIQUE DU BOIS</b> .....	<b>30</b>
<b>I. Réactions d'estérification</b> .....	<b>31</b>
<b>1. Réactions avec les anhydrides d'acide</b> .....	<b>31</b>
<b>2. Autres méthodes d'estérification</b> .....	<b>32</b>
<b>II. Réactions d'étherification</b> .....	<b>32</b>
<b>1. Réaction avec les époxydes</b> .....	<b>32</b>
<b>2. Méthylation</b> .....	<b>33</b>

<b>III. Réaction de carbamoylation</b> .....	<b>33</b>
1. Réactivité des isocyanates.....	33
2. Carbamoylation du bois.....	35
<b>IV. Silylation du bois</b> .....	<b>36</b>
1. Réaction avec les chlorosilanes.....	36
2. Estérification à partir d'anhydrides siliciés.....	36
3. Hydrosilylation du bois.....	37
4. Modification de surface par traitement plasma .....	38
5. Réactions avec les alcoxysilanes.....	39
5.1. Le procédé sol-gel.....	39
5.2. Modification chimique du bois par les alcoxysilanes .....	40
6. Autres réactions.....	42
6.1. Imprégnation par des silicates.....	41
6.2. Traitement à base de réactifs fluorosiliciés.....	42
<b>V. Conclusion</b> .....	<b>43</b>
<b>CHAPITRE II – Méthodes de caractérisation du bois</b> .....	<b>47</b>
<b>A. GAIN DE MASSE ET GONFLEMENT CHIMIQUE</b> .....	<b>47</b>
I. Gain de masse (WPG).....	47
II. Gonflement chimique.....	47
<b>B. CARACTERISATIONS SPECTROSCOPIQUES</b> .....	<b>49</b>
I. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	49
II. La spectroscopie RMN en phase solide .....	51
1. RMN du carbone <sup>13</sup> C CP-MAS.....	51
2. RMN du silicium <sup>29</sup> Si CP-MAS.....	52
3. La relaxométrie .....	53
3.1. L'eau et le bois .....	53
3.2. Caractérisation de l'eau du bois par relaxométrie.....	53
3.2.1. Spectres RMN <sup>1</sup> H basse résolution.....	54
3.2.2. Mise en place de droites d'étalonnage.....	55
<b>CHAPITRE III – Modification chimique du bois à partir de trialkoxysilanes fonctionnalisés utilisés comme agents de couplage</b> .....	<b>59</b>
<b>A. MODIFICATION CHIMIQUE DU BOIS A PARTIR DU 3-ISOCYANATOPROPYLTRIÉTHOXYLANE (IPTES)</b> .....	<b>63</b>
I. Etude préliminaire à partir de la sciure de Pin maritime .....	63
1. Réaction de carbamoylation entre le bois et IPTES.....	63
1.1. Gain de masse après réaction (WPG).....	63
1.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF) .....	64
1.3. RMN CP-MAS du <sup>13</sup> C.....	65
1.4. RMN CP-MAS du <sup>29</sup> Si.....	66

2. Hydrolyse des fonctions triéthoxysilanes greffées.....	69
2.1. Hydrolyse par immersion.....	69
2.1.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	69
2.1.2. RMN CP-MAS du <sup>13</sup> C.....	70
2.1.3. RMN CP-MAS du <sup>29</sup> Si.....	71
2.2. Hydrolyse en atmosphère humide.....	74
<b>II. Extension au bois massif.....</b>	<b>76</b>
1. Localisation du greffage.....	76
2. Confirmation du greffage.....	80
2.1. Par la spectroscopie infrarouge (IRTF).....	80
2.2. Par l'étude des gonflements en présence d'eau.....	81
3. Etude de l'influence du WPG sur la condensation entre silanols voisins après carbamoylation et hydrolyse.....	85
<b>B. COUPLAGE CHIMIQUE ENTRE LE BOIS TRAITÉ PAR IPTES ET LE MÉTHYLTRIMÉTHOXY-SILANE (MTMS).....</b>	<b>88</b>
I. Réaction à partir du bois carbamoylé préalablement hydrolysé (B-IPTES <sub>H2O</sub> ).....	89
1. Réaction catalysée par le DBTDL.....	89
2. Réaction catalysée par EtNH <sub>2</sub> .....	94
II. Réaction à partir du bois carbamoylé non hydrolysé (B-IPTES).....	99
III. Résistance au lessivage à l'eau.....	102
<b>C. MODIFICATION CHIMIQUE DU BOIS À PARTIR DU 3-GLYCIDYLOXYPROPYLTRIMÉTHOXY-SILANE (GPTMS).....</b>	<b>103</b>
I. Gain de masse après réaction (WPG).....	103
II. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	104
III. RMN CP-MAS du <sup>13</sup> C.....	105
IV. RMN CP-MAS du <sup>29</sup> Si.....	106
<b>D. CONCLUSION.....</b>	<b>107</b>
<b>CHAPITRE IV – Modification chimique du bois à partir de trialkoxysilanes fonctionnalisés utilisés comme agents de couplage.....</b>	<b>109</b>
<b>A. INTERACTION ENTRE LE BOIS ET LA FONCTION TRIALKOXY-SILANE EN MILIEU ANHYDRE.....</b>	<b>112</b>
I. Réaction à partir du n-propyltriméthoxysilane (PTMS).....	113
1. Impact du catalyseur sur le WPG.....	113
2. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	114
3. RMN CP-MAS du <sup>13</sup> C.....	115
4. RMN CP-MAS du <sup>29</sup> Si.....	116
II. Extension de la réaction à d'autres alcoxysilanes.....	118
III. Extension de la réaction aux acyloxysilanes.....	121



<b>B. INTERACTION ENTRE LE BOIS ET LA FONCTION TRIALCOXYSILANE EN MILIEU NON ANHYDRE.....</b>	<b>125</b>
<b>I. Catalyse par DBTDL .....</b>	<b>126</b>
<b>1. Réaction en présence d'eau liée.....</b>	<b>126</b>
1.1. Gain de masse après réaction (WPG).....	126
1.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF) .....	127
1.3. RMN CP-MAS du <sup>13</sup> C.....	128
1.4. RMN CP-MAS du <sup>29</sup> Si.....	129
<b>2. Réaction en présence d'eau libre .....</b>	<b>130</b>
2.1. Gain de masse après réaction (WPG).....	131
2.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF) .....	132
<b>II. Catalyse par EtNH<sub>2</sub>.....</b>	<b>133</b>
<b>1. Réaction en présence d'eau liée.....</b>	<b>133</b>
1.1. Gain de masse après réaction (WPG).....	133
1.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF) .....	134
1.3. RMN CP-MAS du <sup>13</sup> C.....	135
1.4. RMN CP-MAS du <sup>29</sup> Si.....	136
<b>2. Réaction en présence d'eau libre .....</b>	<b>137</b>
<b>C. GONFLEMENT CHIMIQUE APRÈS RÉACTION ET RÉSISTANCE AU LESSIVAGE A L'EAU .....</b>	<b>138</b>
<b>D. CONCLUSION .....</b>	<b>140</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>141</b>
<b>PARTIE EXPÉRIMENTALE .....</b>	<b>147</b>
<b>A. PROCÉDURES GÉNÉRALES .....</b>	<b>149</b>
<b>I. Produits chimiques .....</b>	<b>149</b>
<b>II. Solvants .....</b>	<b>149</b>
<b>III. Matières premières.....</b>	<b>149</b>
<b>B. SUPPORTS RÉACTIONNELS .....</b>	<b>149</b>
<b>C. ÉLIMINATION DES EXTRACTIBLES DU BOIS .....</b>	<b>150</b>
<b>D. TECHNIQUES D'ANALYSE .....</b>	<b>150</b>
<b>I. Chromatographie GC-FID .....</b>	<b>150</b>
<b>II. Spectrométrie.....</b>	<b>151</b>
<b>1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) haute résolution.....</b>	<b>151</b>
<b>2. RMN basse résolution ou relaxométrie .....</b>	<b>151</b>
2.1. Appareillage et mesure.....	151
2.2. Taille des échantillons.....	152

2.3. Détermination des droites d'étalonnage .....	152
2.3.1. Teneurs en eau inférieures au PSF .....	153
2.3.2. Teneurs en eau supérieures au PSF .....	153
<b>3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....</b>	<b>153</b>
<b>II. Microscopie Electronique à balayage couplée à la diffraction des rayons X..</b>	<b>154</b>
<b>D. Tests de lessivage et stabilisation dimensionnelle en présence d'eau.....</b>	<b>155</b>
<b>E. ANALYSE RMN <sup>13</sup>C DES RÉACTIFS DE DÉPART .....</b>	<b>156</b>
<b>I. Analyses RMN des réactifs discutés dans le chapitre III.....</b>	<b>156</b>
1. Le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (IPTES) .....	156
2. Le 3-glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) .....	156
3. Le méthyltriméthoxysilane (MTMS) .....	156
<b>II. Analyses RMN des réactifs discutés dans le chapitre IV .....</b>	<b>157</b>
1. Le n-propyltriméthoxysilane (PTMS) .....	157
2. L'éthyltriacétoxysilane (ETAS) .....	157
3. Le dilaurate de dibutylétain (DBTDL).....	158
<b>F. Procédures standard employées pour modifier le bois .....</b>	<b>159</b>
<b>I. Modifications chimiques de la sciure de Pin maritime .....</b>	<b>159</b>
<b>II. Modifications chimiques des plaquettes de Pin maritime .....</b>	<b>159</b>
<b>PARTIE EXPÉRIMENTALE RELATIVE AU CHAPITRE III .....</b>	<b>160</b>
<b>I. Réactions réalisées sur la sciure de Pin maritime .....</b>	<b>160</b>
<b>1. Réaction de carbamoylation avec IPTES.....</b>	<b>160</b>
1.1. Réaction en présence de DBTDL et Py : B-IPTES <sub>DBTDL</sub> et B-IPTES <sub>Py</sub>	160
1.2. Carbamoylation de la sciure à un fort gain de masse (B-IPTES).....	160
1.3. Réactions dites de contrôle : influence du catalyseur seul .....	160
<b>2. Hydrolyse des fonctions triéthoxysilanes greffées : B-IPTES<sub>H<sub>2</sub>O</sub>.....</b>	<b>161</b>
2.1. Hydrolyse de B-IPTES par immersion .....	161
2.2. Hydrolyse de B-IPTES en atmosphère humide .....	161
<b>3. Réaction d'étherification avec GPTMS .....</b>	<b>161</b>
3.1. Réaction en présence de TFBC et TFDBE : B-GPTMS <sub>TFBC</sub> et B-	161
GPTMS <sub>TFDBE</sub> .....	161
3.2. Réactions dites de contrôle : influence du catalyseur seul .....	162
<b>II. Réactions réalisées sur les plaquettes de Pin maritime.....</b>	<b>162</b>
<b>1. Réaction de carbamoylation avec IPTES.....</b>	<b>162</b>
<b>2. Acétylation du bois par l'anhydride acétique (AA) .....</b>	<b>162</b>
<b>3. Hydrolyse par immersion des échantillons B-IPTES<sub>13</sub>, B-IPTES<sub>29</sub> et B-</b>	<b>163</b>
<b>IPTES<sub>42</sub>.....</b>	<b>163</b>
<b>4. Couplage chimique entre le bois traité par IPTES et le</b>	<b>163</b>
<b>méthyltriméthoxysilane (MTMS) .....</b>	<b>163</b>
4.1. Réaction à partir du bois carbamoylé préalablement hydrolysé .....	163
4.2. Réaction avec du bois carbamoylé non hydrolysé .....	164

<b>PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE AU CHAPITRE IV .....</b>	<b>165</b>
<b>I. Réactions réalisées sur la sciure de Pin maritime : condensation entre le bois et un trialkoxysilane en milieu anhydre.....</b>	<b>165</b>
<b>1. Impact du catalyseur .....</b>	<b>165</b>
<b>2. Extension de la réaction à d'autres alcoxysilanes .....</b>	<b>165</b>
<b>3. Extension de la réaction aux acyloxysilanes .....</b>	<b>165</b>
<b>II. Réactions réalisées sur les plaquettes de Pin maritime : condensation entre le bois et le MTMS en milieu non anhydre .....</b>	<b>166</b>
<b>1. Conditionnement des plaquettes avant réaction .....</b>	<b>166</b>
1.1. Teneurs en eau inférieures au PSF .....	166
1.2. Teneurs en eau supérieures au PSF .....	166
<b>2. Réaction avec MTMS.....</b>	<b>166</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>167</b>





# **INTRODUCTION**

## **GÉNÉRALE**



Le bois est un matériau composite naturel, utilisé depuis fort longtemps dans de nombreuses applications (charpente, panneaux, menuiserie, mobilier, etc...). Il possède de nombreux avantages techniques grâce à sa grande résistance à la traction, son module élastique élevé, sa faible densité, ses propriétés isolantes, son caractère renouvelable, son faible coût et son esthétisme. Mais il a également un certain nombre de défauts, liés notamment à son anisotropie, son caractère hydrophile et sa photosensibilité. Lors d'un usage en extérieur par exemple, il est soumis à l'action de facteurs climatiques variables qui ont un impact négatif sur son vieillissement (instabilité dimensionnelle, biodégradabilité, photodégradation, fissuration, etc...).

Puisque la plupart des inconvénients précédents sont liés aux propriétés moléculaires des constituants du bois, il est envisageable de les éliminer, ou du moins les limiter, en modifiant chimiquement la structure des polymères lignocellulosiques. Un certain nombre de réactions chimiques peuvent en effet être envisagées afin de fixer durablement des fonctionnalités adaptées à l'intérieur du bois (motifs hydrophobes, biocides, photostabilisants, etc...). Parmi celles-ci, les réactions faisant intervenir des composés organosiliciés sont relativement nouvelles et restent encore peu étudiées. Les trialcoxysilanes notamment ( $\text{RSi(OR')}_3$ ) apparaissent comme des molécules particulièrement intéressantes, en raison de leur réactivité et faible toxicité. La fonction trialcoxysilane réactive peut interagir avec les substrats hydroxylés et permettre la fixation de motifs variés, en fonction de la nature du groupe R. Ces composés sont déjà activement employés pour diminuer l'hydrophilie de divers matériaux inorganiques tels que le verre ou le ciment (Arkles, 1977). Un certain nombre d'études ont déjà été réalisées avec le bois, mais elles se limitent généralement à une caractérisation macroscopique du bois modifié (propriétés mécaniques, stabilité dimensionnelle, résistance aux champignons, au feu...). Il y n'a notamment aucune certitude quant à la formation de liaisons covalentes entre les fonctions hydroxyles du bois et les alcoxysilanes. Par ailleurs, si une telle liaison chimique est possible, elle est à priori hydrolysable, ce qui peut être préjudiciable lors d'une utilisation de ces molécules pour la préservation du bois.

Dans ce contexte, une étude fondamentale des phénomènes au niveau moléculaire, lors de la modification chimique du Pin maritime (*Pinus pinaster*) par des trialcoxysilanes modèles diversement substitués, a été entreprise. Dans un premier temps, l'utilisation d'alcoxysilanes fonctionnalisés a été envisagée. Ces composés devraient permettre



d'améliorer la fixation des alcoxysilanes simples à l'intérieur du bois, en assurant un couplage chimique stable entre le bois et les silanes. Dans un deuxième temps, une étude détaillée des interactions entre le bois et la fonction trialkoxysilane a été réalisée, en fonction du type de catalyseur et de la présence ou non d'eau dans le milieu. Toutes les modifications chimiques ont été caractérisées au niveau moléculaire, grâce à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la résonance magnétique nucléaire en phase solide (RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ ) et la microscopie électronique à balayage couplée à la diffraction X (SEM-EDX).

Ce mémoire est divisé en quatre grands chapitres :

Le Chapitre I « Généralités » rassemble les données bibliographiques à propos de la structure du bois et de sa modification chimique.

Le Chapitre II « Méthodes de caractérisation du bois » décrit les différentes méthodes utilisées pour caractériser le bois au niveau moléculaire.

Le Chapitre III est consacré à la « Modification chimique du bois à partir de trialkoxysilanes fonctionnalisés utilisés comme agents de couplage ».

Le Chapitre IV est consacré à l'« Etude de l'interaction entre la fonction trialkoxysilane et le bois ».

Les techniques expérimentales et en particulier les modes opératoires utilisés pour modifier chimiquement le bois, ont été décrits dans la « Partie expérimentale » de ce mémoire.

# **CHAPITRE I**

## Généralités



## A. LE BOIS

### I. Introduction au matériau bois

Le bois, matière ligneuse et compacte, est sans nul doute le matériau le plus anciennement utilisé par l'homme. Produit de la nature, il ne nécessite pour sa mise en œuvre que fort peu d'énergie et offre une richesse d'aspect inégalée. Dans cette partie, nous allons décrire le matériau bois, son origine, son anatomie ainsi que sa composition chimique.

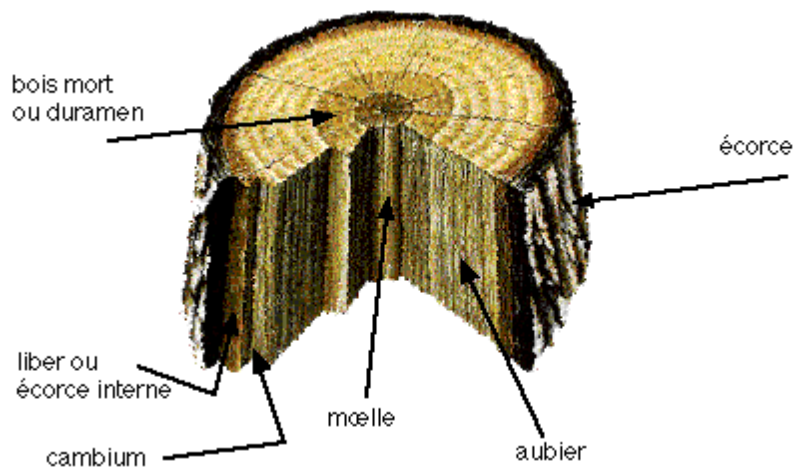
#### 1. Généralités

##### 1.1. Classification des bois

Les arbres peuvent être classés en deux catégories : les résineux et les feuillus. Au sens de l'évolution, le groupe des résineux (gymnospermes) est le plus ancien. Apparu plus récemment, le groupe des feuillus (angiospermes) est considéré comme le plus évolué.

##### 1.2. Observations macroscopiques

Lorsque l'on regarde la section transversale d'un tronc d'arbre, plusieurs éléments caractéristiques sont visibles à l'œil nu (Figure I-1). De la moelle vers l'extérieur, nous pouvons distinguer une première zone centrale appelée duramen (bois mort), une zone plus claire appelée aubier (bois fonctionnel), le cambium et enfin l'écorce.



*Figure I-1 Coupe transversale d'un tronc d'arbre*

Les régions fonctionnelles et actives du bois ne sont en réalité localisées que dans l'aubier. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'aubier, le bois fonctionnel se transforme

en bois non fonctionnel, souvent appelé « bois de cœur » ou « bois parfait ». Ce bois n'assure plus le rôle de conduction mais seulement un rôle mécanique structural.

### 1.3. Les plans de référence du bois

Pour connaître la structure d'un bois, il est nécessaire de le caractériser à l'aide de trois coupes réalisées dans trois sections perpendiculaires liées à une géométrie cylindrique: section transversale (Tr), radiale (Ra) et tangentielle (Tg) (Figure I-2). Les trois directions longitudinales (L), radiales (R) et tangentielles (T) constituent les trois directions d'anisotropie du bois.

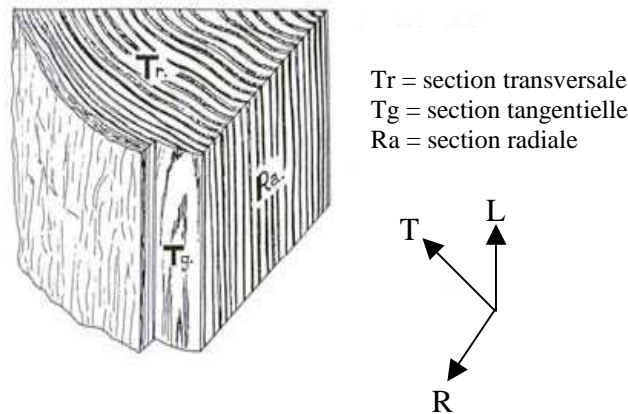
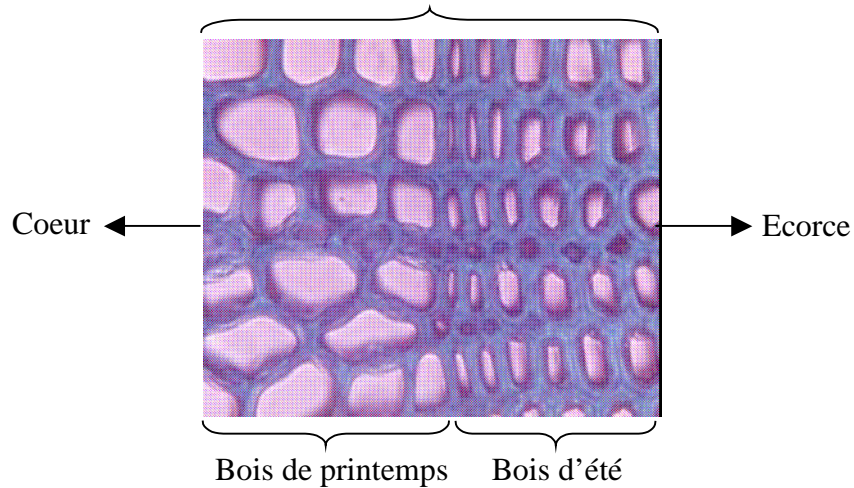


Figure I-2 Les trois plans de référence du bois

## 2. L'assise cambiale et le cerne

L'activité annuelle du cambium permet de délimiter une zone annulaire : le cerne. Chez les espèces des zones tempérées, l'âge de l'arbre est facilement déduit par son nombre de cerne. Le cambium commence son activité au printemps. Il donne naissance à des cellules larges, assurant essentiellement un rôle de conduction. Ces cellules définissent une zone appelée « bois de printemps », ou « bois initial ». En été, la saison ne favorise plus la pousse et les cellules produites sont alors plus courtes avec des parois plus épaisses. Le bois produit est alors appelé « bois d'été » ou « bois final ». Chez le Pin maritime (*Pinus pinaster* Soland), qui a été choisi pour nos expériences, la démarcation entre les deux types de bois est nettement visible (Figure I-3).

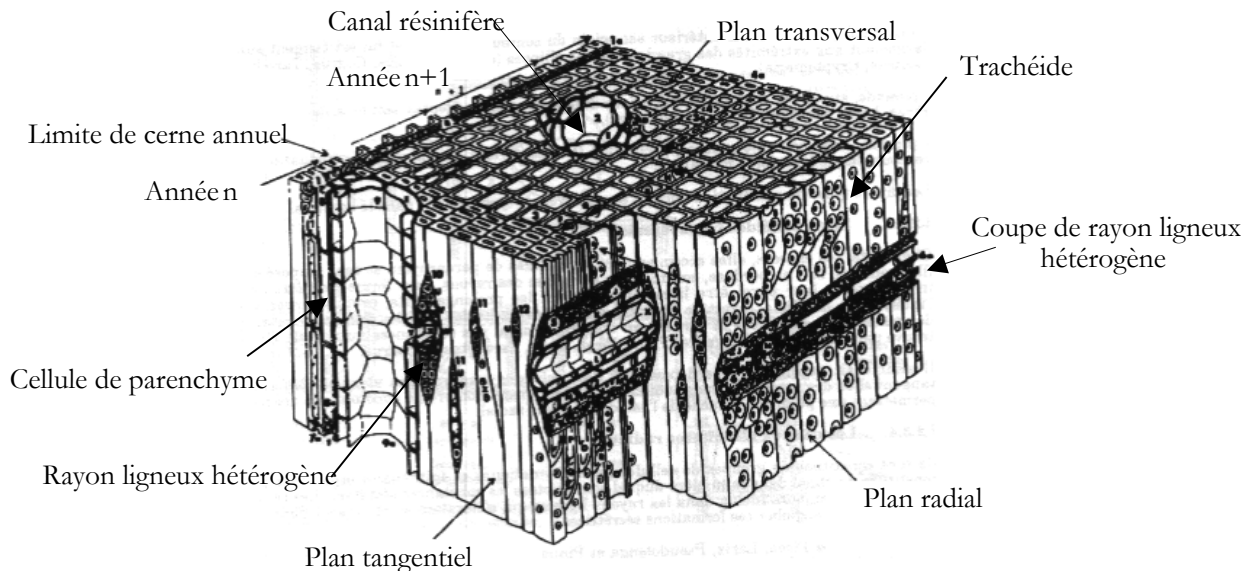
Accroissement annuel (= 1 cerne)



**Figure I-3** Coupe transversale de bois de printemps et bois d'été dans un accroissement annuel de Pin maritime (Stokes, 1999)

### 3. Le plan ligneux des résineux et des feuillus

La disposition des cellules s'effectue de manière ordonnée dans un plan d'organisation appelé « le plan ligneux ». Le plan ligneux des gymnospermes est beaucoup plus simple que celui des angiospermes, car moins évolué (Figure I-4).



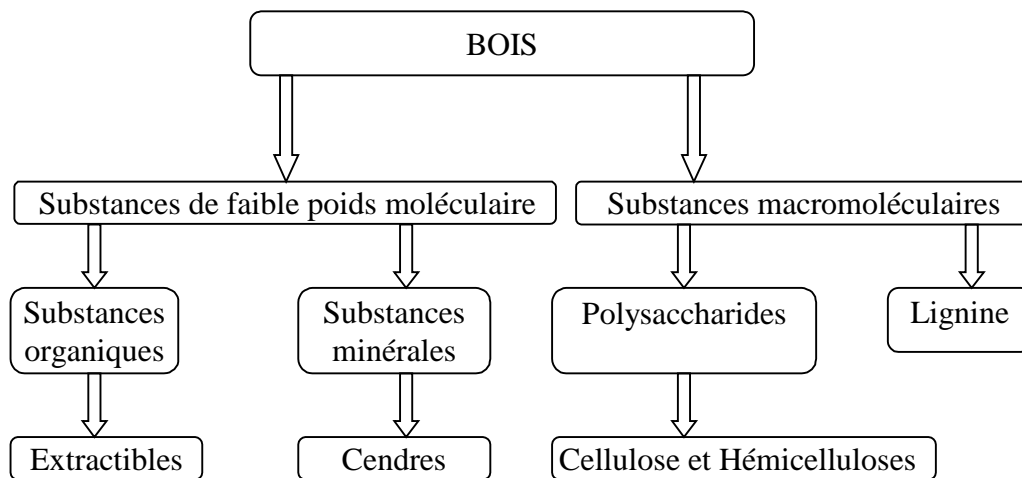
**Figure I-4** Diagramme schématique d'un bloc de bois de pin (Howard et Manwiller, 1969)

Les résineux sont essentiellement constitués de deux types de cellules : les cellules de parenchyme et les trachéides. Les cellules de parenchyme sont des cellules métaboliquement actives qui ont une fonction d'élaboration et de stockage. Les trachéides, qui représentent 90 à

95% en volume du bois, assurent les fonctions de soutien et de conduction. Chez le Pin maritime, la longueur des trachéides est généralement comprise entre 2 et 5 mm pour une largeur radiale de 25 à 75  $\mu\text{m}$  (Stokes, 1999).

#### 4. Composition chimique du bois

Le bois est majoritairement constitué de substances macromoléculaires (cellulose, hémicelluloses et lignine), mais contient également des composés de plus faible poids moléculaire (extractibles, sels minéraux) (Figure I-5).

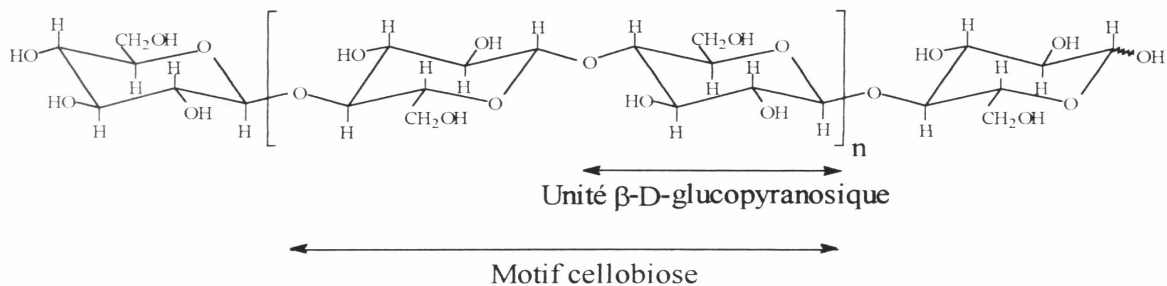


*Figure I-5* Représentation schématique des constituants chimiques du bois  
(Haluk, 1994)

##### 4.1. Les substances macromoléculaires

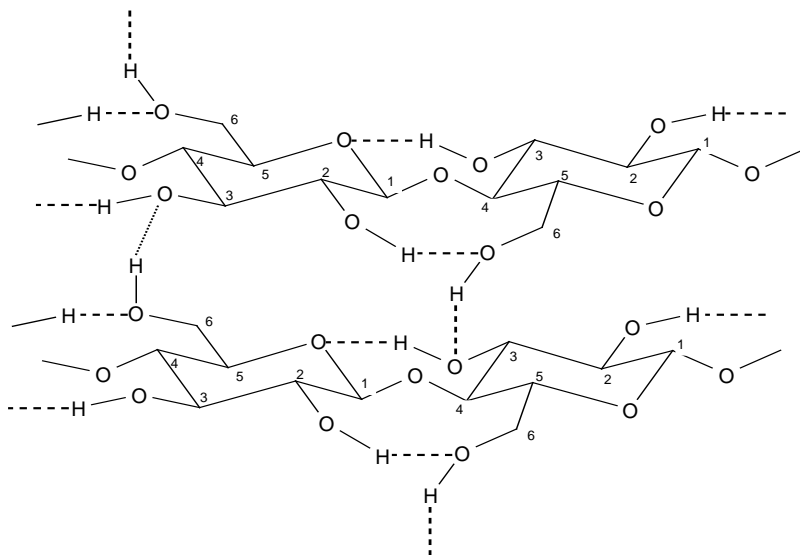
###### 4.1.1. La cellulose

Découverte en 1838 par Anselme Payen (O'Sullivan, 1997), la cellulose est le composé majeur du bois. Ce polymère linéaire de haut poids moléculaire est constitué d'unités  $\beta$ -D-glucopyranose liées entre elles par des liaisons covalentes acétal. Chaque unité est liée au carbone en C4 de la suivante par une jonction  $\beta$  comme dans le disaccharide cellobiose, qui forme l'unité répétitive de la cellulose (Figure I-6).



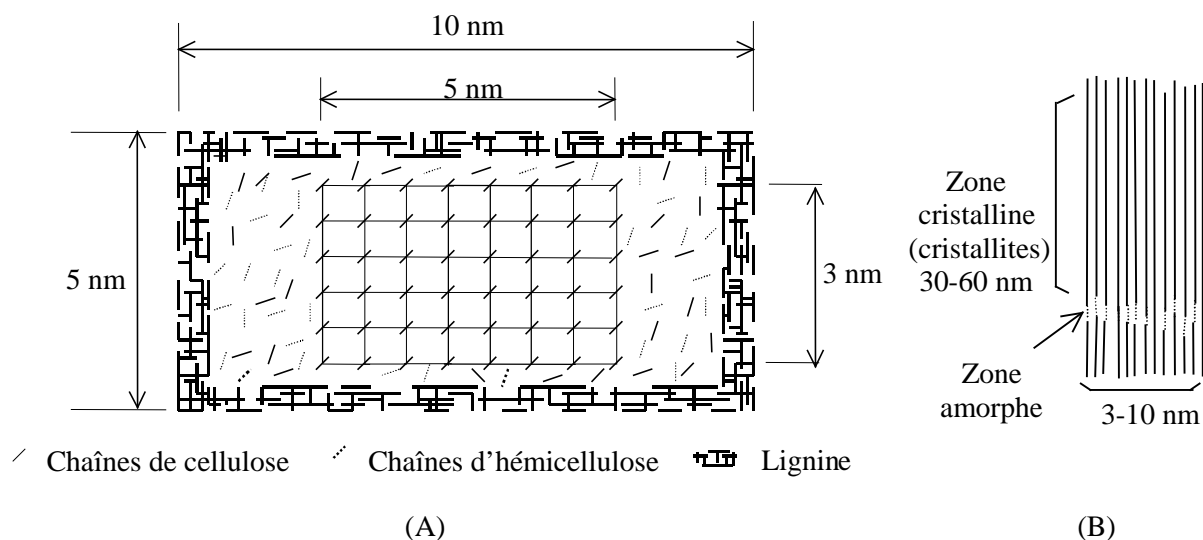
**Figure I-6** Structure moléculaire de la cellulose  
avec son unité répétitive, le cellobiose

Dans le bois, les longues chaînes de cellulose ont tendance à développer des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires (Figure I-7), formant ainsi des microfibrilles dans lesquelles des régions cristallines (70% de la cellulose) alternent avec des zones moins organisées appelées zones amorphes (Figure I-8).



**Figure I-7** Liaisons hydrogène entre deux chaînes de cellulose



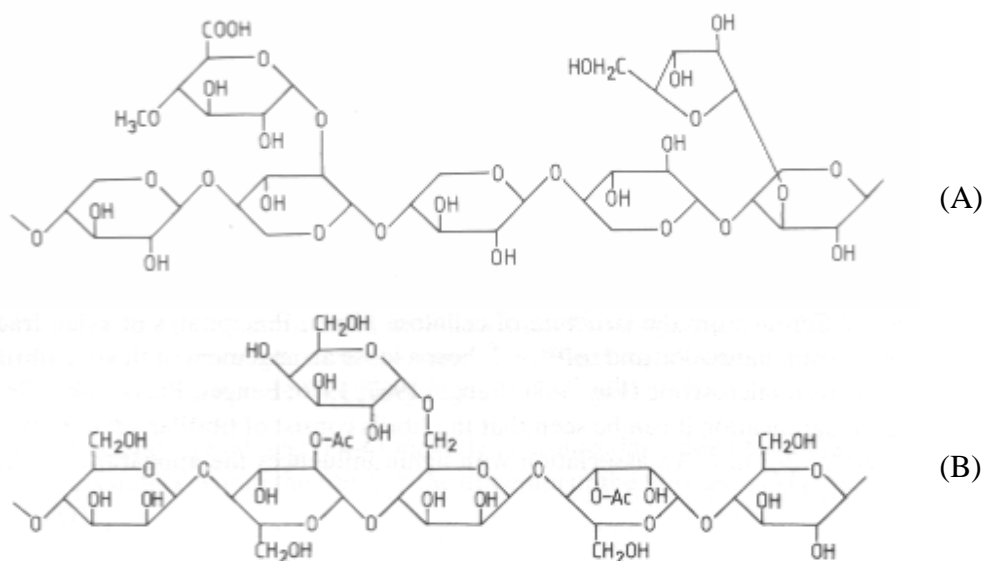


**Figure I-8** Coupes (A) transversale et (B) longitudinale d'une microfibrille (Dinwoodie, 1989)

A noter que dans certaines publications, le terme microfibrille désigne la zone centrale cristalline.

#### 4.1.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des copolymères de pentoses, hexoses, acides uroniques et désoxyoses (Fengel, 1989). Elles diffèrent de la cellulose par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes et des ramifications sur la chaîne principale composée d'un ou plusieurs types d'unités (Figure I-9).

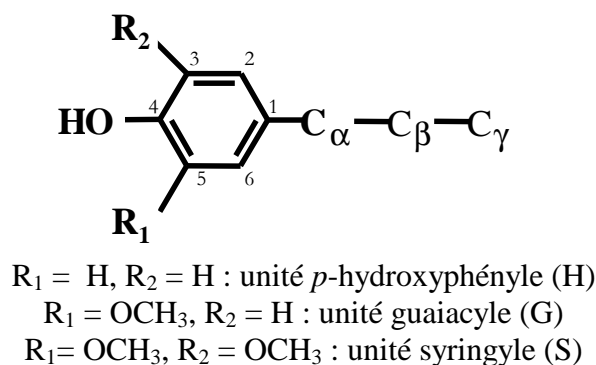


**Figure I-9** Structure partielle de deux hémicelluloses typiques des conifères : (A) Arabino-4-O-méthylglucuronoxylane et (B) O-acétylgalactoglucomannane.

Le bois contient également d'autres types d'hémicelluloses mais en plus faibles quantités (glucanes, galactanes et pectines) (Fengel, 1989).

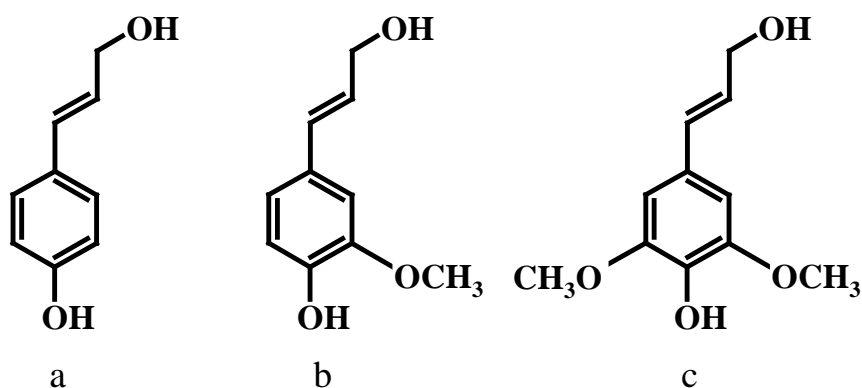
#### 4.1.3. La lignine

La lignine est un polymère amorphe qui représente entre 10% et 30% du bois et qui a pour unité de base le phénylpropane (Figure I-10) Alors que la lignine de Feuillus est plutôt de type guaiacyle (G) et syringyle (S), la lignine de Conifère contient surtout des unités de type G (Haluk, 1994 ).



**Figure I-10** Unités structurales de la lignine (Fengel, 1989)

Dans le bois, la lignine est biosynthétisée par polymérisation enzymatique oxydative à partir de trois alcools : les alcools *p*-coumarylique, coniférylique et sinapylique (Figure I-11a, Figure I-11b et Figure I-11c, respectivement).



**Figure I-11** Précurseurs de la biosynthèse de la lignine (Fengel, 1989)

Le polymère tri-dimensionnel obtenu a une structure très complexe que l'on peut schématiser sous forme de modèles (Figure I-12).

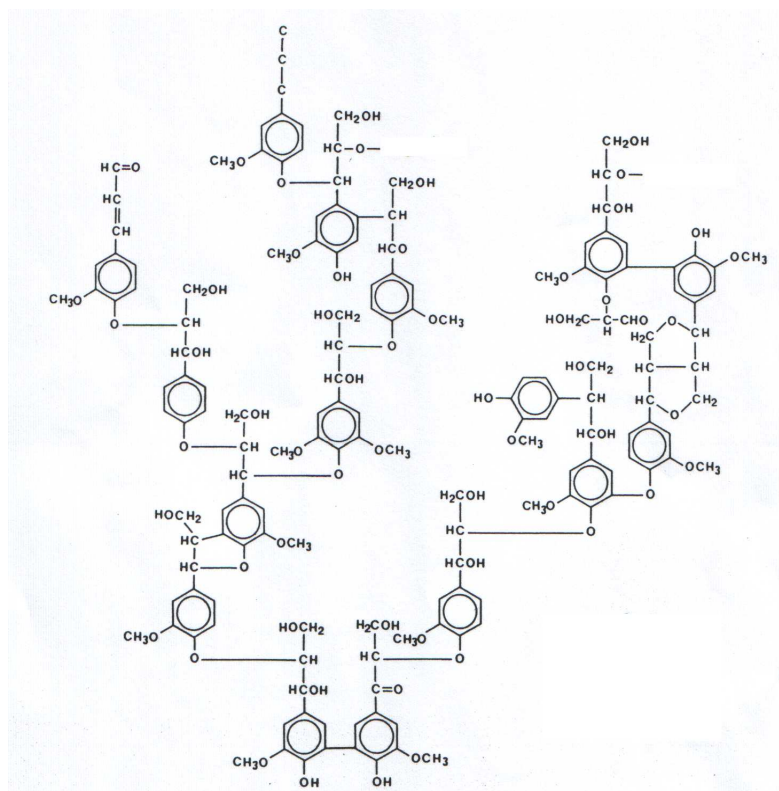


Figure I-12 Modèle de lignine chez le sapin (Adler, 1977)

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 étant le polymère le plus accessible, elle a souvent été citée comme étant le plus réactif des polymères du bois (West et Banks, 1986 ; Owen *et al.*, 1988 ; Rowell, 1991).

## 4.2. Les substances de faible poids moléculaires

### 4.2.1. Les matières organiques (ou extractibles)

Ces substances de faible poids moléculaire peuvent être extraites du bois à l'aide de solvants polaires (acétone, eau, éthanol) ou apolaires (toluène). La teneur et la composition de ces extraits varient avec les espèces de 1,2 % de la masse sèche pour un feuillu, à 3,5 % voire 10% pour un résineux (Sjöström, 1981). Bien qu'ils ne représentent qu'un faible pourcentage, les extractibles ont une influence sur la couleur, l'hygroscopie, l'odeur et la résistance mécanique du bois. Chez certaines espèces, ils sont toxiques et jouent un rôle contre les attaques des bactéries, champignons et termites.

Les extractibles des conifères peuvent être classés en trois catégories. La première catégorie regroupe les terpènes et terpénoïdes. Ces molécules sont constituées d'unités isoprène, pouvant atteindre jusqu'à six motifs dans une même molécule. Une partie de ces extraits est également appelée gomme. Nous pouvons citer comme exemple le myrcène, le limonène et l' $\alpha$ -pinène. La seconde classe regroupe les composés aliphatiques que sont les acides gras saturés et insaturés, les alcanes et les alcools gras (triglycéride, acide palmitique, acide stéarique, par exemple). Une troisième catégorie concerne les composés phénoliques. Cette grande classe regroupe les phénols simples (vaniline), les lignanes (pinosésinol, hinokiosésinol) et les stilbènes (Hillis, 1975 ; Fengel, 1989 ; Jodin, 1994).

#### 4.2.2. Les substances minérales

Les composés minéraux du bois sont entièrement contenus dans les cendres après combustion de la matière organique. Bien que le pourcentage de ces constituants soit faible (0,1 % de la masse sèche, pour les arbres localisés dans les régions tempérées), ils sont cependant indispensables à la croissance de l'arbre. Les composés minéraux les plus abondants sont le phosphore, calcium, le potassium et le magnésium.

### 4.3. Composition chimique du Pin maritime

Lors de notre étude, le pin maritime a été utilisé comme matériau de départ pour effectuer nos modifications chimiques. La constitution chimique de ce conifère est donnée dans le tableau ci-dessous (Tableau I-1) :

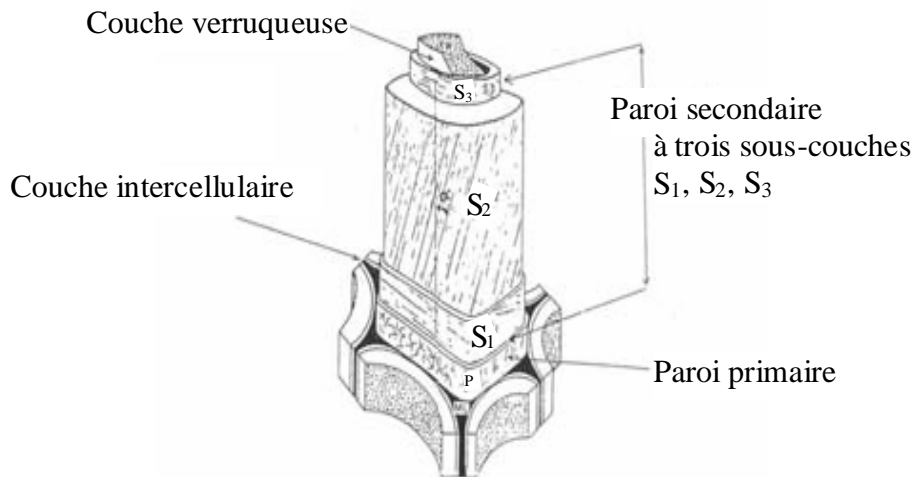
**Tableau I-1** Composition chimique du pin maritime (Labbé, 2002)

Constituants	% (masse sèche)
Cellulose	47,1
Pentosanes	12,3
Hémicelluloses	9,9
Galactanes	3,0
Lignine	25,6
Résine	2 à 4
Tannins et Gommages	1,3
Protéines	1,0
Cendres	0,3

## 5. La paroi cellulaire

### 5.1. Structure

La paroi cellulaire est constituée de plusieurs couches synthétisées à différentes périodes de la différenciation cellulaire. La cellule complètement différenciée présente de l'extérieur vers l'intérieur une couche intercellulaire, une paroi primaire et une paroi secondaire (Figure I-13).



**Figure I-13** Représentation schématique des différentes couches de la paroi cellulaire

#### 5.1.1. La couche intercellulaire (lamelle moyenne)

Après la division cellulaire, la première couche qui apparaît est la couche intercellulaire ou lamelle moyenne. Cette couche soude les cellules les unes aux autres. Cette structure pariétale fine (épaisseur de 0,5 à 1,5  $\mu\text{m}$ ) est composée de substances pectiques et se charge de lignine au cours de la différenciation.

#### 5.1.2. La paroi primaire

La paroi primaire apparaît dès la fin de la division cellulaire sous forme d'une très fine paroi élastique, d'une épaisseur de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$ . Elle est constituée de plusieurs couches de microfibrilles de cellulose enchevêtrées, dans lesquelles se déposent de la lignine, des substances pectiques et des hémicelluloses.

5.1.3. *La paroi secondaire*

C'est la paroi la plus épaisse. Elle est constituée de microfibrilles de cellulose alignées parallèlement entre elles et disposés en hélices, dans trois sous-couches différentes ( $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ ). En raison de la structure des microfibrilles et de la forte proportion de cellulose (jusqu'à 94%), la paroi secondaire est relativement dense et rigide. L'orientation de la matière dans ces sous-couches ainsi que son épaisseur sont largement responsables du comportement mécanique global de la cellule. Ces couches peuvent contenir de la lignine, des hémicelluloses et des matières pectiques.

a) *La couche externe  $S_1$*

C'est la couche la plus fine, son épaisseur variant de 0.1 à 0.35  $\mu\text{m}$ . Elle est caractérisée par un angle des microfibrilles qui varie entre  $60^\circ$  et  $80^\circ$  par rapport à l'axe de la cellule.

b) *La couche centrale  $S_2$*

Cette couche représente 70% à 75% de l'épaisseur totale de la paroi cellulaire (de 1 $\mu\text{m}$  à 10 $\mu\text{m}$ ). Elle est constituée d'une organisation dense de lamelle de microfibrilles dont l'angle par rapport à l'axe de la cellule est compris entre  $5^\circ$  et  $30^\circ$ .

c) *La couche interne  $S_3$*

Cette dernière couche est relativement fine (entre 0.5 $\mu\text{m}$  et 1.1 $\mu\text{m}$ ). Elle est constituée de microfibrilles dont l'orientation générale varie entre  $60^\circ$  et  $90^\circ$  par rapport à l'axe de la cellule.

**5.2. Les ponctuations**

Lors de la formation de la paroi secondaire et de sa lignification, des zones de communication appelées ponctuations se créent entre les cellules. Les ponctuations ouvertes dans la paroi cellulaire servent aux transferts des substances de cellule à cellule. Seule la paroi secondaire est interrompue (la couche intercellulaire et la paroi primaire subsistent).

## **II. Inconvénients du bois en tant que matériau**

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 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 entraînera une altération de ses propriétés.

### **1. Biodétérioration du bois**

Employé comme matériau de construction, le bois peut être biologiquement dégradé par des organismes tels que les champignons et les insectes. Les champignons sont les principaux responsables de la dégradation du bois et ne peuvent se développer qu'à partir d'un taux d'humidité dans le bois de 30%. Parmi ces champignons, nous pouvons citer les pourritures blanches, brunes et molles. Les pourritures blanches et molles préfèrent dégrader les bois durs et se nourrissent de molécules de cellulose, mais également de lignine pour les pourritures blanches. Les pourritures brunes quant à elles préfèrent attaquer les bois tendres et dégradent essentiellement les molécules de cellulose et d'hémicelluloses. Tous ces champignons provoquent une diminution des propriétés mécaniques du matériau. Il existe également des champignons qui n'altèrent pas les propriétés mécaniques du bois, comme les champignons de bleuissement et les moisissures. Ceux-ci se nourrissent des réserves contenues dans les cellules du bois et entraînent une modification de la coloration du bois (Dirol, 2001).

Dans le même temps, en fonction du taux d'humidité, le bois peut être dégradé par des insectes. Pour une humidité inférieure à 18%, des insectes nidificateurs et les insectes à larves xylophages sont susceptibles de se développer. Les insectes nidificateurs ne creusent le bois que pour pondre (abeilles et fourmis charpentières...), alors que les insectes à larves xylophages creusent le bois pour se nourrir (capricornes des maisons, vrillettes...). Pour un taux d'humidité supérieur (bois fraîchement coupé), des insectes nidificateurs peuvent également dégrader le bois (sirex...). Enfin, il existe deux autres classes d'insectes : les termites, qui préfèrent coloniser un bois proche du PSF, et les térébrants marins qui dégradent le bois immergé dans l'eau salée (tarets, limnorias) (Gambetta, 2001 ; Loferski, 2001, Pruvost, 2001).

## **2. Instabilité dimensionnelle et dégradation photochimique**

Lorsque le bois est utilisé en extérieur, il est soumis l'action de facteurs climatiques variables, comme l'humidité ou bien les rayons ultraviolets, qui ont un impact sur son vieillissement.

En effet, les macromolécules du bois contiennent de nombreux groupements polaires (groupements hydroxyle notamment) qui ont une grande affinité pour l'eau et lui confèrent un caractère fortement hydrophile. Lorsque le bois est soumis à une atmosphère humide, les molécules d'eau s'intercalent, par liaisons hydrogène, entre les polymères de la paroi cellulaire et le bois gonfle. Lorsque le point de saturation des fibres est atteint, l'eau s'accumule sous forme d'eau libre mais ne contribue plus au gonflement. Ce processus étant réversible, un retrait est observé lorsque le bois perd de l'eau. Ainsi, un bois exposé à des conditions climatiques variables subira de nombreux cycles gonflement/retrait lors de son utilisation, qui peuvent être à l'origine de fissurations du matériau ou bien de décollements des finitions (peintures, enduits...).

Dans le même temps, il sera également exposé à l'action des rayons ultraviolet (UV), sous forme d'oxydation photochimique. Ces réactions radicalaires se produisent principalement au niveau de la lignine, donnant naissance à des changements caractéristiques de couleur et/ou des dégradations de la surface du bois.



### **III. La modification chimique du bois comme méthode de préservation**

Puisque la plupart des inconvénients précédents sont de nature chimique, il est envisageable de les éliminer, ou du moins les limiter, en modifiant directement la structure moléculaire des polymères constitutifs des parois cellulaires. Des fonctionnalités inédites peuvent en effet être introduites durablement à l'intérieur du bois, grâce un certain nombre de réactions chimiques. Le greffage d'entités hydrophobes peut ainsi permettre une amélioration de la résistance aux attaques biologiques, en limitant la teneur en eau à l'intérieur du bois. Le greffage chimique de biocides peut également être envisagé. En ce qui concerne la stabilité dimensionnelle, la fixation de molécules à l'intérieur des parois cellulaires peut maintenir le bois dans un état gonflé et limiter le gonflement ou retrait dû à l'eau. Une diminution du caractère hydrophile du bois peut également être obtenue par un tel greffage.

Les groupements hydroxyles des macromolécules du bois étant les sites chimiques les plus abondants, les réactions issues de la chimie des alcools ont surtout été étudiées. Les réactifs chimiques sélectionnés doivent être capables de réagir dans des conditions neutres ou légèrement alcalines, à des températures inférieures à 120°C (Rowell, 1991). Il est également important de choisir un solvant permettant un gonflement optimal du bois, afin de faciliter l'accès aux sites réactionnels (Ashton 1973 ; Rowell 1984 ; Mantanis, 1994a ; Mantanis, 1994b). Le diméthylformamide (DMF) et la pyridine (Py) étant de bons solvants gonflants, ils ont souvent été employés (Mantanis et *al.*, 1994a). A noter que la pyridine joue également le rôle complémentaire de catalyseur dans certains cas.

## B. LES METHODES DE MODIFICATION CHIMIQUE DU BOIS

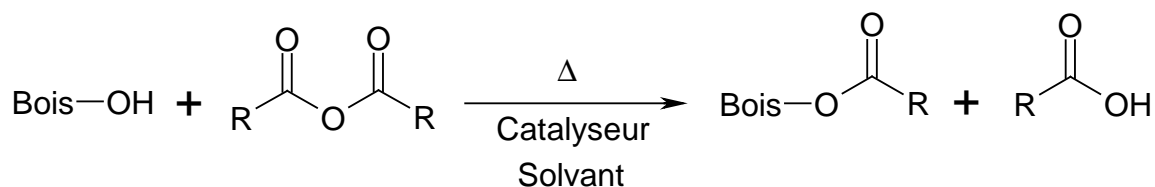
### BOIS

Dans le but de limiter la formation de produits secondaires, la majorité des modifications chimiques effectuées sur le bois ont été réalisées dans des conditions anhydres.

### I. Réactions d'estérification

#### 1. Réactions avec les anhydrides d'acide

Parmi les méthodes envisagées, la réaction d'estérification à partir d'anhydrides d'acide symétriques a reçu de loin la plus grande attention (Figure I-14).



*Figure I-14 Schéma de la réaction entre le bois et un anhydride d'acide*

La réaction d'estérification à partir de l'anhydride acétique (AA) a particulièrement été étudiée (Rowell, 1984 ; Hon, 1991). Hill et ses collaborateurs ont montré que cette réaction pouvait être catalysée par des amines tertiaires comme la pyridine ou la 4-diméthylaminopyridine (Hill et *al.* 2000) mais cette réaction peut également s'effectuer sans catalyseur (Rowell, 1984 ; Hill et *al.*, 1998). Cette réaction s'accompagne néanmoins de la libération d'acide acétique comme produit secondaire qui est difficile à éliminer après réaction (odeur de vinaigre) (Kumar, 1994, Rowell, 1984).

En ce qui concerne les propriétés du bois, une amélioration notable de la résistance contre les attaques fongiques a pu être notée après acétylation, grâce notamment à une diminution de l'hydrophilie naturelle du bois (Hill et *al.* 2005). La stabilité dimensionnelle du bois a également été améliorée après estérification à partir de l'AA, mais également avec les anhydrides propionique, butyrique, hexanoïque, heptanoïque et valérique (Hill et Jones, 1996 ; Cetin et Özmen, 2001 ; Chang et Chang, 2002). Des coefficients de stabilité allant jusqu'à 90% ont ainsi pu être obtenus, pour un gain de masse (WPG) de l'ordre de 35%. Enfin, une réduction du photojaunissement et une amélioration de la stabilité thermique ont été notées dans certains cas (Chang et Chang, 2001 ; Sun et Sun, 2002).

A noter que le procédé d'acétylation est en cours de commercialisation aux Pays-Bas (Kattenbroek, 2005).

## 2. Autres méthodes d'estérification

D'autres méthodes ont également été envisagées, à partir du cétène ou de chlorures d'acide (Figure I-15) (Rowell, 1984). Cette dernière réaction engendre la libération d'un acide fort, l'acide chlorhydrique (HCl) qui doit être piégé par une base (la pyridine par exemple) pour éviter toute dégradation des polymères lignocellulosiques (Rowell, 1984). La littérature ne reporte que peu d'études concernant le cétène. Le meilleur résultat fait état d'un WPG de 22% et une diminution de l'absorption d'humidité de 35% (Rowell, 1984).

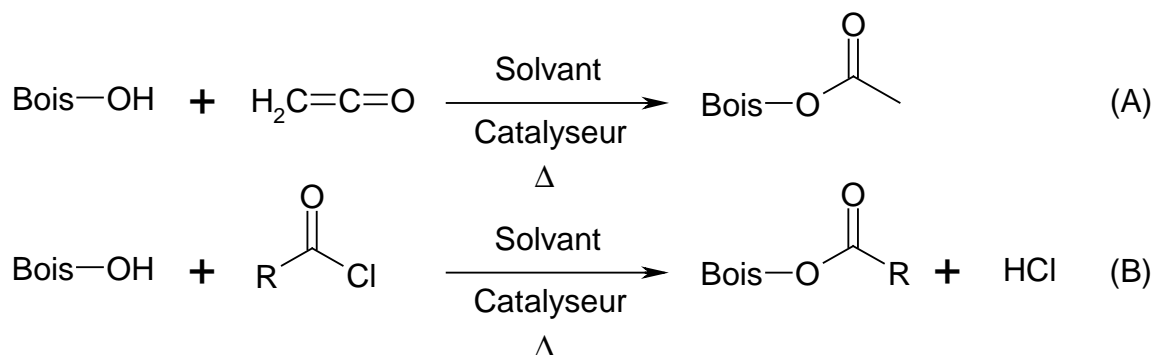


Figure I-15 Schéma des réactions entre le bois et : (A) le cétène ; (B) un chlorure d'acide

## II. Réactions d'étherification

### 1. Réaction avec les époxydes

Cette réaction peut être catalysée par les acides ou bien les bases (Figure I-16). Cependant, la plupart des réactions sur le bois ont été réalisées en milieu alcalin (Rowell, 1991).

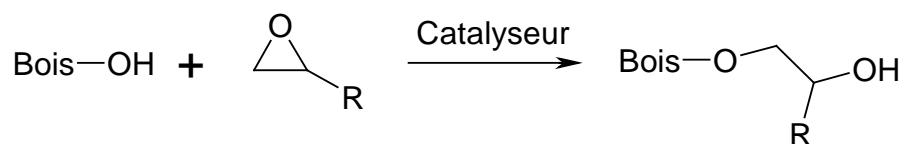


Figure I-16 Schéma de la réaction d'étherification entre le bois et un époxyde

Après réaction, un autre groupement hydroxyle provenant de l'époxyde est formé et peut engendrer la formation de polymères dans les cellules du bois. En présence d'eau, une

homopolymérisation de l'époxyde peut avoir lieu, aboutissant à la formation de polymères non liés dans les cellules (Cetin et Hill, 1999).

Au point de vue propriétés, l'oxyde de butène a permis d'améliorer la résistance du bois à la pourriture brune *Gloeophyllum trabeum* et une forte stabilisation dimensionnelle a pu être obtenue à partir de l'oxyde d'éthylène ou de propène. Cependant, les résultats ont montré qu'au delà de 30 % de gain de masse une dégradation des cellules s'opérait (Rowell, 1984 ; Rowell, 1991).

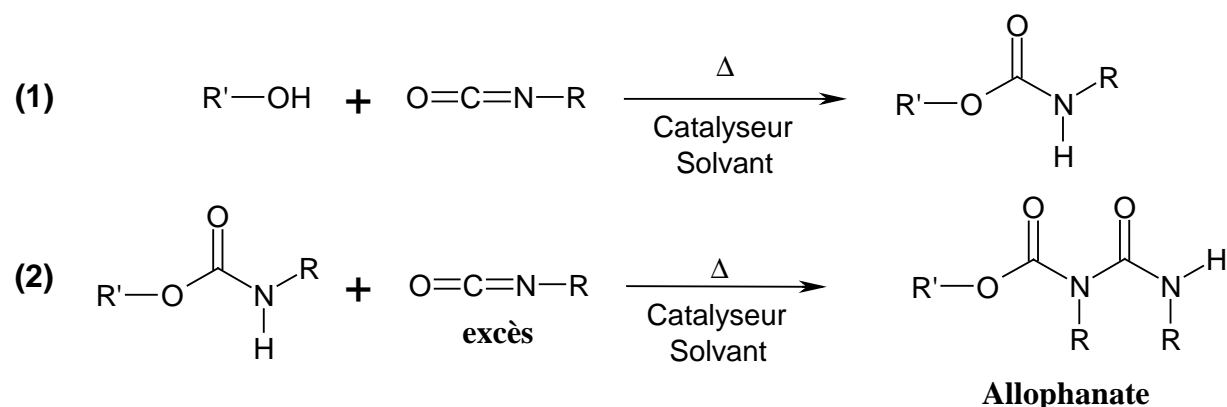
## 2. Méthylation

Cette réaction a été réalisée à partir du sulfate de diméthyle en présence de soude, ou bien à partir de l'iodure de méthyle en présence d'oxyde d'argent (Rowell, 1984). Dans tous les cas, une forte diminution des propriétés mécaniques a été notée, en raison des conditions drastiques utilisées.

## III. Réaction de carbamoylation

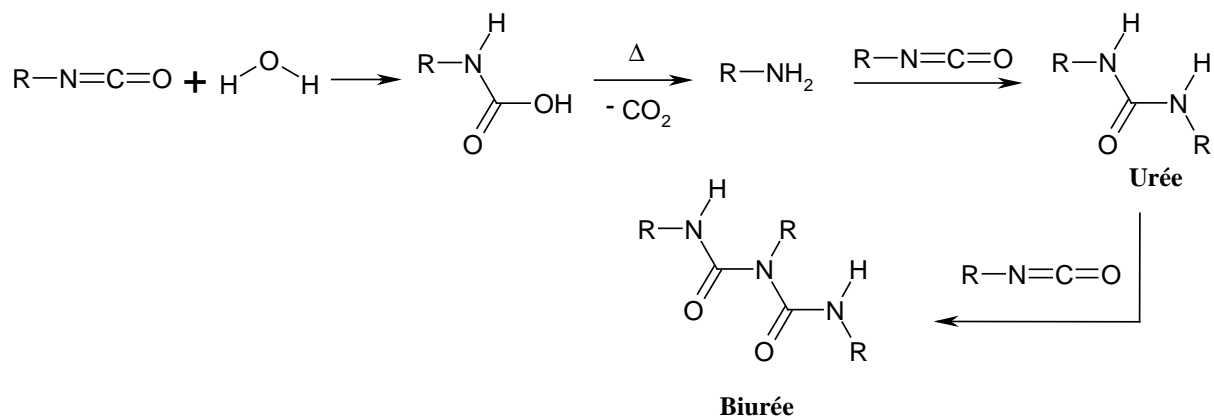
### 1. Réactivité des isocyanates

La réaction entre un alcool et un isocyanate est généralement très rapide et aboutit à la formation de liaisons carbamates (Equation (1), Figure I-17). Cette réaction peut être catalysée par les amines ou une grande variété d'acides de Lewis (Houghton et Mulvaney, 1996).



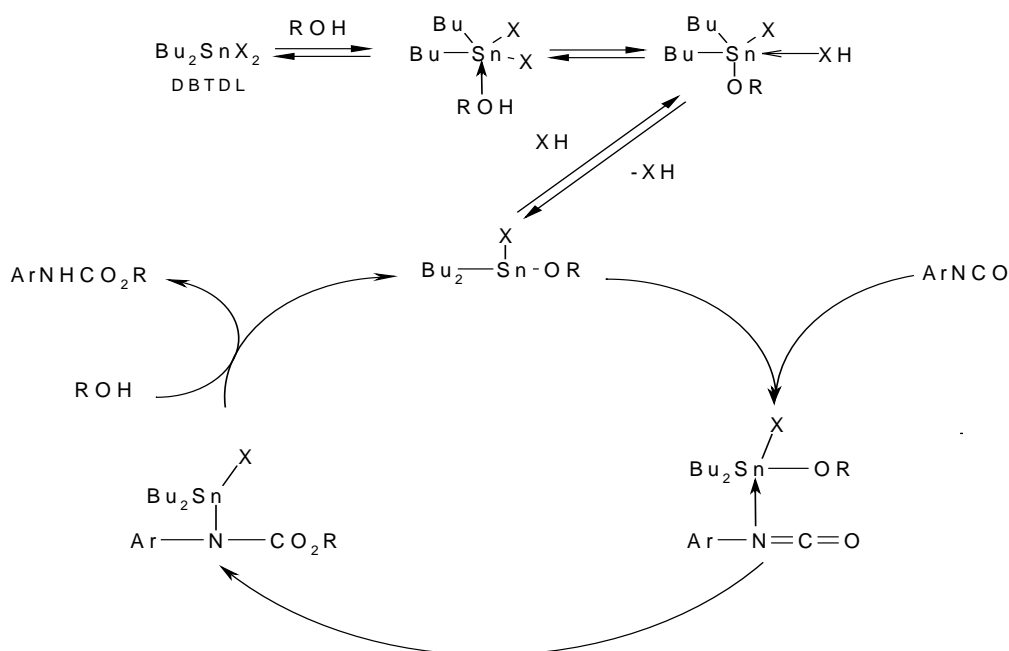
**Figure I-17** Schémas des réactions entre : (1) un alcool et un isocyanate ; (2) un carbamate et un isocyanate

Dans certaines conditions, cette réaction peut entraîner la formation de produits secondaires. En présence d'un excès d'isocyanate et la pyridine comme catalyseur, des allophanates peuvent se former (Equation (2), Figure I-17) (Owen et *al.*, 1988). Comme pour les anhydrides et les époxydes, la réaction doit être effectuée dans des conditions anhydres, pour éviter la formation de motifs urée voire biurée (Figure I-18) (Wendler et Frazier, 1996).



**Figure I-18** Produits de dégradation d'un isocyanate en présence d'eau (Weaver, 1995)

Lors de la carbamoylation de la cellulose à partir de l'isocyanate de phényle et de l'isocyanate de butyle, Mormann et Michel ont montré que ce type de réaction pouvait être limité si le Dilaurate de Dibutylétain (DBTDL) était utilisé comme catalyseur (Mormann et Michel, 2002). Ce catalyseur a également été employé dans la synthèse de carbamates d'amidon à partir d'isocyanates possédants de longues chaînes alkyles (Engelmann et *al.*, 2001). Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant (Figure I-19) :



**Figure I-19** Catalyse de la réaction de carbamylation entre le butanol ( $R = \text{Butyl}$ ) et le phénylisocyanate par le DBTDL (Houghton et Mulvaney, 1995)

Ce catalyseur stannique sera largement utilisé au cours de ce travail de thèse.

## 2. Carbamylation du bois

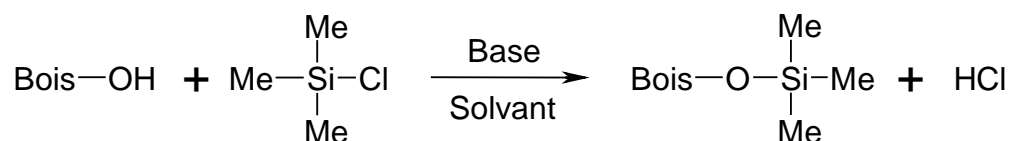
La carbamylation du bois a été réalisée dans le passé, à partir du méthyl-, éthyl-, n-propyl, n-butyl, ou phénylisocyanate, (Rowell, 1984 ; Owen *et al.*, 1988 ; Weaver et Owen, 1995 ; Williams et Hale, 1999 ; Bach *et al.*, 2000 ; Williams et Hale, 2003). La résistance aux dégradations microbiologiques (*Coniophora puteana*, *Coriolus versicolor*...) a pu être ainsi améliorée dans certains cas (méthyl-, n-butyl- et hexylisocyanate) et une stabilisation dimensionnelle de l'ordre de 60% a été obtenue après carbamylation par le méthyl- et l'éthylisocyanate (WPG = 25-30%) (Rowell, 1984 ; Williams et Hale, 1999 ; Williams et Hale, 2003).

Au point de vue industriel, certains di-isocyanates tels que le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate ont également été utilisés, notamment pour remplacer les résines phénol/formaldéhyde ou urée/formaldéhyde dans les panneaux à base de bois (Engonga, *et al.*, 1999 ; Engonga, 2000a ; Engonga *et al.* 2000b).

## IV. Silylation du bois

### 1. Réaction avec les chlorosilanes

La réaction entre le bois et les chlorosilanes a été reportée pour la première fois par Owens et ses collaborateurs (Owens, 1980). Parmi les réactifs utilisés, le triméthylchlorosilane (TMSCl) a été le plus étudié (Figure I-20) (Zollfranck, 2001 ; Zollfranck et *al.*, 2002 ; Mohammed-Ziegler et *al.*, 2003 ; Mai et Militz, 2004a).

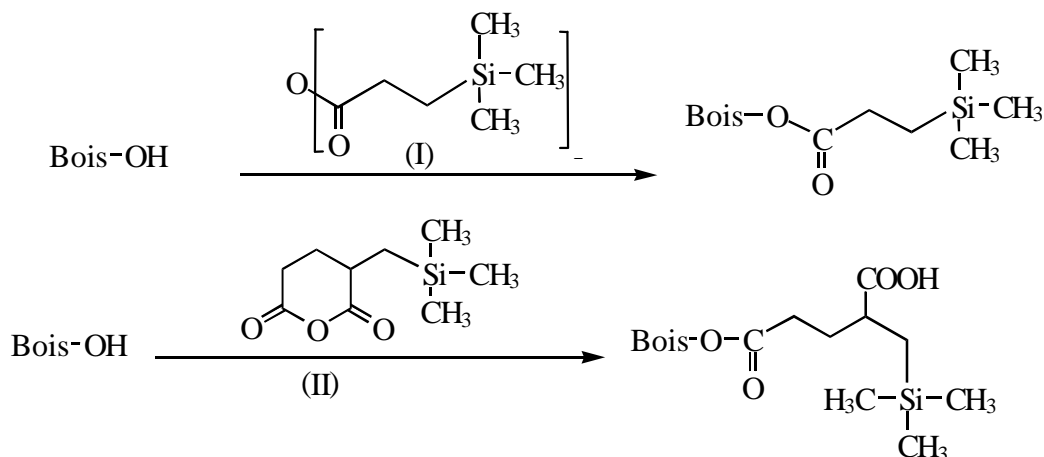


**Figure I-20** Réaction entre le bois et le TMSCl

D'autres réactifs ont également été testés, comme le tétrachlorosilane, le méthyltrichlorosilane, le diméthylchlorosilane, le méthylchlorosilane ou bien l'octadécyltrichlorosilane (Owens, 1980 ; Zollfranck, 2001 ; Mohammed-Ziegler et *al.*, 2003 ; Mai et Militz, 2004a). Ces réactions ont par ailleurs nécessité la présence d'une base dans le milieu réactionnel (triéthylamine, pyridine), afin de piéger les molécules d'HCl libérées qui sont préjudiciables pour le bois. En ce qui concerne les propriétés, une amélioration de la résistance à certaines pourritures brunes et blanche a pu être notée, ainsi qu'une diminution d'hydrophilie du matériau (Owens, 1980 ; Mohammed-Ziegler et *al.*, 2003).

### 2. Estérification à partir d'anhydrides siliciés

Pour éviter la formation d'acide chlorhydrique, certains auteurs ont préféré estérifier le bois à partir d'anhydrides tels que l'anhydride de l'acide 3-triméthylsilylpropanoïque (I) ou l'anhydride de l'acide 2-triméthylsilylméthylglutarique (II) (Figure I-21) (Sèbe et De Jéso, 2000).



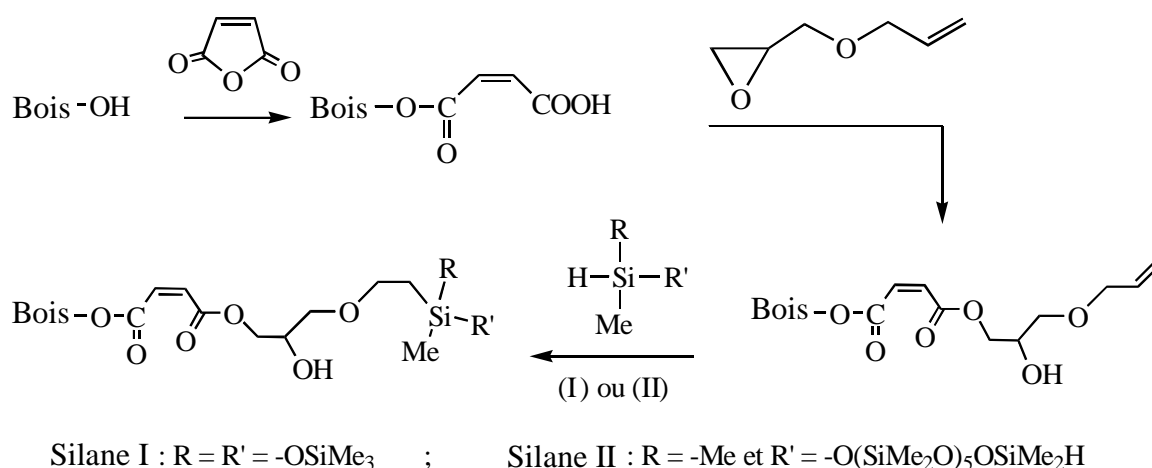
**Figure I-21** Réaction entre le bois et les anhydrides des acides 3-triméthylsilylpropanoïque (II) et 2-triméthylsilylméthylglutarique

Le traitement du Pin maritime à partir de ces anhydrides a permis d'obtenir une stabilisation dimensionnelle de l'ordre de 70% ainsi qu'une forte diminution de l'hydrophilie à la surface.

### 3. Hydrosilylation du bois

Cette réaction a été effectuée en trois étapes et vise à greffer des polysiloxanes hydrophobes à la surface du (Figure I-22). Le traitement initial du bois à partir de l'anhydride maléique et du 1-(allyloxy)-2,3-époxypropane a abouti, dans un premier temps, à la fixation de groupements vinyliques dans le bois. L'hydrosilylation de ces groupements a ensuite été réalisée à partir du bis(triméthylsiloxy)méthylsilane (Silane I) ou du diméthylsiloxy(décaméthylpentasiloxane)diméthylsilane (Silane II) (Sèbe et Brook, 2001).



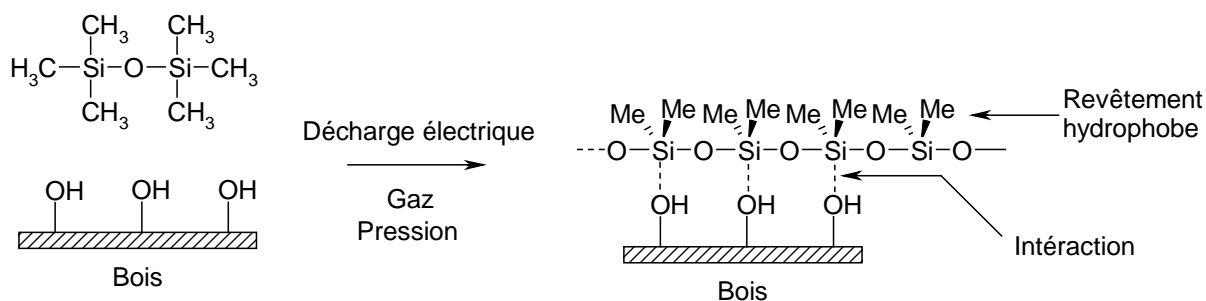


**Figure I-22** Hydrosilylation du bois : réaction successive entre le bois et 1) l'anhydride maléique, 2) le 1-(allyloxy)-2,3-époxypropane et 3) les silanes I et II

Le bois ainsi modifié est apparu fortement hydrophobe en surface, des angles de contacts de  $140^\circ$  ayant été obtenus avec l'eau.

#### 4. Modification de surface par traitement plasma

Le traitement par plasma froid permet de déposer une couche de silicone à la surface du bois : l'échantillon est mis sous vide, un mélange gazeux (gaz vecteur et monomère silicié) est introduit, puis les molécules de gaz sont activées à température ambiante, par application d'un champs électrique (plasma froid). Les molécules activées vont alors interagir avec la surface du substrat à modifier et former des liaisons chimiques. Le monomère le plus utilisé pour le traitement du bois est l'hexaméthylsiloxane (HMDSO) (Figure I-23) (Agres, *et al.*, 1996 ; Mahlerg *et al.*, 1998 ; Denes *et al.*, 1999 ; Podgorski, 2002).



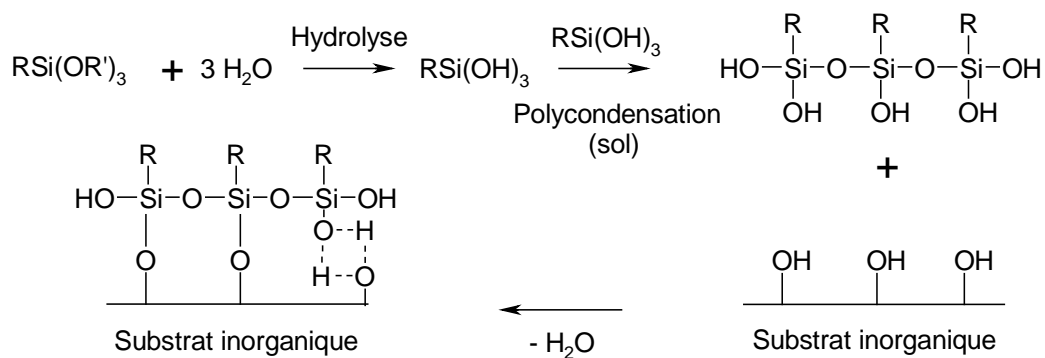
**Figure I-23** Schéma simplifié de la silylation du bois par traitement plasma (Denes *et al.*, 1999)

Un revêtement fin épousant la surface du matériau a ainsi pu être obtenu (Agres, *et al.*, 1996 ; Mahlerg *et al.*, 1998 ; Denes *et al.*, 1999 ). Des angles de contacts supérieurs à 120° et une forte diminution de la prise en eau ont pu être mesurés après traitement (Mahlerg *et al.*, 1998 ; Denes *et al.*, 1999 ; Podgorski, 2002).

## 5. Réactions avec les alcoxysilanes

### 5.1. Le procédé sol-gel

Les alcoxysilanes sont des molécules de formule  $R_nSi(OR')_{(4-n)}$  ( $n = 0, 1, 2$  ou  $3$ ) qui, grâce à leurs fonctions alcoxysilanes hydrolysables, peuvent être utilisés pour modifier la surface de nombreux substrats inorganiques. Les tri- et tétra-alcoxysilanes très réactifs, sont généralement choisis pour ce type de modification, via le procédé sol-gel (Brinker, 1990). Ce procédé est schématisé Figure I-24, dans le cas d'un substrat inorganique porteur de groupements hydroxyles et traité par un tri-alcoxysilane : le silane est hydrolysé dans une première étape, puis polymérisé par oxalation (polycondensation avec formation d'eau ou d'alcool, qui conduit à des ponts oxygène). Parallèlement, le substrat réagit avec le polysiloxane formé, via un certain nombre de liaisons, hydrogène et covalentes (condensation avec perte d'eau).



**Figure I-24** Mécanisme général du procédé sol-gel à partir d'un tri-alcoxysilane

Les substrats inorganiques possédant des groupements M-OH (M = Na, Ba, Si, Ti...), conduisent ainsi à la formation de liaisons M-O-Si stables (cas de la silice avec la formation de ponts siloxane Si-O-Si). A noter que de telles réactions peuvent être envisagées avec les substrats organiques tels que le bois (réaction au niveau des fonctions alcool ou phénol) mais dans ce cas, des liaisons C-O-Si, à priori hydrolysables, sont attendues.

La nature des polysiloxanes formés dépend de l'équilibre entre les mécanismes de croissance (polycondensation) et d'interaction avec le substrat, cet équilibre étant conditionné par de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la concentration en eau, la température ou le pH.

A noter que l'encombrement stérique des groupements alcoyles ayant un rôle prépondérant sur la stabilité hydrolytique des alcoxysilanes, le triméthoxysilane (par exemple) s'hydrolysera plus rapidement que le triéthoxysilane dans la première étape. Des réactions à partir de di- ou monoalkoxysilanes peuvent également être envisagées, mais ces molécules sont beaucoup moins réactives ( $-\text{Si}(\text{OR})_3 > -\text{Si}(\text{OR})_2 > -\text{SiOR}$ ) (White et Tripp, 2000a ; White et Tripp, 2000b). En fonction du groupe R de l'alcoxysilane, différentes propriétés peuvent être obtenues après réaction. Par exemple, le caractère hydrophile de certains substrats peut être diminué si R est hydrophobe.

Le procédé sol-gel a ouvert la porte à de nombreuses applications, comme l'ensimage des fibres de verre pour la formulation de matériaux composites (Hull, 1981), la protection de diverses surfaces (verre, ciment) (Arkles, 1977), la fixation de colorant dans l'industrie textile (Tschabalala et *al.*, 2002), la synthèse de matériaux inorganiques dans le domaine médical (Bourges et *al.*, 2002), les nanotechnologies électriques, optiques et les lasers (Witucki, 1993 ; Chen et *al.*, 1997 ; Chen et *al.*, 1998 ; Chan et *al.*, 2001 ; Young et *al.*, 2002 ; Zhang et *al.*, 2004).

## 5.2. Modification chimique du bois par les alcoxysilanes

La grande majorité des réactions reportées entre le bois et les alcoxysilanes fait intervenir le procédé sol-gel préalablement décrit, qui a été directement appliqué au bois. Néanmoins, très peu d'auteurs se sont attachés à caractériser le greffage au niveau moléculaire. Il n'y a donc à ce jour aucune certitude quant à la formation après réaction de liaisons covalentes entre les fonctions hydroxyles du bois et les alcoxysilanes. Par ailleurs, le problème de stabilité des liaisons hydrolysables potentiellement formées n'a pas été abordé.

Parmi les réactifs employés, le tétraméthoxysilane (TMOS), le tétraéthoxysilane (TEOS), le tétrapropoxysilane, le méthyltriméthoxysilane (MTMS) et le méthyltriéthoxysilane (MTES) ont été testés, seuls ou en présence d'autres réactifs (Saka et *al.*, 1992 ; Ogiso et Saka, 1993 ; Saka et Tanno, 1996 ; Saka et Ueno, 1997 ; Böttcher, et *al.*, 1999 ; Tshabalala et *al.*, 2003 ; Donath et *al.*, 2004 ; Donath et *al.*, 2006). Des alcoxysilanes possédant une fonction organique ont également été testés. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer

le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) (Matuana et *al.*, 1999 ; Pickering et *al.*, 2003 ; Tshabalala et *al.*, 2003 ; Abdelmouleh et *al.*, 2004), le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS) (Brebner et Schneider, 1985 ; Schneider et Brebner, 1985), le  $\beta$ -(3,4-époxy cyclohexyl)éthyltriméthoxysilane (EETMOS) et le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (IPTES) (Saka et Yakake, 1993 ; Ogiso et Saka, 1994).

Au regard des propriétés apportées par ces traitements, l'absorption d'humidité a été diminuée de manière significative (Brebner et Schneider, 1985 ; Saka et Ueno, 1997 ; Tshabalala et *al.*, 2003 ; Abdelmouleh et *al.*, 2004). De fortes stabilisations dimensionnelles ainsi qu'une amélioration de la résistance au feu ont également été obtenues (Saka et *al.*, 1992 ; Saka et Yakake, 1993 ; Miyafuji et *al.*, 1998 ). La résistance aux microorganismes a de même été améliorée (Ogiso et Saka, 1993 ; Böttcher, et *al.*, 1999 ; Donath et *al.*, 2004).

Les alcoxysilanes sont également utilisés en tant qu'agents de couplage dans le domaine des composites bois/plastique, afin d'améliorer la compatibilité entre la fibre végétale hydrophile et la matrice polymère hydrophobe. Généralement, la fixation du silane sur les fonctions hydroxyle de la fibre s'effectue par liaison éther ou bien par liaison hydrogène, en milieu aqueux (procédé sol-gel) ou en milieu anhydre (Maldas et *al.*, 1989 ; Bledzki et Gassan, 1999). Parmi les réactifs siliciés employés, nous pouvons citer MPTMS, APTES, EETMOS, le 3-glycidioxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) et le vinyltriméthoxysilane (VTMS) (Maldas et *al.*, 1989 ; Bledzki et Gassan, 1999 ; Lu et *al.*, 2000). Une amélioration des propriétés mécaniques a le plus souvent été observée, par exemple dans la formulation de composites à base de polystyrène et APTES, ou bien de polypropylène et VTMS (Maldas et *al.*, 1989 ; Bledzki et Gassan, 1999).

A noter que la modification de fibres constituées uniquement de cellulose a également été entreprise par certains auteurs, toujours dans le but d'améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice de composites à renforts cellulosiques (Westerlind, 1988 ; Abdelmouleh, 2002 ; Belgacem, 2004 ; Castellano, 2004 ; Brochier Salon, 2005).

## 6. Autres réactions

### 6.1. Imprégnation par des silicates

Le traitement du bois à partir de solutions alcalines de silicates de sodium ou de potassium a surtout été entrepris par l'équipe de Furuno (Furuno et *al.*, 1988 ; Furuno et *al.*, 1991 ; Furuno et *al.*, 1992). Une amélioration de la résistance aux pourritures brunes (*Tyromyces palustris*) et blanches (*Coriolus versicolor*) a été reportée mais ces silicates, simplement déposés dans les lumens, se sont avérés fortement lessivables à l'eau (Furuno et *al.*, 1991 ; Furuno et *al.*, 1992). Une diminution de la résistance à la flexion, attribuée à la forte basicité des solutions, a également été notée. Dans une autre étude, le traitement appliqué à du bois préalablement acétylé a conduit à une amélioration de la résistance au feu (Li et *al.*, 2000 ; Li et *al.*, 2001).

### 6.2. Traitement à base de réactifs fluorosiliciés

Diverses solutions contenant des sels d'acide hydrofluorosilique ( $H_2SiF_6$ ) ont été utilisées pour la préservation du bois, ces réactifs ayant des propriétés biocides (Mai et Militz, 2004b). De nos jours, des solutions commerciales contenant ces sels sont utilisées pour protéger le bois en classe de risque 1 (EN 335, au-dessus du sol, couvert, sec) et 2 (EN 335, au-dessus du sol, couvert, risque de mouillabilité).

Dans le même registre, le silafluofen (Figure I-25) est une molécule utilisée dans des formulations commerciales afin de préserver le bois contre les attaques des insectes et termites (Mai et Militz, 2004b).

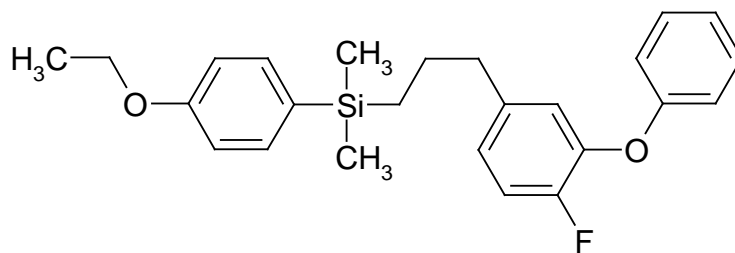
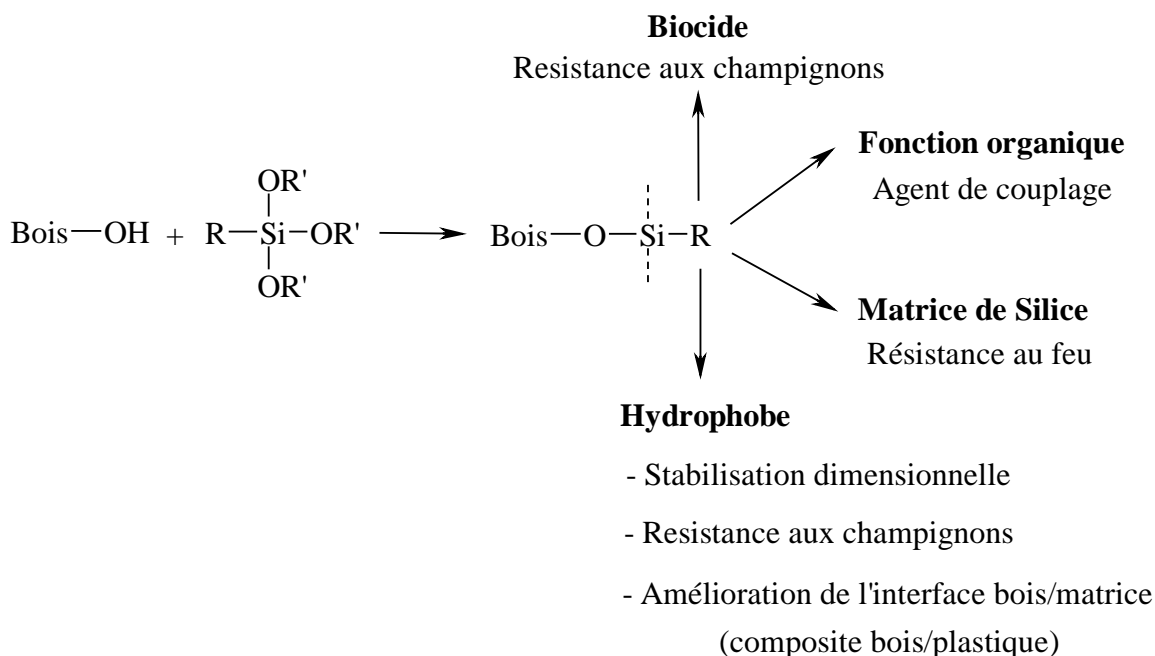


Figure I-25 Structure chimique du Silafluofen

## V. Conclusion

La modification chimique du bois offre donc la possibilité de pallier un certain nombre de ses défauts en modifiant durablement sa structure moléculaire. Parmi les modifications envisageables, les réactions faisant intervenir les composés organosiliciés sont relativement nouvelles et restent encore peu étudiées. Les alcoxy-silanes notamment apparaissent comme des molécules particulièrement intéressantes, en raison de leur réactivité et faible toxicité. Ces composés sont déjà activement utilisés dans divers domaines tels que l'hydrophobisation du verre (Arkles, 1977), et des tissus (Tschabalala et al., 2002). Les alcoxy-silanes offrent donc la possibilité d'introduire des fonctionnalités inédites à l'intérieur du bois (ou à sa surface), par greffage chimique (Figure I-26).



**Figure I-26** Introduction de fonctionnalités variées dans le bois à partir d'alcoxy-silanes diversement substitués

Un certain nombre d'études existent déjà sur le sujet, mais elles se limitent généralement à une caractérisation macroscopique du bois modifié (propriétés mécaniques, stabilité dimensionnelle, résistance aux champignons, au feu...), les changements engendrés au niveau moléculaire étant rarement abordés. Or, les systèmes sol-gel utilisés sont généralement très complexes, et la nature des modifications à l'intérieur du bois est conditionnée par de nombreux paramètres physico-chimiques qui ne sont pas encore maîtrisés. Il y a notamment aucune certitude quant à la formation de liaisons covalentes entre

les fonctions hydroxyles et les alcoxysilanes. Par ailleurs, si une telle liaison chimique est possible, elle est à priori hydrolysable, ce qui peut être préjudiciable lors d'une utilisation de ces molécules en préservation.

Dans ce contexte, une étude fondamentale des phénomènes au niveau moléculaire, lors de la modification chimique du Pin maritime (*Pinus pinaster*) par des trialcoxysilanes modèles diversement substitués, a été entreprise. Une approche originale visant à fixer durablement les alcoxysilanes à l'intérieur du bois ou à sa surface a été envisagée et a servi de départ à notre étude. Les réactions ont été étudiées à l'échelle du laboratoire, dans des conditions optimales de réalisation (solvant organique gonflant, chauffage, catalyseur adéquate), le but n'étant pas de développer un traitement commercial viable mais de caractériser les modifications au niveau moléculaire.

# **CHAPITRE II**

## Méthodes de caractérisation du bois





Au cours de ce travail de thèse, des outils de caractérisation variés ont été employés, afin de mettre en évidence le greffage des réactifs dans le bois. Après réaction, le bois modifié a préalablement été extrait au soxhlet avec divers solvants, afin d'éliminer les réactifs qui n'ont pas réagi. Dans nos expériences, deux extractions successives ont été systématiquement réalisées en utilisant l'acétone et le dichlorométhane comme solvants d'extraction. Le bois a ensuite été séché puis caractérisé.

## A. GAIN DE MASSE ET GONFLEMENT CHIMIQUE

### I. Gain de masse (WPG)

Le gain de masse obtenu après réaction a été calculé de la façon suivante (Figure II-1) :

$$\text{WPG} = \frac{(M_1 - M_0)}{M_0} \times 100$$

$M_1$  : masse sèche du bois après réaction,

$M_0$  : masse sèche du bois avant réaction.

*Figure II-1 Méthode de calcul du gain de masse (WPG)*

Ce gain de masse constitue ainsi une des premières indications pour savoir si une réaction s'est réalisée ou pas dans le bois. Si un WPG nul est mesuré, aucune réaction ne s'est à priori réalisée. A noter que le terme « WPG » pour désigner le gain de masse est en accord avec la nomenclature internationale.

## II. Gonflement chimique

Le gonflement chimique a été mesuré uniquement lorsque des plaquettes de bois, de dimensions 20 x 20 x 5 mm<sup>3</sup> (R x T x L), ont été utilisées comme support réactionnel. Ces gonflements ont été calculés dans les directions radiale (S<sub>R</sub>) et tangentielle (S<sub>T</sub>), avant et après réaction (Figure II-2). A noter que le gonflement dans le sens longitudinal a été négligé.

$$S_R = \frac{(R_1 - R_0)}{R_0} \times 100 \qquad S_T = \frac{(T_1 - T_0)}{T_0} \times 100$$

**Figure II-2** Méthode de calcul du gonflement radial (S<sub>R</sub>) et tangential (S<sub>T</sub>).

*(R<sub>0</sub>; R<sub>1</sub>) et (T<sub>0</sub>; T<sub>1</sub>) sont les dimensions sèches dans les directions radiale et tangentielle avant et après réaction, respectivement*

Le gonflement chimique observé après extraction est un outil de caractérisation supplémentaire. Il apporte en effet une indication sur la localisation du greffage, à savoir dans les parois cellulaires ou bien simplement dans les lumens du bois. Lors de nos expériences, le diméthylformamide (DMF), qui est un solvant gonflant, a été employé (Mantanis et *al.*, 1994a). Une localisation des réactifs dans les cellules du bois a ainsi été attendue.

## B. CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUES

### I. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique vibrationnelle qui permet de mettre en évidence et de caractériser les liaisons chimiques à l'intérieur d'un matériau. Comme elle est facile à mettre en œuvre, elle a été utilisée en routine pour caractériser le bois modifié chimiquement. Le spectre d'absorbance du bois de Pin maritime non modifié est présenté dans la Figure II-3. Les bandes de vibration caractéristiques ont été attribuées en accord avec les données de la littérature et rassemblées dans le Tableau II-1. (Tolvaj et Faix, 1995 ; Zang et Kamdem, 2000 ; Pandey et Pitman, 2003).

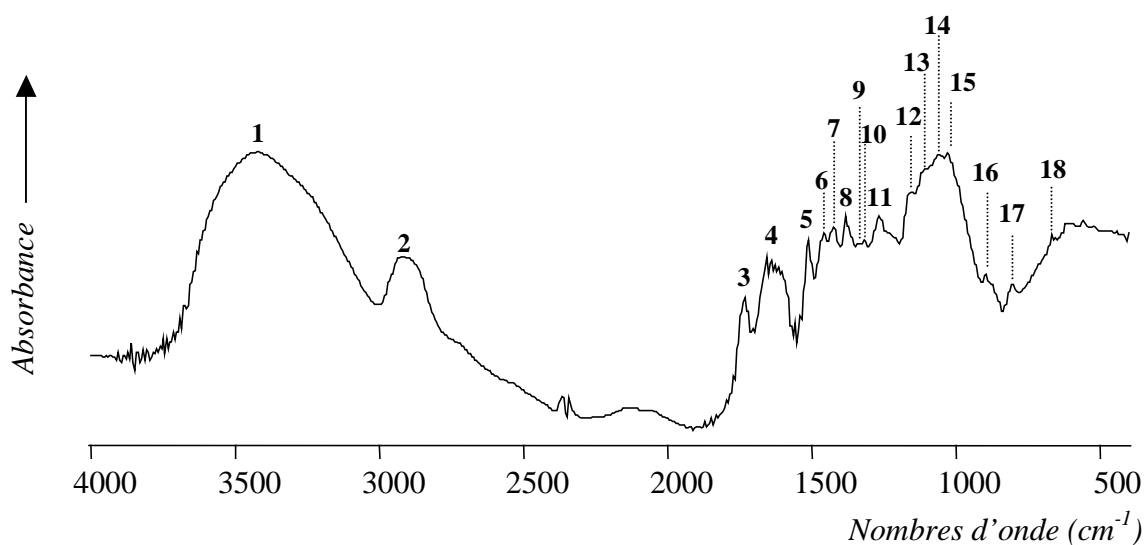


Figure II-3 Spectre IRFT du bois de Pin maritime extrait

**Tableau II-1** Bandes de vibration infrarouge caractéristiques, relatives au Pin maritime  
extrait

Numéro	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
1	3422	v(O-H) de la lignine et des polysaccharides
2	2924	v <sub>as</sub> (C-H) des CH et CH <sub>2</sub>
3	1737	v(C=O) des cétones, acétyles et acides carboxyliques (xylanes, lignine)
4	1655	v(C=O) des cétones conjuguées et aryles cétones
5	1513	Squelette aromatique de la lignine
6	1460	δ <sub>as</sub> (C-H) des CH <sub>2</sub> de la lignine et des CH <sub>2</sub> des xylanes
7	1426	δ <sub>as</sub> (C-H) de la lignine et des polysaccharides
8	1382	δ <sub>s</sub> (C-H) des CH <sub>2</sub> de la cellulose et des hémicelluloses
9	1334	δ <sub>s</sub> (C-H) de la cellulose et v(C-OH) des unités syringyles
10	1317	CH <sub>2</sub> de la cellulose et des hémicelluloses
11	1267	v(C-O) des groupements méthoxy de la lignine
12	1160	v(C-O-C) <sub>as</sub> de la cellulose et des hémicelluloses
13	1110	v(C-H) des unités guaiacyles et syringyles
14	1057	δ(C-O) des polysaccharides
15	1029	δ(C-H) des unités guaiacyles et δ(C-OH) de la cellulose
16	897	δ(C-H) de la cellulose
17	806	δ(C-H) <sub>hp</sub> du noyau aromatique de la lignine
18	668	δ(CO-H) <sub>hp</sub> de la cellulose

## II. La spectroscopie RMN en phase solide

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) constitue l'un des outils les plus puissants d'élucidation des structures chimiques. En phase solide CP-MAS (Cross Polarization-Magic Angle Spinning), elle permet d'accéder facilement à des informations concernant la structure moléculaire des matériaux à l'état solide (greffage chimique, associations intermoléculaires...). Deux types de noyaux ont été étudiés au cours de ce travail, le carbone  $^{13}\text{C}$  et le silicium  $^{29}\text{Si}$ . Cette technique étant assez longue et coûteuse, elle n'a pas été utilisée de manière systématique.

### 1. RMN du carbone $^{13}\text{C}$ CP-MAS

Le spectre RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  du Pin maritime extrait est présenté Figure II-4. Les signaux caractéristiques ont été attribués à partir des données de la littérature et sont rassemblés dans le Tableau II-2 (Manders, 1987 ; Martinez *et al.*, 1991 ; Gilardi *et al.*, 1995 ; Kim et Newman, 1995 ; Boonstra *et al.*, 1996 ; Sèbe et de Jéso, 2000). En ce qui concerne les bois modifiés chimiquement, leurs spectres ont systématiquement été comparés au spectre du bois extrait non modifié. Les signaux supplémentaires détectés ont été attribués en fonction des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  relatifs aux réactifs de départ, à l'état liquide (cf partie expérimentale).

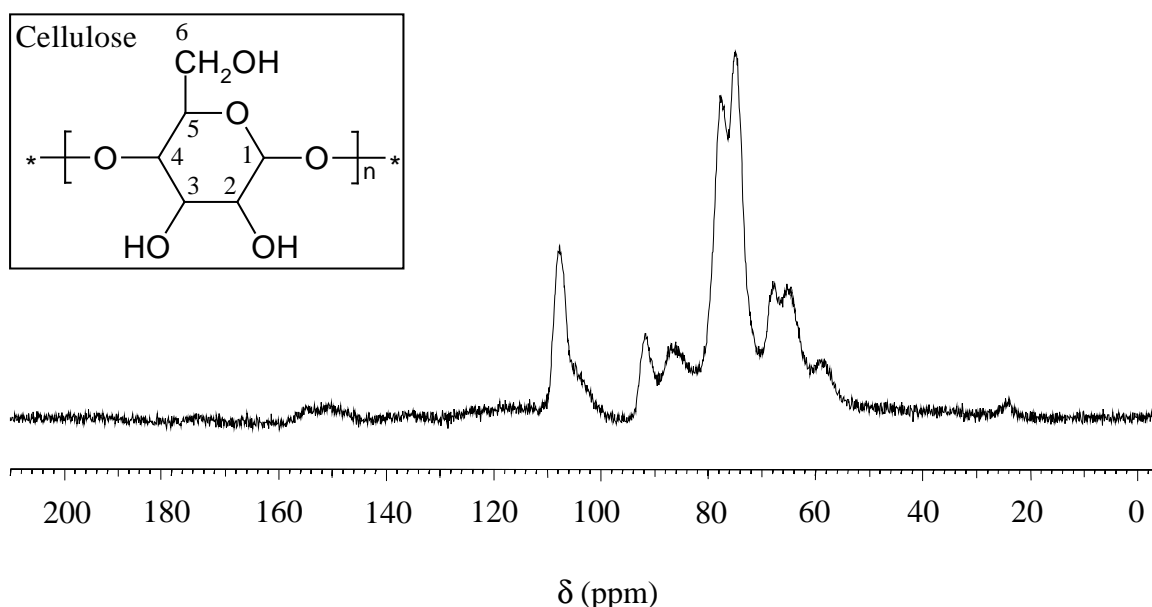


Figure II-4 Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS du bois de Pin maritime extrait

**Tableau II-2** Signaux caractéristiques, relatifs au Pin maritime extrait, en RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$

Déplacements chimiques (ppm)	Attribution
25	-OCO <u>C</u> H <sub>3</sub> des hémicelluloses
58	-O <u>C</u> H <sub>3</sub> de la lignine
65	C <sub>6</sub> de la cellulose amorphe
68	C <sub>6</sub> de la cellulose cristalline
75	C <sub>3</sub> et C <sub>5</sub> de la cellulose
78	C <sub>2</sub> de la cellulose
86	C <sub>4</sub> de la cellulose amorphe
92	C <sub>4</sub> de la cellulose cristalline
105	C <sub>1</sub> des hémicelluloses
108	C <sub>1</sub> de la cellulose amorphe et cristalline
115-160	Carbones aromatiques de la lignine
175	<u>C</u> =O des acides carboxyliques et esters de la lignine et des hémicelluloses

## 2. RMN du silicium $^{29}\text{Si}$ CP-MAS

Puisque les modifications chimiques envisagées ont été à base de composés organosiliciés, il a été possible de caractériser les échantillons modifiés par RMN CP-MAS du silicium  $^{29}\text{Si}$  et de confirmer ainsi la présence de silicium à l'intérieur du bois. Le déplacement chimique du  $^{29}\text{Si}$  étant sensible à son environnement électronique local, les changements autour du silicium à l'intérieur du bois ont également pu être observés. En effet, la transformation d'une liaison Si-OR en liaison Si-OSi (condensation entre deux alcoxysilanes par exemple), s'accompagne généralement d'un blindage du signal de l'ordre de 8-9 ppm (Hook 1996 ; Douskey et al., 2002). L'hydrolyse d'une liaison Si-OR en liaison Si-OH se traduit par un déblindage du signal d'environ 1-2 ppm.

Lors de l'analyse des spectres, les différentes structures rencontrées à l'intérieur du bois ont été décrites à l'aide de l'abréviation  $[T_{ij}]$ , où T représente le trialkoxysilane de départ (réactif),  $i$  le nombre de ponts siloxane,  $j$  le nombre de groupes hydroxyles, éventuellement formés au cours de la réaction. Par exemple, une structure de type  $\text{RSi}(\text{OMe})_3$  sera notée  $T_{00}$ ,  $\text{RSi}(\text{OSi})_2(\text{OMe})$  sera noté  $T_{20}$ ,  $\text{RSi}(\text{OSi})_2(\text{OH})$  sera noté  $T_{21}$ ... Cette nomenclature permet de suivre la transformation du trialkoxysilane de départ après hydrolyse ( $\text{Si-OEt} \rightarrow \text{Si-OH}$ ) ou condensation avec un autre silane ( $\text{Si-OH} \rightarrow \text{Si-OSi}$ ).

### 3. La relaxométrie

Au cours de ce travail de thèse, certaines réactions ont été réalisées en milieu aqueux. L'impact de la quantité d'eau dans le bois avant réaction sur le taux de greffage après réaction a par ailleurs été étudié. Il était donc nécessaire de caractériser et de quantifier cette eau dans notre matériau de départ. Pour cela, nous avons utilisé la relaxométrie comme méthode de caractérisation, moyennant la mise en place de droites d'étalonnage.

#### 2.1. L'eau et le bois

Le bois est un matériau hygroscopique qui échange continuellement de l'eau avec son environnement immédiat. Lorsqu'un bois sec est soumis à une atmosphère humide, les premières molécules d'eau sont adsorbées au niveau des parois cellulaires (liaisons électrostatiques et/ou liaison hydrogène) et le bois gonfle. Cette eau est appelée eau liée. Sa teneur est variable, mais ne dépasse généralement pas 30% de la matière sèche (en masse), valeur correspondant à la saturation des parois cellulaires : c'est ce que l'on appelle le Point de Saturation des Fibres (PSF). Au-dessus du PSF, l'eau absorbée s'accumule au niveau des lumens mais n'entraîne aucun gonflement du bois. C'est ce que l'on appelle l'eau libre.

#### 2.2. Caractérisation de l'eau du bois par relaxométrie

La résonance magnétique nucléaire "domaine temps" ou relaxométrie est une technique qui permet de corréler le temps de relaxation longitudinal  $T_1$  (spin-réseau) ou le temps de relaxation transverse  $T_2$  (spin-spin) des différents protons d'un matériau, à des paramètres tels que la teneur en eau ou le pourcentage en matière solide. Elle utilise un champ magnétique largement inférieur à celui employé en RMN haute résolution (20 MHz), l'information est extraite du signal d'induction libre avant transformée de Fourier (pas d'information sur les fréquences de résonance). Grâce à la mesure des  $T_2$  des différents protons (localisés en phase

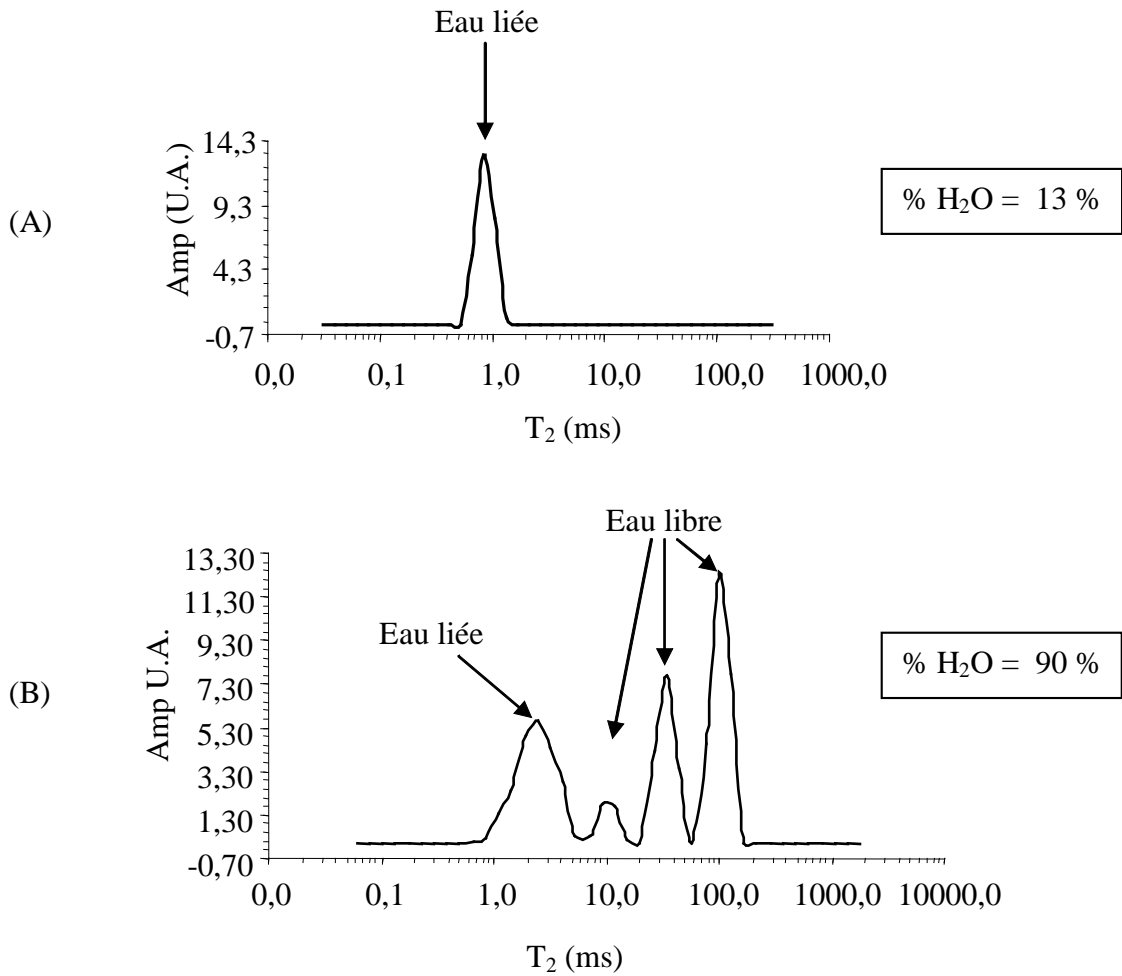


solide ou bien liquide) il est donc possible de déterminer qualitativement et quantitativement la teneur en eau d'un matériau tel que le bois (Araujo et *al.*, 1992 ; Araujo et *al.*, 1994 ; Labbé, 2002 ; Labbé et *al.*, 2002 ; Labbé et *al.*, 2006). En fonction de la teneur en eau des échantillons, deux cas ont été distingués : au-dessus et en-dessous du PSF. Les spectres de relaxation  $T_2$  d'un échantillon de Pin maritime extrait contenant 13 et 90 % d'eau, respectivement, sont présentés Figure II-5.

### 2.2.1. Spectres RMN $^1H$ basse résolution

En ce qui concerne le Pin maritime extrait contenant 13% d'eau, un seul signal localisé à 1 ms a été obtenu ce qui confirme bien que l'eau n'existe que sous une seule forme en dessous du PSF (Figure II-5A). Ce signal a ainsi été attribué aux protons de l'eau liée (Labbé et *al.*, 2002). De plus, l'aire sous le signal est mesurable. Cette aire est proportionnelle au nombre de protons présents dans l'eau liée, *i.e.*, à la quantité d'eau liée contenue dans le matériau.

Pour le même bois contenant 90% d'eau, une distribution différente de  $T_2$  a été obtenue (Figure II-5B). Quatre signaux ont été détectés. Le temps de relaxation le plus court à 2.5 ms a été associé aux protons de l'eau liée. Les trois signaux centrés à 9.2, 34.5 et 99.3 ms ont été associés aux protons de l'eau libre (Labbé et *al.*, 2002). En effet, les protons de l'eau libre étant plus mobiles que les protons de l'eau liée, cette augmentation de mobilité par rapport à l'eau liée s'est traduite par une augmentation du temps de relaxation  $T_2$ . Ainsi, trois types d'eau libre (associés à des différences de mobilité de protons) ont été détectés, en relation avec la porosité du bois. Par analogie avec le cas précédent, l'aire localisée sous les signaux est mesurable, elle est proportionnelle à la quantité d'eau totale (eau liée et eau libre) contenue dans le matériau.



*Figure II-5 Distribution des T<sub>2</sub> de l'eau pour un échantillon de Pin maritime extrait contenant (A) 13% d'eau et (B) 90% d'eau*

L'aire totale mesurée sous les signaux étant proportionnelle à la masse d'eau contenue dans l'échantillon, il était possible de déterminer la masse d'eau contenue dans le bois à partir de son spectre RMN T<sub>2</sub>. Pour cela, des droites de calibration ont été mises en place.

### 2.2.2. Mise en place de droites d'étalonnage

Pour des échantillons contenant des teneurs en eau inférieures et supérieures au PSF, deux droites de calibration  $m_{H_2O} = f(\text{aire mesurée})$  ont été établies en mesurant les aires des signaux obtenus pour des échantillons possédant différentes teneurs en eau. La masse d'eau mesurée par la méthode gravimétrique a ainsi été reportée en fonction de l'aire totale mesurée sur le spectre RMN. Ces droites de calibration sont représentées Figure II-6A et Figure II-6B.

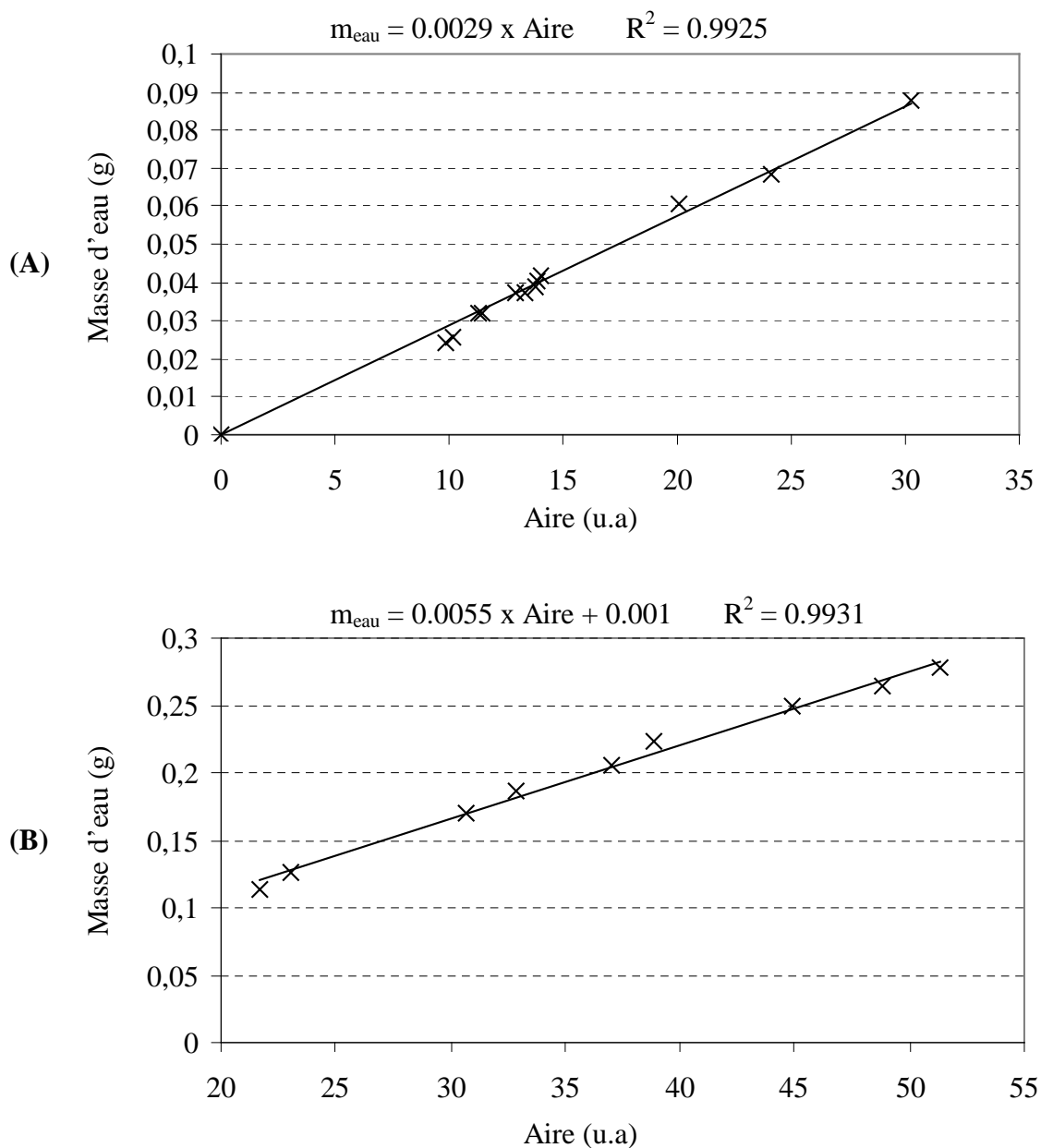


Figure II-6 Droites de calibration établies pour des échantillons de bois de Pin maritime extrait contenant des teneurs en eau (A) en-dessous du PSF et (B) au dessus du PSF

Par la suite, il a alors été possible de déterminer la masse d'eau contenue dans un échantillon à partir de son spectre RMN T<sub>2</sub>.

Au cours de ce travail, la relaxométrie nous a permis de distinguer les différents types d'eau présents dans nos échantillons avant réaction, mais également de quantifier cette eau. Nous avons ainsi été en mesure de déterminer la teneur en eau pour chaque échantillon. Pour une teneur en eau supérieure au PSF en particulier, le rapport des aires relatives à chaque type d'eau sur le spectre RMN nous a permis de déterminer les teneurs en eau libre et en eau liée dans les échantillons avant réaction.



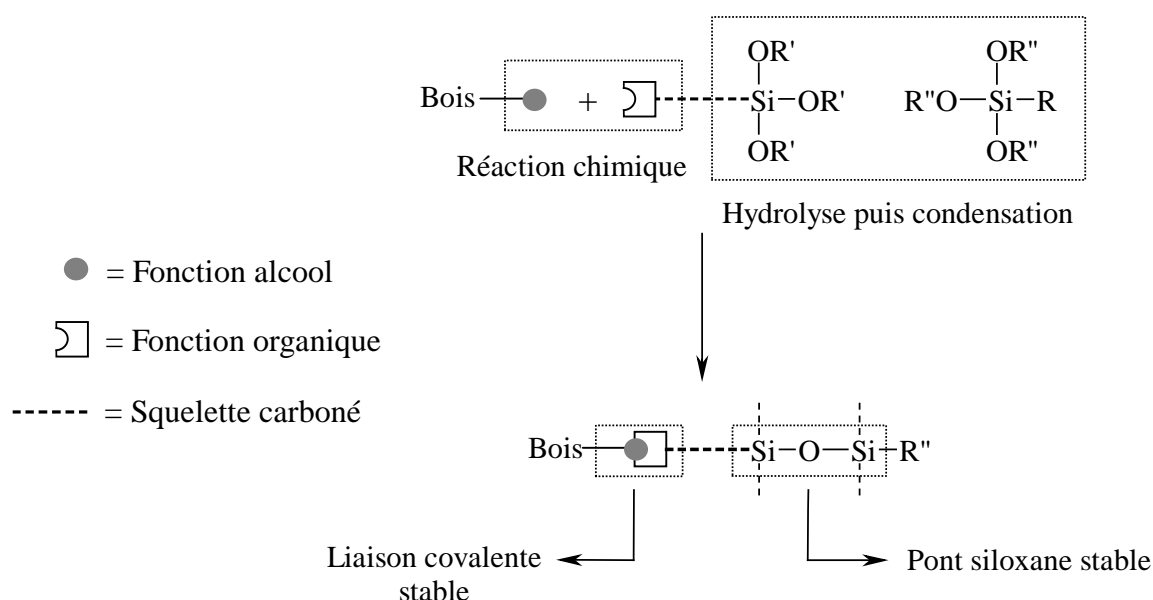
# CHAPITRE III

Modification chimique du bois  
à partir de trialcoxysilanes  
fonctionnalisés utilisés comme  
agents de couplage



Les trialkoxysilanes sont des molécules largement utilisées pour modifier les substrats inorganiques tels que la silice. Le traitement s'effectue généralement via le procédé sol-gel (Chapitre I, paragraphe B-IV.5.1., Figure I-24) et aboutit à la formation de liaisons chimiques stables entre le substrat et le silane (ponts siloxanes Si-O-Si dans le cas de la silice). L'application de ce procédé à des substrats organiques tels que le bois a déjà été envisagée (réaction au niveau des fonctions alcool ou phénol) mais dans ce cas, des liaisons C-O-Si, à priori hydrolysables, sont attendues.

Pour pallier ce problème, une méthode originale à base d'alkoxysilanes fonctionnalisés, utilisés comme agents de couplage, a été envisagée (Figure III-1).



**Figure III-1** Schéma général représentant la modification chimique du bois par un trialkoxysilane fonctionnalisé, et le couplage ultérieur avec un trialkoxysilane simple

La fonction organique doit être choisie de manière à obtenir des liaisons covalentes stables avec le bois, le couplage chimique avec l'alkoxysilane  $\text{RSi}(\text{OR}'')_3$  étant assuré par hydrolyse puis condensation des fonctions trialkoxysilanes (formation de ponts siloxanes stables). Bien sûr, une condensation des trialkoxysilanes entre eux est également attendue, ce qui devrait conduire au final, à des polysiloxanes ancrés au niveau des sites de couplage. Il est anticipé qu'un nombre limité de sites sera à terme suffisant pour assurer la fixation d'oligomères ou polymères à l'intérieur du bois ou bien à sa surface. A noter qu'une approche



similaire a déjà été utilisée pour modifier chimiquement de la silice et fabriquer des matériaux hybrides organiques-inorganiques (Daniels et *al.*, 1999 ; Beari et *al.*, 2001 ; Simon et *al.*, 2002 ; Iwasaki et *al.*, 2003 ; Oyane, et *al.*, 2003 ; Macan et *al.*, 2006).

Au cours de ce chapitre, la modification chimique du bois à partir de trialcoxysilanes fonctionnalisés et leur couplage avec d'autres alcoxysilanes simples ont été envisagés. Les modifications chimiques engendrées au niveau de la structure moléculaire du bois ont alors été caractérisées étapes par étapes, notamment par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la résonance magnétique nucléaire en phase solide (RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ ) et la microscopie électronique à balayage couplée à la diffraction X (SEM-EDX).

## A. MODIFICATION CHIMIQUE DU BOIS A PARTIR DU 3-ISOCYANATOPROPYLTRIÉTHOXYSIANE (IPTES)

Dans un premier temps, le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (IPTES) a été choisi comme agent de couplage modèle et sa réaction chimique avec le bois a été étudiée.

### I. Etude préliminaire à partir de la sciure de Pin maritime

#### 1. Réaction de carbamoylation entre le bois et IPTES

L'IPTES est un trialkoxysilane possédant une fonction isocyanate capable de réagir avec les fonctions hydroxyles du bois, via la réaction de carbamoylation (Figure III-2). Cette réaction pouvant être catalysée par les acides de Lewis ou bien les bases (Chapitre I, paragraphe B-III.1.), deux types de catalyseurs ont été testés : le dilaurate de dibutylétain (DBTDL) et la pyridine (Py).

Les premières expériences ont été effectuées sur de la sciure de Pin maritime dans des conditions standard, inspirées de la littérature.

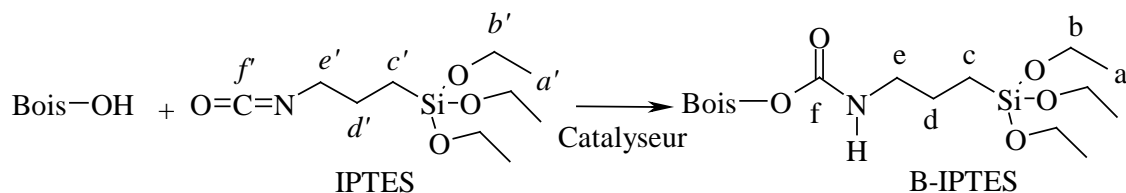


Figure III-2 Réaction de carbamoylation entre le bois et IPTES

#### 1.1. Gain de masse après réaction (WPG)

Les gains de masse (WPG) obtenus après réaction, sont rassemblés dans le Tableau III-1. Ce WPG étant mesuré après extraction des produits non liés avec le bois (extraction à l'acétone et au dichlorométhane), il permet d'évaluer la proportion de réactifs à priori « greffés » à l'intérieur du bois. A noter que l'influence du catalyseur seul sur le WPG a également été étudiée (traitement dans les mêmes conditions mais sans silane).

**Tableau III-1** WPG obtenus après réaction entre la sciure de pin maritime et IPTES

Réactifs	IPTES			Influence du catalyseur seul	
	Non	DBTDL	Py	DBTDL	Py
Catalyseurs					
Catalyseur/réactif (mol/mol)	/	0,05	1,9	0,05	1,9
WPG (%)	9	26	25	-0,5	0

$$T = 105^{\circ}\text{C}, 6 h$$

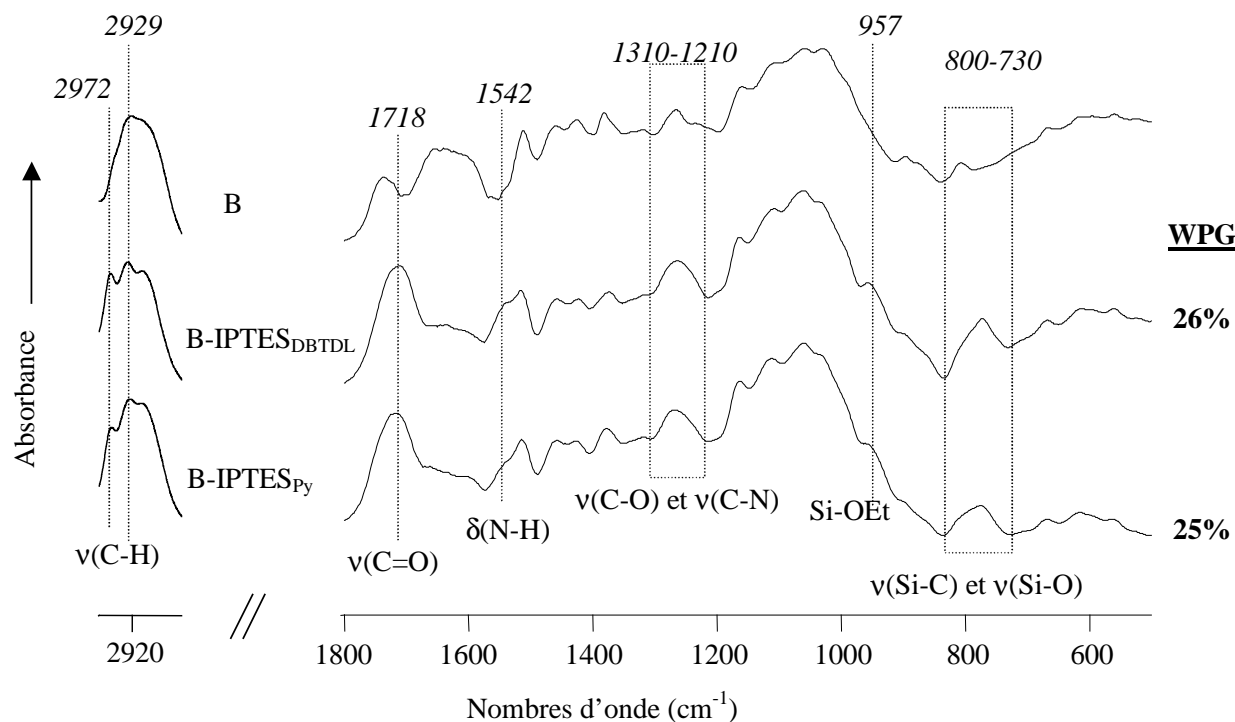
Un WPG non négligeable de 9% est obtenu sans catalyseur, mais celui-ci est multiplié par trois lorsque le DBTDL ou la pyridine sont ajoutés. Il apparaît également que les catalyseurs seuls n'ont pas d'influence sur les gains de masse obtenus. A noter qu'aucun gain de masse n'a été mesuré pour les contrôles, indiquant un lessivage des deux catalyseurs après réaction.

Les sciures modifiées ont ensuite été caractérisées par la spectroscopie infrarouge (IRTF) et la RMN CP-MAS du  $^{13}\text{C}$  et du  $^{29}\text{Si}$ .

## 1.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Au regard de la spectroscopie infrarouge, la carbamoylation a entraîné l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques qui se sont superposées au spectre du bois (Figure III-3). Les deux bandes à 2972 et 2929  $\text{cm}^{-1}$  ont été associées aux vibrations d'élongation  $\nu_{\text{C-H}}$  des groupes propyle ou éthoxyle introduits après réaction (Figure III-2). La liaison carbamate formée a été identifiée à 1718  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1542  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{N-H}}$ ) et entre 1310 et 1210  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$  et  $\nu_{\text{C-N}}$ ). La bande à 957  $\text{cm}^{-1}$  a été associée au groupement triéthoxysilane, mais le type vibration n'a pas été identifié (Shieh et Liu, 1999). Son intensité apparaît plus faible avec B-IPTES<sub>Py</sub>, indiquant qu'un clivage des liaisons Si-OEt pourrait avoir lieu dans ce cas. Enfin, la large bande entre 730 et 830  $\text{cm}^{-1}$  a été attribuée aux vibrations  $\nu_{\text{Si-C}}$  et/ou  $\nu_{\text{Si-O}}$  des fonctions triéthoxysilanes (Thomson et al., 1997 ; Shieh et Liu, 1999 ; White et Tripp, 2000a ; White et Tripp, 2000b ; Lin et al., 2001).

Nous avons montré dans le chapitre I, qu'en présence d'un excès d'isocyanate, des allophanates pouvaient se former (Owen et al., 1988). Or ici ce n'est pas le cas, puisqu'aucune bande additionnelle à 1690  $\text{cm}^{-1}$  n'a été observée ( $\nu_{\text{C=O}}$ ).



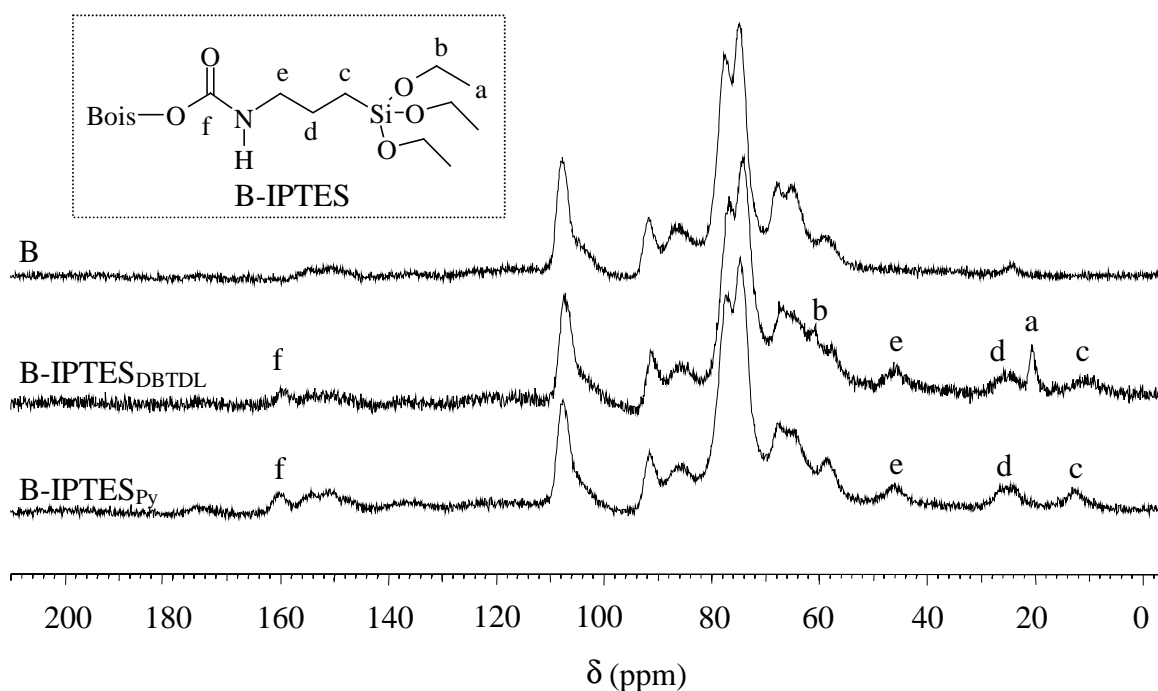
**Figure III-3** Spectres d'absorbance IRTF du bois, avant (B) et après modification par IPTES, en présence de DBTDL (B-IPTES<sub>DBTDL</sub>) ou de pyridine (B-IPTES<sub>Py</sub>)

### 1.3. RMN CP-MAS du <sup>13</sup>C

Les spectres RMN CP-MAS <sup>13</sup>C obtenus avant et après modification par IPTES sont présentés sur la Figure III-4. De nouveaux signaux ont été identifiés après réaction et quelques différences ont été notées entre les deux catalyses (DBTDL ou Py). Les signaux ont été attribués directement sur les spectres, à partir des données issues de la caractérisation de IPTES en RMN liquide, et en accord avec la nomenclature de la Figure III-2 (les carbones sont représentés par des lettres).

Dans les deux cas, les carbones du squelette entre le bois et le silicium ont été identifiés à 13 (c), 26 (d), 46 (e) et 160 (f) ppm. Par contre, les carbones a et b du groupe éthoxyle n'apparaissent que sur le spectre de B-IPTES<sub>DBTDL</sub>, à 21 et 61 ppm, respectivement. Ce résultat confirme que, dans le cas de la catalyse avec la pyridine, un clivage des liaisons Si-OEt s'est produit parallèlement à la réaction de carbamoylation. Le traitement ayant été effectué en milieu anhydre, une hydrolyse des fonctions triéthoxysilanes est exclue. Par contre, des condensations entre fonctions triéthoxysilanes voisines pourraient avoir eu lieu en présence de pyridine. De telles condensations ont déjà été observées en milieu anhydre, lors de la modification chimique de la silice par des allyl- ou vinyltrialcoxysilanes (Derouet et *al.*,

1998 ; Douskey et *al.*, 2002). D'autres condensations avec les groupements hydroxyles du bois sont également possibles (Bazant, 1965 ; Beari et *al.*, 2001). Cette possibilité a d'ailleurs été confirmée lors de l'étude de l'interaction entre le bois un trialkoxysilane modèle en milieu basique. Les expériences ont alors montré que ce type de réaction n'avait pas lieu en présence de DBTDL (voir Chapitre IV).



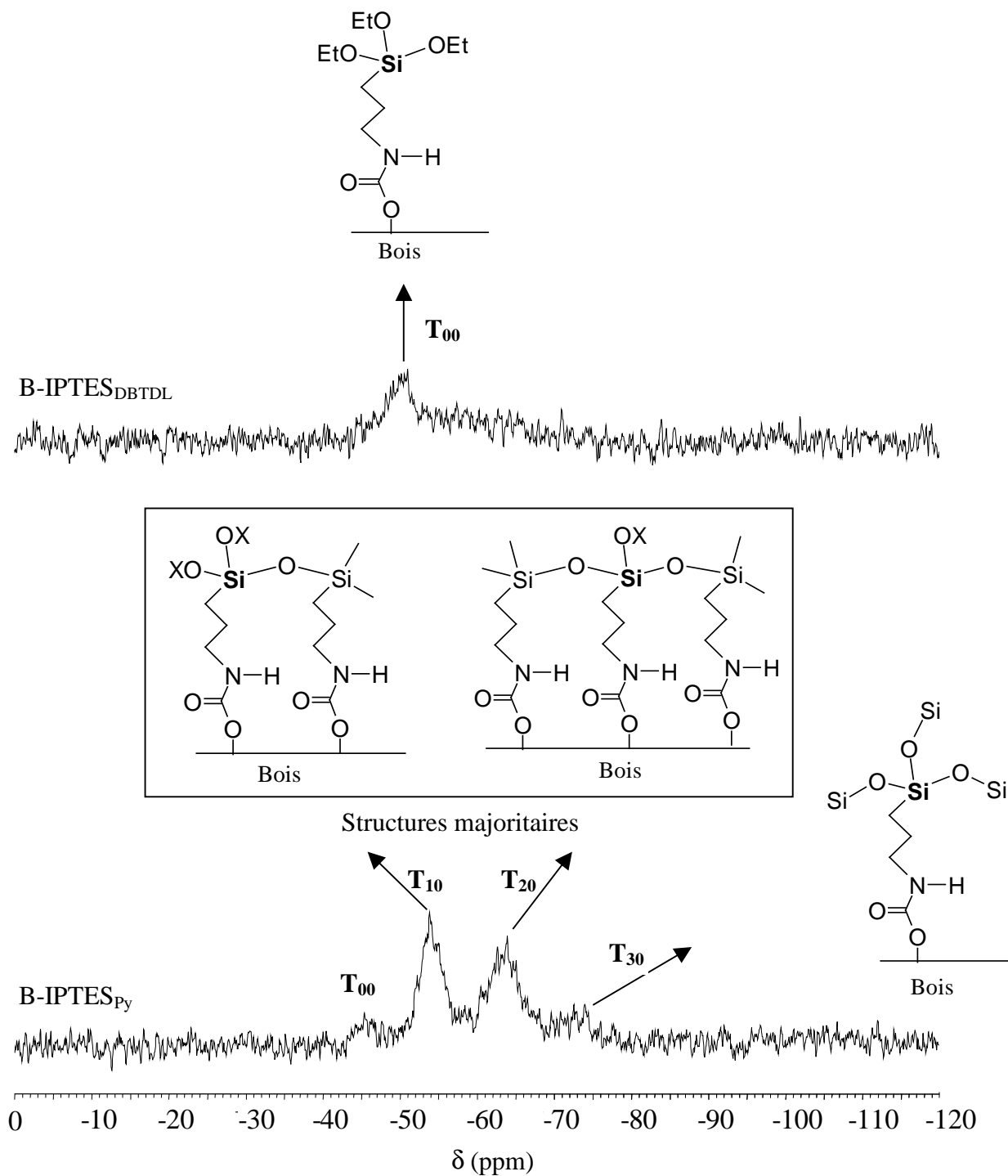
**Figure III-4** Spectres RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  du bois, avant (B) et après modification par IPTES, en présence de DBTDL (B-IPTES<sub>DBTDL</sub>) ou de pyridine (B-IPTES<sub>Py</sub>)

#### 1.4. RMN CP-MAS du $^{29}\text{Si}$

La présence de silicium dans le bois a été confirmée par spectroscopie RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  (Figure III-5).

Avec le DBTDL, un seul signal a été identifié, vers -50 ppm, indiquant qu'un seul type d'environnement électronique existe pour le silicium à l'intérieur du bois. Ce résultat est en accord avec la réaction de carbamoylation proposée à la Figure III-2, qui aboutit au greffage du silicium sous une seule forme (structure de type  $T_{00}$  d'après la nomenclature mise en place dans le Chapitre II, paragraphe B-II.2.). En phase liquide, le silicium de IPTES résonne dans la même zone, vers -46 ppm (voir Partie Expérimentale).

Encore une fois, des résultats différents ont été trouvés en présence de pyridine. Quatre signaux ont été détectés vers  $-47$ ,  $-53$ ,  $-63$  et  $-72$  ppm, indiquant que cette fois, le silicium existe sous quatre formes différentes. La réaction ayant lieu en milieu anhydre (pas d'hydrolyse des fonctions triéthoxysilanes), ces signaux ont été attribués à des structures de type  $T_{00}$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{20}$  et  $T_{30}$ , respectivement (voir nomenclature Chapitre II, paragraphe B-II.2.). En effet, la transformation d'une liaison Si-OR en liaison Si-OSi (condensation entre deux alcoxysilanes) s'accompagne généralement d'un blindage du signal de l'ordre de 8-9 ppm (Hook, 1996 ; Douskey et *al.*, 2002). La modification chimique du bois par IPTES en présence de DBTDL ou de pyridine peut donc être schématisée par la représentation de la Figure III-5. Il apparaît qu'en présence de pyridine, la carbamoylation s'accompagne de la formation de ponts siloxanes, via la mono-, di voir tri-condensation des fonctions trialkoxysilanes voisines entre elles. De plus, la RMN  $^{13}\text{C}$  a montré que les liaisons Si-OEt avaient été clivées lors de la réaction, donc les groupements  $-\text{OX}$  dessinés sur la figure peuvent être attribués en majorité, à des condensations avec le bois. La présence de groupes éthoxysilanes résiduels a également été confirmée par la spectroscopie infrarouge (bande à  $957\text{ cm}^{-1}$ ).

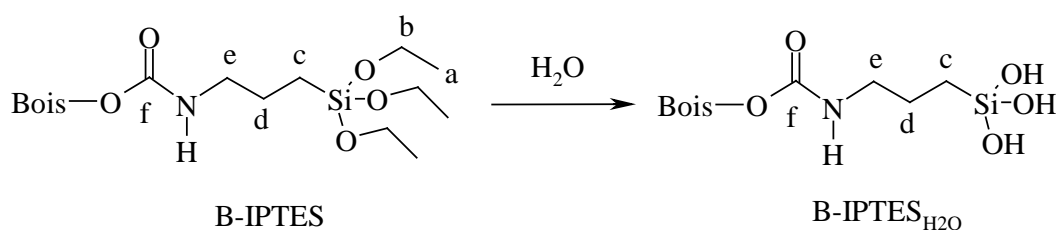


**Figure III-5** Spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  du bois après modification par IPTES, en présence de DBTDL (B-IPTES<sub>DBTDL</sub>) ou de pyridine (B-IPTES<sub>Py</sub>) (X=Bois ou -Et résiduel)

En conclusion, seule la catalyse par DBTDL a permis de greffer des fonctions triéthoxysilanes à l'intérieur du bois, en accord avec le schéma de la Figure III-2. Cette méthode de carbamoylation a donc été choisie pour la suite de notre étude (le bois ainsi modifié sera noté B-IPTES à partir de maintenant).

## 2. Hydrolyse des fonctions triéthoxysilanes greffées

Dans un deuxième temps, la réactivité vis-à-vis de l'eau des fonctions triéthoxysilanes greffées, a été étudiée (Figure III-6).



**Figure III-6** Schéma représentant l'hydrolyse des fonctions triéthoxysilanes après la réaction de carbamoylation

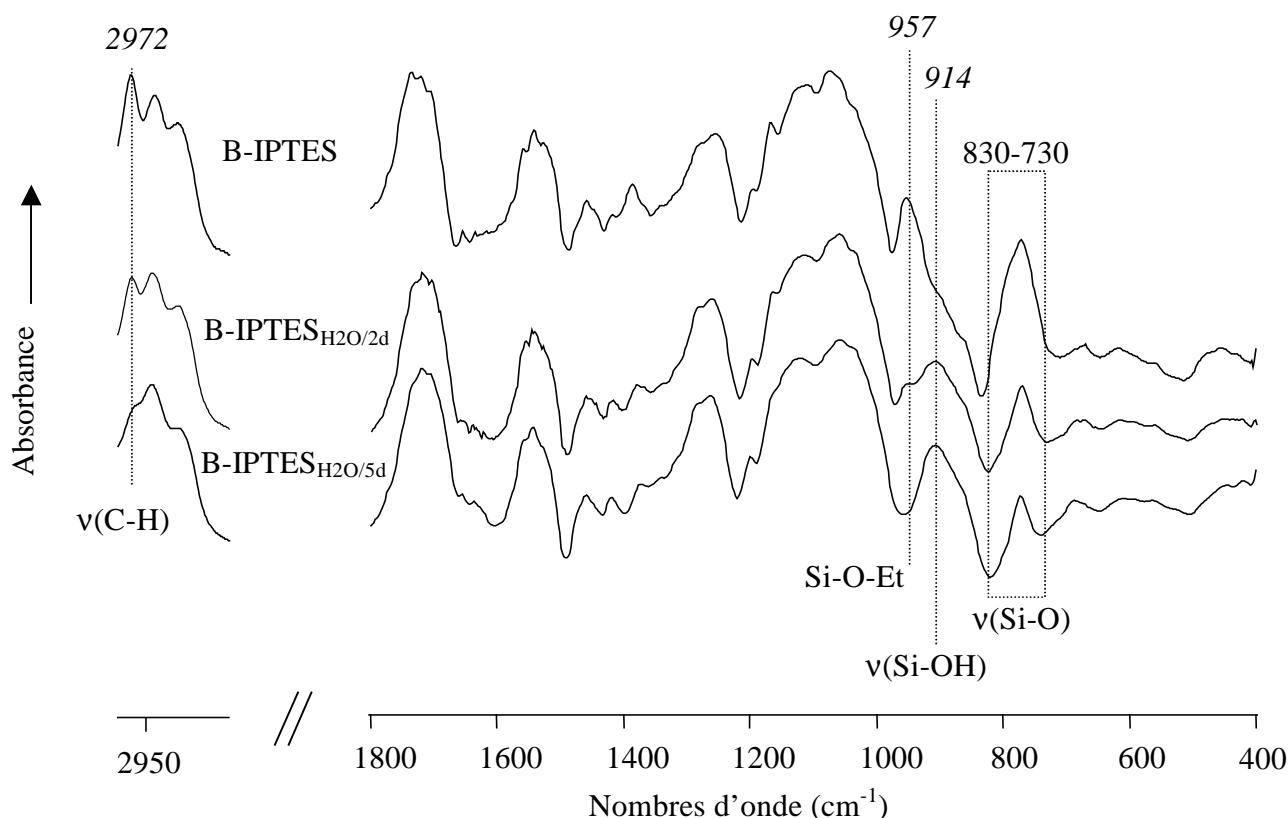
### 2.1. Hydrolyse par immersion

Cette étude a été réalisée à partir de sciure de Pin maritime fortement modifiée par IPTES (WPG = 138,5%) afin de bien identifier les changements engendrés au niveau moléculaire. Cette sciure (B-IPTES) a d'abord été immergée dans l'eau pendant deux, puis 5 jours. Les échantillons hydrolysés ont alors été analysés par spectroscopie IRTF et RMN CP-MAS <sup>13</sup>C et <sup>29</sup>Si.

#### 2.1.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les spectres d'absorbance IRTF sont représentés Figure III-7. Après deux jours dans l'eau (B-IPTES<sub>H2O/2d</sub>), une large bande est apparue à 914 cm<sup>-1</sup> et a été attribuée aux vibrations ν<sub>Si-OH</sub> des liaisons Si-OH créées après hydrolyse des fonctions triéthoxysilanes (Cai et al., 2000). Dans le même temps, les vibrations associées au groupement éthoxyle, localisées à 2972 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-H</sub>), 957 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Et) et 830-730 (ν<sub>Si-O</sub>), ont diminué. Ces deux premières vibrations ne sont pratiquement plus visibles après cinq jours (W-IPTES<sub>H205d</sub>).



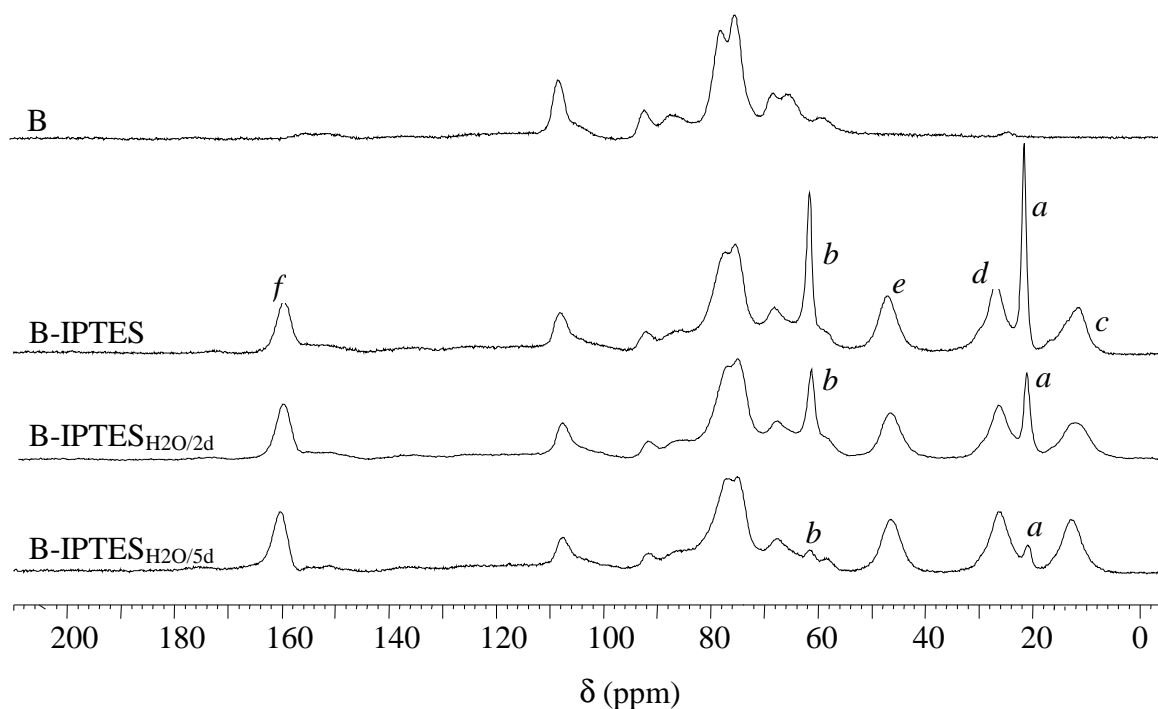


**Figure III-7** Spectres d'absorbance IRFT du bois traité par IPTES (WPG = 138.5%) : avant hydrolyse, B-IPTES ; après deux jours d'hydrolyse, B-IPTES<sub>H2O/2d</sub> ; après cinq jours d'hydrolyse, B-IPTES<sub>H2O/5d</sub>

### 2.1.2. RMN CP-MAS du <sup>13</sup>C

L'hydrolyse des fonctions triéthoxysilane a été confirmée par la spectroscopie RMN CP-MAS <sup>13</sup>C (Figure III-8). Après la carbamoylation (B-IPTES), les signaux caractéristiques des groupements greffés, identifiés au chapitre précédent, apparaissent de manière très intense (en raison du fort gain de masse). Ces signaux ont été directement attribués sur le spectre, en accord avec la nomenclature de la Figure III-6.

Après deux, puis cinq jours d'immersion dans l'eau, une forte diminution de l'intensité des signaux des groupements éthoxyles (carbones a et b) est observée, indiquant que le clivage des liaisons Si-OEt a bien lieu en présence d'eau. A noter que cette hydrolyse n'est toujours pas complète après cinq jours, puisque des fonctions éthoxysilanes résiduelles apparaissent sur le spectre de B-IPTES<sub>H2O/5d</sub>.



**Figure III-8** Spectres RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  du bois traité par IPTES (WPG = 138.5%) : avant hydrolyse, B-IPTES ; après deux jours d'hydrolyse, B-IPTES<sub>H2O/2d</sub> ; après cinq jours d'hydrolyse, B-IPTES<sub>H2O/5d</sub>.

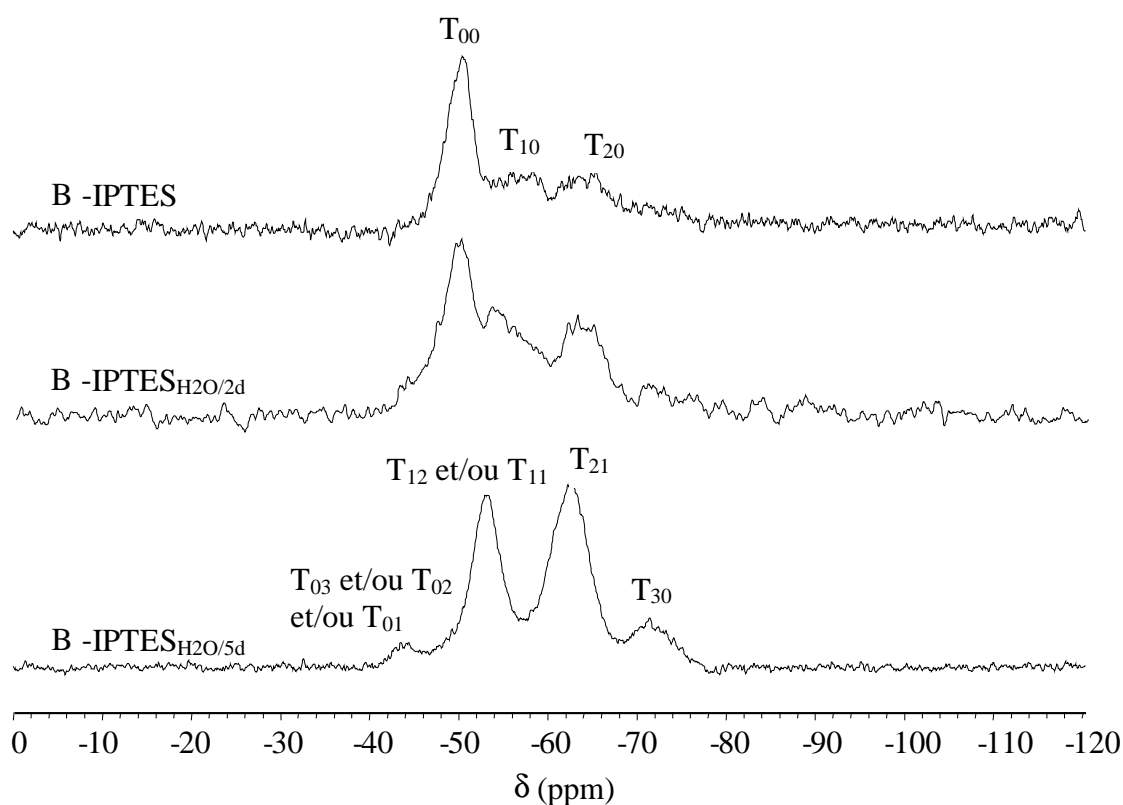
### 2.1.3. RMN CP-MAS du $^{29}\text{Si}$

La modification de l'environnement électronique du silicium après hydrolyse a été mise en évidence grâce à la spectroscopie RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  (Figure III-9). Après la carbamoylation (B-IPTES), la structure T<sub>00</sub> (à -50 ppm) identifiée au chapitre précédent apparaît de façon très intense. Deux nouveaux signaux peu intenses ont également été détectés à -57 et -63 ppm et ont été attribués à des structures de type T<sub>10</sub> et T<sub>20</sub>, respectivement (un et deux ponts siloxanes, respectivement). La présence de ces signaux indique que, dans le cas d'une forte modification (WPG = 138,5 %), quelques mono- et di-condensations entre fonctions triéthoxysilanes voisines peuvent se produire en présence de DBTDL. Ces condensations n'avaient auparavant été observées qu'avec la pyridine, mais le WPG n'était alors que de 26 %. Leur nombre reste toutefois limité avec DBTDL.

Après deux jours d'hydrolyse, une augmentation du nombre de ponts siloxanes est notée (augmentation de l'intensité des signaux à -57 et -63 ppm) et après cinq jours, quatre nouveaux signaux sont clairement identifiables à -43, -53, -62 et -71 ppm (B-IPTES<sub>H2O/5d</sub>). Ces signaux ont été attribués directement sur le spectre, en accord avec la nomenclature mise

en place dans le Chapitre II, paragraphe B-II.2., sachant que i) la formation de pont siloxanes s'accompagne d'un blindage du signal de 8-9 ppm, ii) des fonctions Si-OH ont été identifiées en infrarouge et iii) l'hydrolyse d'une fonction Si-OEt en fonction Si-OH conduit à un déblindage de l'ordre de 1-2 ppm (Hook 1996 ; Douskey et al., 2002).

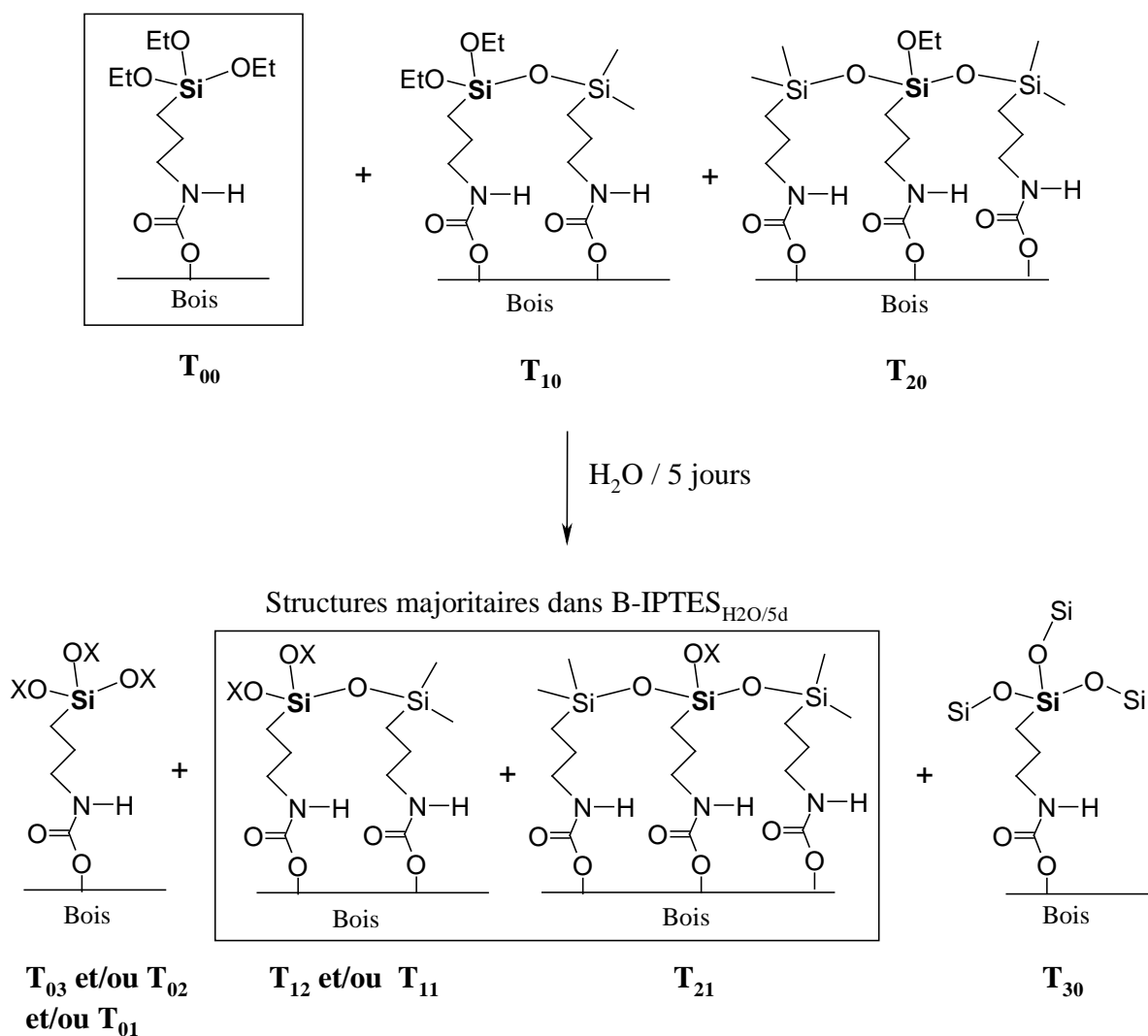
L'intensité relative des quatre signaux indique que les structures T<sub>12</sub> et/ou T<sub>11</sub> et T<sub>21</sub> sont majoritaires.



**Figure III-9** Spectres RMN CP-MAS <sup>29</sup>Si du bois traité par IPTES (WPG = 138.5%) : avant hydrolyse, B-IPTES ; après deux jours d'hydrolyse, B-IPTES<sub>H2O/2d</sub> ; après cinq jours d'hydrolyse, B-IPTES<sub>H2O/5d</sub>.

Une représentation schématique des structures présentes dans le bois après cinq jours d'hydrolyse est proposée Figure III-10.

Structure majoritaire dans B-IPTES



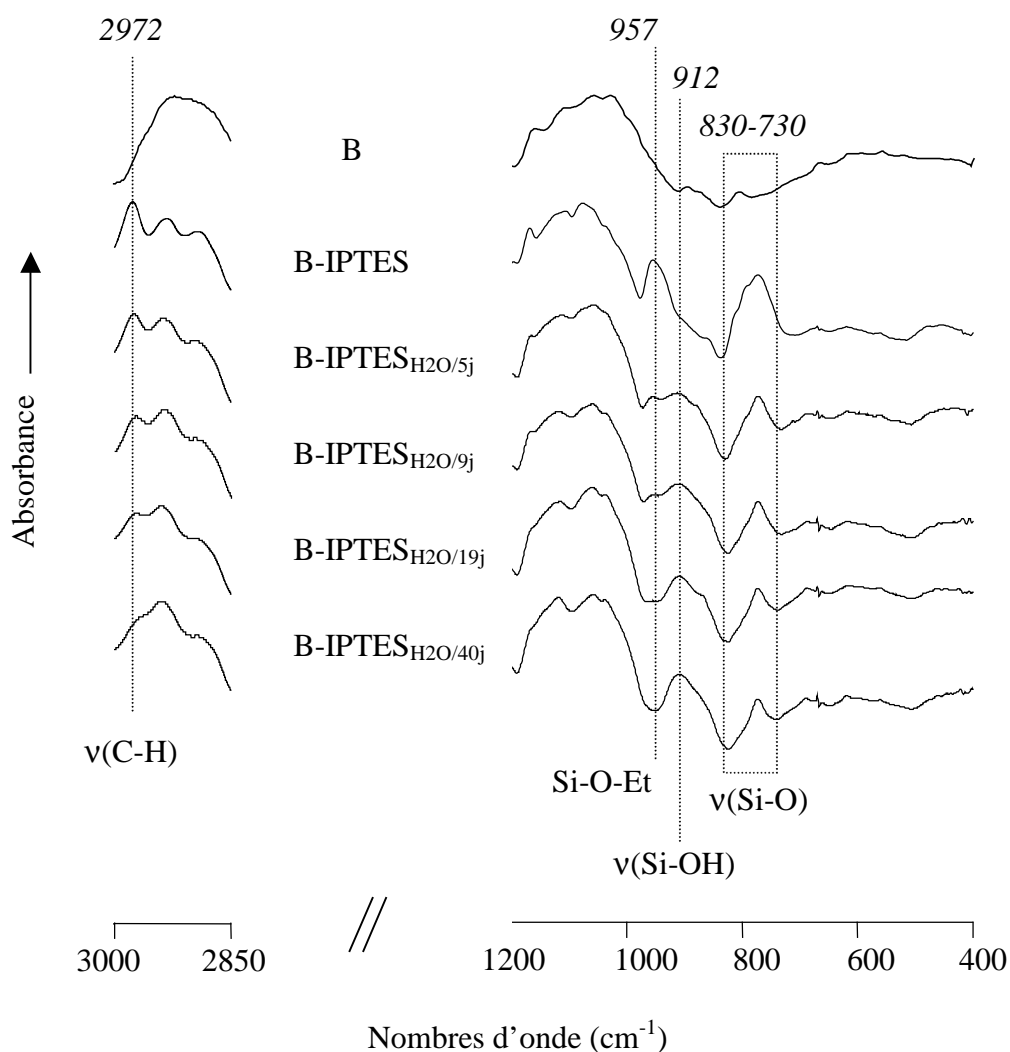
**Figure III-10** Représentation schématique des structures présentes dans le bois traité par IPTES (WPG = 138.5%) avant et après hydrolyse (X = H et/ou -Et résiduel).

Les analyses infrarouge et RMN ont donc montré qu'après hydrolyse de B-IPTES, des fonctions silanol étaient bien générées à l'intérieur du bois mais qu'elles se condensaient partiellement entre elles. A ce stade de l'étude, il est difficile de savoir si ces condensations sont systématiques ou bien si elles ont été favorisées ici, en raison du fort taux de greffage (plus forte probabilité de rencontre entre silanols voisins).

## 2.2. Hydrolyse en atmosphère humide

La cinétique d'hydrolyse des fonctions triéthoxysilanes greffées a également été étudiée en atmosphère humide. Une sciure de Pin maritime fortement modifiée par IPTES (WPG = 142 %) a été conditionnée sous une atmosphère de 100% HR (humidité relative), pendant des périodes de temps variables, à température ambiante. Les modifications engendrées au niveau de la fonction triéthoxysilane ont alors été suivies par spectroscopie infrarouge.

Les spectres d'absorbance IRTF sont représentés Figure III-11. Une diminution progressive des vibrations caractéristiques des groupements triéthoxysilanes à  $2972\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ ),  $957\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Et) et  $830\text{-}730$  ( $\nu_{\text{Si-O}}$ ) a été observée après 5, 9, 19 et 40 jours de conditionnement, confirmant le clivage progressif des liaisons Si-OEt en présence d'humidité. Une augmentation graduelle de la vibration  $\nu_{\text{Si-OH}}$  à  $912\text{ cm}^{-1}$  a parallèlement été notée. Après quarante jours, le spectre de B-IPTES<sub>H<sub>2</sub>O/40j</sub> est similaire à celui obtenu après 5 jours d'immersion dans l'eau liquide (Paragraphe A-I.2.1.1., Figure III-7). L'hydrolyse des fonctions triéthoxysilanes est donc beaucoup plus lente en atmosphère humide.



**Figure III-11** Spectres d'absorbance IRFT du bois traité par IPTES (WPG = 142%) conditionné en atmosphère humide (100% HR) pendant 0, 2, 5, 9, 19 et 40 jours (B-IPTES, B-IPTES<sub>H2O/2j</sub>, B-IPTES<sub>H2O/5j</sub>, B-IPTES<sub>H2O/9j</sub>, B-IPTES<sub>H2O/19j</sub> et B-IPTES<sub>H2O/40j</sub>, respectivement).

## II. Extension au bois massif

Dans un deuxième temps, les réactions de carbamoylation et d'hydrolyse ont été appliquées à des plaquettes de Pin maritime de dimensions 20 x 20 x 5 mm<sup>3</sup> (R x T x L). Différents gains de masse ont été obtenus en variant la concentration en IPTES du milieu réactionnel. Les variations dimensionnelles radiales et tangentielles des échantillons ont alors été mesurées et la microscopie électronique à balayage, couplée à la diffraction X (SEM-EDX analysis = Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray analysis) a été utilisée pour localiser le greffage. Les échantillons ont également été analysés par spectroscopie infrarouge et leur stabilité dimensionnelle en présence d'eau a été évaluée. Enfin, l'influence du WPG sur la condensation entre silanols voisins après hydrolyse a été étudiée.

Afin de clarifier la discussion, chaque traitement a été nommé B-IPTES indexé de son WPG. Par exemple, une plaquette ayant un WPG de 2,5% sera nommée B-IPTES<sub>2,5</sub>, celle ayant un WPG de 9,5% sera nommée B-IPTES<sub>9,5</sub> etc... Le contrôle, B, correspond à des plaquettes ayant subi la même réaction, sans IPTES.

### 1. Localisation du greffage

La réaction de carbamoylation a été appliquée à des plaquettes de Pin maritime, en variant la concentration en IPTES du milieu réactionnel. Les gains de masses, ainsi que gonflements engendrés dans les directions radiales et tangentielles des échantillons, ont été mesurés et rassemblés dans le Tableau III-2.

**Tableau III-2** Evolution du WPG et des gonflements radial ( $S_R$ ) et tangentiel ( $S_T$ ) en fonction de la concentration en IPTES du milieu réactionnel

Echantillons	B-IPTES <sub>2,5</sub>	B -IPTES <sub>9,5</sub>	B -IPTES <sub>26</sub>	B -IPTES <sub>38</sub>	B-IPTES <sub>51</sub>	B
WPG (%)	2,5	9,5	26	38	51	1
$S_R$ (%)	-0,7	-0,7	1,0	1,5	(*)	-0,4
$S_T$ (%)	-0,6	0,4	4,9	8,1	(*)	-0,2

(\*)  $S_R$  et  $S_T$  n'ont pas pu être mesurés dans ce cas en raison d'une déformation importante des plaquettes modifiées.

Les résultats indiquent que le WPG augmente avec la concentration en IPTES dans le milieu réactionnel. Le WPG résiduel mesuré dans le cas du contrôle (B) a été attribué à des traces de solvant ou de catalyseur à l'intérieur du bois

Après réaction, des gonflements dans les directions radiales et surtout tangentielles ont été observés lorsque le taux de greffage était suffisant (WPG = 26 et 38%). Une déformation importante des plaquettes a également été notée à partir de 51% de gain de masse (impossible de mesurer  $S_R$  et  $S_T$  avec suffisamment de précision dans ce cas). Ces résultats semblent donc indiquer que la carbamoylation s'est produite plutôt dans les parois cellulaires. Cela a d'ailleurs été confirmé grâce à la microscopie électronique à balayage, couplée à la diffraction X

La Figure III-12 présente les micrographies issues de l'analyse SEM-EDX de B-IPTES<sub>26</sub> (au niveau de la frontière bois de printemps/bois d'été) et de B-IPTES<sub>38</sub> (bois de printemps et bois d'été analysés séparément).

Cette technique puissante permet non seulement d'observer la structure du bois au niveau microscopique (a, d, g, Figure III-12) mais également de confirmer la présence de silicium dans la région étudiée grâce aux spectres EDX (c, f, i, Figure III-12) et de le localiser à l'intérieur des cellules sous forme de points lumineux (b, e, f, Figure III-12).

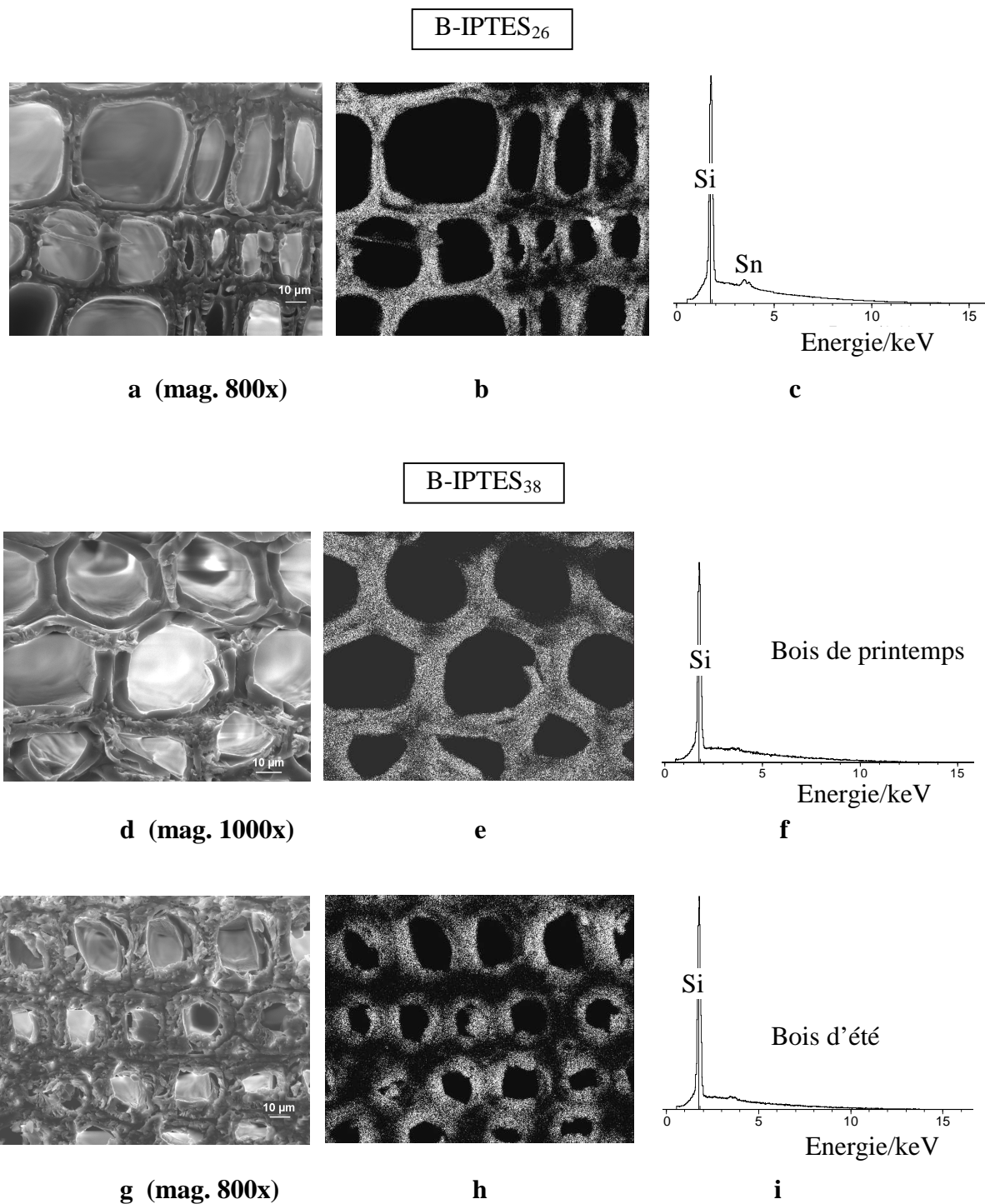
Quelque soit l'échantillon analysé, un rapport signal/bruit important a été observé pour le silicium dans les spectres EDX (c, f, i, Figure III-12). Les traces d'étain observées sur le spectre c ont été attribuées au catalyseur, DBTDL. Les micrographies b et e indiquent que les fonctions triéthoxysilane greffées sont réparties de manière uniforme dans les cellules du bois de printemps. Ce n'est pas le cas dans le bois d'été puisque des zones sombres sans silicium sont visibles, surtout au niveau de la lamelle moyenne et de la paroi primaire (micrographies b et h). Il est probable que dans ce cas, la diffusion du réactif IPTES soit plus difficile, en raison de l'épaisseur des cellules. A noter que lors de la découpe des échantillons, les plaquettes modifiées se sont avérées être dures et cassantes mais aucune dégradation des cellules n'a été observée (seulement quelques défauts attribués à la découpe).

Dans tous les cas, aucune trace de silicium n'a été détectée dans les lumens des cellules. L'ensemble des motifs greffés se trouve donc dans les parois cellulaires et est entièrement responsable des gonflements reportés dans le Tableau III-2. Ces gonflements sont à comparer avec ceux obtenus lors d'une autre étude, à partir de l'anhydride de l'acide 3-triméthylsilylpropanoïque (Sèbe et De Jéso, 2000). Après réaction sur des plaquettes



identiques, des motifs siliciés de taille similaire avaient été greffés dans le bois (Bois-O-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>), mais avaient conduit à des gonflements beaucoup plus importants (WPG = 25%, S<sub>R</sub> = 2,2 % et S<sub>T</sub> = 7,3% ; à comparer avec les gonflements de B-IPTES<sub>26</sub>). Cette différence de comportement est probablement liée à la nature du groupement triéthoxysilane, beaucoup plus hydrophile que le groupement triméthylsilane, et qui peut donc interagir avec les fonctions hydroxyles du bois (liaisons hydrogène par exemple) et limiter son expansion.

Les échantillons ont été à nouveau analysés par SEM-EDX, après quatre jours d'immersion dans l'eau (hydrolyse des fonctions éthoxysilanes), mais aucun changement notable n'a été observé par rapport aux micrographies de la Figure III-11. Les nouveaux motifs silanols sont donc bien localisés eux aussi, à l'intérieur des parois cellulaires.

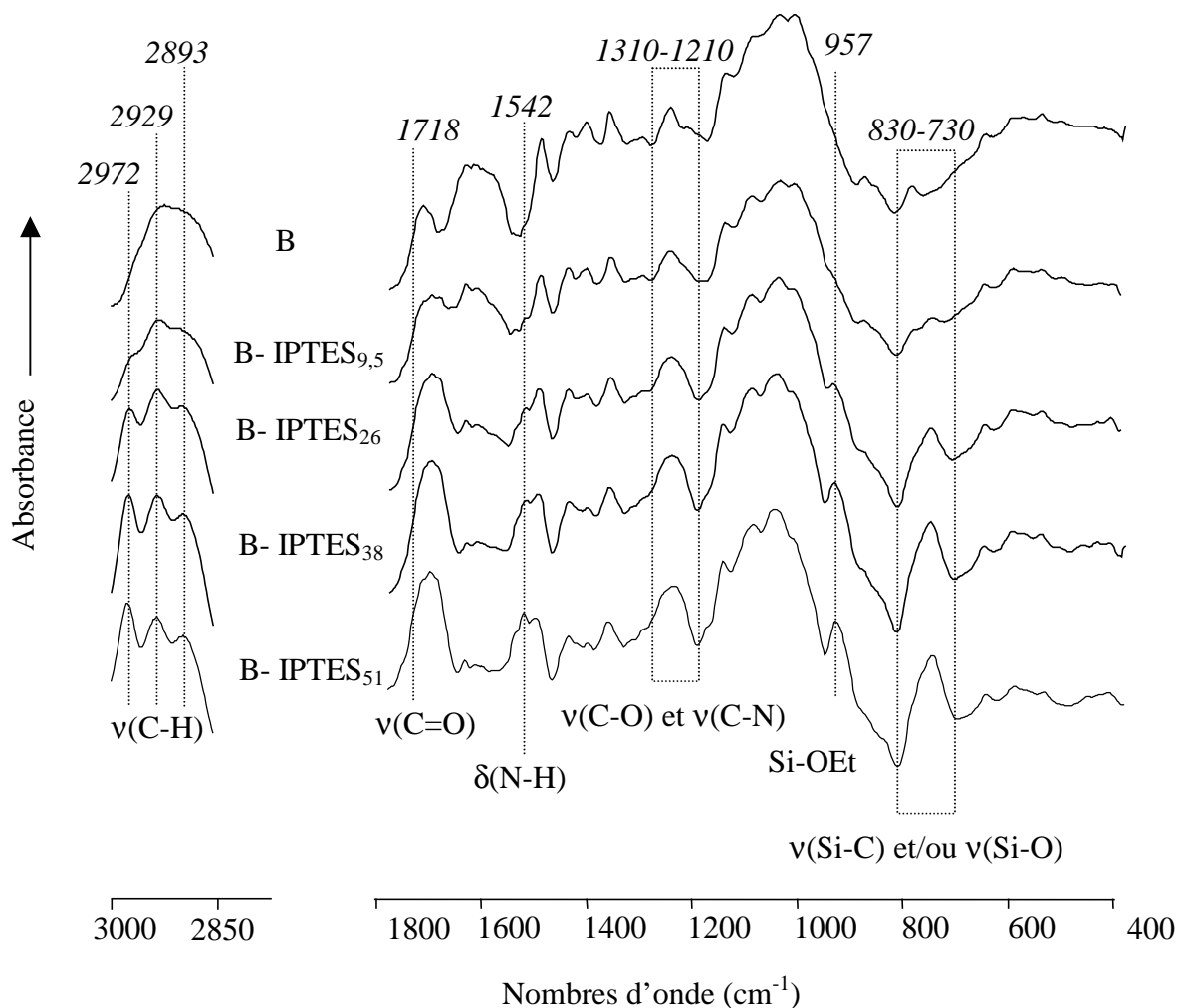


**Figure III-12** Photomicrographies (a, d, g), distribution du silicium (b, e, h) et spectres EDX (c, f, i) des échantillons B-IPTES<sub>26</sub> et B-IPTES<sub>38</sub> (les bois de printemps et d'été ont été analysés séparément dans ce dernier cas).

## 2. Confirmation du greffage

### 2.1. Par la spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les greffages sur les plaquettes ont été confirmés grâce à la spectroscopie infrarouge (Figure III-13). Les vibrations identifiées au chapitre précédent ont été à nouveau détectées, avec une intensité en proportion avec le gain de masse. Le faible WPG de B-IPTES<sub>2,5</sub> n'a pas permis d'observer de changement par rapport au contrôle, son spectre n'a donc pas été représenté.



**Figure III-13** Spectres d'absorbance IRTF des plaquettes, avant (B) et après modification par des solutions d'IPTES de différentes concentrations (le WPG obtenu est indiqué en indice).

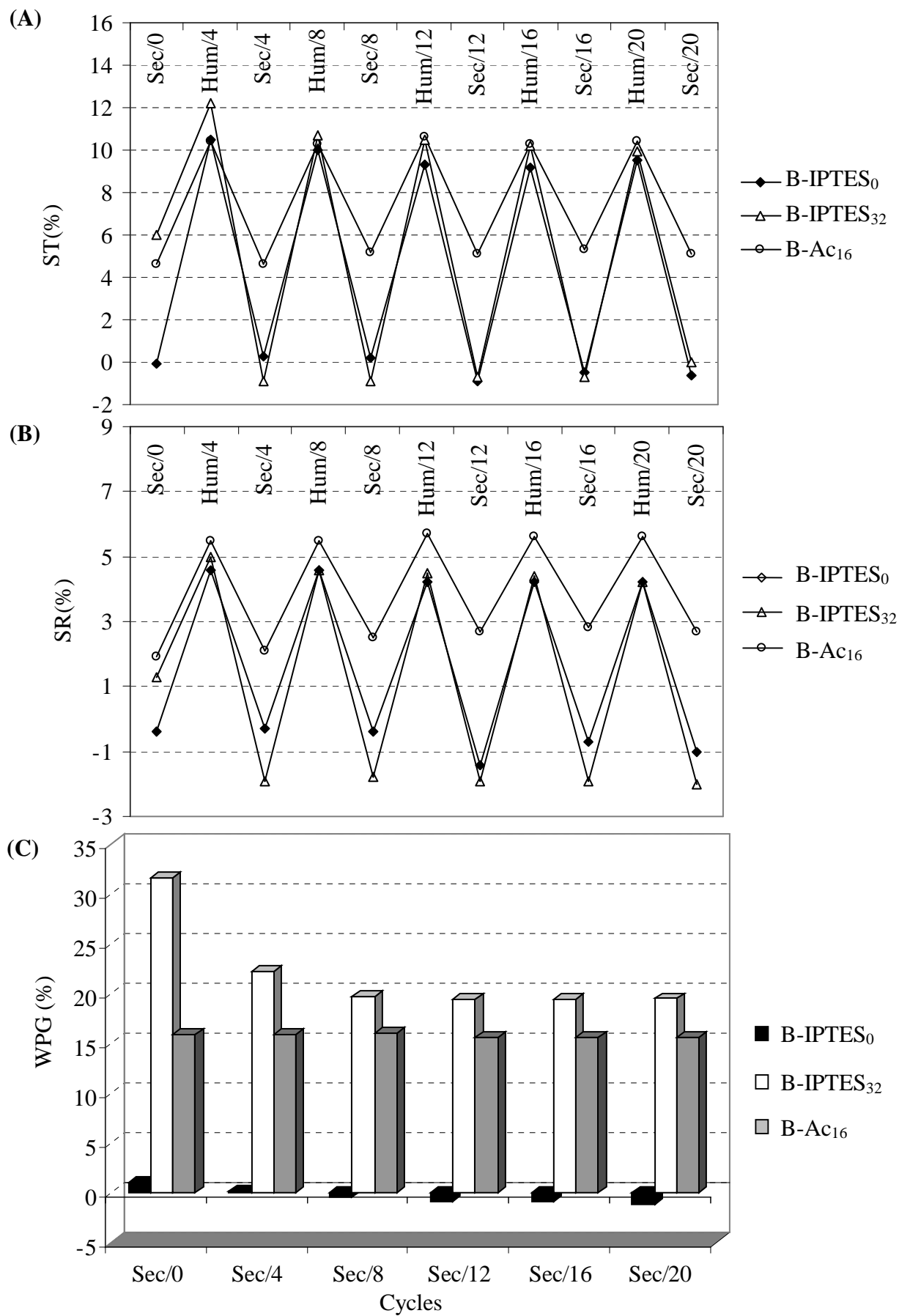
## 2.2. Par l'étude des gonflements en présence d'eau

De nouveaux échantillons avec différents WPG ont été préparés (B-IPTES<sub>10</sub>, B-IPTES<sub>22</sub> et B-IPTES<sub>32</sub>) et leur stabilité dimensionnelle en présence d'eau a été évaluée au cours de cinq cycles constitués chacun d'une période d'immersion dans l'eau de quatre jours (saturation des éprouvettes), suivie d'une nuit de séchage à 105°C. Le gonflement radial ( $S_R$ ) et tangentiel ( $S_T$ ) des échantillons a alors été évalué à l'état sec ou bien humide toujours par rapport à la même référence, c'est-à-dire par rapport au bois sec avant réaction. Le gonflement à l'état sec rend compte de la seule présence des fonctions greffées à l'intérieur du bois. Le WPG a par ailleurs été mesuré après chaque période de séchage et toujours par rapport au bois sec avant réaction.

Afin de clarifier la discussion, chaque étape d'un cycle a été indexée par l'état des plaquettes, sec (« Sec ») ou humide (« Hum »), et le nombre de jours passés au contact de l'eau (0, 4, 8, 16 ou 20). Ainsi, Sec/0 correspond à l'état sec après traitement, Hum/4 à l'état humide après quatre jours dans l'eau, Sec/4 à l'état sec après quatre jours dans l'eau, etc...

A titre de comparaison, des éprouvettes acétylées ont également été préparées par réaction du bois avec l'anhydride acétique (WPG = 16 %) et ont été soumises aux mêmes cycles d'immersion/séchage (Figure I-14, Chapitre I). Cette réaction, très étudiée dans la littérature, servira de référence pour la discussion (Rowell, 1984 ; Hon, 1991 ; Hill et *al.* 2000 ; Hill et *al.* 2005) (Chapitre I, Paragraphe B-I.1.). Le bois ainsi modifié a été nommé B-Ac<sub>16</sub>, en accord avec le gain de masse obtenu.

L'évolution au cours des cycles, des gonflements et WPG, est présentée Figure III-14 pour B-IPTES<sub>0</sub> (contrôle), B-IPTES<sub>32</sub> et B-Ac<sub>16</sub>.



**Figure III-14** Evolution au cours des cycles : (A) des gonflements tangentiels,  $S_T$ ; (B) des gonflements radiaux,  $S_R$ ; (C) des gains de masse, WPG, pour B-IPTES<sub>0</sub>, B-IPTES<sub>32</sub> et B-Ac<sub>16</sub>.

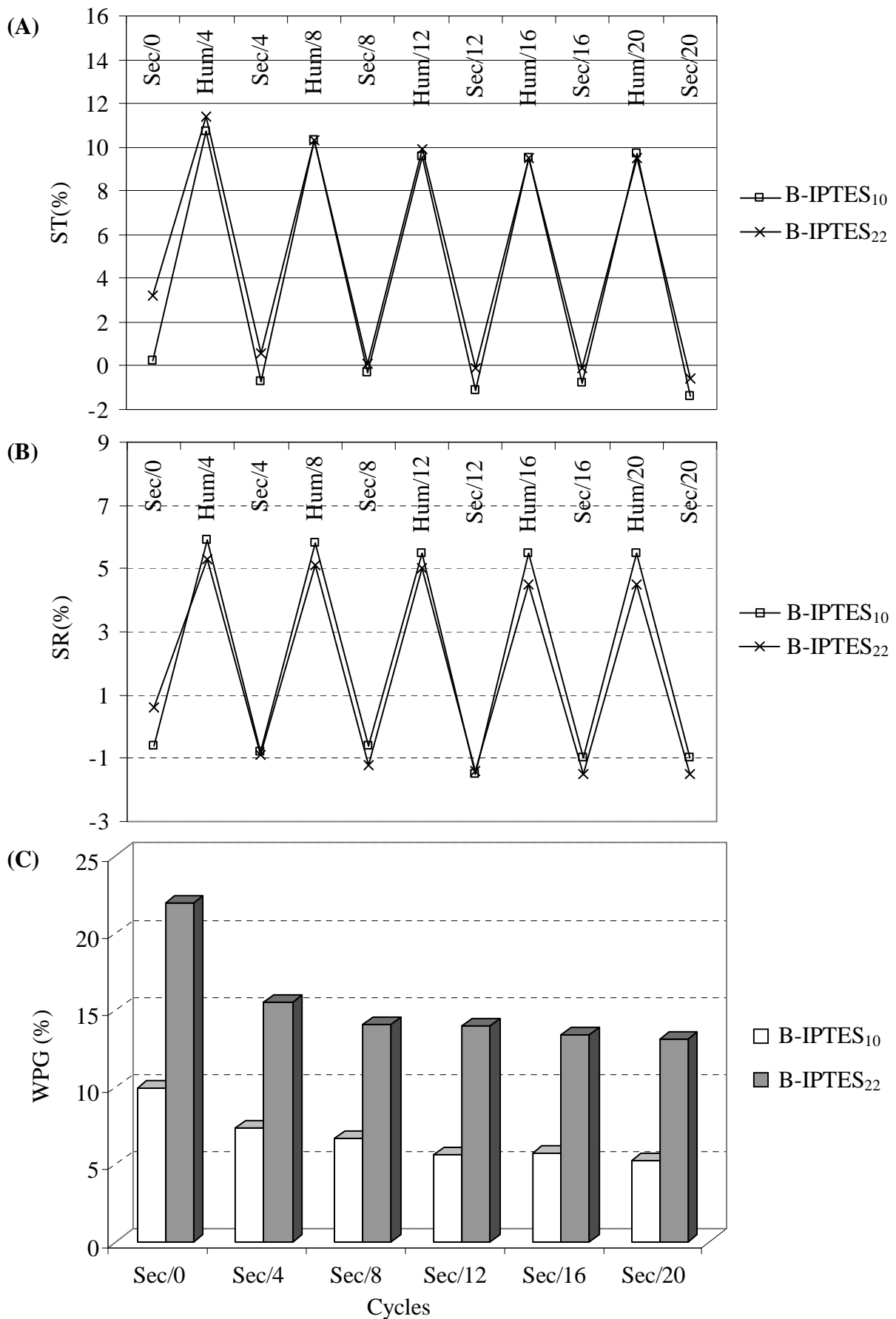
Après le 1<sup>er</sup> cycle, une forte diminution des gonflements radial et tangentiel à l'état sec est observée pour B-IPTES<sub>32</sub> (Sec/4). Cette diminution a été partiellement attribuée à la perte des fonctions éthoxyles après hydrolyse, qui se traduit par une perte de masse (le WPG passe de 32 à 22%). Cependant, des valeurs de S<sub>T</sub> et S<sub>R</sub> nulles ou négatives ont systématiquement été obtenues après ce premier cycle, à l'état sec, alors qu'un WPG de l'ordre de 20%, attribué aux motifs silanols encore présents, a toujours été mesuré. Nous avons par ailleurs montré par SEM-EDX, qu'après hydrolyse, ces motifs étaient toujours localisés dans les parois cellulaires. Cette absence de gonflement à l'état sec, voire ce retrait, sont donc surprenants et ne correspondent pas à ce qui est généralement observé lorsque la structure cellulaire du bois est chimiquement modifiée. Dans le cas de l'acétylation par exemple (B-Ac<sub>16</sub>, Figure III-14), le WPG de 16% a conduit à un S<sub>T</sub> de l'ordre de 5% et un S<sub>R</sub> d'environ 2-3% à l'état sec, quel que soit le nombre de cycles.

Le phénomène observé dans le cas du bois traité par IPTES puis hydrolysé pourrait donc s'expliquer par la présence des fonctions silanols mises en évidence au chapitre précédent. Ces dernières, très polaires, pourraient interagir avec la matière lignocellulosique environnante lors du séchage, sous forme de liaisons hydrogène ou bien de condensations avec les groupes hydroxyles avoisinants, et entraîner localement un retrait. L'absence de gonflement observé au niveau macroscopique pourrait être la résultante de deux phénomènes : un gonflement local dû au greffage dans les parois cellulaires, compensé par un retrait induit par les sites silanols lors du séchage.

A l'état humide par contre, B-IPTES<sub>32</sub> gonfle plus que le contrôle après le 1<sup>er</sup> cycle (Hum/4, Figure III-14) et autant que lui à partir du 2<sup>ème</sup> cycle (Hum/8, Hum/16 et Hum/20). Ainsi si les interactions décrites précédemment existent à l'état sec, elles sont réversibles en présence d'eau (rupture des liaisons hydrogène ou hydrolyse des liaisons Si-OBois formées après condensation).

A noter que le léger surgonflement observé après la première immersion est probablement lié à la présence conjuguée d'éthanol et d'eau à l'intérieur du bois, après hydrolyse des fonctions triéthoxysilanes.

L'évolution des gonflements et WPG avec B-IPTES<sub>10</sub> et B-IPTES<sub>22</sub> est présentée Figure III-15. Les mêmes phénomènes de retrait et surgonflement sont à nouveau observés, mais avec une intensité moindre.



**Figure III-15** Evolution au cours des cycles : (A) des gonflements tangentiels,  $S_T$ ; (B) des gonflements radiaux,  $S_R$ ; (C) des gains de masse, WPG, pour B-IPTES<sub>10</sub> et B-IPTES<sub>22</sub>.

### 3. Etude de l'influence du WPG sur la condensation entre silanols voisins après carbamoylation et hydrolyse

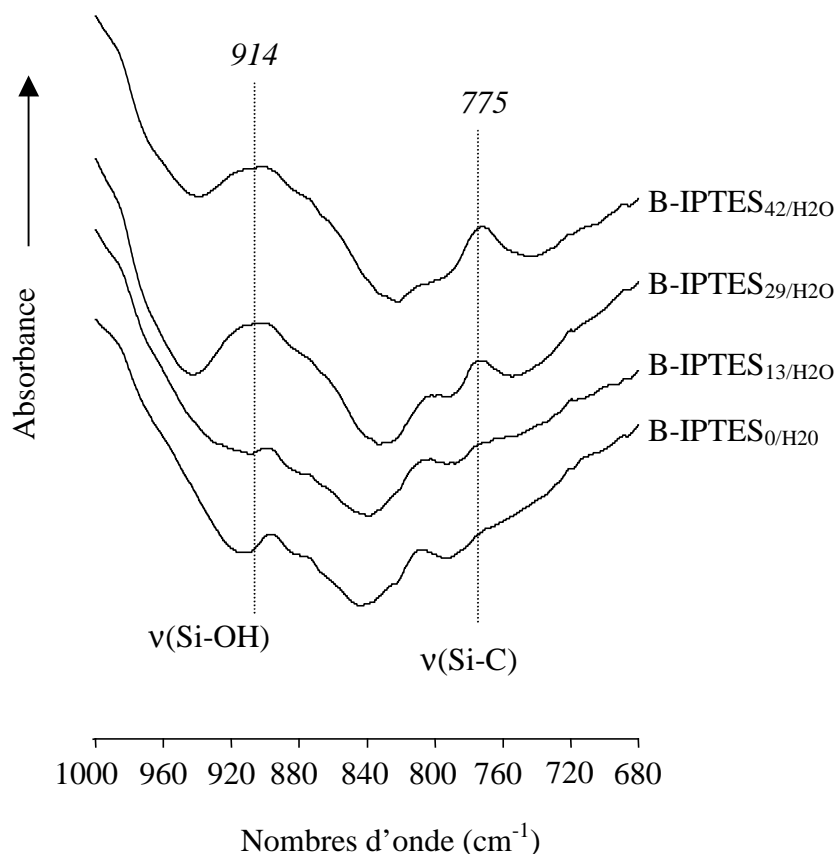
Les expériences sur la sciure ont montré qu'il était possible de greffer des fonctions silanol à l'intérieur du bois, grâce à une réaction de carbamoylation suivie d'une hydrolyse. Ces fonctions pourraient servir de sites d'ancrage pour la fixation de polysiloxanes dans le bois ou à sa surface (Figure III-1). Cependant, des condensations entre silanols voisins ont été constatées, limitant le nombre de sites disponibles pour une réaction ultérieure avec d'autres alcoxysilanes. Il est possible que le fort taux de greffage choisi pour ces expériences (WPG = 138,5 %) ait favorisé ces condensations (plus forte probabilité de rencontre entre silanols voisins).

L'influence du WPG sur la condensation entre silanols voisins après carbamoylation et hydrolyse a donc été étudiée, à partir de plaquettes nouvellement modifiées : B-IPTES<sub>0/H<sub>2</sub>O</sub> (témoin), B-IPTES<sub>13</sub>, B-IPTES<sub>29</sub> et B-IPTES<sub>42</sub>. Après quatre jours d'immersion dans l'eau, les échantillons ont été renommés B-IPTES<sub>0/H<sub>2</sub>O</sub>, B-IPTES<sub>13/H<sub>2</sub>O</sub>, B-IPTES<sub>29/H<sub>2</sub>O</sub> et B-IPTES<sub>42/H<sub>2</sub>O</sub>, respectivement.

Dans un premier temps, le filtrat obtenu après les quatre jours d'immersion a été analysé par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID) et la présence d'éthanol a été confirmée dans tous les filtrats, avec un temps de rétention de 3,5 minutes à 60°C (voir conditions dans la Partie Expérimentale). Des traces d'acétone ont également été détectées à 3,1 minutes et ont été attribuées aux procédures d'extraction avant et après réaction avec IPTES. Aucun autre composé n'a été détecté dans le filtrat.

Les spectres d'absorbance IRTF des échantillons de bois après hydrolyse sont présentés Figure III-16, entre 680 et 1000 cm<sup>-1</sup>.



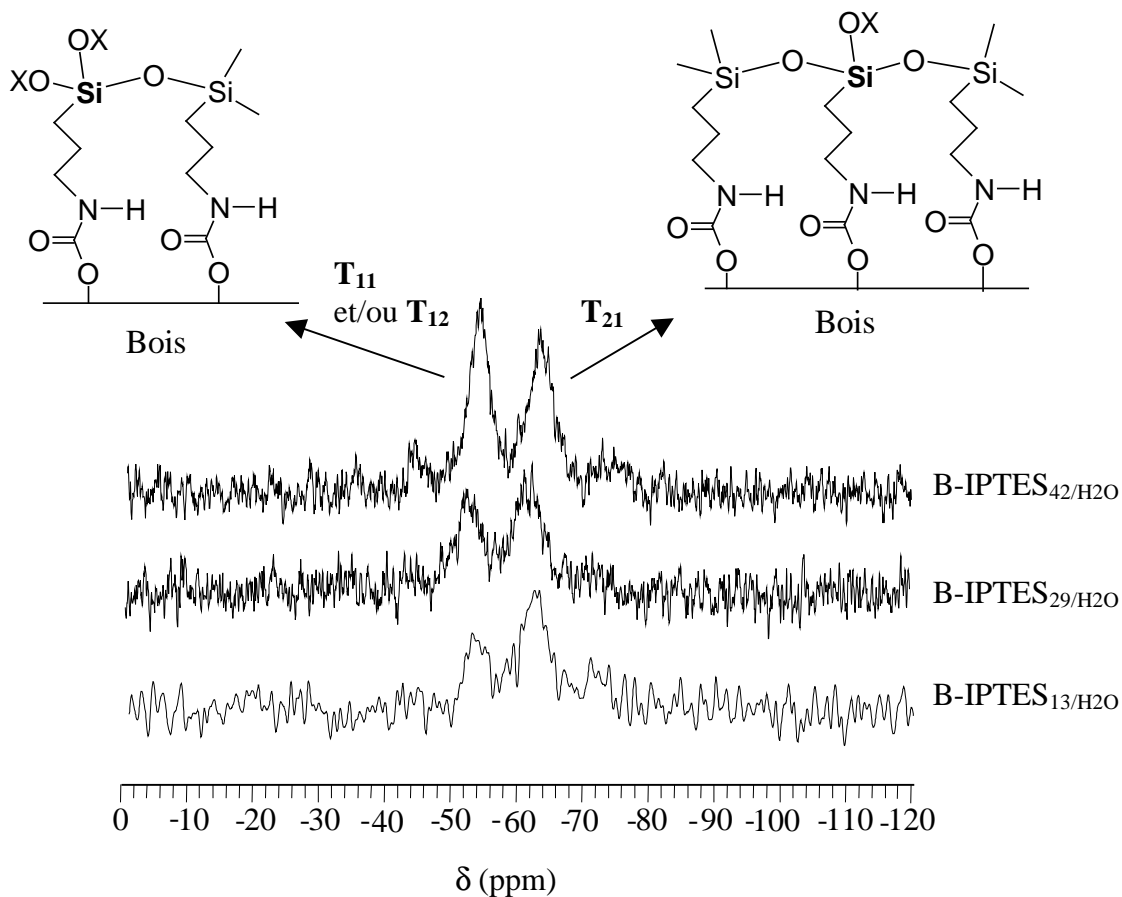


**Figure III-16** Spectres d'absorbance IRTF de B-IPTES<sub>0</sub>/H<sub>2</sub>O, B-IPTES<sub>13</sub>/H<sub>2</sub>O, B-IPTES<sub>29</sub>/H<sub>2</sub>O et B-IPTES<sub>42</sub>/H<sub>2</sub>O

Le clivage des liaisons Si-OEt a été confirmé dans tous les échantillons, par la disparition de la bande à 957 cm<sup>-1</sup> (précédemment attribuée à SiOEt), et l'apparition de la vibration ν<sub>Si-OH</sub> vers 914 cm<sup>-1</sup>. Une diminution de l'intensité de la vibration ν<sub>C-O</sub> entre 730 et 800 cm<sup>-1</sup> a également été notée, permettant une identification précise de la ν<sub>Si-C</sub> dans la même zone, à 775 cm<sup>-1</sup>.

Une analyse RMN CP-MAS <sup>29</sup>Si des plaquettes hydrolysées a ensuite été entreprise (Figure III-17). Les deux structures principales identifiées dans le cas de la sciure fortement modifiée (Figure III-9) sont apparues sur tous les spectres vers -53 et -62 ppm, indiquant que les mono- et di-condensations entre silanols voisins n'ont pas diminué avec le WPG (Figure III-17). Ces condensations sont observées à partir de 13% de WPG, mais il est possible qu'elles se produisent moins pour des gains de masse inférieurs. La sensibilité du spectromètre n'a pas permis d'étudier des échantillons plus faiblement modifiés.

A noter que les deux structures minoritaires identifiées après forte modification à -43 et -71 ppm (Figure III-9), n'émergent ici du bruit de fond qu'à partir de 42% de gain de masse (B-IPTES<sub>42/H2O</sub>, Figure III-16).



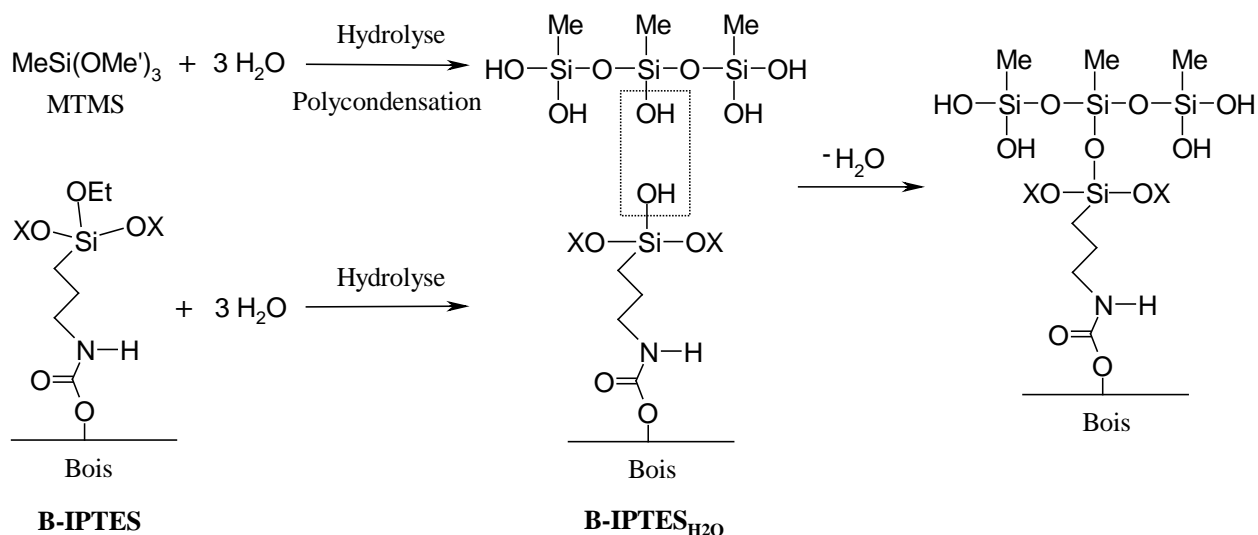
**Figure III-17** Spectres RMN CP-MAS <sup>29</sup>Si de B-IPTES<sub>13/H2O</sub>, B-IPTES<sub>29/H2O</sub> et B-IPTES<sub>42/H2O</sub> (X = -H ou -Et résiduel)

Au regard de ces expériences, il apparaît que les condensations entre silanols voisins ne puissent être évitées dans la gamme de WPG étudiée. Le nombre de sites silanols non condensés (donc disponibles) peut cependant être modulé en variant le WPG.

## B. COUPLAGE CHIMIQUE ENTRE LE BOIS TRAITÉ PAR IPTES ET LE MÉTHYLTRIMÉTHOXYSILANE (MTMS)

L'objectif final de ce travail est de montrer qu'il est possible de coupler chimiquement le bois et les trialkoxysilanes via un agent de couplage tel que IPTES (Figure III-1). Au chapitre précédent, nous avons caractérisé la réaction entre le bois et la fonction isocyanate et avons montré qu'un greffage covalent pouvait être obtenu, sans affecter la fonction triéthoxysilane (avec DBTDL comme catalyseur). Cette fonction s'est avérée réactive en présence d'eau, son hydrolyse conduisant à la formation de sites silanols plus ou moins condensés à l'intérieur du bois. Ces sites sont eux-mêmes réactifs et peuvent à priori se condenser ultérieurement avec des alcoxysilanes, par oxalation (condensation avec perte d'eau ou d'éthanol).

Au cours de ce chapitre, le couplage chimique entre les fonctions triéthoxysilanes greffées et le méthyltriméthoxysilane (MTMS), choisi comme alcoxysilane modèle, a donc été étudié. La méthode envisagée pour fixer le MTMS est inspirée du procédé sol-gel et est schématisée Figure III-18. L'idée est de former des ponts siloxanes stables entre le bois traité par IPTES et le MTMS, après hydrolyse des fonctions triéthoxy- et triméthoxysilane.



**Figure III-18** Schéma représentant le couplage chimique entre B-IPTES et MTMS en présence d'eau ( $X = \text{H}$ , pont siloxane ou Et- résiduel)

## I. Réaction à partir du bois carbamoylé préalablement hydrolysé (B-IPTES<sub>H2O</sub>)

Dans un premier temps, le couplage chimique a été étudié à partir du bois traité par IPTES et hydrolysé. La condensation entre les sites silanols greffés et le MTMS a alors été envisagée, en présence de différents catalyseurs.

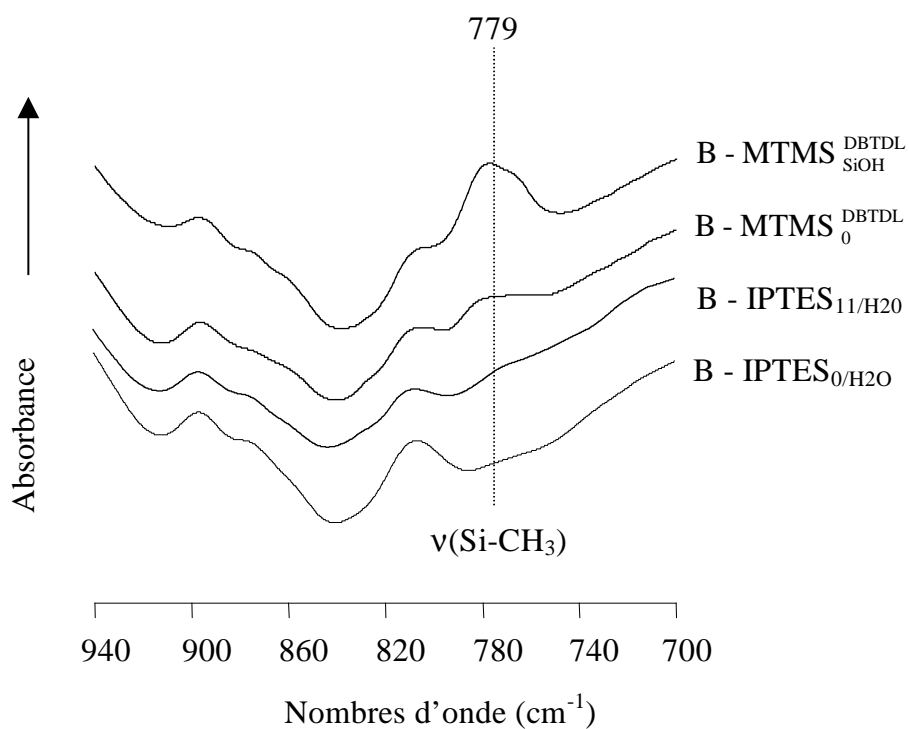
### 1. Réaction catalysée par le DBTDL

Le DBTDL étant reporté comme étant un bon catalyseur de l'hydrolyse des alcoxysilanes et de leur condensation (Crandall et Morel-Fourrier, 1995 ; Hjertberg et *al.*, 1991 ; Palmlöf. et *al.*, 1991), il a été choisi pour effectuer les premières réactions. Les modifications avec MTMS ont été réalisées à partir de plaquettes de Pin maritime modérément modifiées par IPTES (WPG = 11%) et hydrolysées pendant 4 jours à température ambiante (B-IPTES<sub>11/H2O</sub>). A titre de comparaison, des éprouvettes contrôle sans silanols (WPG = 0%) ont également été immergés dans l'eau pendant 4 jours et traités de la même façon (B-IPTES<sub>0/H2O</sub>). Après immersion, les plaquettes saturées d'eau ont été laissées à l'air pendant 10 minutes puis directement traitées par le MTMS, sans apport supplémentaire d'eau. Les échantillons traités ont alors été nommés en fonction du catalyseur et de la présence ou non de silanols à l'intérieur du bois : B-IPTES<sub>11/H2O</sub> a conduit à B - MTMS<sub>SiOH</sub><sup>DBTDL</sup> et B-IPTES<sub>0/H2O</sub> a conduit à B - MTMS<sub>0</sub><sup>DBTDL</sup>. Ils ont ensuite été caractérisés par leurs WPG respectifs, la spectroscopie IRTF, la RMN CP-MAS du <sup>13</sup>C et du <sup>29</sup>Si et la microscopie SEM-EDX.

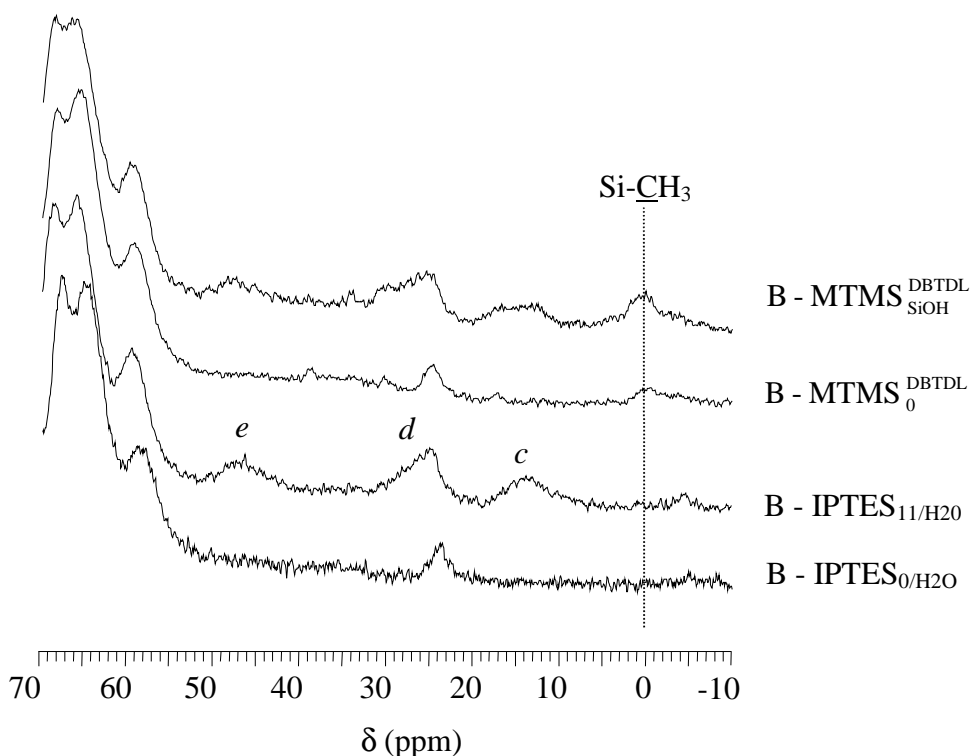
Le tableau III-3 présente l'évolution des WPG, avant et après modification avec MTMS (calculés toujours par rapport à la même référence, c'est-à-dire par rapport au bois sec avant réaction). Bien qu'aucune augmentation du gain de masse n'ait été mesurée avec le bois carbamoylé (plutôt une diminution), des signaux caractéristiques du groupe méthyle du MTMS ont été identifiés sur les spectres infrarouge et RMN CP-MAS du <sup>13</sup>C (B - MTMS<sub>SiOH</sub><sup>DBTDL</sup>, Figures III-19 et III-20). Il est possible que le gain de masse engendré par MTMS ait été compensé par la perte de molécules d'éthanol, après hydrolyse des fonctions éthoxysilanes résiduelles en présence de DBTDL.

**Tableau III-3** Evolution du WPG des échantillons secs avant et après réaction avec MTMS, en présence de DBTDL

	WPG (%)	
	Avant réaction	Après réaction
Contrôle (B-IPTES <sub>0</sub> )	0	3
Bois carbamoylé (B-IPTES <sub>11</sub> )	11	10



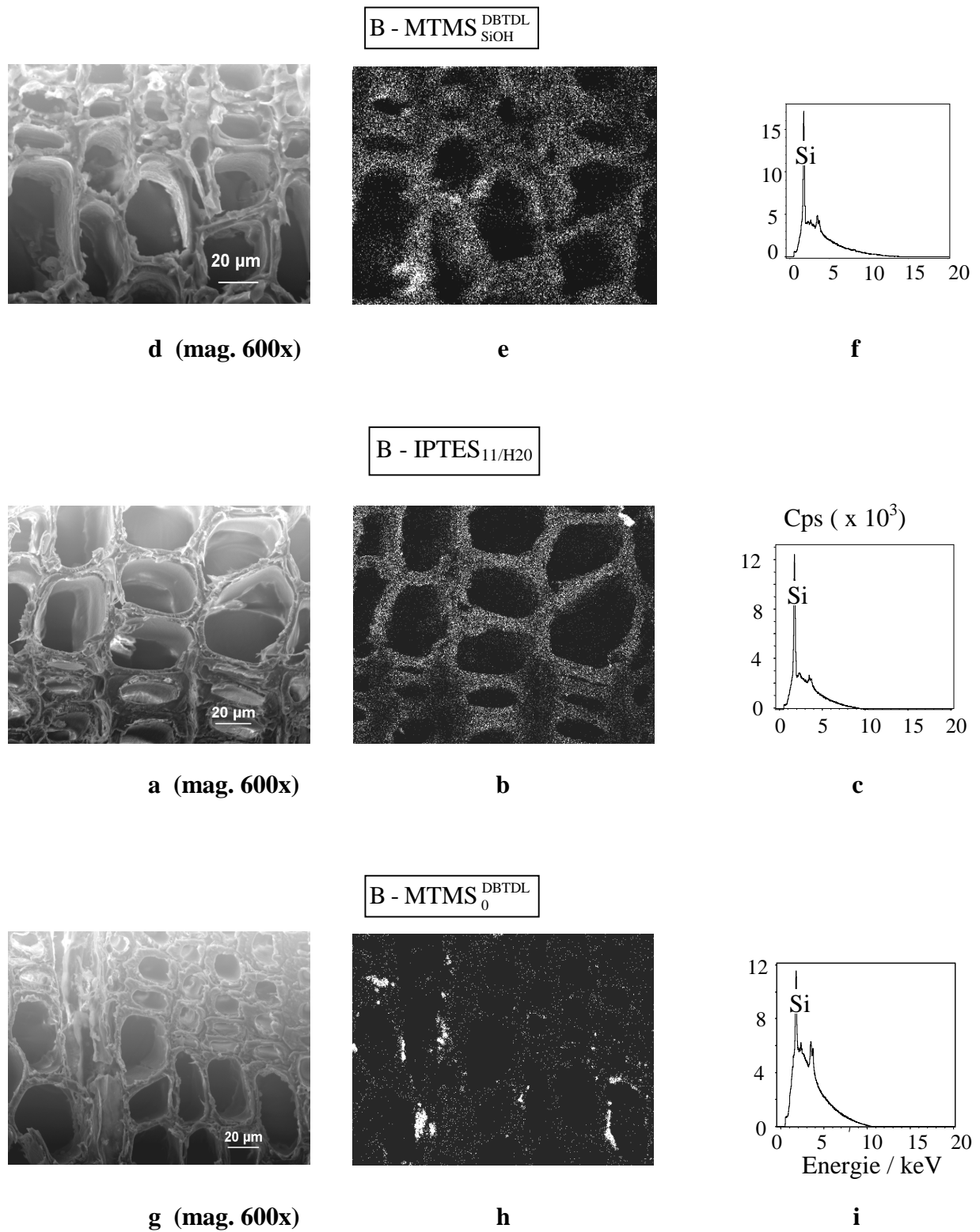
**Figure III-19** Spectres d'absorbance IRTF de B-IPTES<sub>0/H2O</sub>, B-IPTES<sub>11/H2O</sub>, B - MTMS<sub>0</sub><sup>DBTDL</sup> et B - MTMS<sub>SiOH</sub><sup>DBTDL</sup>



**Figure III-20** Spectres RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  de  $\text{B-IPTES}_{0/\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\text{B-IPTES}_{11/\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\text{B - MTMS}_0^{\text{DBTDL}}$  et  $\text{B - MTMS}_{\text{SiOH}}^{\text{DBTDL}}$  (*c*, *d* et *e* ont été identifiés en accord avec la nomenclature de la Figure III-6).

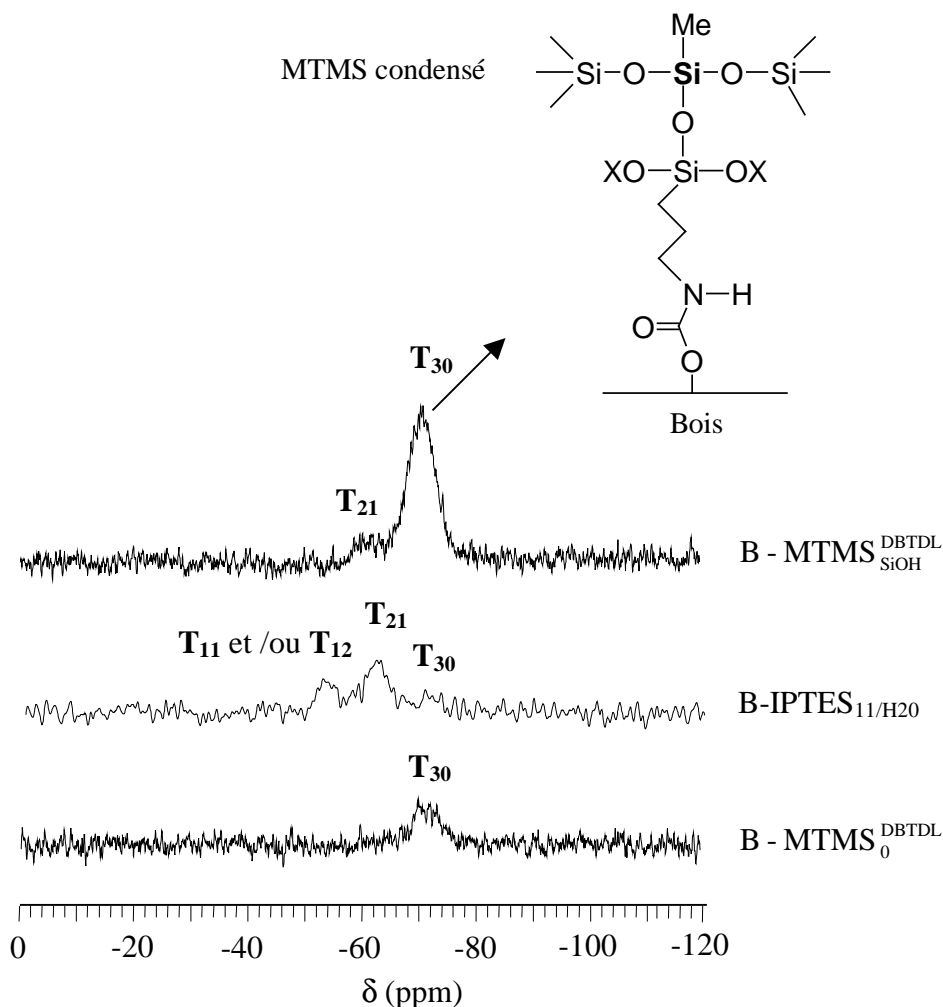
En ce qui concerne le contrôle ( $\text{B - MTMS}_0^{\text{DBTDL}}$ ), les résultats indiquent qu'en absence de fonctions silanols, une très faible quantité de MTMS a été fixée. Un faible WPG et des signaux de faible intensité ont en effet été obtenus dans ce cas (Tableau III-3, Figures III-19 et III-20). La présence de silicium dans les parois cellulaires a tout de même été détectée en microscopie SEM-EDX, mais de manière non uniforme (*g*, *h*, *i*, Figure III-20).

Les micrographies et le spectre EDX obtenus avec  $\text{B - MTMS}_{\text{SiOH}}^{\text{DBTDL}}$  sont reportés sur la même Figure (*d*, *e*, *f*, Figure III-21). Après réaction avec MTMS, le rapport signal/bruit (S/B) du silicium dans le spectre EDX n'a pas drastiquement augmenté par rapport à celui de  $\text{B-IPTES}_{11/\text{H}_2\text{O}}$  (spectres *f* et *c*, respectivement). La distribution du silicium dans les parois cellulaires a également très peu changée (micrographies *b* et *e*). Donc, bien que la présence de silanols ait amélioré la fixation du MTMS par rapport au contrôle, la quantité fixée demeure assez faible. A noter qu'aucune trace de MTMS n'a été détectée dans les lumens.



**Figure III-21** Photomicrographies (a, d, g), distribution du silicium (b, e, h) et spectres EDX (c, f, i) des échantillons B-IPTES<sub>11/H2O</sub>, B - MTMS<sup>DBTDL</sup><sub>SiOH</sub> et B - MTMS<sup>DBTDL</sup><sub>0</sub>

La structure des greffons siliciés à l'intérieur du bois a été étudiée par spectroscopie RMN CP-MAS du  $^{29}\text{Si}$  (Figure III-22).



**Figure III-22** Spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  de B -  $\text{MTMS}_0^{\text{DBTDL}}$ , B -  $\text{IPTES}_{11/\text{H}_2\text{O}}$  et B -  $\text{MTMS}_{\text{SiOH}}^{\text{DBTDL}}$  ( $X = \text{H}$ , pont siloxane ou Et- résiduel)

Après hydrolyse du bois carbamoylé, les silanols formés émergent une nouvelle fois sous la forme de structures mono- ( $\text{T}_{11}$  et/ou  $\text{T}_{12}$ ) et dicondensées ( $\text{T}_{21}$ ), à -53 et -62 ppm (B -  $\text{IPTES}_{11/\text{H}_2\text{O}}$ ). A noter que des traces de structures tricondensées ( $\text{T}_{30}$ ) ont également été détectées à -71 ppm. Le traitement ultérieur par MTMS (B -  $\text{MTMS}_{\text{SiOH}}^{\text{DBTDL}}$ ) a conduit à la disparition du signal à -53 ppm, suggérant une condensation de MTMS au niveau des sites  $\text{T}_{11}$  et/ou  $\text{T}_{12}$  (transformation de ces sites en sites  $\text{T}_{21}$  et/ou  $\text{T}_{30}$  après la formation de ponts siloxanes). Une forte augmentation des structures  $\text{T}_{30}$  a également été observée, indiquant que le MTMS a été fixé à l'intérieur du bois sous la forme de polymères ou oligomères



tricondensés (3 ponts siloxanes autour du silicium). Un seul signal, assez faible, a été détecté dans le cas du contrôle, à -71 ppm ( $B\text{-MTMS}_0^{\text{DBTDL}}$ ). Ce signal correspond à du MTMS tricondensé, donc sans possibilité de liaisons covalentes avec le bois. Il est probable que dans ce cas, un petit nombre de polymères ou oligomères de MTMS ait été piégé à l'intérieur du bois.

## 2. Réaction catalysée par $\text{EtNH}_2$

Les résultats précédents ont montré qu'en présence de DBTDL, des polymères de MTMS pouvaient être fixés au niveau des sites silanols du bois préalablement carbamoylé et hydrolysé. Cependant, la mesure des gains de masse et la microscopie SEM-EDX ont montré que la quantité de MTMS greffé demeurerait relativement faible dans les conditions de l'expérience. Le DBTDL étant un bon catalyseur pour hydrolyser et condenser les alcoxy-silanes, il est possible qu'une partie du MTMS ait polymérisé avant de pénétrer dans les parois cellulaires, dès le premier contact avec l'eau libre du bois (les échantillons étaient saturés en eau). Ces polymères ou oligomères ont pu être éliminés lors des étapes d'extraction à l'acétone et au dichlorométhane (aucun polymère n'a été observé dans les lumen).

L'utilisation d'un catalyseur plus électif, c'est-à-dire moins sensible vis-à-vis de l'hydrolyse, a donc été envisagée. Certains auteurs ont montré que les amines primaires telles que l'éthylamine pouvaient catalyser la condensation directe (avec perte d'alcool) entre les fonctions silanol de la silice et les alcoxy-silanes, sans favoriser l'hydrolyse (Blitz et *al.*, 1987 ; Bogart et Leyden, 1994, White et Tripp, 2000a).

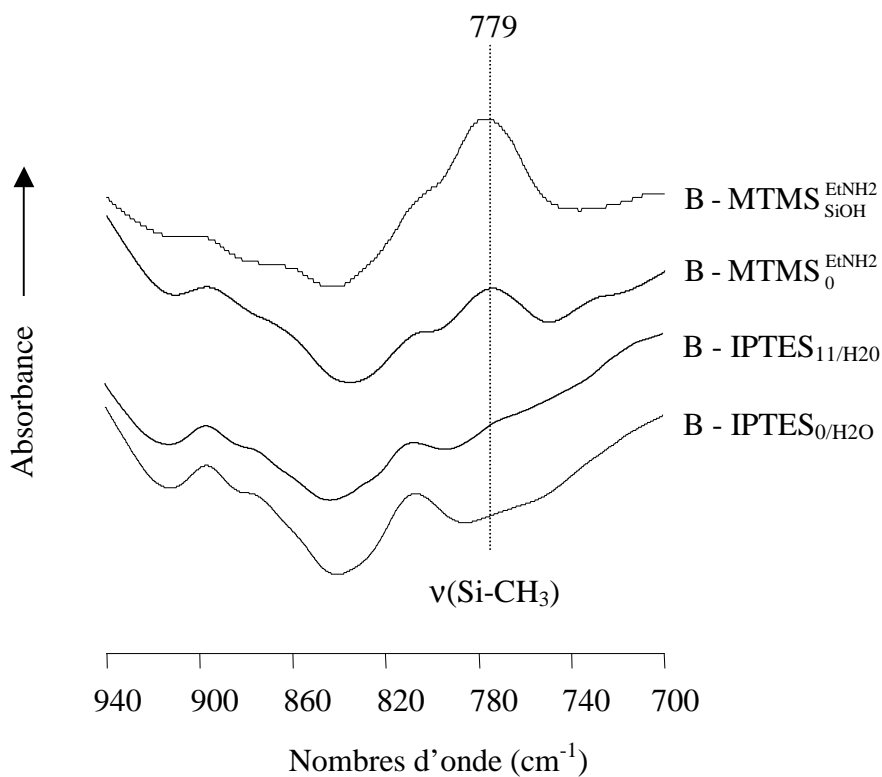
La réaction étudiée au chapitre précédent a donc été à nouveau considérée, en remplaçant le DBTDL par l'éthylamine ( $\text{EtNH}_2$ ). Le traitement a été réalisé dans les mêmes conditions, à partir de  $B\text{-IPTES}_{11/\text{H}_2\text{O}}$  et  $B\text{-IPTES}_{0/\text{H}_2\text{O}}$  (contrôle). Les éprouvettes modifiées ont alors été nommées  $B\text{-MTMS}_{\text{SiOH}}^{\text{EtNH}_2}$  et  $B\text{-MTMS}_0^{\text{EtNH}_2}$ , respectivement, par analogie avec la nomenclature précédente.

L'évolution des gains de masse, avant et après modification par MTMS, est présentée dans le Tableau III-4.

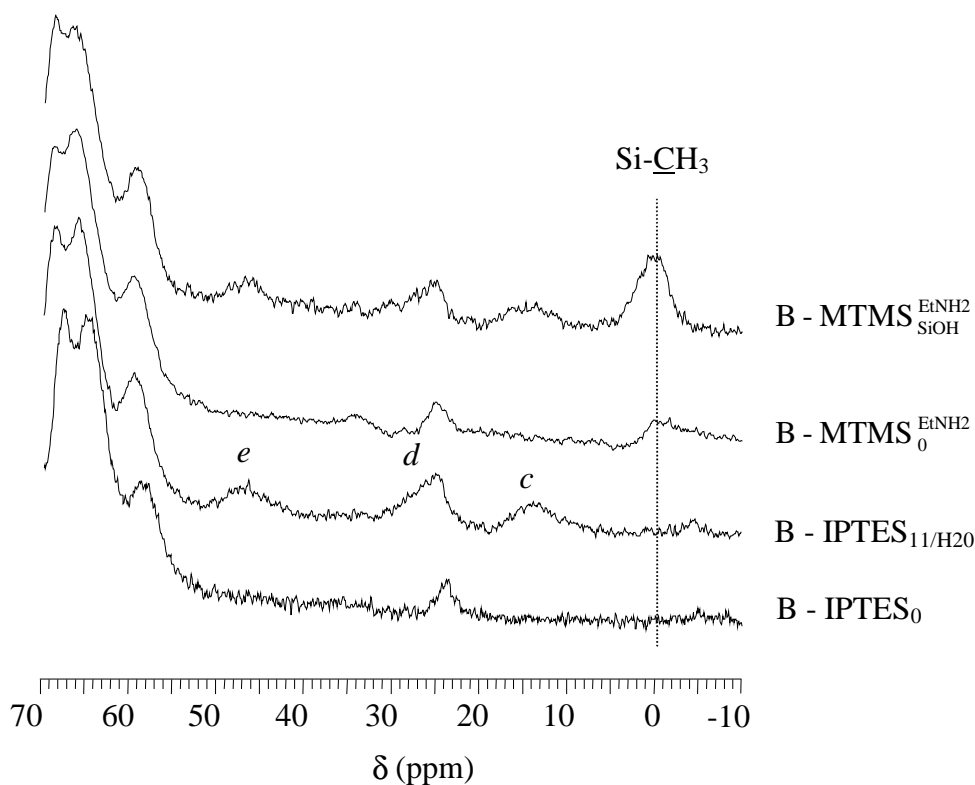
**Tableau III-4** Evolution du WPG des échantillons secs avant et après réaction avec MTMS, en présence de EtNH<sub>2</sub>

	WPG (%)	
	Avant réaction	Après réaction
Contrôle (B-IPTES <sub>0</sub> )	0	2
Bois carbamoylé (B-IPTES <sub>11</sub> )	11	23

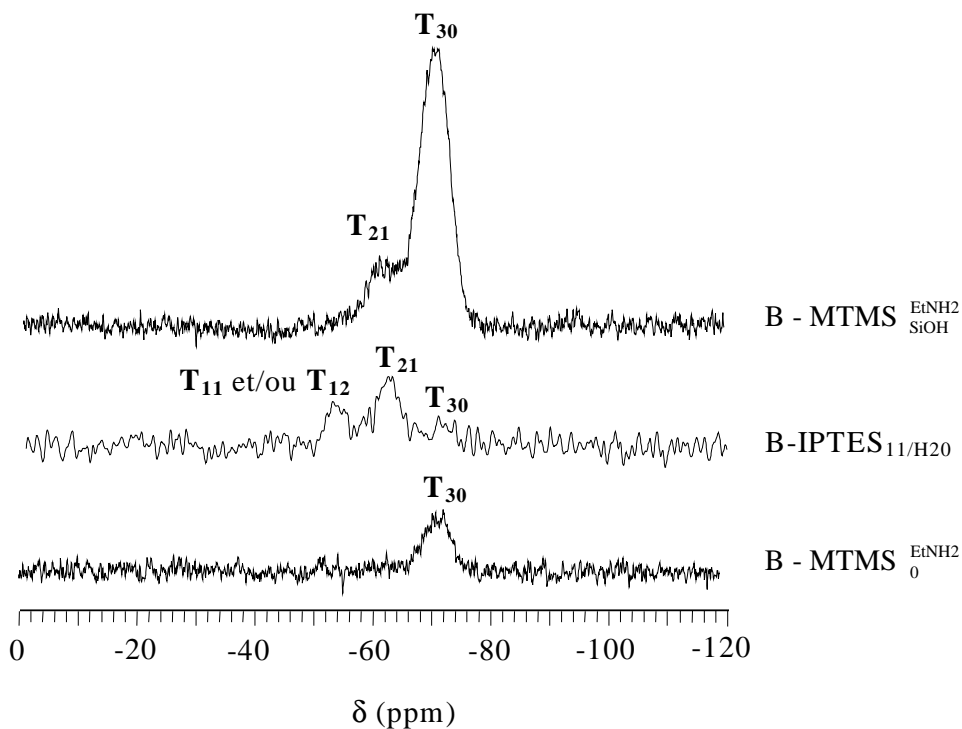
Cette fois ci, une augmentation conséquente du WPG a été notée en présence de EtNH<sub>2</sub>. De plus, par rapport à la catalyse avec DBTDL, l'intensité des signaux caractéristiques du groupe méthyle du MTMS a fortement augmenté sur les spectres infrarouge (Figures III-23) et RMN CP-MAS du <sup>13</sup>C (Figure III-24) et du <sup>29</sup>Si (Figure III-25). Aucun autre changement n'a été noté au niveau de ces spectres, donc l'attribution des signaux réalisée au chapitre précédent avec DBTDL reste valable. Le MTMS a donc encore une fois été fixé à l'intérieur du bois, sous la forme de polymères ou oligomères tricondensés, mais en concentration beaucoup plus importante qu'avec DBTDL.



**Figure III-23** Spectres d'absorbance IRTF de B-IPTES<sub>0</sub>/H<sub>2</sub>O, B-IPTES<sub>11</sub>/H<sub>2</sub>O, B - MTMS<sup>EtNH<sub>2</sub></sup>/<sub>0</sub> et B - MTMS<sup>EtNH<sub>2</sub></sup>/<sub>SiOH</sub>



**Figure III-24** Spectres RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  de  $B\text{-IPTES}_{0/\text{H}_2\text{O}}$ ,  $B\text{-IPTES}_{11/\text{H}_2\text{O}}$ ,  $B\text{-MTMS}_{0}^{\text{EtNH}_2}$  et  $B\text{-MTMS}_{\text{SiOH}}^{\text{EtNH}_2}$  (c, d et e ont été identifiés en accord avec la nomenclature de la Figure III-6).

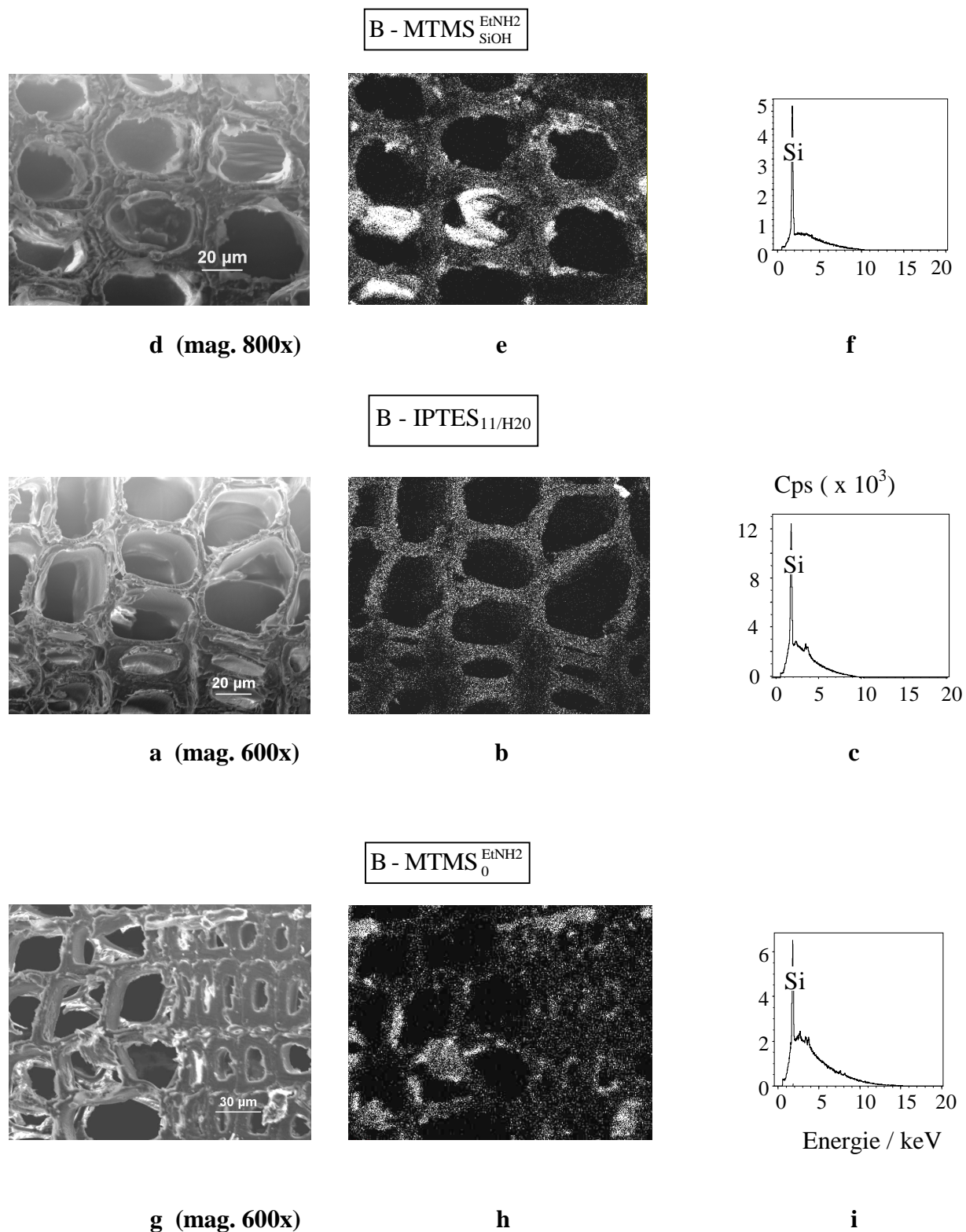


**Figure III-25** Spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  de  $B\text{-MTMS}_{0}^{\text{EtNH}_2}$ ,  $B\text{-IPTES}_{11/\text{H}_2\text{O}}$  et  $B\text{-MTMS}_{\text{SiOH}}^{\text{EtNH}_2}$

En ce qui concerne les éprouvettes contrôle (B - MTMS<sub>0</sub><sup>EtNH<sub>2</sub></sup>), des résultats similaires à ceux obtenus en présence de DBTDL ont été observés au niveau du gain de masse (Tableau III-4), des spectres IRTF (Figure III-23) et des spectres RMN CP-MAS du <sup>13</sup>C (Figure III-24) et du <sup>29</sup>Si (Figure III-25). Quelques polymères ou oligomères de MTMS sont donc à nouveau restés piégés à l'intérieur du bois.

Les micrographies et les spectres EDX obtenus avec B - MTMS<sub>0</sub><sup>EtNH<sub>2</sub></sup>, B-IPTES<sub>11/H<sub>2</sub>O</sub> et B - MTMS<sub>SiOH</sub><sup>EtNH<sub>2</sub></sup> sont présentées Figure III-26. Après réaction avec MTMS, le rapport signal/bruit (S/B) du silicium dans le spectre EDX de B - MTMS<sub>SiOH</sub><sup>EtNH<sub>2</sub></sup> a cette fois-ci fortement augmenté, par rapport à celui de B-IPTES<sub>11/H<sub>2</sub>O</sub> (spectres f et c, respectivement). Une intensification des points lumineux sur la carte du silicium (spectre e) a également été notée par endroits, et a été attribuée au MTMS. La distribution des polymères de MTMS à l'intérieur des parois cellulaires n'apparaît donc pas uniforme, le silicium supplémentaire étant plutôt localisé au niveau de la paroi S3, proche des lumens. A noter que la présence de silicium a également été détectée dans quelques lumens.

En ce qui concerne le contrôle, les polymères de MTMS piégés apparaissent sous la forme d'une distribution relativement homogène comparée à celle qui était obtenue avec le DBTDL (h, Figure III-26, à comparer avec h, Figure III-21). Il est probable que la polymérisation du MTMS ait été beaucoup plus lente avec EtNH<sub>2</sub>, permettant une meilleure pénétration des monomères à l'intérieur des parois cellulaires.



**Figure III-26** Photomicrographies (a, d, g), distribution du silicium (b, e, h) et spectres EDX (c, f, i) des échantillons B-IPTES<sub>11</sub>/H<sub>2</sub>O, B - MTMS<sup>EtNH<sub>2</sub></sup><sub>SiOH</sub> et B - MTMS<sup>EtNH<sub>2</sub></sup><sub>0</sub>

## II. Réaction à partir du bois carbamoylé non hydrolysé (B-IPTES)

Dans un deuxième temps, le couplage chimique entre le bois carbamoylé et le MTMS a été envisagé, sans hydrolyse préalable des fonctions triéthoxysilanes greffées. La réaction a été réalisée en traitant directement le bois carbamoylé par un mélange MTMS/DBTDL/H<sub>2</sub>O, de manière à hydrolyser simultanément les fonctions éthoxy- et méthoxysilane des greffons et du MTMS, respectivement. Cette méthode devrait permettre de limiter les condensations entre fonctions triéthoxysilanes voisines au profit des condensations avec le MTMS.

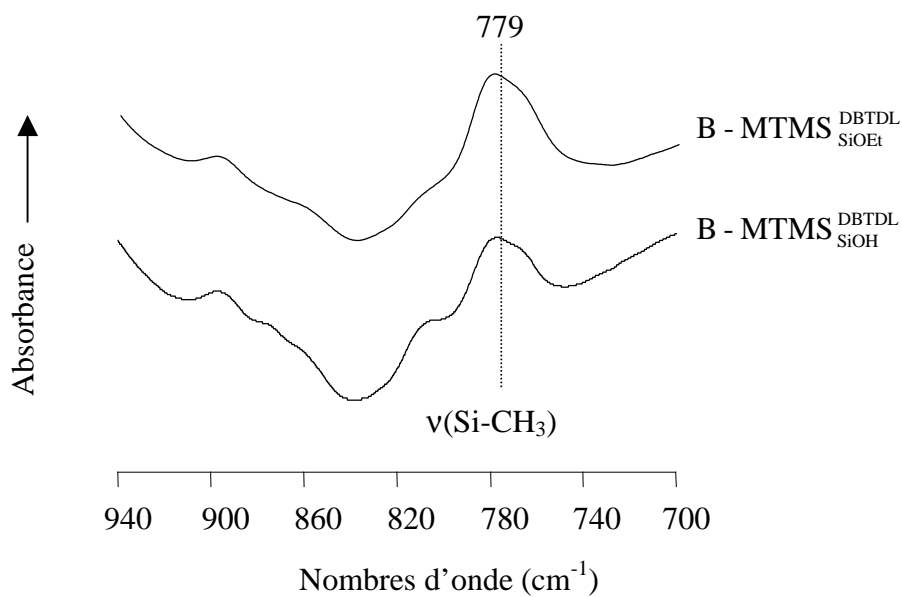
De nouvelles plaquettes de Pin maritime, modérément modifiées par IPTES (WPG= 8%), ont été utilisées pour ces expériences. Après réaction avec MTMS, les éprouvettes ont été renommées B-MTMS<sub>SiOEt</sub><sup>DBTDL</sup> et comparées à celles obtenues lorsque le bois était préalablement hydrolysé (B-MTMS<sub>SiOH</sub><sup>DBTDL</sup>). Contrairement à B-MTMS<sub>SiOH</sub><sup>DBTDL</sup>, une augmentation non négligeable du WPG a été notée avec B-MTMS<sub>SiOEt</sub><sup>DBTDL</sup> (Tableau III-5).

**Tableau III-5** Evolution du WPG des échantillons secs avant et après réaction avec MTMS, en présence de DBTDL

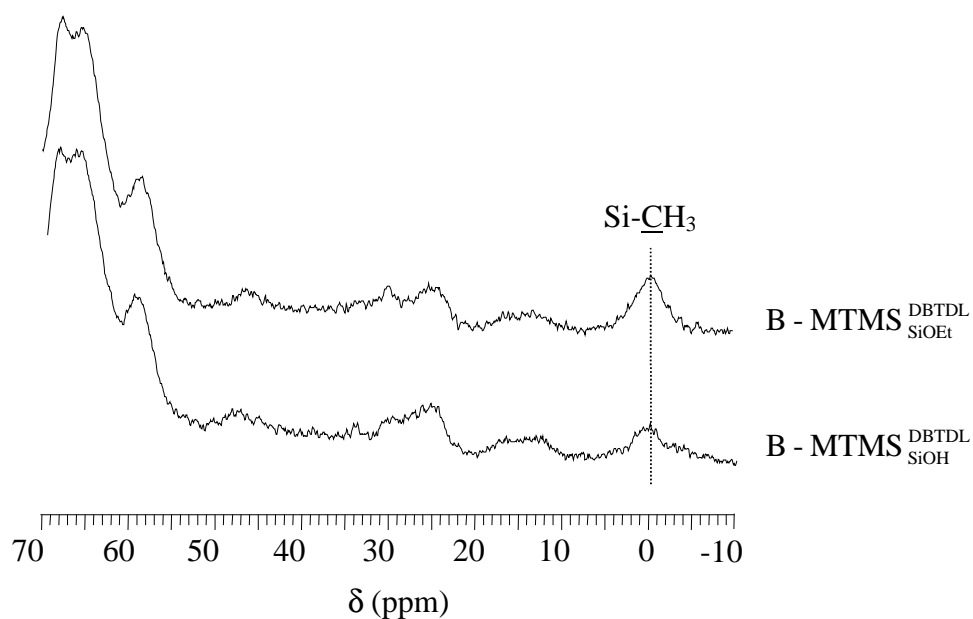
	WPG (%)	
	Avant réaction	Après réaction
Bois carbamoylé non hydrolysé	8	13
Bois carbamoylé hydrolysé	11	10

Les signaux caractéristiques du groupe méthyle du MTMS sont également plus intenses sur les spectres infrarouges (Figure III-27) et RMN CP-MAS du <sup>13</sup>C (Figure III-28) et du <sup>29</sup>Si (Figure III-29). En microscopie SEM-EDX, une plus forte concentration en silicium a également été détectée à l'intérieur des parois cellulaires (B-MTMS<sub>SiOEt</sub><sup>DBTDL</sup>, Figure III-30). Le MTMS semble plutôt concentré au niveau de la paroi S3 mais aucune trace de silicium n'a été détecté dans les lumens.

Par conséquent, une amélioration de la fixation du MTMS a pu être obtenue en présence de DBTDL, en réalisant l'hydrolyse des fonctions triéthoxysilanes greffées en même temps que l'hydrolyse du MTMS.



**Figure III-27** Spectres d'absorbance IRTF de B - MTMS<sup>DBTDL</sup><sub>SiOH</sub> (hydrolysé) et de B - MTMS<sup>DBTDL</sup><sub>SiOEt</sub> (non hydrolysé)



**Figure III-28** Spectres RMN CP-MAS <sup>13</sup>C de B - MTMS<sup>DBTDL</sup><sub>SiOH</sub> (hydrolysé) et de B - MTMS<sup>DBTDL</sup><sub>SiOEt</sub> (non hydrolysé)

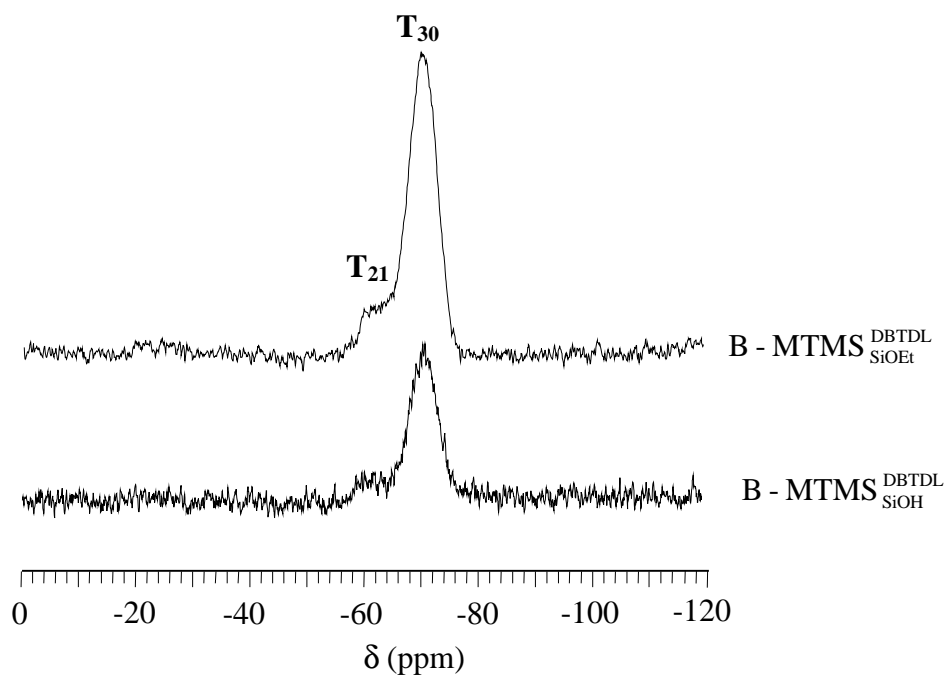


Figure III-29 Spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  de  $B\text{-MTMS}_{\text{SiOH}}^{\text{DBTDL}}$  (hydrolysé) et de  $B\text{-MTMS}_{\text{SiOEt}}^{\text{DBTDL}}$  (non hydrolysé)

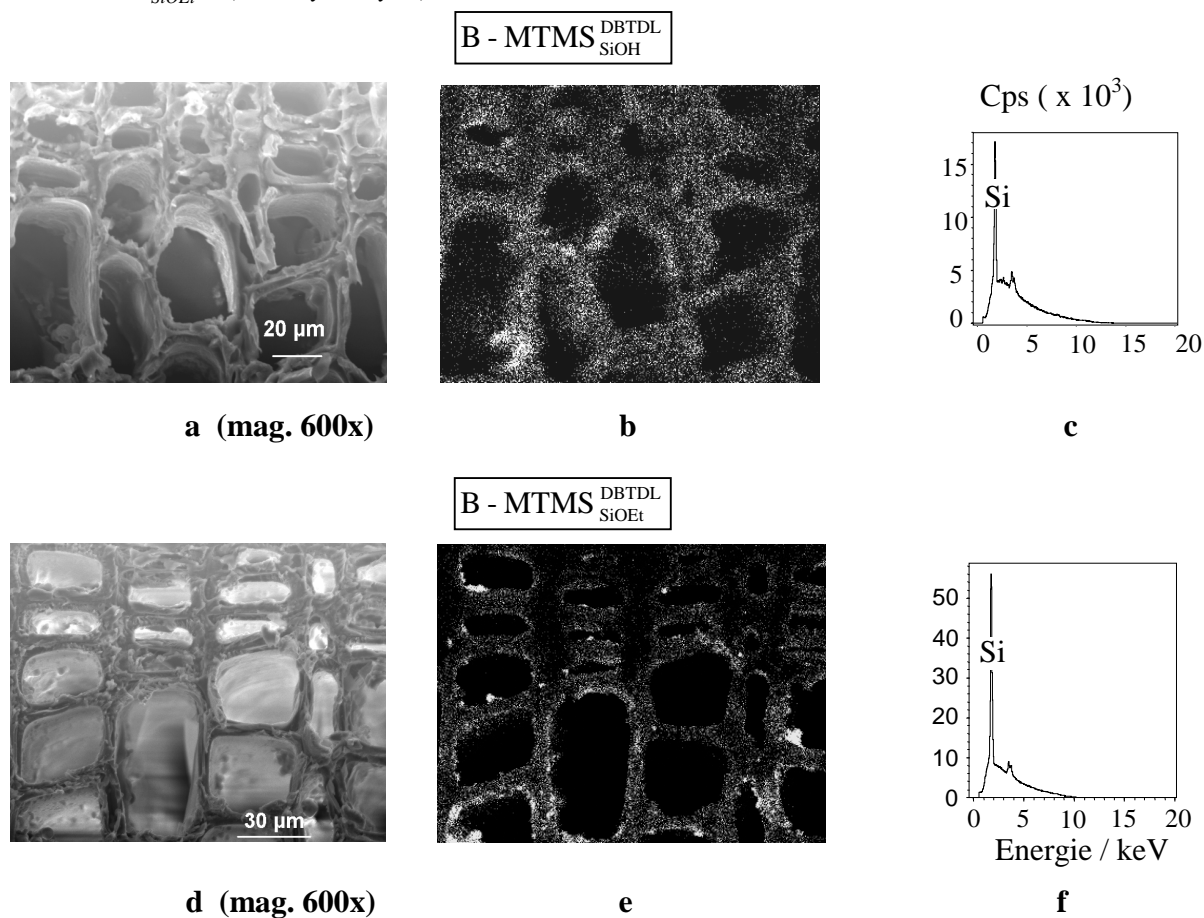


Figure III-30 Photomicrographies (a, d), distribution du silicium (b, e) et spectres EDX (c, f) des échantillons  $B\text{-MTMS}_{\text{SiOH}}^{\text{DBTDL}}$  (hydrolysé) et  $B\text{-MTMS}_{\text{SiOEt}}^{\text{DBTDL}}$  (non hydrolysé)



### III. Résistance au lessivage à l'eau

Afin d'évaluer la résistance au lessivage à l'eau, les éprouvettes traitées par MTMS ont été soumises à deux cycles immersion/séchage constitués chacun d'une période d'immersion dans l'eau de quatre jours (saturation préalable des éprouvettes), suivie d'une nuit de séchage à 105°C. Le WPG a alors été recalculé après chaque période de séchage, toujours par rapport au bois sec avant réaction. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III-6.

**Tableau III-6** Evolution du WPG lors des cycles d'immersion/séchage

	Avant immersion	Après 4 jours dans l'eau	Après 8 jours dans l'eau
B - MTMS <sup>DBTDL</sup> <sub>SiOH</sub>	10	9	9
B - MTMS <sup>EtNH<sub>2</sub></sup> <sub>SiOH</sub>	23	21	21
B - MTMS <sup>DBTDL</sup> <sub>SiOEt</sub>	13	12	12
B - MTMS <sup>DBTDL</sup> <sub>0</sub>	3	1	1
B - MTMS <sup>EtNH<sub>2</sub></sup> <sub>0</sub>	2	0,3	0,3
B	0	-0,2	-0,4

Pour les échantillons B - MTMS<sup>DBTDL</sup><sub>SiOH</sub>, B - MTMS<sup>EtNH<sub>2</sub></sup><sub>SiOH</sub> et B - MTMS<sup>DBTDL</sup><sub>SiOEt</sub>, seule une légère perte de masse a été notée après 4 jours d'immersion dans l'eau, et après 4 jours supplémentaires, le WPG n'a plus évolué. Le MTMS fixé à l'intérieur du bois apparaît donc bien résister au lessivage, lors d'un contact prolongé avec l'eau.

En ce qui concerne les contrôles B - MTMS<sup>DBTDL</sup><sub>0</sub> et B - MTMS<sup>EtNH<sub>2</sub></sup><sub>0</sub>, un lessivage quasi-total du MTMS a été mesuré.

A noter que de très faibles pertes de masses ont été observées pour le bois extrait non modifié (B).

## C. MODIFICATION CHIMIQUE DU BOIS A PARTIR DU 3-GLYCIDYLOXYPROPYLTRIMÉTHOXY-SILANE (GPTMS)

Dans un deuxième temps, le 3-glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) a été testé comme agent de couplage, à la place de IPTES. Le GPTMS est un trialkoxysilane possédant une fonction époxyde capable de réagir avec les fonctions hydroxyles du bois, via une réaction d'étherification (Figure III-30). Cette réaction entre un époxyde et le bois s'effectue généralement en milieu fortement basique (Chapitre I, paragraphe B-II-1) mais ici deux catalyseurs de Lewis ont été testés : le tétrafluoroborate de Cuivre (II) (TFBC) et du trifluorure de bore diéthyléthérate (TFBDE) (Barluenga et al., 2002 ; Prestat et al., 2000).

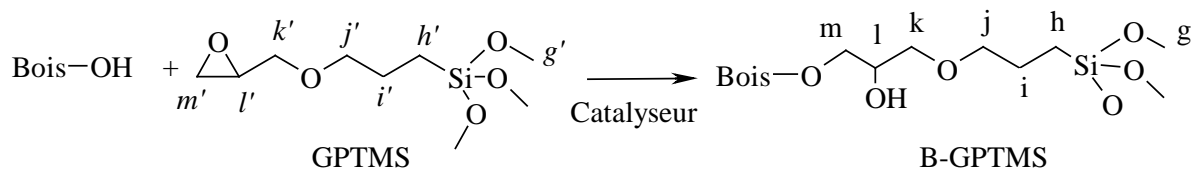


Figure III-31 Réaction d'étherification entre le bois et GPTMS

Toutes les réactions ont été réalisées sur de la sciure de Pin maritime, dans des conditions standard inspirées de la littérature.

### I. Gain de masse après réaction (WPG)

Les gains de masse (WPG) mesurés après réaction sont rassemblés dans le Tableau III-7. L'influence du catalyseur sur le WPG a également été étudiée (traitement dans les mêmes conditions mais sans silane).

Tableau III-7 WPG obtenus après réaction entre la sciure de pin maritime et GPTMS

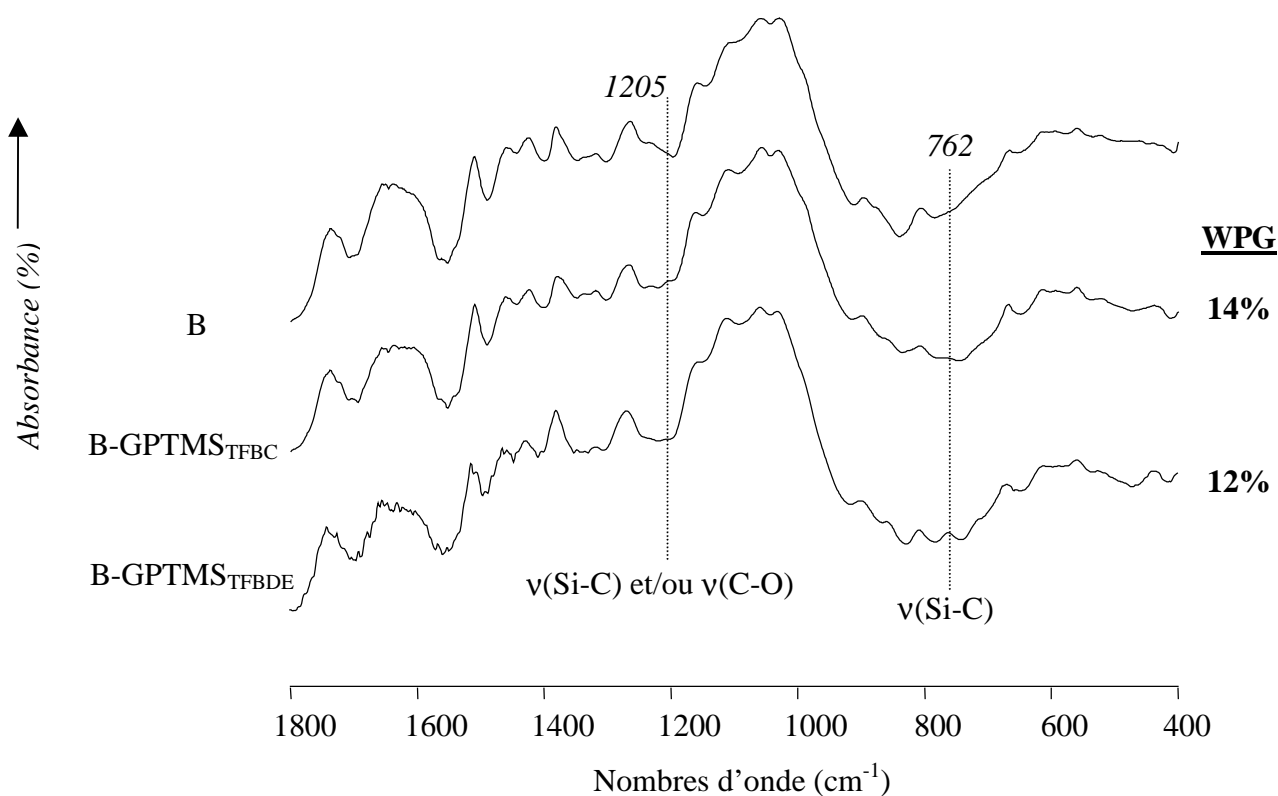
Réactifs	GPTMS			Influence du catalyseur seul	
	Non	TFBC	TFBDE	TFBC	TFBDE
Catalyseurs					
WPG (%)	2	14	12	5	-3

$T = 105^{\circ}\text{C}$ , 6 h ; Catalyseur/réactif = 0.05 mol/mol

Des WPG comparables de 14% et 12% ont été obtenus en présence de TFBC et TFBDE, respectivement. Cependant, une coloration verdâtre de la sciure a été observée lors des réactions avec TFBC, probablement en raison de la présence de cuivre à l'intérieur du bois. Un WPG non négligeable de 5%, attribué à TFBC, a en effet été mesuré en l'absence de silane. La réaction avec TFBDE s'accompagne elle, d'une légère dégradation de la matière lignocellulosique (WPG = -3%). A noter que le GPTMS ne semble pas se fixer en l'absence de catalyseur.

## II. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Au regard de la spectroscopie IRTF, la modification avec GPTMS n'a entraîné que peu de changements en comparaison avec le spectre du bois non traité, et ce, quel que soit le catalyseur employé (B-GPTMS<sub>TFBC</sub> et B-GPTMS<sub>TFBDE</sub>, Figure III-32). Quelques signaux de faible intensité, caractéristiques du motif silicié, ont tout de même été détectés.



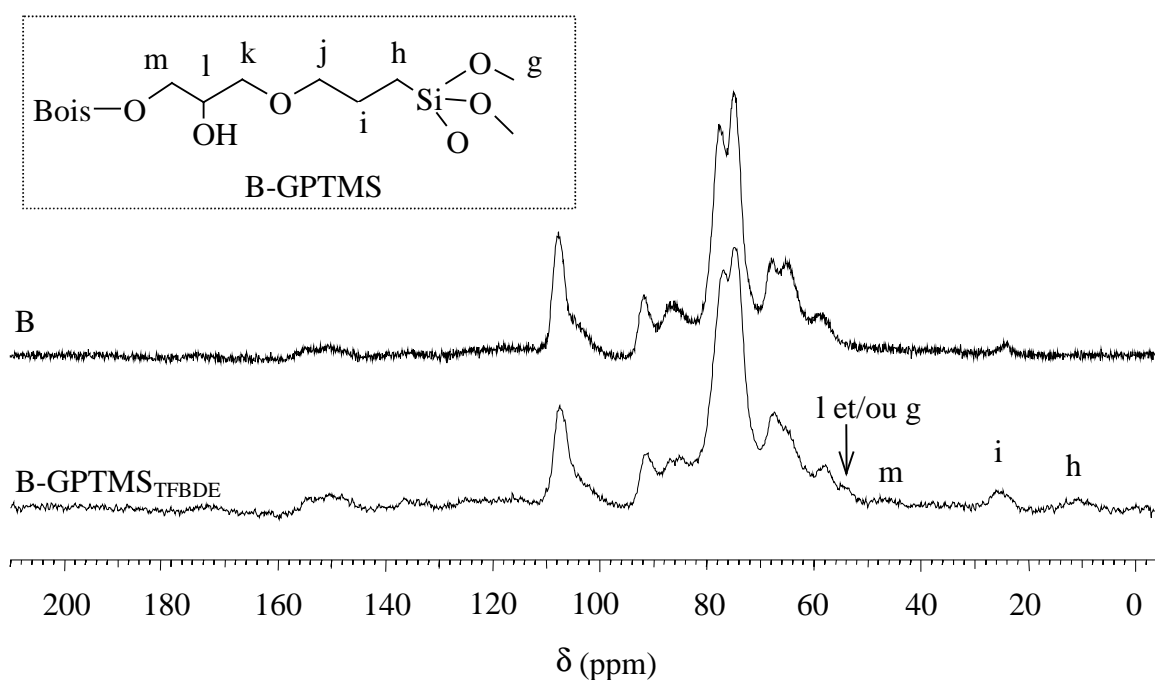
**Figure III-32** Spectres d'absorbance IRTF du bois (entre 400 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ ), avant (B) et après modification par GPTMS, en présence de TFBC (B-GPTMS<sub>TFBC</sub>) et de TFBDE (B-GPTMS<sub>TFBDE</sub>)

### III. RMN CP-MAS du $^{13}\text{C}$

Aucun signal n'a été détecté avec TFBC, indiquant que la réaction n'a probablement pas eu lieu, ou alors de manière très limitée. Nous savons d'ailleurs qu'une partie du WPG est attribuable au catalyseur, non observable en RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$ . L'autre partie se trouve probablement en dessous du seuil de détection de l'appareillage.

Les spectres RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  obtenus en présence de TFBDE, avant et après modification par GPTMS, sont présentés sur la Figure III-33. De nouveaux signaux de faible intensité ont été identifiés après réaction et ont été attribués directement sur le spectre, à partir des données issues de la caractérisation de GPTMS en RMN liquide et en accord avec la nomenclature de la Figure III-31.

Les carbones k et j (attendus à 77 et 73 ppm, respectivement) ont probablement été dilués dans le spectre du bois. A la vue de ce spectre, il est difficile de savoir si les fonctions triméthoxysilanes sont restées intactes au cours de la réaction.

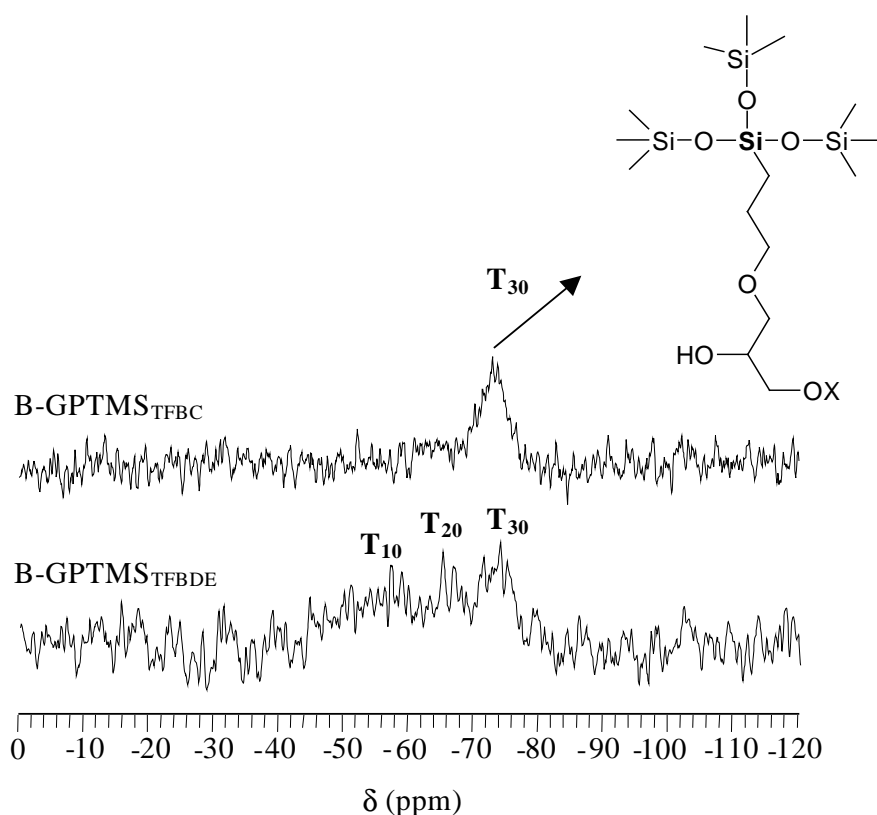


**Figure III-33** Spectres RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  du bois, avant (B) et après modification par GPTMS, en présence de TFBDE (B-GPTMS<sub>TFBDE</sub>)

#### IV. RMN CP-MAS du $^{29}\text{Si}$

La structure du silicium à l'intérieur du bois a été étudiée par spectroscopie RMN CP-MAS du  $^{29}\text{Si}$  (Figure III-34). Avec le TFBC, un seul signal de faible intensité a été obtenu à  $-73$  ppm ( $\text{B-GPTMS}_{\text{TFBC}}$ , Figure III-34). Ce signal a été associé à une structure de type  $\text{T}_{30}$ , donc entièrement condensée (trois ponts siloxanes). Toutes les liaisons Si-OMe ont donc été clivées au cours de la réaction, via la condensation des fonctions triméthoxysilane. Par contre, le spectre ne nous permet pas de confirmer si la réaction entre le bois et l'époxyde a bien eu lieu ou si des polymères de GPTMS se sont formés.

Avec TFBDE ( $\text{B-GPTMS}_{\text{TFBDE}}$ , Figure III-34), un signal large de faible intensité a été détecté entre  $-45$  et  $-75$  ppm, et il est donc difficile de définir un environnement précis pour le silicium dans ce cas. Des structures de type  $\text{T}_{10}$ ,  $\text{T}_{20}$ ,  $\text{T}_{30}$  semblent tout de même émerger vers  $-55$ ,  $-65$  et  $-74$  ppm, indiquant que les fonctions triméthoxysilanes ne se sont que partiellement condensées au cours de la réaction (en phase liquide, le silicium du GPTMS résonne à  $-45$  ppm). Mais la réaction entre le bois et la fonction époxyde n'a toujours pas été confirmée.



**Figure III-34** Spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  du bois après modification par GPTMS, en présence de TFBC ( $\text{B-GPTMS}_{\text{TFBC}}$ ) et TFBDE ( $\text{B-GPTMS}_{\text{TFBDE}}$ ) ( $X = \text{Bois ou GPTMS}$ )

## **D. CONCLUSION**

Au cours de ce chapitre, la modification chimique du bois à partir du 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (IPTES) et son couplage ultérieur avec le méthyltriméthoxysilane (MTMS) ont été étudiés. Les greffages chimiques à l'intérieur du bois ont été confirmés par les spectroscopies IRTF, RMN CP-MAS en phase solide ( $^{13}\text{C}$  et du  $^{29}\text{Si}$ ) et par la microscopie SEM-EDX. Avec DBTDL comme catalyseur, un greffage covalent entre les groupements hydroxyle du bois et la fonction isocyanate a été obtenu à l'intérieur des parois cellulaires, sans affecter la fonction triéthoxysilane en bout de chaîne. Cette fonction s'est avérée hydrolysable en présence d'eau liquide ou bien d'humidité, l'hydrolyse conduisant à la formation de sites silanols plus ou moins condensés à l'intérieur du bois (formation de ponts siloxane entre triéthoxysilanes voisins). Malgré la présence démontrée de ces motifs dans les parois cellulaires, un retrait des échantillons a été noté après séchage. Ce comportement atypique a été attribué à des interactions spécifiques (condensations réversibles ou bien liaisons hydrogène) entre les sites silanols et les polymères lignocellulosiques à l'intérieur du bois.

Le couplage chimique entre les fonctions triéthoxysilanes greffées et le méthyltriméthoxysilane (MTMS) a ensuite été étudié, en fonction du catalyseur (DBTDL ou de  $\text{EtNH}_2$ ). En catalyse basique, les sites silanols formés après hydrolyse du bois ont permis d'améliorer significativement la fixation de MTMS à l'intérieur des parois cellulaires. Cette fixation a également été améliorée en présence de DBTDL, mais dans ce cas, l'hydrolyse simultanée des fonctions éthoxysilanes greffées et du MTMS s'est avérée nécessaire. L'analyse RMN CP-MAS du  $^{29}\text{Si}$  a alors montré que le MTMS était fixé sous la forme de polymères ou oligomères tricondensés (polysiloxanes tridimensionnels), particulièrement résistants au lessivage à l'eau.

Des expériences ont également été réalisées en remplaçant IPTES par le 3-glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GPTMS), mais dans ce cas, le greffage chimique entre les fonctions hydroxyle du bois et la fonction époxyde n'a pas pu être confirmé. La présence de silicium a bien été détectée à l'intérieur du bois mais en faible quantité. Par conséquent, cette méthode de fonctionnalisation chimique du bois a été abandonnée.



# CHAPITRE IV

Etude de l'interaction entre la  
fonction trialcoxysilane et le  
bois



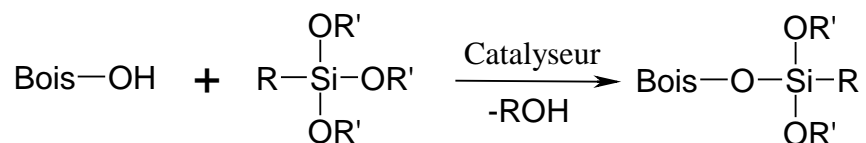


Au chapitre précédent nous avons montré qu'il était possible de greffer des fonctions triéthoxysilanes réactives à l'intérieur du bois, via la réaction de carbamoylation, et que ces fonctions pouvaient être condensées ultérieurement avec d'autres alcoxysilanes en présence d'eau. Cependant, en fonction des conditions utilisées, un comportement variable des fonctions trialkoxysilane à l'intérieur du bois a été constaté. En présence de pyridine par exemple, et en milieu anhydre, de nombreuses condensations entre les fonctions triéthoxysilanes greffées et le bois ont été notées, alors que ces condensations étaient limitées avec le DBTDL. En présence d'eau, l'hydrolyse de ces fonctions a conduit à la formation de groupes silanols à l'intérieur du bois, mais le comportement de ces silanols vis-à-vis des polymères lignocellulosiques n'a pas réellement été étudié. Des expériences sur les éprouvettes contrôles ont également montré que lorsque les alcoxysilanes étaient hydrolysés à l'intérieur du bois, des polysiloxanes pouvaient rester piégés dans les parois cellulaires, apparemment sans liaison chimique avec le bois. La répartition de ces polymères dans les parois est alors apparue plus ou moins homogène en fonction du catalyseur utilisé (DBTDL ou EtNH<sub>2</sub>).

Dans ce contexte, une étude détaillée des interactions possibles entre le bois et la fonction trialkoxysilane a été envisagée, en fonction du type de catalyseur et de la présence ou non d'eau dans le milieu. Les modifications chimiques à l'échelle moléculaire ont une nouvelle fois été caractérisées, grâce à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la résonance magnétique nucléaire en phase solide (RMN CP-MAS <sup>13</sup>C et <sup>29</sup>Si).

## A. INTERACTION ENTRE LE BOIS ET LA FONCTION TRIALKOXYSILANE EN MILIEU ANHYDRE

Dans la littérature, la grande majorité des réactions reportées entre le bois et les alcoxysilanes fait intervenir le procédé sol-gel généralement utilisé pour modifier les substrats inorganiques, et qui a directement été appliqué au bois (Chapitre I, paragraphe B-IV.5.2.). La formation de liaisons covalentes de type C-O-Si entre les polymères lignocellulosiques et le composé organosilicié est alors souvent supposée, mais à ce jour, leur existence n'a jamais réellement été démontrée. A noter que si ces liaisons existent, elles sont à priori hydrolysables. Nous avons donc envisagé dans un premier temps, de démontrer la faisabilité de telles interactions, en travaillant en milieu anhydre. Dans ces conditions, l'homopolymérisation des trialkoxysilanes entre eux devrait être limitée, favorisant la seule condensation entre les groupements hydroxyles du bois et la fonction trialkoxysilane (Figure IV-1).



R = Méthyle, propyle, octyle ou métacryloxypropyle ; R' = Méthyle ou éthyle

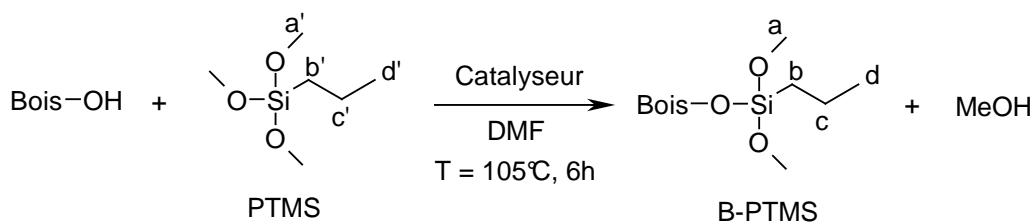
**Figure IV-1** Schéma représentant la condensation entre un trialkoxysilane et le bois en milieu anhydre (réaction d'alcoolyse)

Sur ce schéma, la condensation entre une seule fonction alcoxysilane et le bois a été représentée, mais des condensations avec les deux autres fonctions ne sont pas exclues. Cependant, la réactivité des alcoxysilanes diminue lorsque le nombre de groupements méthoxyles ou éthoxyles attachés au silicium décroît (Whitte et Tripp, 2000a).

La réaction de la Figure IV-1 a donc été envisagée en milieu anhydre, à partir de la sciure de Pin maritime, préalablement extraite.

## I. Réaction à partir du n-propyltriméthoxysilane (PTMS)

Le n-propyltriméthoxysilane (PTMS) a été choisi comme trialkoxysilane modèle, pour étudier cette réaction (Figure IV-2) (cette thèse s'inscrivant dans le cadre d'un projet européen, différents types de silanes ont été imposés par le consortium, à divers moments du projet).



**Figure IV-2** Condensation entre PTMS et le bois en milieu anhydre

### 1. Impact du catalyseur sur le WPG

La condensation entre un alcool et un alcoxysilane est une réaction catalysée par les acides et les bases (Bazant, 1965 ; Beari et *al.*, 2001). Par conséquent, différents types de catalyseurs ont été sélectionnés et testés sur le bois, dans des conditions similaires : l'acide acétique (AcOH), le dilaurate de dibutylétain (DBTDL), l'éthylamine (EtNH<sub>2</sub>) et la butylamine (BuNH<sub>2</sub>). Les bases ou acides forts, qui peuvent dégrader le bois, ont été exclus dès le départ.

Le gain de masse (WPG) a été calculé après chaque réaction et reporté dans le Tableau IV-1.

**Tableau IV-1** Gains de masse obtenus après traitement de la sciure par PTMS, en milieu anhydre : impact du catalyseur

Réactif	PTMS							
	DBTDL		EtNH <sub>2</sub>		BuNH <sub>2</sub>		AcOH	Non
Rapport Molaire *	0,05	1	0,05	1	0,05	1	2,66	/
WPG (%)	0	0	12	8	2,5	15	13,5	0

\* Rapport Molaire catalyseur/réactif

Aucune condensation ne s'est produite en présence de DBTDL (WPG = 0 % et absence de signaux caractéristiques en IRTF), confirmant les résultats obtenus au chapitre III, avec IPTES : les fonctions éthoxysilanes étaient alors restées intactes lors la carbamoylation en présence de DBTDL (Chapitre III, paragraphe A.I.1).

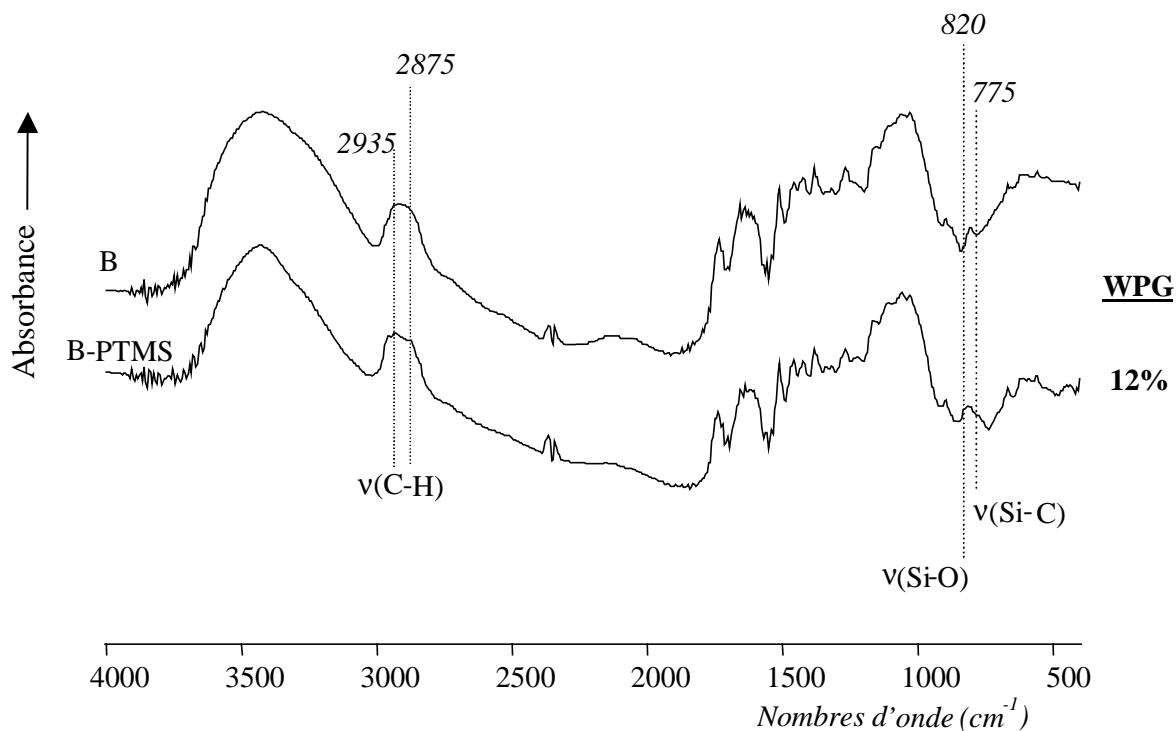
En ce qui concerne les autres catalyseurs, des WPG variables ont été observés. Pour EtNH<sub>2</sub>, un taux de greffage de 12% a été obtenu pour un rapport molaire catalyseur/réactif relativement faible. Aucune augmentation du WPG n'est observée lorsque ce rapport est augmenté (plutôt une diminution). En revanche la butylamine semble plus efficace à forte dose. L'acide acétique, peu onéreux, a été testé à très forte concentration, cependant, il n'a pas abouti à une augmentation substantielle du WPG par rapport aux amines. A noter qu'aucun WPG n'a été mesuré en l'absence de catalyseur dans le milieu.

EtNH<sub>2</sub> étant l'un des deux catalyseurs utilisés au chapitre précédent (avec DBTDL), il a été sélectionné pour la suite de l'étude.

## **2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)**

Le spectre obtenu après catalyse par EtNH<sub>2</sub> (12% WPG) est présenté Figure IV-3. Après réaction, quelques modifications du spectre ont pu être identifiées et attribuées, mais l'intensité de ces nouvelles vibrations reste très faible et des caractérisations supplémentaires seront nécessaires pour confirmer le greffage. Les bandes localisées à 2875 et 2935 cm<sup>-1</sup> ont tout de même été associées aux vibrations d'élongation  $\nu_{C-H}$  des groupes méthyles ou méthoxyles du silane et celles à 820 et 775 aux vibrations  $\nu_{Si-O}$  et  $\nu_{Si-C}$ , respectivement.

Les spectres obtenus à partir des autres catalyseurs ayant la même allure, ils n'ont pas été représentés ici.

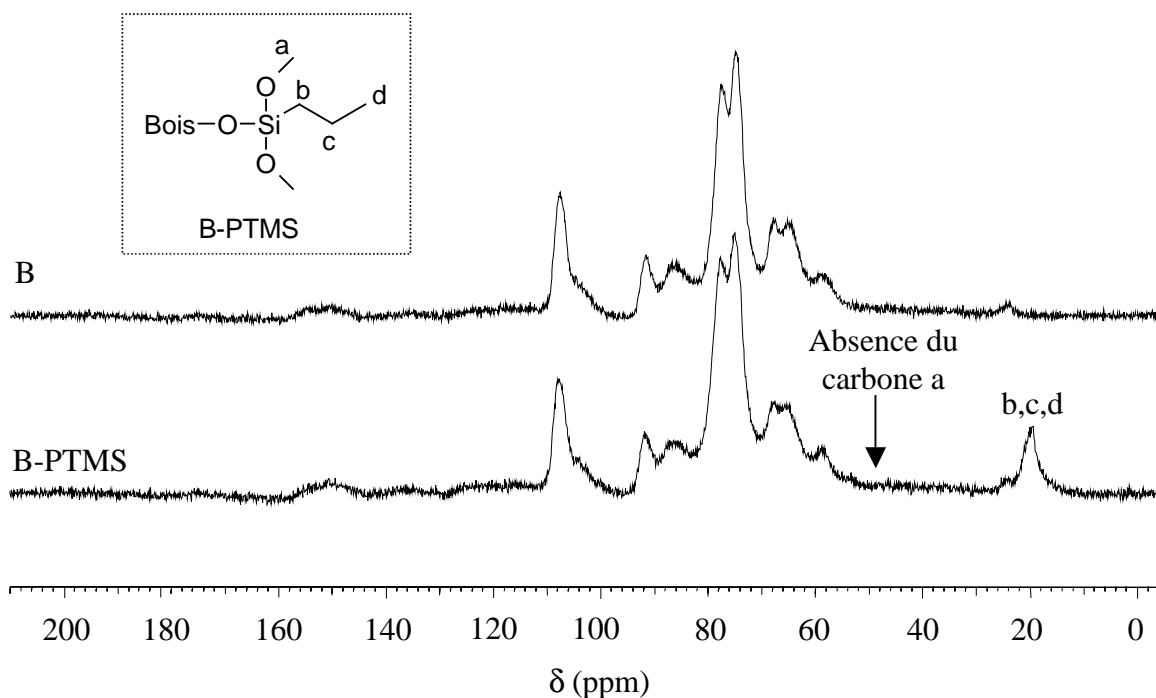


**Figure IV-3** Spectres d'absorbance IRTF du bois, avant (B) et après modification par PTMS (B-PTMS) en milieu anhydre

### 3. RMN CP-MAS du $^{13}\text{C}$

Cette technique étant longue et coûteuse, seule la réaction catalysée par  $\text{EtNH}_2$  a été caractérisée par la RMN du solide. Les spectres RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  obtenus avant et après modification sont présentés sur la Figure IV-4.

De nouveaux signaux ont été identifiés après réaction et ont été attribués directement sur le spectre, à partir des données issues de la caractérisation de PTMS en RMN liquide et en accord avec la nomenclature de la Figure IV-2. Les carbones b, c et d, attendus dans la même zone, n'ont pas pu être différenciés. Le signal correspondant au carbone du groupement méthoxyle (carbone a, attendu vers 50 ppm) n'a pu être identifié sur le spectre, indiquant que le clivage des liaisons Si-OMe s'est produit au cours de la réaction.



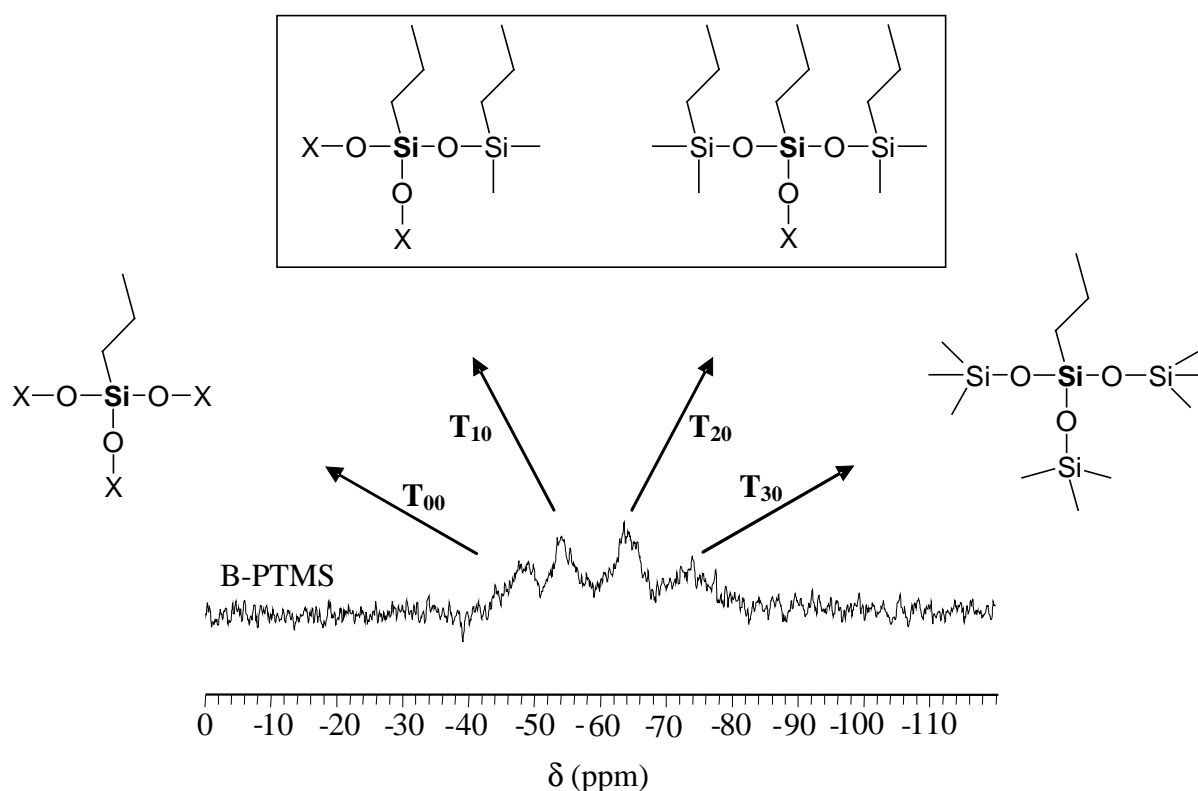
**Figure IV-4** Spectres RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  du bois, avant (B) et après modification par PTMS (B-PTMS) en milieu anhydre

La réaction du bois avec PTMS, effectuée en milieu anhydre, abouti donc à la fixation du silane dans la phase solide du bois. La réaction ayant lieu en milieu anhydre, une homopolymérisation de PTMS apparaît peu vraisemblable. De plus, aucune trace de polymère solide (et non soluble dans les solvants d'extraction utilisés) n'a été détectée dans le milieu réactionnel après traitement. Ceci est en accord avec l'hypothèse de la réaction proposée à la Figure IV-2, au cours de laquelle cette fois-ci toutes les fonctions alcoxysilanes auraient réagi.

#### 4. RMN CP-MAS du $^{29}\text{Si}$

Par analogie avec le paragraphe précédent, seule la réaction catalysée par  $\text{EtNH}_2$  a été caractérisée par cette technique. Le spectre RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  est présenté Figure IV-5. Quatre signaux ont été détectés à  $-47$ ,  $-53$ ,  $-63$  et  $-72$  ppm et attribués à des structures de type  $\text{T}_0$ ,  $\text{T}_{10}$ ,  $\text{T}_{20}$  et  $\text{T}_{30}$ , respectivement (réaction en milieu anhydre donc pas de  $\text{Si-OH}$ ). Cependant, puisqu'en phase liquide le silicium du PTMS résonne vers  $-41.3$  ppm (voir Partie Expérimentale), il est également possible que le signal à  $-47$  ppm corresponde à des motifs monocondensés (blindage d'environ 8-9 ppm après la formation d'un pont siloxane) porteurs de sites  $\text{SiOH}$  (déblindage de 1-2 ppm par  $\text{Si-OH}$  formé). Cela supposerait que des traces d'eau aient été présentes dans le milieu au cours de la réaction.

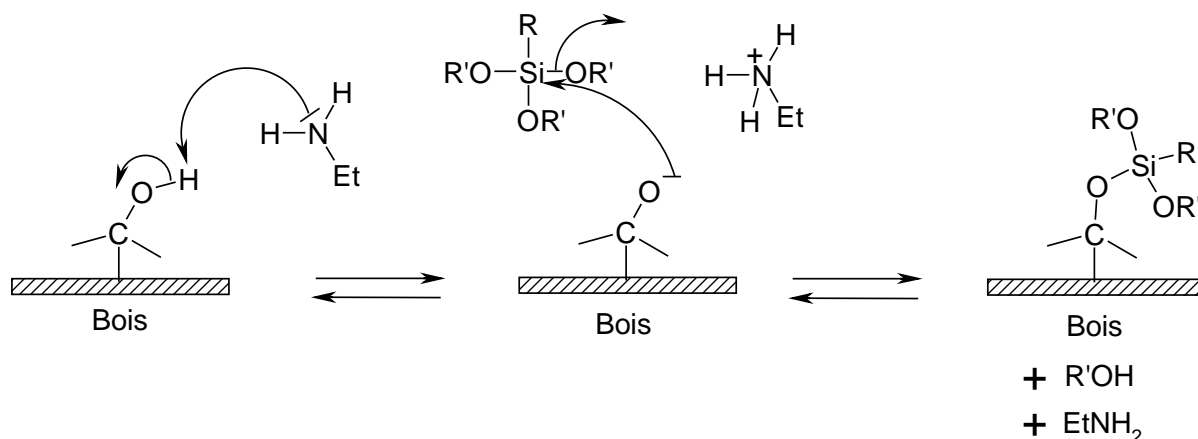
La modification chimique du bois par PTMS en milieu anhydre peut donc être schématisé par la représentation de la Figure IV-5. Il apparaît que cette modification s'accompagne de la formation de ponts siloxanes, via la mono-, di ou tri-condensation des silanes entre eux (probablement réaction entre molécules voisines). De telles condensations en milieu anhydre ont déjà été observées dans la littérature, lors de la modification chimique de la silice par des allyl- et vinyltrialcoxysilanes variés, ainsi que lors de la synthèse d'oligomères à base de vinyltriméthoxysilane (Derouet et *al.*, 1998 ; Douskey et *al.*, 2002). Puisque la RMN  $^{13}\text{C}$  a montré que les toutes liaisons Si-OMe du PTMS avaient été clivées, les groupements  $-\text{OX}$  identifiés peuvent être attribués en majorité, à des condensations avec le bois. Cependant, le signal à -72 ppm (structure de type  $\text{T}_{30}$ ) indique aussi qu'un certain nombre de polymères non liés au bois se sont parallèlement formés, et sont restés piégés dans le bois.



**Figure IV-5** Spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  du bois après modification par PTMS en milieu anhydre (B-PTMS) ( $\text{X} = \text{Bois}$  ou  $-\text{CH}_3$  résiduel)



En résumé, les résultats obtenus avec EtNH<sub>2</sub> tendent à confirmer que la réaction de condensation entre le bois et le PTMS s'est effectivement produite en milieu anhydre. Ce type de réaction a déjà été reporté dans le cas des substrats inorganiques tels que la silice, en présence de protoamines (White et Tripp, 2000a ; White et Tripp, 2000b). Un mécanisme en deux étapes a alors été décrit et pourrait être transposable au bois. Ce mécanisme est proposé Figure IV-6.



**Figure IV-6** Proposition de mécanisme lors de la condensation entre le bois et un trialkoxysilane en milieu anhydre, catalysée par l'éthylamine

L'amine interviendrait en déprotonant les groupements hydroxyles du bois. L'anion obtenu, très nucléophile, pourrait alors attaquer l'atome de silicium conduisant finalement au produit de substitution. Dans le cas du bois, les valeurs de pKa des hydroxyles et de l'ammonium laisseraient penser que l'attaque s'effectuerait préférentiellement sur les groupements phénoxyles de la lignine, qui sont les plus acides.

## II. Extension de la réaction à d'autres alcoxysilanes

Des expériences complémentaires ont été réalisées à partir de trialkoxysilanes diversement substitués qui étaient disponibles au laboratoire : le méthyltriméthoxysilane (MTMS), l'octyltriéthoxysilane (OTES) et le métacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS) (R = méthyle, octyle, métacryloxypropyle, respectivement, Figure IV-1). Les réactions ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour PTMS, en présence d'EtNH<sub>2</sub>. La caractérisation a été limitée à l'étude du gain de masse et à l'analyse infrarouge.

Les différents gains de masse obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV-2. Afin de comparer la réactivité des différents alcoxysilanes, le gain de masse a été converti en « équivalent molaire en silane », considérant (à tort) que l'alcoxysilane dans le bois reste inchangé.

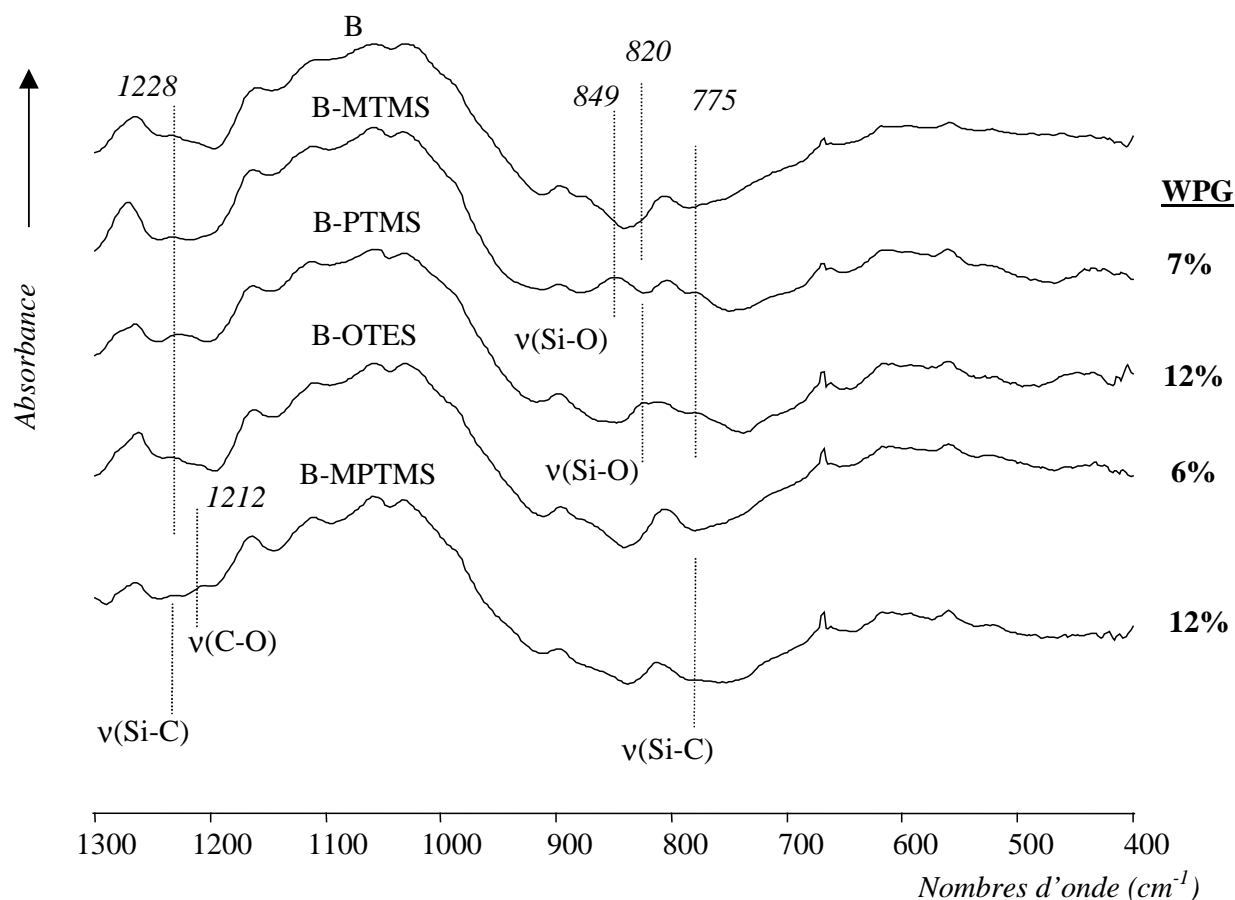
**Tableau IV-2** Gains de masses obtenus après réaction entre le bois et divers trialkoxysilanes en milieu anhydre

Réactifs	PTMS	MTMS	MPTMS	OTES
WPG (%)	<b>12</b>	<b>7</b>	<b>12</b>	<b>6</b>
« Equivalent molaire en silane » (mmol/g)	0,73	0,51	0,48	0,21

*Catalyseur: EtNH<sub>2</sub>; Rapport molaire catalyseur/réactif = 0.05*

Dans tous les cas, un gain de masse non négligeable a été obtenu. PTMS et MTMS semblent avoir une réactivité voisine, mais la réaction semble plus difficile lorsque R est très volumineux (cas de MPTMS). Avec OTES, la réaction semble également moins facile mais dans ce cas, la diminution de réactivité peut provenir de la fonction triéthoxysilane, moins réactive que la fonction triméthoxysilane (Mendez-Vivar et *al.*, 2000). En effet, pour un groupement R plus encombrant dans le cas du MPTMS (Figure IV-2), MPTMS apparaît deux fois plus réactif que OTES.

Les résultats de la spectroscopie infrarouge sont reportés Figure IV-7.



**Figure IV-7** Spectres d'absorbance IRTF du bois, avant (B) et après modification par PTMS (B-PTMS), MTMS (B-MTMS), MPTMS (B-MPTMS) et OTES (B-OTES), en milieu anhydre

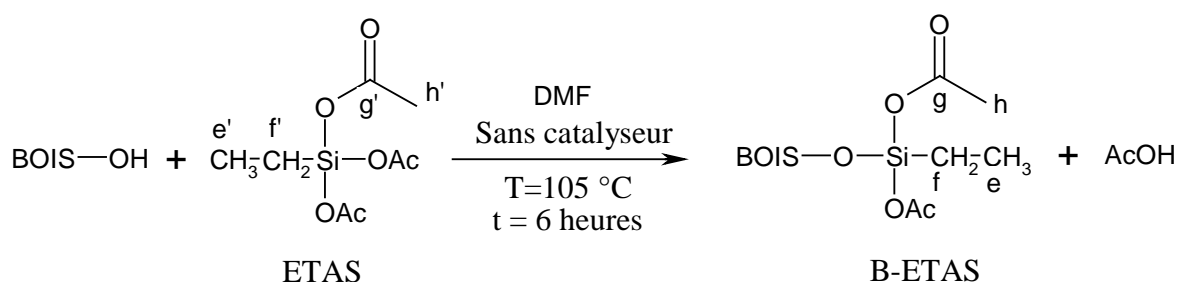
Les bandes caractéristiques après modification, lorsqu'elles ont pu être identifiées, ont été attribuées directement sur les spectres. Aucune modification du spectre n'a été observée après traitement avec OTES, probablement à cause du faible taux de greffage (Tableau IV-2).

Dans le cas de MPTMS, une petite bande supplémentaire a été détectée à 1212 cm<sup>-1</sup> et pourrait correspondre à la vibration  $\nu_{C-O}$  du groupe méthacrylique (Pretsch et al., 1989).

En conclusion, cette étude succincte a montré que la réaction de condensation entre le PTMS et le bois pouvait à priori être appliquée à d'autres trialkoxysilanes. La chaîne carbonée liée au silicium apparaît avoir une influence sur le rendement de la réaction, de même que la nature des fonctions alcoxysilanes (méthoxy ou éthoxy).

### III. Extension de la réaction aux acyloxysilanes

Les triacyloxysilanes  $\text{RSi}(\text{OAc})_3$  sont des composés qui ont une réactivité comparable et exaltée par rapport aux alcoxysilanes. Ils peuvent être utilisés sans catalyseur en raison de la labilité accrue des groupes acétoxy (-OAc) par rapport aux groupes alcoyles (Derouet et *al.*, 1998). La réaction de condensation en milieu anhydre étudiée au chapitre précédent a donc été envisagée à partir de l'éthyltriacétoxy silane (ETAS) pris comme modèle (Figure IV-8). Les expériences ont encore une fois été effectuées sur de la sciure de Pin maritime extraite.



**Figure IV-8** Schéma de condensation entre l'ETAS et le bois en milieu anhydre

Encore une fois, la condensation à partir d'un seul groupement acétoxy a été représentée mais d'autres condensations peuvent se produire avec le bois.

Après réaction, un gain en masse de 15 % a été obtenu et la fixation du silane à l'intérieur du bois a été confirmée grâce aux spectroscopies infrarouge (Figure IV-9) et RMN CP-MAS du  $^{13}\text{C}$  (Figure IV-10). Les signaux caractéristiques des nouvelles entités introduites ont été attribués directement sur les spectres.

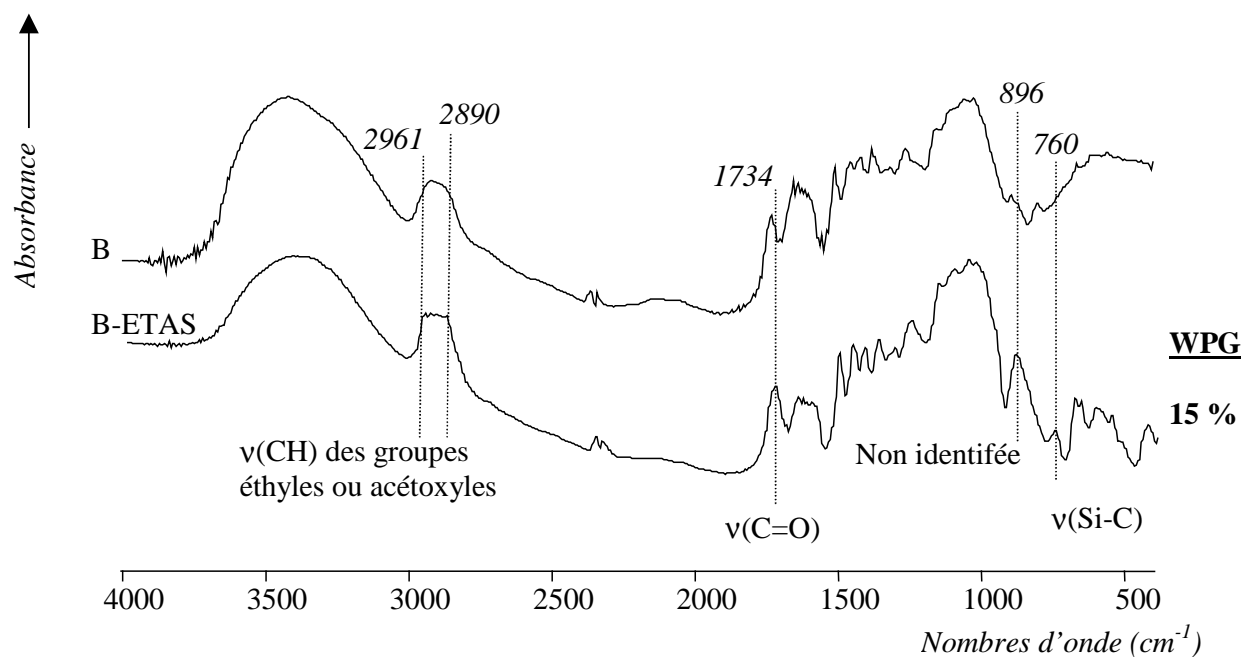


Figure IV-9 Spectres d'absorbance IRTF du bois, avant (B) et après modification par ETAS (B-ETAS) en milieu anhydre

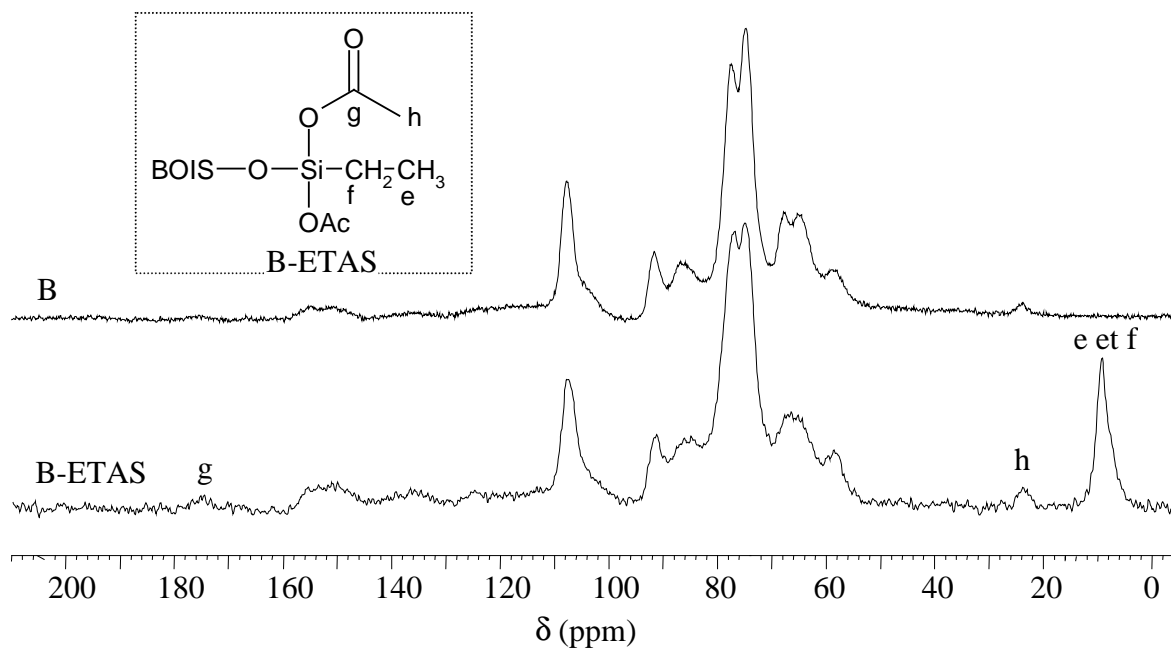
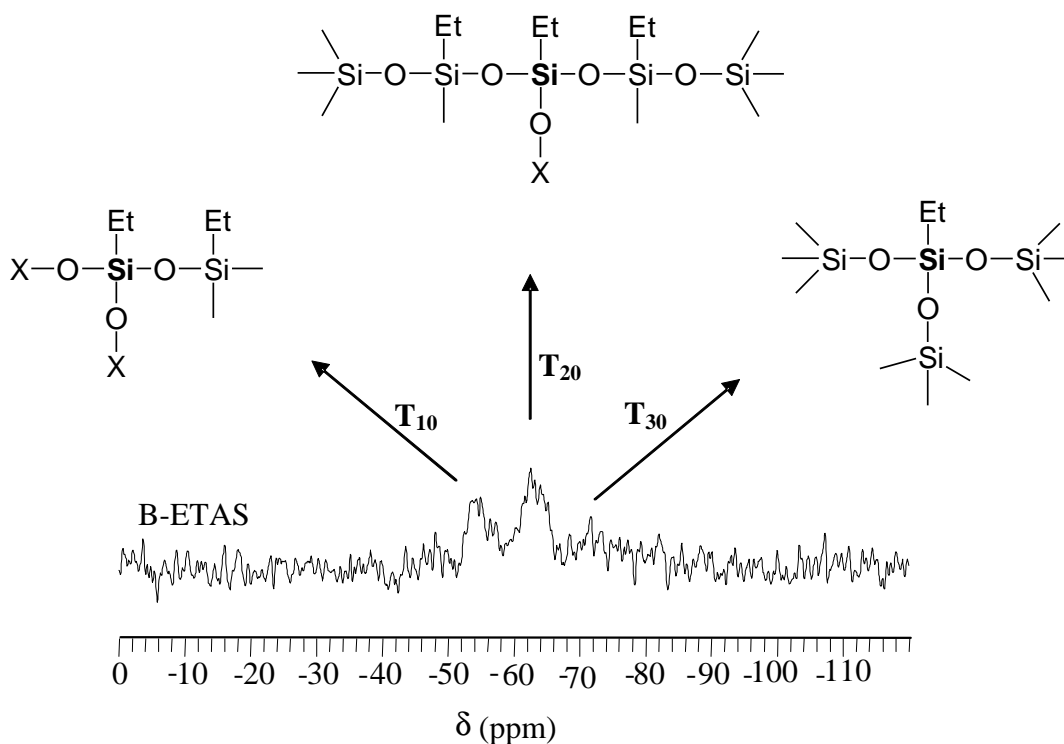


Figure IV-10 Spectres RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  du bois, avant (B) et après modification par ETAS (B-ETAS) en milieu anhydre (attribution en accord avec la nomenclature de la Figure IV-8)

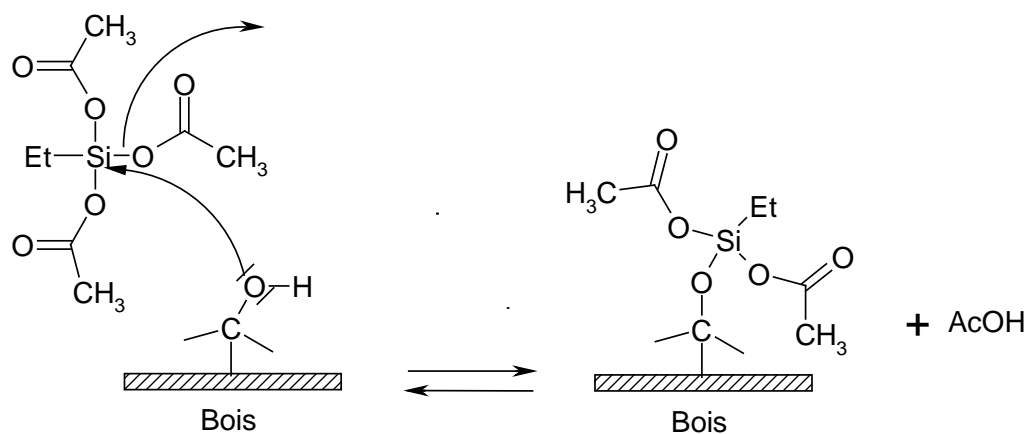
Quelques groupements acétoxyles ont pu être détectés en infrarouge ( $\nu_{C=O}$  à  $1734\text{ cm}^{-1}$ ) et en RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  (carbones du carbonyle à  $174\text{ ppm}$  et du méthyle à  $24\text{ ppm}$ ), mais la faible intensité de ces signaux indique que la plupart des liaisons Si-OAc ont été clivées.

La présence de silicium dans le bois a été confirmée par la spectroscopie RMN CP-MAS du  $^{29}\text{Si}$  (la Figure IV-11). En phase liquide, le silicium de ETAS résonne vers  $-43.8\text{ ppm}$ . Les deux signaux détectés à  $-55$  et  $-63\text{ ppm}$  ont donc été attribués à des structures de type  $T_{10}$  et  $T_{20}$ , indiquant encore une fois que la réaction avec le bois s'accompagne de condensations entre silanes (principalement mono- et di- condensations, comme dans le cas du PTMS). A noter qu'un faible signal associé à la présence d'un petit nombre de polymères non liés au bois (structures de type  $T_{30}$ ) semble émerger vers  $-72\text{ ppm}$ .



**Figure IV-11** Spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  du bois après modification par ETAS (B-ETAS) en milieu anhydre ( $X = \text{Bois ou } -\text{Ac résiduel}$ )

Les résultats obtenus ici tendent donc à confirmer que la réaction de condensation entre le bois et l'ETAS s'est effectivement produite, et sans catalyseur. Un schéma du mécanisme envisagé est présenté Figure IV-12.



**Figure IV-12** Proposition de mécanisme lors de la condensation entre le bois et l'ETAS en milieu anhydre, sans catalyseur

## **B. INTERACTION ENTRE LE BOIS ET LA FONCTION TRIALKOXYSILANE EN MILIEU NON ANHYDRE**

En présence d'eau, les alcoxysilanes s'hydrolysent facilement en silanols qui eux-mêmes se condensent rapidement entre eux pour former des structures de type polysiloxane (Chapitre I, Figure I-24). Ces polymères ou oligomères peuvent interagir avec les fonctions hydroxyles du bois, comme pour les substrats inorganiques (liaisons hydrogène et/ou covalentes, Figure I-24), mais dans ce cas, des liaisons de type C-O-Si à priori hydrolysables sont attendues. L'eau nécessaire à cette réaction peut être introduite dans le milieu réactionnel, en quantité plus ou moins importante, ou bien provenir de molécules déjà adsorbées à l'intérieur du bois (eau liée). Cependant, suivant le type d'eau impliquée (eau libre ou eau liée) et suivant sa concentration, les cinétiques relatives d'hydrolyse et de condensation seront modifiées et différents types de modification pourraient être obtenus à l'intérieur du bois.

Par conséquent, une étude des interactions entre le bois et la fonction trialkoxysilanes, en milieu non anhydre, a été ici envisagée. Différentes expériences ont été réalisées, en variant le type d'eau (liée ou non), sa concentration ainsi que le type de catalyseur (DBTDL ou EtNH<sub>2</sub>).

Les réactions ont été effectuées sur des plaquettes de Pin maritime extraites (20 x 20 x 5 mm<sup>3</sup>, R x T x L) et le méthyltriméthoxysilane (MTMS) a été choisi comme alcoxysilane modèle (cette thèse s'inscrivant dans le cadre d'un projet européen, différents types de silanes ont été imposés par le consortium, à divers moments du projet). Avant chaque réaction, les teneurs relatives en eau libre et eau liée à l'intérieur du bois ont été évaluées par la technique de relaxométrie, ou résonance magnétique nucléaire "domaine temps" (Chapitre II, paragraphe B-II.3.).



## **I. Catalyse par DBTDL**

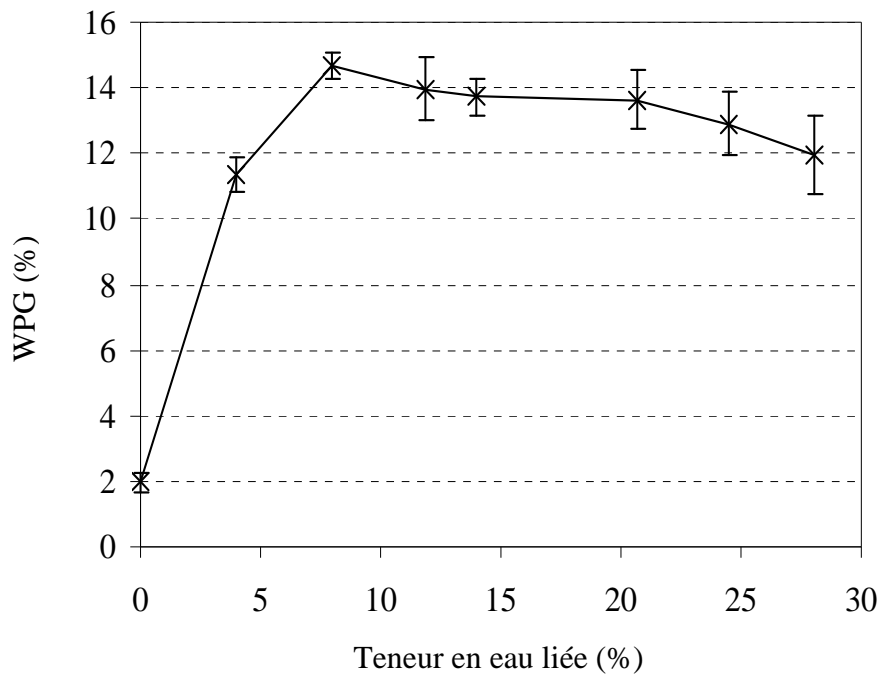
### **1. Réaction en présence d'eau liée**

Les premières expériences ont été réalisées à partir d'éprouvettes contenant différentes teneurs en eau liée, en dessous du PSF (Point de Saturation des Fibres).

#### **1.1. Gain de masse après réaction (WPG)**

La Figure IV-13 présente l'évolution des WPG obtenus après réaction avec le MTMS, en fonction de la teneur en eau liée dans les échantillons. Un WPG maximal de 14,5% a alors été obtenu, avec 8% d'eau. En dessous de cette valeur, la quantité d'eau est probablement insuffisante pour permettre une hydrolyse et une condensation optimale du MTMS à l'intérieur du bois. Au-dessus de 8%, l'excès d'eau entraîne probablement une diminution du WPG en favorisant la condensation entre molécules de MTMS plutôt que la condensation avec le bois. Ces polymères non liés pourraient être plus facilement éliminés lors des extractions ultérieures à l'acétone et au dichlorométhane. Des résultats comparables ont été obtenus lors du traitement de particules de silice par des alcoxysilanes (Yoshida et al., 2001).

Le faible WPG mesuré en absence d'eau confirme une nouvelle fois que la condensation directe entre MTMS et le bois n'est pas catalysée par DBTDL.

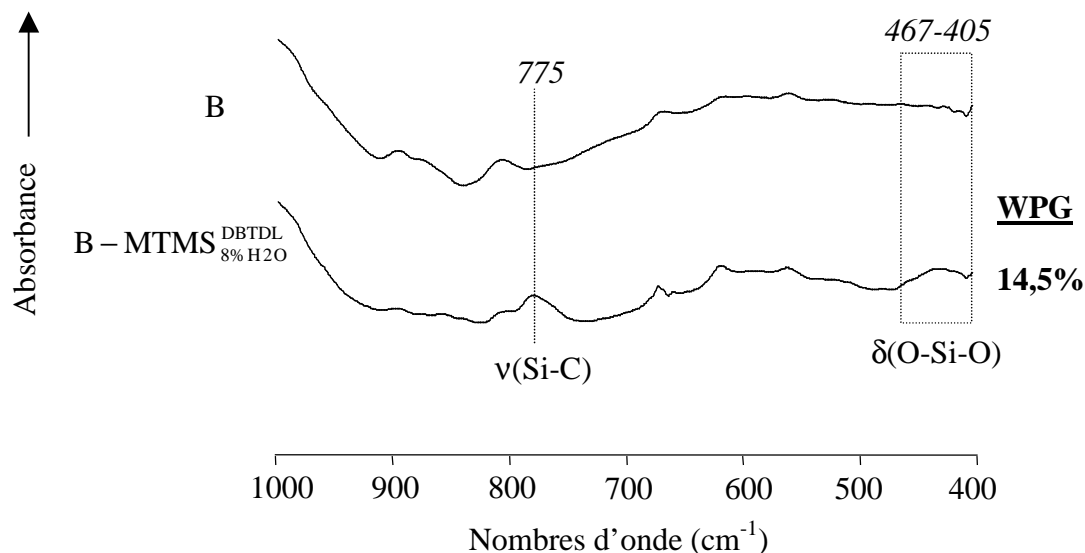


**Figure IV-13** Evolution des WPG après réaction entre le MTMS et les plaquettes de Pin maritime contenant différentes teneurs en eau liée : catalyse par DBTDL

## 1.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

L'échantillon contenant 8% d'eau a été analysé par spectroscopie infrarouge après modification par MTMS (B – MTMS<sub>8% H<sub>2</sub>O</sub><sup>DBTDL</sup>) et l'attribution des signaux caractéristiques a été réalisée directement sur le spectre (Figure IV-14).

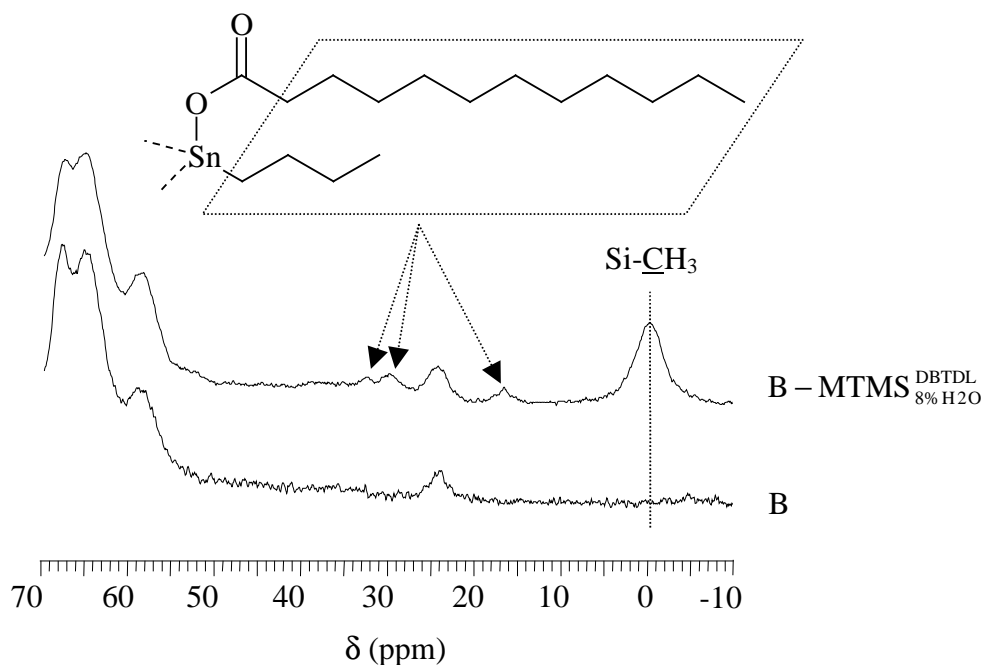
A noter qu'une nouvelle bande assez large a été détectée entre 467 et 405 cm<sup>-1</sup> et a été associée à la déformation  $\delta_{O-Si-O}$  des ponts siloxanes formés après condensation entre molécules de MTMS (Lin et *al.*, 2001). Cette bande apparaît en fait dans un certain nombre de spectres analysés précédemment (Figure IV-3, Figure IV-9, et au Chapitre III, Figure III-7, Figure III-11, Figure III-32).



**Figure IV-14** Spectres d'absorbance IRTF (entre 400 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) du bois contenant 8% d'eau, avant (B) et après modification par MTMS ( $B - \text{MTMS}_{\text{DBTDL}}^{8\% \text{H}_2\text{O}}$ ).

### 1.3. RMN CP-MAS du $^{13}\text{C}$

Des signaux caractéristiques du groupe méthyle du MTMS ont également été identifiés sur le spectre RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  de  $B - \text{MTMS}_{\text{DBTDL}}^{8\% \text{H}_2\text{O}}$  (Figure IV-15).



**Figure IV-15** Spectres RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  du bois contenant 8% d'eau, avant (B) et après modification par MTMS ( $B - \text{MTMS}_{\text{DBTDL}}^{8\% \text{H}_2\text{O}}$ ).

Des traces de DBTDL ont également été détectées à 16, 30 et 32 ppm. Les carbones des groupements méthoxyles de MTMS (attendus vers 50 ppm) n'ont pas été observés, indiquant que les liaisons Si-OMe ont été clivées au cours de la réaction.

#### **1.4. RMN CP-MAS du $^{29}\text{Si}$**

La présence de silicium dans B – MTMS<sub>8% $\text{H}_2\text{O}$</sub> <sup>DBTDL</sup> a été confirmée par spectroscopie RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  (Figure IV-16). Les quatre signaux détectés vers -47, -53, -62 et -71 ppm ont été attribués directement sur le spectre, en accord avec la nomenclature décrite au Chapitre II (Paragraphe B-II.2.). Puisque qu'en phase liquide le silicium du MTMS résonne vers -38 ppm, les déplacements chimiques à -47 et -53 ppm peuvent être attribués à des structures monocondensées (blindage d'environ 8-9 ppm après la formation d'un pont siloxane), avec des Si-OH en plus ou moins grand nombre (déblindage de 1-2 ppm par Si-OH formé). Cependant, l'intensité des signaux étant très faible, une attribution précise n'est pas possible dans ce cas. Trois structures ont donc été globalement proposées : T<sub>10</sub> et/ou T<sub>11</sub> et/ou T<sub>12</sub>. De même, il est difficile de savoir si la structure à -61 ppm est porteuse ou non de fonctions Si-OH (T<sub>21</sub> ou T<sub>20</sub>, respectivement). Si des groupes SiOH sont présents (T<sub>11</sub>, T<sub>12</sub> et T<sub>21</sub>), ils sont probablement en liaison hydrogène avec le bois. Si ce n'est pas le cas (T<sub>10</sub> et T<sub>20</sub>), la liaison est covalente (Bois-O-Si) puisque toutes les liaisons Si-OMe ont été clivées. A noter qu'avec T<sub>11</sub>, les deux types de liaisons sont présents dans la même structure.

Il apparaît donc qu'avec 8% d'eau, et le DBTDL comme catalyseur, le MTMS se trouve fixé à l'intérieur du bois sous la forme d'un polymère tridimensionnel (motif majoritaire), probablement attaché aux polymères lignocellulosiques via des motifs mono- et dicondensés, les liaisons avec le bois étant de type hydrogène et/ou covalent. A noter que la présence de polymères non liés au bois n'est pas non plus exclue.

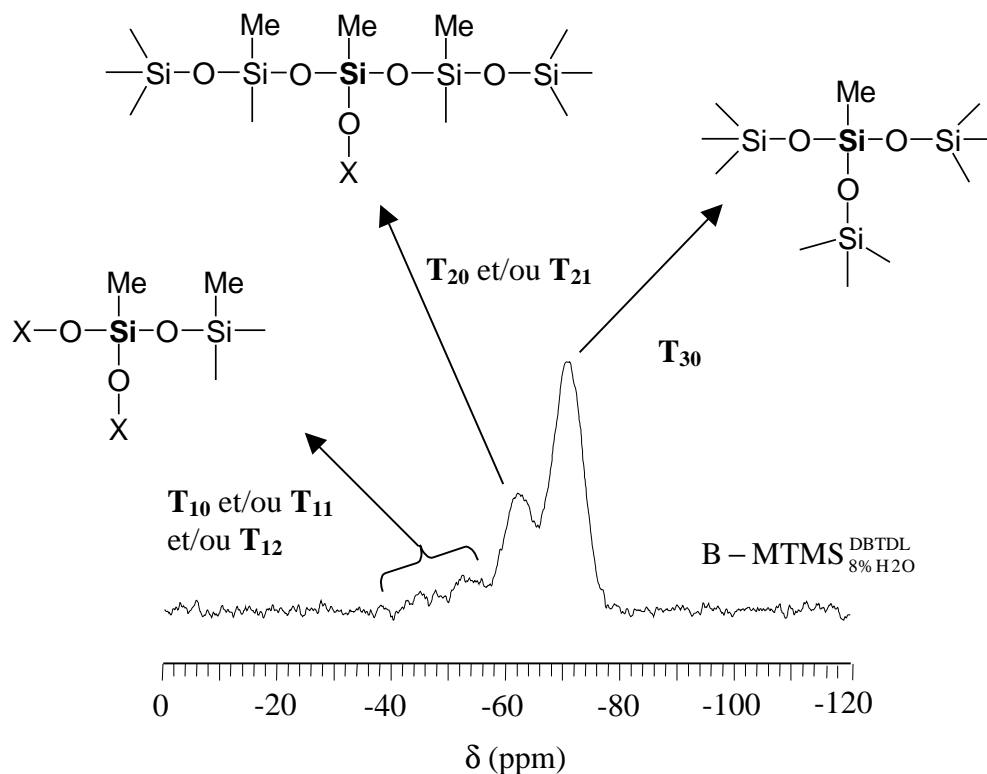


Figure IV-16 Spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  du bois contenant 8% d'eau, après modification par MTMS (B - MTMS<sup>DBTDL</sup> 8% H<sub>2</sub>O) (X = Bois ou H ou -CH<sub>3</sub> résiduel)

## 2. Réaction en présence d'eau libre

Dans un deuxième temps, les réactions ont été effectuées sur des éprouvettes contenant différentes teneurs en eau libre, au-dessus du PSF (présence d'eau libre et d'eau liée). Les différentes teneurs ont été obtenues en conditionnant des plaquettes extraites pendant 6 semaines à 100% d'humidité relative (HR), puis en les immergeant dans l'eau pendant des périodes de temps variables (ou bien par imprégnation à la trompe à eau pour la plus forte teneur en eau).

## 2.1. Gain de masse après réaction (WPG)

Les différents gains de masse obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV-3.

**Tableau IV-3** WPG obtenus après réaction entre le MTMS et les plaquettes de pin maritime contenant différentes teneurs en eau libre (catalyse par DBTDL)

Temps d'immersion (s)	30	60	60	120	180	Imp. Vide/P.atm
Teneur en eau totale (%)*	69	77	79	87	105	151
Teneur en eau liée (%)*	35	34	38	38	43	43
Teneur en eau libre (%)*	34	43	41	49	62	108
WPG (%)	3,7	4,8	4,8	5,7	5,8	4,7

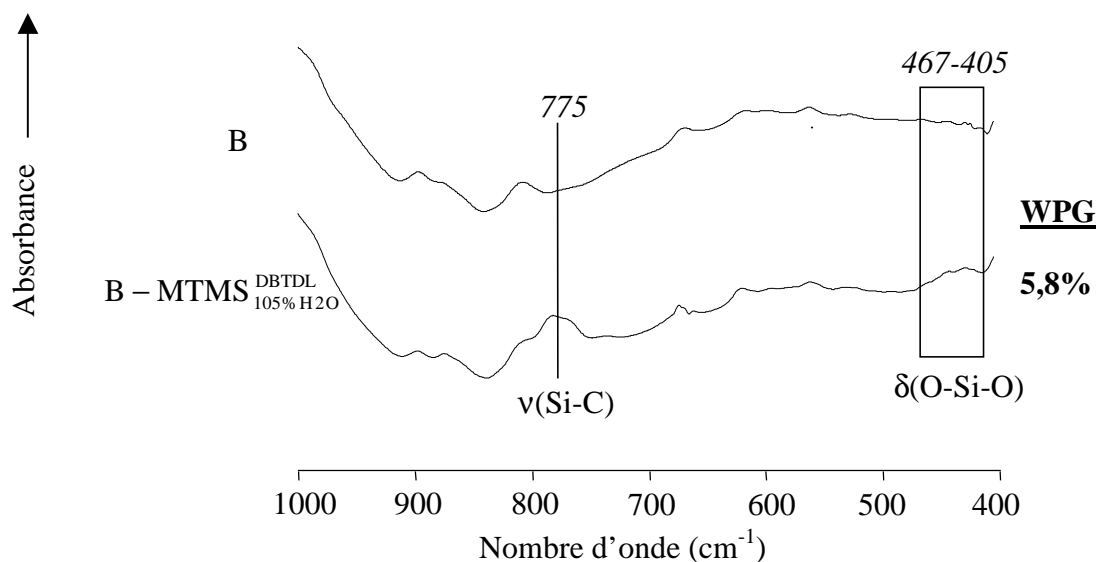
\* Pourcentage massique par rapport au bois sec (mesure par relaxométrie).

Après immersion dans l'eau, on constate que la teneur en eau liée augmente également, pour atteindre un palier à 43%.

Quelle que soit la quantité d'eau libre dans les échantillons, des WPG assez faibles ont été obtenus (autour de 4-6%), indiquant que la fixation du MTMS a été défavorisée en présence d'eau libre. Ce résultat est en accord avec la diminution progressive du WPG constatée au-dessus de 8% d'eau (Figure IV-1) et avec le faible WPG obtenu lors de la modification des contrôles au chapitre précédent (Tableau III-3, Chapitre III, Paragraphe B-I.1). Il est probable qu'ici aussi, la présence d'eau libre ait favorisé la condensation entre molécules de MTMS, au détriment de leur fixation. En raison du faible WPG obtenu, seule la caractérisation infrarouge a été effectuée et un seul spectre a été représenté.

## 2.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Le spectre de l'éprouvette contenant 105% d'eau (62% d'eau libre) est présenté Figure IV-17, avec son attribution ( $B - \text{MTMS}_{105\% \text{H}_2\text{O}}^{\text{DBTDL}}$ ). Seule la vibration  $\nu_{\text{Si-C}}$  a été clairement identifiée, à  $775 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure IV-17** Spectres d'absorbance IRTF (entre  $400$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) du bois contenant  $105\%$  d'eau, avant ( $B$ ) et après modification par  $\text{MTMS}$  ( $B - \text{MTMS}_{105\% \text{H}_2\text{O}}^{\text{DBTDL}}$ )

## II. Catalyse par EtNH<sub>2</sub>

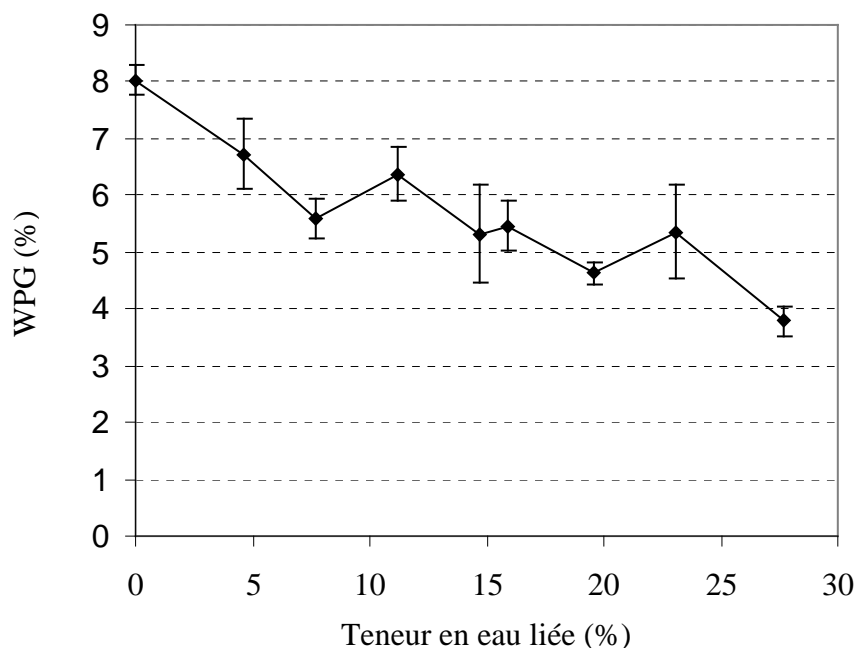
Les expériences décrites au paragraphe B-I ont été reconduites en remplaçant DBTDL par EtNH<sub>2</sub>. L'éthylamine n'est pas un catalyseur de l'hydrolyse des alcoxysilanes comme DBTDL, mais elle favorise leur condensation avec les substrats hydroxylés comme la silice (Blitz et *al.*, 1987 ; Bogart et Leyden, 1994 ; White et Tripp, 2000a). Elle a permis d'améliorer fixation du MTMS à l'intérieur du bois préalablement carbamoylé et hydrolysé (Chapitre III, Paragraphe B-I.2) et en milieu anhydre, elle a favorisé la condensation entre les groupements hydroxyles du bois et le PTMS (Paragraphe A-I.). L'influence de l'eau sur cette dernière réaction a donc été ici étudiée, avec MTMS comme alcoxysilane modèle.

### 1. Réaction en présence d'eau liée

#### 1.1. Gain de masse après réaction (WPG)

La Figure IV-18 présente l'évolution du WPG, après réaction avec le MTMS, en fonction de la teneur en eau liée du bois. Contrairement à la réaction avec DBTDL, aucune fixation optimale n'a été obtenue pour une teneur en eau donnée. En fait, le gain de masse est maximal lorsqu'il n'y a pas d'eau dans le milieu (WPG = 8%). A titre de comparaison, un WPG de 12% avait été obtenu avec PTMS, dans des conditions anhydres, mais la masse molaire de ce dernier était également plus importante (groupe propyle à la place du groupe méthyle). Sur la Figure IV-18, le WPG diminue avec la quantité d'eau adsorbée, indiquant que l'eau a un effet négatif sur la fixation de MTMS. Puisque EtNH<sub>2</sub> n'est pas un bon catalyseur de l'hydrolyse, il est possible que les molécules d'eau adsorbées empêchent le catalyseur d'accéder aux fonctions hydroxyles du bois, limitant le nombre de condensations avec ces groupes (Figure IV-6). Un tel comportement a en effet été observé lors de la modification chimique de la silice par des alcoxysilanes (Bogart et leyden, 1994). Il est également possible que le caractère acide des molécules d'eau perturbe les équilibres acido-basiques, défavorisant la formation des anions (Figure IV-6) (Ficini et *al.*, 1977). A noter que la catalyse par EtNH<sub>2</sub> n'a pas permis d'atteindre les 12% de WPG mesurés avec 8% d'eau liée et DBTDL comme catalyseur (B – MTMS<sup>DBTDL</sup><sub>8%H<sub>2</sub>O</sub>).

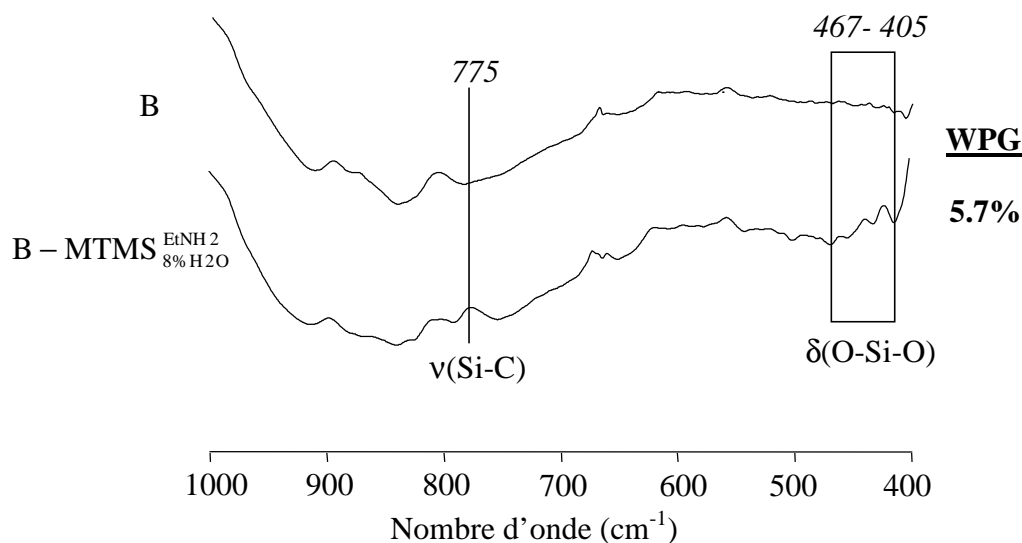




**Figure IV-18** Evolution des WPG après réaction entre le MTMS et les plaquettes de Pin maritime contenant différentes teneurs en eau liée : catalyse par  $\text{EtNH}_2$

### 1.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

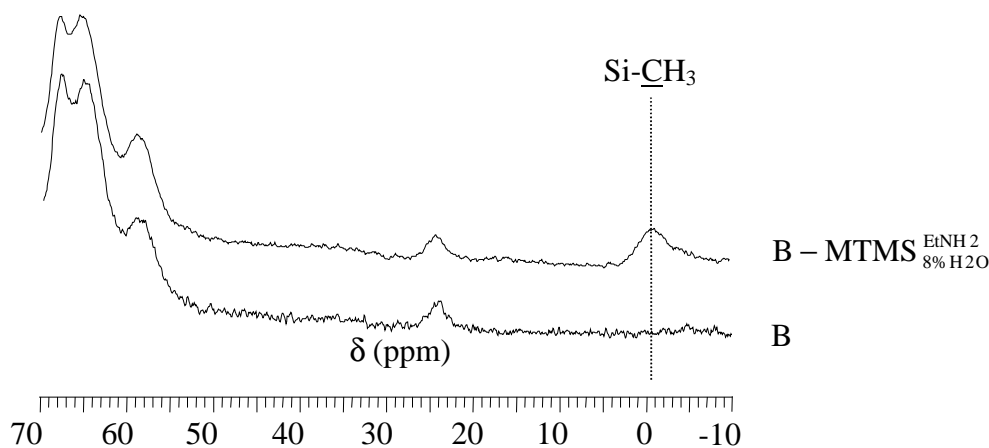
Les plaquettes modifiées ont été caractérisées par la spectroscopie infrarouge, mais seuls les résultats obtenus à partir de l'échantillon contenant 8% d'eau ( $\text{B-MTMS}_{8\% \text{H}_2\text{O}}^{\text{EtNH}_2}$ ) ont été représentés (Figure IV-19). La bande  $\nu_{\text{Si-C}}$  du groupe méthyle du MTMS a une nouvelle fois été identifiée à  $775 \text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations observées entre  $467$  et  $405 \text{ cm}^{-1}$  ont été associés aux déformations  $\delta_{\text{O-Si-O}}$  des ponts siloxanes formés après condensation des molécules de MTMS entre elles.



**Figure IV-19** Spectres d'absorbance IRTF (entre 400 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) du bois contenant 8% d'eau, avant (B) et après modification par MTMS (  $B - \text{MTMS}^{\text{EtNH}_2}_{8\% \text{H}_2\text{O}}$  )

### 1.3. RMN CP-MAS du $^{13}\text{C}$

Le groupe méthyle du MTMS a également été identifié sur le spectre RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  de  $B - \text{MTMS}^{\text{EtNH}_2}_{8\% \text{H}_2\text{O}}$  (Figure IV-20).

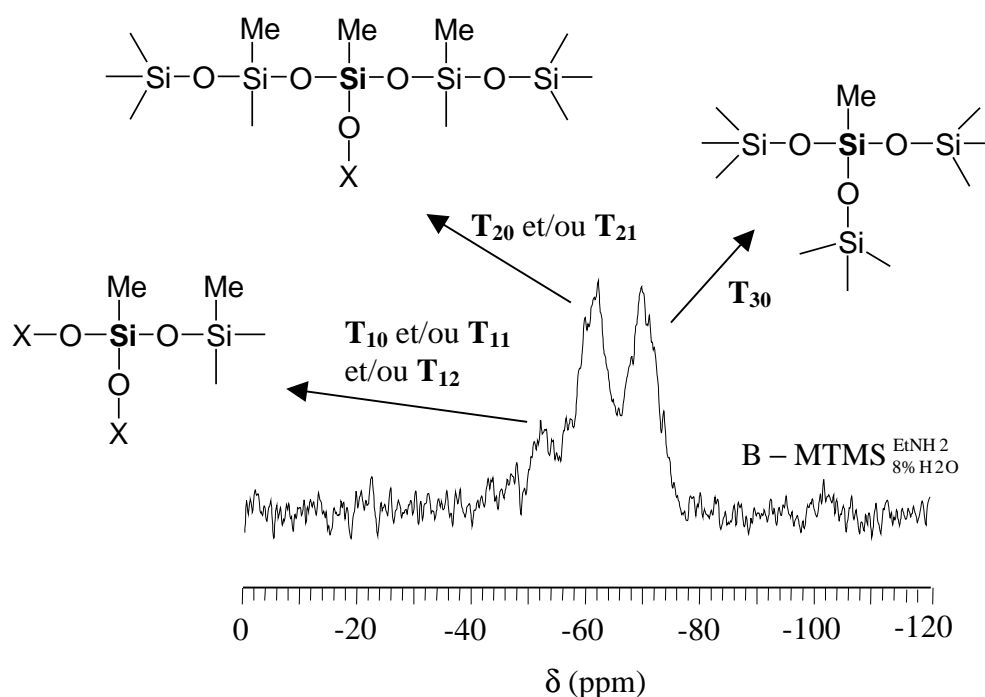


**Figure IV-20** Spectres RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  du bois contenant 8% d'eau, avant (B) et après modification par MTMS (  $B - \text{MTMS}^{\text{EtNH}_2}_{8\% \text{H}_2\text{O}}$  )

Les carbones des méthoxyles (attendus vers 50 ppm) n'ont pas été observés, indiquant que les liaisons Si-OMe ont été clivées au cours de la réaction.

#### 1.4. RMN CP-MAS du $^{29}\text{Si}$

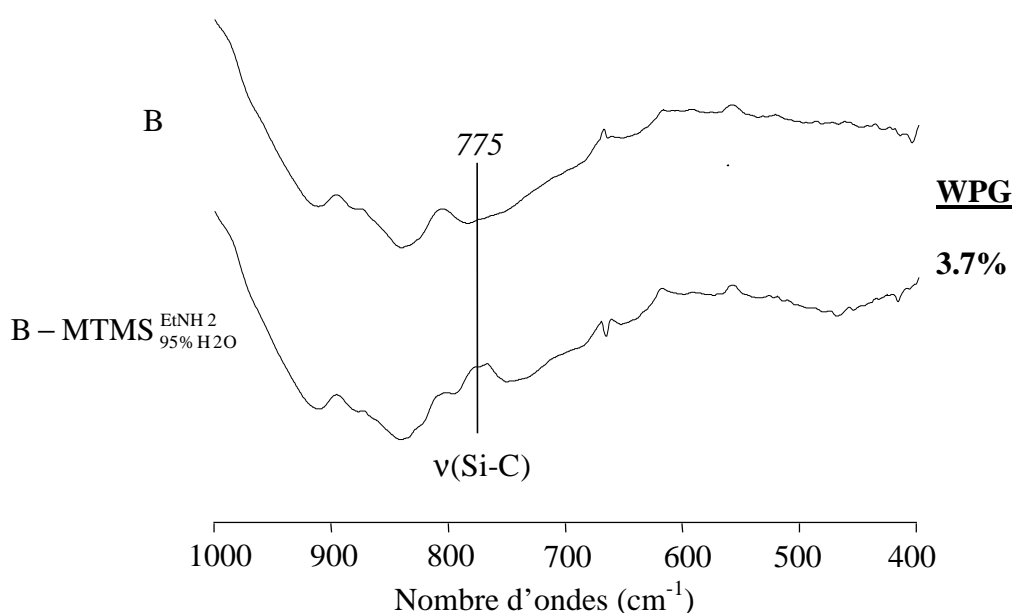
Le spectre RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  de B-MTMS $_{8\%H_2O}^{\text{EtNH}_2}$  est présenté Figure IV-21. Les trois signaux détectés à -47, -61 et -71 ppm ont été attribués directement sur le spectre, par analogie avec les résultats obtenus en présence de DBTDL (B-MTMS $_{8\%H_2O}^{\text{DBTDL}}$ , Figure IV-16). La principale différence entre les deux catalyseurs se situe au niveau de l'intensité relative des signaux, la proportion en structures tricondensées (3 ponts siloxanes) étant beaucoup plus faible avec EtHN $_2$ . Ce dernier ne catalysant pas l'hydrolyse des alcoxysilanes, les condensations entre molécules de MTMS ont probablement été plus limitées dans ce cas. Encore une fois, le MTMS apparaît fixé à l'intérieur du bois sous la forme de polysiloxanes, via un certain nombre de liaisons hydrogène et/ou covalentes (voir discussion paragraphe B-I.1.4).



**Figure IV-21** Spectre RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  du bois contenant 8% d'eau, après modification par MTMS (B-MTMS $_{8\%H_2O}^{\text{EtNH}_2}$ ) (X = Bois ou H ou  $-\text{CH}_3$  résiduel)

## 2. Réaction en présence d'eau libre

Puisque le WPG diminue avec la teneur en eau, une seule expérience a été réalisée au-dessus du PSF. Des plaquettes contenant 95 % d'eau (58 % d'eau libre) ont une nouvelle fois été modifiées et ont conduit à un WPG de 3,7 %. Ce résultat est en accord avec le faible WPG obtenu lors de la modification des contrôles au chapitre précédent (Tableau III-4, Chapitre III, paragraphe B-I.2.) et confirme l'impact négatif de l'eau sur la condensation entre MTMS et le bois en présence de EtNH<sub>2</sub>. Seule l'analyse infrarouge a été effectuée et a permis de confirmer la présence de méthylsilane à l'intérieur du bois (Figure IV-22).



**Figure IV-22** Spectres d'absorbance IRTF (entre 400 et 1000 cm<sup>-1</sup>) du bois contenant 95% d'eau, avant (B) et après modification par MTMS ( B - MTMS<sup>EtNH<sub>2</sub></sup><sub>95% H<sub>2</sub>O</sub> )

## C. GONFLEMENT CHIMIQUE APRÈS RÉACTION ET RÉSISTANCE AU LESSIVAGE A L'EAU

Le gonflement chimique après réaction des éprouvettes ayant donné les meilleurs résultats a été mesuré dans les directions radiales et tangentielles, à l'état sec ( $S_R$  et  $S_T$ , respectivement). La résistance au lessivage à l'eau a également été évaluée au cours de deux cycles immersion/séchage constitués chacun d'une période d'immersion dans l'eau de quatre jours (saturation préalable des éprouvettes), suivie d'une nuit de séchage à 105°C. Le WPG, a alors été recalculé après chaque période de séchage, toujours par rapport au bois sec avant réaction. Les réactions en milieu anhydre n'ayant été étudiées qu'à partir de sciure (réaction avec PTMS et ETAS, paragraphe A), ces traitements ont été reconduits sur des plaquettes (20 x 20 x 5 mm<sup>3</sup>, R x T x L).

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV-4.

**Tableau IV-4** Gonflement chimique et résistance au lessivage à l'eau après traitement par PTMS, ETAS et MTMS, dans des conditions variables

Echantillons	B-PTMS	B-ETAS	B – MTMS <sup>EtNH<sub>2</sub> 0% H<sub>2</sub>O</sup>	B – MTMS <sup>EtNH<sub>2</sub> 8% H<sub>2</sub>O</sup>	B – MTMS <sup>DBTDL 8% H<sub>2</sub>O</sup>
Teneur en eau dans le bois* (%)	0	0	0	8	8
Catalyseur	EtNH <sub>2</sub>	Non	EtNH <sub>2</sub>	EtNH <sub>2</sub>	DBTDL
Gonflements chimiques					
$S_R$ (%)	-0,7	-0,7	-0,4	-1,7	-0,9
$S_T$ (%)	2,0	0,9	0,6	-0,1	-0,1
WPG après réaction (%)	7,0	8,8	8,0	5,6	14,7
WPG après 4 jours dans l'eau (%)	5,6	1,0	3,9	2,7	13,2
WPG après 8 jours dans l'eau (%)	5,4	0,8	2,8	2,5	12,7

\* Pourcentage massique, calculé par rapport au bois sec

En milieu anhydre, les 7 à 8,8% de WPG ont conduit à un léger gonflement dans la direction tangentielle et à un retrait dans la direction radiale, quel que soit le silane utilisé. En milieu non anhydre, les réactions ont uniquement conduit à des retraits, même avec 14,7 % de WPG (B – MTMS<sup>DBTDL</sup><sub>8% H<sub>2</sub>O</sub>). Ces faibles gonflements à l'état sec, voire ces retraits, sont assez inhabituels pour ce type de modification. Il est probable qu'à l'état sec, des interactions spécifiques existent entre les siloxanes (ou polysiloxanes) greffés à l'intérieur du bois, et les groupements hydroxyle des polymères lignocellulosiques, entraînant localement un retrait. Ces interactions pourraient être amplifiées par la présence de groupes silanols dans le cas des traitements non anhydres. Un comportement similaire avait en effet été noté dans le cas du bois contenant des groupes silanols (W-IPTES<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, Chapitre III, paragraphe A-II.2.2.).

Après quatre jours dans l'eau, une diminution du WPG de plus de 50% a été mesurée pour B-ETAS et B – MTMS<sup>EtNH<sub>2</sub></sup><sub>0% H<sub>2</sub>O</sub>, suggérant une hydrolyse des liaisons Bois-O-Si formées en milieu anhydre. L'hydrolyse semble plus difficile avec B-PTMS, puisqu'une diminution de seulement 20% a été notée. Ce résultat pourrait être attribué au caractère plus hydrophobe du groupe propyle. Pour les réactions en milieu non anhydre, le WPG a diminué de 50% avec B – MTMS<sup>EtNH<sub>2</sub></sup><sub>8% H<sub>2</sub>O</sub> mais de seulement 10% avec B – MTMS<sup>DBTDL</sup><sub>8% H<sub>2</sub>O</sub>. Dans ce dernier cas, la proportion en polysiloxanes tridimensionnels était beaucoup plus importante à l'intérieur du bois (Chapitre IV, paragraphe B-I-1.4) et il est probable que l'eau ait eu plus de difficultés à accéder aux sites hydrolysables.

Après 4 jours supplémentaires dans l'eau, des baisses de WPG inférieures à 4% ont été notées avec B-PTMS et B – MTMS<sup>DBTDL</sup><sub>8% H<sub>2</sub>O</sub> alors qu'elles étaient de 7, 20 et 28% avec B – MTMS<sup>EtNH<sub>2</sub></sup><sub>8% H<sub>2</sub>O</sub>, B-ETAS et B – MTMS<sup>EtNH<sub>2</sub></sup><sub>0% H<sub>2</sub>O</sub>, respectivement. Ces derniers résultats confirment que les liaisons formées avec B-PTMS et B – MTMS<sup>DBTDL</sup><sub>8% H<sub>2</sub>O</sub> sont beaucoup plus stables.

## **D. CONCLUSION**

Au cours de ce chapitre, les interactions entre les polymères lignocellulosiques du bois et la fonction triméthoxysilane ont été étudiées, en fonction du type de catalyseur (DBTDL ou EtNH<sub>2</sub>) et de la présence ou non d'eau dans le milieu. La condensation de cette fonction avec les groupements hydroxyles du bois a été confirmée en milieu anhydre, en présence de EtNH<sub>2</sub>, mais les liaisons formées dans ces conditions se sont avérées peu résistantes au lessivage à l'eau. Des résultats similaires ont par ailleurs été obtenus avec la fonction triacétoxysilane.

La présence d'eau dans le milieu s'est avérée néfaste pour toutes les réactions catalysées par EtNH<sub>2</sub>, alors qu'avec DBTDL, elle a permis d'optimiser le greffage dans certaines conditions : un WPG maximal a en effet été obtenu avec MTMS, lorsque l'eau était présente sous forme adsorbée à l'intérieur du bois et que sa teneur était de 8%. Le greffage obtenu dans ces conditions a également permis d'améliorer grandement la résistance au lessivage à l'eau.

Finalement, l'analyse RMN CP-MAS <sup>29</sup>Si a montré que les alcoxysilanes étaient fixés à l'intérieur du bois sous forme de polysiloxanes plus ou moins polymérisés, en fonction des conditions de la réaction. En milieu anhydre, des structures avec un ou deux ponts siloxanes autour du silicium ont plutôt été formées alors qu'en présence d'eau, la formation de polymères tridimensionnels (3 ponts siloxanes autour du Si) a été favorisée, surtout avec DBTDL.

# **CONCLUSION**

# **GÉNÉRALE**





## Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet européen financé par le 5<sup>ème</sup> PCRD (projet « HYDROPHOB », contrat N° QLK5-CT-2002-01439), qui avait pour but d'améliorer la durabilité du bois grâce à des traitements à base de composés organosiliciés hydrophobes. En ce qui concerne notre implication dans le projet, une étude fondamentale des phénomènes au niveau moléculaire lors de la modification chimique du Pin maritime (*Pinus pinaster*) par des trialkoxysilanes modèles diversement substitués, a été envisagée.

Dans un premier chapitre, la modification chimique du bois à partir du 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (IPTES) et son couplage ultérieur avec le méthyltriméthoxysilane (MTMS) ont été étudiés. Avec DBTDL comme catalyseur, un greffage covalent entre les groupements hydroxyle du bois et la fonction isocyanate a été obtenu à l'intérieur des parois cellulaires, sans affecter la fonction triéthoxysilane en bout de chaîne. En présence d'eau, il a alors été possible de fixer durablement des polymères de MTMS, grâce à ces sites. Contrairement à DBTDL, l'utilisation d'un catalyseur tel que EtNH<sub>2</sub> a permis d'obtenir un greffage significatif en deux étapes : i) hydrolyse des fonctions triéthoxysilanes en silanols, ii) condensations des sites silanol avec MTMS. Le DBTDL étant un bon catalyseur de l'hydrolyse, il a apparemment favorisé l'homopolymérisation de MTMS à l'extérieur du bois, au détriment de sa fixation. EtNH<sub>2</sub> n'étant pas un bon catalyseur de l'hydrolyse, l'homopolymérisation a probablement été limitée dans ce cas. L'amine intervient alors sûrement en déprotonant les sites silanols relativement acides (plus acides que les sites phénoliques à l'intérieur du bois). Ces derniers deviennent alors très nucléophiles et peuvent attaquer directement le MTMS. La fixation de MTMS a tout de même pu être réalisée en présence de DBTDL, en effectuant les étapes i) et ii) simultanément. Cette dernière méthode devrait d'ailleurs permettre de limiter les condensations constatées entre motifs triéthoxysilane voisins, lors de l'étape i), et favoriser les condensations avec MTMS.

Les tentatives réalisées à partir du 3-glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) à la place de IPTES n'ont pas donné de résultats satisfaisants et cette méthode de fonctionnalisation chimique a donc été abandonnée.

Dans un deuxième chapitre, les interactions entre les polymères lignocellulosiques du bois et la fonction triméthoxysilane ont été étudiées, en fonction du type de catalyseur (DBTDL ou EtNH<sub>2</sub>) et de la présence ou non d'eau dans le milieu. La condensation de cette fonction avec les groupements hydroxyles du bois a été confirmée en milieu anhydre, en

## *Conclusion générale*

présence de  $\text{EtNH}_2$ , mais comme on pouvait s'y attendre, les liaisons formées dans ces conditions se sont avérées peu résistantes au lessivage à l'eau. Il a tout de même été possible de condenser des polymères de MTMS à l'intérieur du bois, mais dans des conditions bien précises : un greffage significatif et résistant aux lessivages à l'eau a en effet été obtenu en présence de DBTDL, avec une teneur en eau de 8% à l'intérieur du bois (eau liée uniquement). Il apparaît donc possible de fixer durablement les alcoxy-silanes dans le bois, dans des conditions bien contrôlées et sans avoir recours à un agent couplage comme IPTES.

Cette étude a donc permis d'élucider un certain nombre de mécanismes intervenant lors de la modification chimique du bois par les trialkoxysilanes et devrait être utile au développement futur de ces composés dans le domaine de la préservation du bois. Utilisés dans des conditions bien contrôlées, ils pourraient permettre de greffer des fonctionnalités inédites à l'intérieur du bois (motifs hydrophobes, biocides, photostabilisants ou ignifugènes, etc...). La formation des ponts siloxanes observée après le traitement par IPTES suivi de l'hydrolyse pourrait également être exploitée dans le cadre d'un traitement visant à greffer une monocouche hydrophobe à la surface du bois. Enfin, les phénomènes de retrait atypiques observés après ce type de traitement pourraient être utiles à la compréhension des mécanismes de gonflement dans les directions radiales et tangentielles à l'intérieur des parois cellulaires.

Ce travail de thèse a fait l'objet de :

✓ 5 publications :

- ❑ Tingaut, P., Weigenand, O., Mai, C., Militz, H., Sèbe\*, G. **2006**. Chemical reaction of alkoxy silane molecules in wood modified with silanol groups. *Holzforschung*, 60(3), 271-277.
- ❑ Tingaut, P., Weigenand, O., Militz, H., De Jéso, B., Sèbe\*, G. **2005**. Functionalisation of wood by reaction with 3-isocyanatopropyltriethoxysilane: Grafting and hydrolysis of the triethoxysilane end groups. *Holzforschung*, 59(4), 397-404.
- ❑ Tingaut, P., Weigenand, O., Militz, H., De Jéso, B., Sèbe\*, G. **2005**. Chemical grafting of reactive triethoxysilane end groups in maritime pine sapwood (*Pinus Pinaster Soland*). Dans: *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> SCWM*, Göttingen (Allemagne).
- ❑ Tingaut, P., Sèbe\*, G., Safou Tchiamia, R., De Jéso, B., Grelier, S., Pétraud, M. **2005**. Modification de la structure chimique du bois à partir d'alkoxy silanes. *Les Cahiers Scientifiques du Bois*, n° 3, 225-233.
- ❑ Sèbe\*, G., Tingaut, P., Safou Tchiamia, R., Pétraud, M., Grelier, S., De Jéso, B. **2004**. Chemical reaction of maritime pine sapwood (*Pinus pinaster Soland*) with alkoxy silane molecules: A study of chemical pathways, *Holzforschung*, 58, 511-518.

✓ 4 communications orales :

- ❑ **International PhD workshop on Wood as a building material**, Trondheim (Norvège), **Mai 2006**. "*Chemical modification of the molecular structure of wood to improve its material performances: reaction with silicon compounds*"
- ❑ **The 2<sup>nd</sup> European Conference on Wood Modification (SCWM)**, Göttingen (Allemagne), **Octobre 2005**. "*Chemical grafting of reactive triethoxysilane end groups in maritime pine sapwood (Pinus Pinaster Soland)*"
- ❑ **6<sup>ème</sup> Colloque Sciences et Industrie du Bois**, Epinal (France), **Novembre 2004**. "*Modification de la structure chimique du bois à partir de composés organosiliciés*"
- ❑ **Forum Scientifique "Quel recherche pour le développement du Gabon"**, Bordeaux (France), **Avril 2004**. "*Vers une utilisation de composés organosiliciés pour l'hydrophobisation du bois*"

✓ 1 communication par voie d'affichage:

- ❑ **Journée annuelle de l'Ecole Doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur**, Bordeaux (France), **Juin 2005**. "*Modification de la structure chimique du bois à partir de composés organosiliciés*"

En outre, des travaux relatant la modification chimique du bois à partir de composés organosiliciés, à travers la réaction de transesterification, ont été entrepris avec les docteurs Nihat Sami Cetin et Nilgul Özmen. Ces études ont fait l'objet de 2 publications:

- ❑ Özmen\*, N., Çetin, N.S., Tingaut, P., Sèbe\*, G. **2006**. A new route for the functionalisation of wood through transesterification reactions. European Polymer Journal, 42 (7), 1617-1624.
- ❑ Çetin\*, N.S., Özmen, N., Tingaut, P., Sèbe\*, G. **2005**. New transesterification reaction between acetylated wood and tetramethoxysilane: a feasibility study. European Polymer Journal, 41(11), 2704-2710.

**PARTIE**

**EXPÉRIMENTALE**



## **A. PROCÉDURES GÉNÉRALES**

### **I. Produits chimiques**

Le méthyltriméthoxysilane (MTMS), l'octyltriéthoxysilane (OTES), le métacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS) et l'éthyltriacétoxysilane (ETAS) ont été fournis par la société Dow Corning (Belgique). Les autres produits chimiques ont été achetés à la société Aldrich (France). Tous ces produits ont été utilisés sans autre purification.

### **II. Solvants**

Les solvants utilisés sont des solvants provenant des sociétés SDS et Aldrich. Le Diméthylformamide (DMF) a été séché sur tamis moléculaire (4Å). Tous les autres solvants ont été employés sans autre purification.

### **III. Matières premières**

Le bois de Pin maritime nous a été fourni par l'entreprise Clédard et fils localisée à Villefranche du Périgord (Dordogne). Nous l'en remercions.

## **B. SUPPORTS RÉACTIONNELS**

Au cours de ce travail de thèse, deux types de supports ont été utilisés pour effectuer les modifications chimiques sur le bois de Pin maritime : la sciure et les plaquettes. Le bois fonctionnel (aubier) a essentiellement été employé quelque soit le type de support réactionnel utilisé.

La sciure a été obtenue après broyage au Wiley (Tamis de 40 mesh, 0.4 mm) d'une sciure provenant de rejets de scierie. Des plaquettes de dimensions 20 x 20 x 5 mm<sup>3</sup> (R x T x L) ont également été prélevées dans des planches d'aubier de Pin maritime. Les éprouvettes ont été découpées de façon à ce que les cernes de croissance soient strictement parallèles à la direction tangentielle.



## **C. ÉLIMINATION DES EXTRACTIBLES DU BOIS**

La sciure et les plaquettes de départ ont préalablement été extraites au Soxhlet, pendant 8h avec un mélange toluène/éthanol (2 : 1/v : v), puis 8 h avec de l'eau. Après extraction, le matériel lignocellulosique (sciure et plaquettes) est séché à l'air pendant une nuit sous une hotte aspirante de laboratoire, puis stocké dans un conteneur adapté.

Avant chaque réaction, le bois (sciure ou plaquettes) a été séché à l'étuve pendant quinze heures à 105°C, puis conditionné pendant 30 minutes sous vide dans un dessiccateur contenant du pentoxyde de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). La masse sèche, et les dimensions sèches dans le cas des plaquettes, ont ensuite été déterminées.

## **D. TECHNIQUES D'ANALYSE**

### **I. Chromatographie GC-FID**

Les analyses de chromatographie gaz couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) ont été effectuées sur un appareil Intersmat IGC 121FL. Des températures d'injecteur et de détecteur de 200°C et 250°C ont été utilisées, respectivement. La température du four a été fixée à 60°C (isotherme). L'azote (N<sub>2</sub>) a été employé comme gaz vecteur, avec une pression d'injection de 0.6 bar et un débit de 70 mL/min. A chaque injection, un volume de 4 µL de produit a été introduit dans l'appareil. La séparation des produits a été obtenue au moyen d'une colonne Supelcowax 10 column (Supelco, Bellefonte INC., Pennsylvania), avec les dimensions suivantes: 30 m x 0.25 mm (Longueur x diamètre interne), et 0.25 µm d'épaisseur de film. L'acquisition des données ainsi que l'intégration des pics ont été réalisées en utilisant le logiciel Chromquest.

## II. Spectrométrie

### 1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) haute résolution

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  quantitatifs des réactifs de départ ont été enregistrés sur des appareils Bruker AC 250 et DPX 300, dans le  $\text{CDCl}_3$  (tube 5 mm). Pour chaque expérience, l'acquisition a été effectuée sur 16 accumulations et les spectres ont été calibrés sur le signal du chloroforme à 7.26 ppm.

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  qualitatifs des réactifs de départ ont été enregistrés sur des appareils Bruker AC 250 opérant à 62.89 MHz et DPX 300 opérant à 75.47 MHz., dans le  $\text{CDCl}_3$ . Les spectres ont été calibrés sur le signal du chloroforme à 77 ppm.

Les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  qualitatifs des réactifs de départ ont été enregistrés sur un appareil Bruker DPX 300 opérant à 75.47 MHz. L'acétylacétonate de chrome ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ) a été ajouté comme agent de relaxation.

Les spectres de RMN du carbone  $^{13}\text{C}$  et du silicium  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide CP-MAS (Cross Polarisation-Magic Angle Spinning) ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Bruker DPX 400, fonctionnant à une fréquence de 100.61 MHz pour le  $^{13}\text{C}$  et 79.49 MHz pour le  $^{29}\text{Si}$ . Les échantillons ont été introduits dans un rotor MAS en zirconium de 4 mm de diamètre, tournant à une vitesse de 4 à 8 kHz. Les déplacements chimiques ont été attribués par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence externe. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 16h (25 000 accumulations).

### 2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) basse résolution ou relaxométrie

#### 2.1. Appareillage et mesure

L'appareil utilisé est un Bruker Minispec PC120 travaillant en mode impulsif. Le champ magnétique est assuré par un aimant permanent de 0.47 Tesla, thermostaté à 40°C. La fréquence de résonance de l'hydrogène est de 20 MHz.

La relaxométrie a été employée pour doser l'eau dans le bois, à partir de la séquence impulsif de Carr-Purcell-Meibomm-Gill (Labbé et *al.*, 2002 ; Labbé et *al.*, 2006). En

choisissant un temps  $\tau$  entre les impulsions approprié, le signal RMN uniquement dû à la phase liquide du bois a été obtenu. Les impulsions à  $90^\circ$  et  $180^\circ$  durent respectivement 2.85  $\mu\text{s}$  et 5.60  $\mu\text{s}$ . Après un traitement mathématique du signal par le programme Contin, les signaux RMN sont alors décomposés en une distribution continue de temps de relaxation ( $T_2$ ).

La sonde permet l'introduction d'un échantillon de 8 mm de diamètre et de 15 mm de long. Dans une expérience classique, l'échantillon doit être placé au centre de la bobine de manière à ce que l'ensemble de l'échantillon soit considéré lors de la mesure. Le temps mort de cette sonde de 10 mm est de 7  $\mu\text{s}$ . Avant toute mesure, l'appareil est calibré par des tubes scellés fournis par la société Bruker. Ces tubes permettent de régler des paramètres essentiels comme la durée des impulsions ( $90^\circ$  et  $180^\circ$ ), l'homogénéité du champ, etc...

Au cours de ce travail de thèse, toutes les mesures ont été effectuées à une température de  $20^\circ\text{C}$ , qui est assurée par un circuit d'eau contenant un antigel. En fonction de la teneur en eau des échantillons, deux types d'acquisitions ont été réalisées afin d'optimiser le signal. Pour des échantillons contenant une teneur en eau inférieure au PSF, un temps  $\tau$  entre les impulsions de 150  $\mu\text{s}$ , un gain de 88 et un nombre de points égal à 200 ont été utilisés. Pour une teneur en eau supérieure au PSF, un  $\tau$  de 300  $\mu\text{s}$ , un gain de 79 et un nombre de points de 600 ont été employés.

Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 1h (1000 accumulations), avec un temps d'attente entre chaque expérience de 3s.

## **2.2. Taille des échantillons**

Toutes les mesures ont été réalisées afin d'évaluer la teneur en eau de plaquettes extraites d'aubier de Pin maritime, de dimensions d'origine  $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$  (R x T x L). Pour chaque expérience, une plaquette a été découpée dans le sens radial et un échantillon de dimensions  $20 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$  (R x T x L) a été analysé. Cette découpe est nécessaire car la plaquette d'origine ne rentre pas entièrement dans le tube RMN de 10 mm.

## **2.3. Détermination des droites d'étalonnage**

Afin de pouvoir déterminer la quantité d'eau présente dans un échantillon à partir de son spectre RMN  $T_2$ , deux droites d'étalonnage  $m = f(\text{aire mesurée})$  ont été déterminées, en fonction de la teneur en eau des échantillons. Une méthodologie analogue à celle mise en

place dans la littérature a été utilisée (Labbé, N., 2002). Des plaquettes avec des teneurs en eau variables ont été obtenues puis analysées en RMN basse résolution.

### 2.3.1. Teneurs en eau inférieures au PSF

Des plaquettes extraites d'aubier de Pin maritime de dimensions 20 x 2 x 5 mm<sup>3</sup> (R x T x L) ont été séchées pendant 15 heures à 105°C, puis conditionnées à différentes humidités relatives (HR), pendant deux semaines, dans des bocaux contenant des solutions salines saturées. Tous les bocaux ont été placés dans une chambre climatique à une température constante de 23°C. Les sels qui ont été utilisés sont rassemblés dans le Tableau V-1.

**Tableau V-1** Différentes humidités relatives obtenues avec des solutions salines, à 23°C

Solution saline	LiCl	AcK	MgCl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	MgNO <sub>3</sub>	Chambre climatique	NaCl	KCl	Eau
HR (%)	12	22	33	43	53	65	75	85	100

La quantité d'eau absorbée est déterminée en soustrayant la masse sèche de l'échantillon à sa masse mesurée après conditionnement.

### 2.3.2. Teneurs en eau supérieures au PSF

Des plaquettes extraites d'aubier de Pin maritime de dimensions 20 x 2 x 5 mm<sup>3</sup> (R x T x L) ont été séchées pendant 15 heures à 105°C, puis conditionnées à 100% d'humidité relative pendant six semaines. Les échantillons ont ensuite été immergés dans l'eau distillée pendant des périodes de temps variables (de 30 secondes à 60 minutes). La masse d'eau a également été déterminée par pesée.

Toutes les pesées ont été effectuées avec une précision de  $\pm 0.0001$  g.

## 3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF du bois modifié et non modifié ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer Paragon 1000 PC FT-IR, à une résolution de 4 cm<sup>-1</sup> (50 scans), à partir de pastilles de KBr (environ 1% massique).

La sciure et les plaquettes de Pin maritime, ces dernières étant préalablement broyées avec une granulométrie de 40 mesh, ont été mélangées avec le KBr (bois : KBr, 3 : 300 mg) puis pressées sous vide pendant 10 min pour former des pastilles.

### **III. Microscopie Electronique à balayage couplée à la diffraction des rayons X**

Les études de microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un appareil Hitachi S-2300 SEM équipé d'un détecteur Roentec-XFlash. Cet appareil fonctionne à une tension d'accélération des électrons au filament de 15kV, un courant d'émission de 100µA et une distance de 15 mm de l'échantillon. Le silicium émanant des composés organosiliciés a été identifié sur le spectre EDX à 1.74 keV, le pic EDX du silicium étant détecté entre 1.71 et 1.856 keV. La vitesse de balayage pour la carte EDX est fixée à 3 ms par fenêtre à une résolution de 512 x 384 pixels. Le taux de comptage du détecteur est compris entre  $10^3$  et  $1.5 \times 10^3$  cps (counts per second).

Dans une procédure classique, la plaquette de Pin maritime est saturée d'eau pendant 48 heures à 4°C. Par la suite, un bloc de bois est découpé dans la partie centrale de l'échantillon, afin d'obtenir un morceau de dimensions approximatives  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$  (R x T x L). De fines lamelles sont ensuite découpées dans le plan transversal de ce morceau au moyen d'un microtome Kryostat 2800 Frigocut-N (Reichert-Jung, Cambridge Instruments GmbH), à une température de -22°C, afin de pouvoir effectuer plusieurs analyses d'une même plaquette. Cette procédure à basse température évite ainsi la formation de cristaux de glace et garde la structure des cellules intacte. Les lamelles obtenues ont une épaisseur moyenne de 20 µm. Elles sont directement collées sur un support en aluminium recouvert d'une surface adhésive de graphite. Après séchage à 105°C pendant 16 heures (1 nuit), les lamelles sont recouvertes d'une couche de carbone puis analysées.

## **E. Tests de lessivage et stabilisation dimensionnelle en présence d'eau**

Afin d'évaluer la résistance au lessivage, ainsi que la stabilité dimensionnelle, à l'eau, les éprouvettes chimiquement modifiées ont été soumises à des cycles immersion/séchage, constitués chacun d'une période d'immersion dans l'eau de quatre jours suivie d'une nuit de séchage à 105°C. Pour chaque étape d'immersion dans l'eau, les éprouvettes sont préalablement saturées d'eau au moyen de cycles de vide (trompe à eau)/ pression atmosphérique, puis immergées dans l'eau.

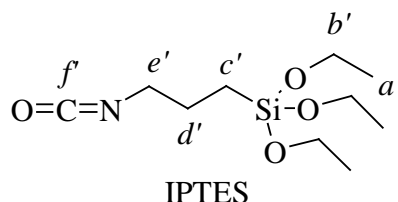
Le WPG a été recalculé après chaque période de séchage, toujours par rapport au bois sec avant réaction.

Les gonflements radial ( $S_R$ ) et tangentiel ( $S_T$ ) de chaque échantillon ont également été évalués à l'état sec ou bien humide toujours par rapport à la même référence, c'est-à-dire par rapport au bois sec avant réaction.

## F. ANALYSE RMN $^{13}\text{C}$ DES RÉACTIFS DE DÉPART

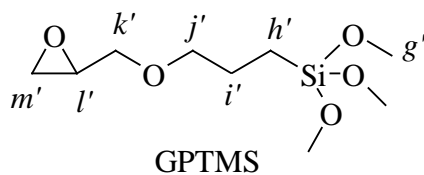
### I. RMN des réactifs discutés dans le chapitre III

#### 1. Le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (IPTES)



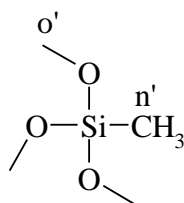
$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), 7.4 ( $c'$ ), 18.13 ( $a'$ ), 25 ( $d'$ ), 45.2 ( $e'$ ), 60.3 ( $b'$ ), 160.2 ( $f'$ ) ppm ;  
 $^{29}\text{Si}$  (39.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), -46.0 ppm.

#### 2. Le 3-glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GPTMS)



$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), 4.2 ( $h'$ ), 22.4 ( $i'$ ), 43.6 ( $m'$ ), 49.9 ( $g'$ ), 50.3 ( $l'$ ), 77.0 ( $k'$ ), 73.0 ( $j'$ ) ppm ;  $^{29}\text{Si}$  (39.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), -45.0 ppm.

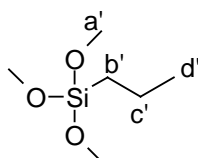
#### 3. Le méthyltriméthoxysilane (MTMS)



$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), -8.7 ( $n'$ ), 50.4 ( $o'$ ) ppm ;  $^{29}\text{Si}$  (39.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), -38.0 ppm.

## II. RMN des réactifs discutés dans le chapitre IV

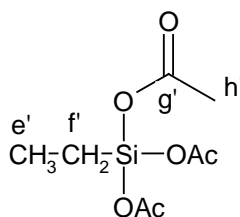
### 1. Le n-propyltriméthoxysilane (PTMS)



PTMS

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>), 11.3 (b'), 15.9 (d'), 17.4 (c'), 50.0 (a'); <sup>29</sup>Si (39.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>), -41.3 ppm.

### 2. L'éthyltriacétoxysilane (ETAS)

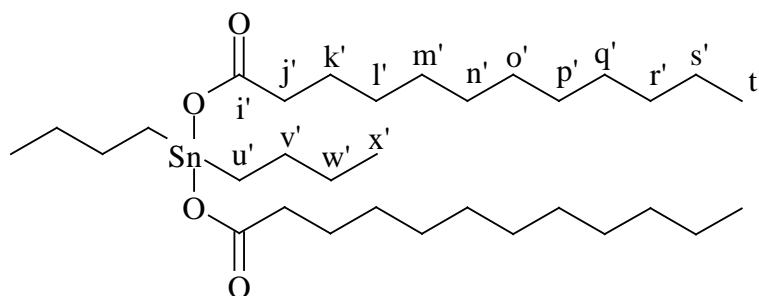


ETAS

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>), 4.2 (f'), 4.9 (e'), 22.0 (h'), 169.0 (g'); <sup>29</sup>Si (39.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>), -43.8 ppm.



### 3. Le dilaurate de dibutylétain (DBTDL)



$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), 13.3 (x'), 13.9 (t'), 22.5 (s'), 24.7(u'), 25.3 (v'), 26.2 (w'), 26.5 (k'), 28.1-29.5 (l', m', n', o', p', q', multiplet), 31.7 (r'), 33.9 (j'), 183.9 (i').

## **G. Procédures standard employées pour modifier le bois**

### **I. Modifications chimiques de la sciure de Pin maritime**

Les modifications chimiques réalisées sur la sciure de Pin maritime ont été conduites suivant une procédure standard. Dans un premier temps, la sciure est introduite dans un ballon réactionnel, puis les solvant, catalyseur et réactif sont introduits successivement. Le mélange est ensuite porté à 105°C pendant 6 heures. La sciure modifiée est alors filtrée dans une cartouche de cellulose et extraite au Soxhlet. Cette extraction s'opère en deux étapes. Une première extraction est effectuée à l'acétone pendant huit heures, la seconde au dichlorométhane pendant quatre heures. La sciure est alors séchée pendant 16 heures à 105 °C et le gain de masse est calculé.

### **II. Modifications chimiques des plaquettes de Pin maritime**

Les modifications chimiques réalisées sur les plaquettes de Pin maritime ont été conduites suivant une procédure standard. Dans un premier temps, les plaquettes sont imprégnées du mélange réactionnel au moyen de trois cycles de vide (trompe à eau)/ pression atmosphérique sous atmosphère d'azote. Le mélange est ensuite porté à 105°C pendant 6 heures. Après réaction, les plaquettes modifiées sont extraites au Soxhlet pendant 8 heures à l'acétone, puis 4 heures au dichlorométhane. Avant chaque extraction, les plaquettes sont imprégnées du solvant d'extraction au moyen de trois cycles de vide (trompe à eau)/ pression atmosphérique, sous atmosphère d'azote. Dans un deuxième temps, les plaquettes sont séchées à 105°C pendant 16 heures. La masse sèche et les dimensions sèches après réaction sont ensuite mesurées. Cinq plaquettes ont été modifiées pour chaque réaction.

Dans les modes opératoires qui suivent, la mention « mmol/g » signifie mmol de réactif par gramme de bois sec. Les gains en masse sont calculés après conditionnement de la sciure, ou des plaquettes, dans un dessiccateur pendant 30 minutes.

## **H. PARTIE EXPÉRIMENTALE RELATIVE AU CHAPITRE III**

### **I. Réactions réalisées sur la sciure de Pin maritime**

#### **1. Réaction de carbamoylation avec IPTES**

##### **1.1. Réaction en présence de DBTDL et Py : B-IPTES<sub>DBTDL</sub> et B-IPTES<sub>Py</sub>**

Dans un ballon tricol de 100 mL, muni d'un agitateur magnétique, surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une colonne desséchante de CaCl<sub>2</sub> connectée à un bulleur de Cloetz, on introduit 25 mL de DMF, 4 mmol/g de IPTES et 0.2 mmol/g de DBTDL (ou 7.6 mmol/g de Py). Après extractions et séchage, le WPG calculé.

Une réaction est également réalisée dans les mêmes conditions sans catalyseur, et le gain de masse calculé.

##### **1.2. Carbamoylation de la sciure à un fort gain de masse (B- IPTES)**

Dans un ballon tricol de 100 mL, muni d'un agitateur magnétique, surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une colonne desséchante de CaCl<sub>2</sub> connectée à un bulleur de Cloetz, on introduit 25 mL de DMF, 14 mmol/g de IPTES et 0.7 mmol/g de DBTDL. Après extractions et séchage, le WPG calculé.

Deux essais ont été réalisés et des WPG de 142 et 138% ont été obtenus.

##### **1.3. Réactions dites de contrôle : influence du catalyseur seul**

Dans un ballon tricol de 100 mL, muni d'un agitateur magnétique, surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une colonne desséchante de CaCl<sub>2</sub> connectée à un bulleur de Cloetz, on introduit 25 mL de DMF, 0.2 mmol/g de DBTDL (ou 7.6 mmol/g de Py). Après extractions et séchage, le WPG calculé.

## **2. Hydrolyse des fonctions triéthoxysilanes greffées : B-IPTES<sub>H2O</sub>**

### **2.1. Hydrolyse de B-IPTES par immersion**

Dans un ballon à une tubulure de 100 mL, muni d'un agitateur magnétique, on introduit 1g de sciure carbamoylée (B-IPTES, WPG = 138.5 %) et 50 mL d'eau distillée. Le ballon est ensuite fermé par un bouchon septum. Le mélange est agité à 25 °C pendant 2 jours. La sciure est ensuite filtrée puis analysée sans séchage en spectroscopie infrarouge (IRTF) et RMN CP-MAS du <sup>13</sup>C et <sup>29</sup>Si.

La même sciure est ensuite récupérée puis introduite dans un ballon à une tubulure de 100 mL, muni d'un agitateur magnétique, contenant 50 mL d'eau distillée. Le ballon est ensuite fermé par un bouchon septum et le mélange est agité à 25 °C pendant 3 jours supplémentaires. La sciure est alors caractérisée sans séchage par la spectroscopie infrarouge (IRTF) et la RMN CP-MAS du <sup>13</sup>C et <sup>29</sup>Si

### **2.2. Hydrolyse de B-IPTES par conditionnement en atmosphère humide**

Une sciure carbamoylée (B-IPTES, WPG = 142%) est conditionnée pendant 40 jours à 100% d'humidité relative dans un dessiccateur contenant de l'eau distillée. Après 5, 9, 19 et 40 jours de conditionnement, 3 mg de sciure sont prélevés et analysés en spectroscopie IRTF, sans séchage.

## **3. Réaction d'étherification avec GPTMS**

### **3.1. Réaction en présence de TFBC et TFDBE : B-GPTMS<sub>TFBC</sub> et B-GPTMS<sub>TFDBE</sub>**

Dans un ballon tricol de 100 mL, muni d'un agitateur magnétique, surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une colonne desséchante de CaCl<sub>2</sub> connectée à un bulleur de Cloetz, on introduit 25 mL de DMF, 14 mmol/g de GPTMS et 0.2 mmol/g de TFBC (ou TFDBE). Après extractions et séchage, le WPG calculé.

Une réaction est également réalisée dans les mêmes conditions sans catalyseur, et le gain de masse calculé.

### **3.2. Réactions dites de contrôle : influence du catalyseur seul**

Dans un ballon tricol de 100 mL, muni d'un agitateur magnétique, surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une colonne desséchante de  $\text{CaCl}_2$  connectée à un bulleur de Cloetz, on introduit 25 mL de DMF, 0.7 mmol/g de TFBC (ou TFDBE). Après extractions et séchage, le WPG est calculé.

## **II. Réactions réalisées sur les plaquettes de Pin maritime**

### **1. Réaction de carbamoylation avec IPTES**

Dans un ballon à une tubulure de 250 mL, muni d'un agitateur magnétique, surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une colonne desséchante de  $\text{CaCl}_2$  connectée à un bulleur de Cloetz, on introduit 70 mL de DMF, 0.4 mmol/g de DBTDL et une quantité de IPTES de 1, 4, 8, 12 ou 14 mmol/g. Après extractions et séchage, des gains de masse croissants de 2.5% (B-IPTES<sub>2.5</sub>), 9.5% (B-IPTES<sub>9.5</sub>), 26% (B-IPTES<sub>26</sub>), 38% (B-IPTES<sub>38</sub>) et 51% (B-IPTES<sub>51</sub>) sont obtenus, respectivement.

A noter que des réactions additionnelles ont également été réalisées avec des quantités en IPTES de 4, 8 et 12 mmol/g, et des WPG de 13% (B-IPTES<sub>13</sub>), 29% (B-IPTES<sub>29</sub>) et 42% (B-IPTES<sub>42</sub>) ont été obtenus, respectivement.

Une réaction similaire, mais sans le silane, est également réalisée dans les mêmes conditions pour étudier l'influence du catalyseur seul.

### **2. Acétylation du bois par l'anhydride acétique (AA)**

Dans un ballon à une tubulure de 250 mL, muni d'un agitateur magnétique, surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une colonne desséchante de  $\text{CaCl}_2$  connectée à un bulleur de Cloetz, on introduit 70 mL de DMF, 0.7 mmol/g de Py et 14 mmol/g de AA. Les plaquettes sont imprégnées du mélange réactionnel. Après extractions et séchage, un gain de masse de 16% est obtenu (B-Ac<sub>16</sub>).

### **3. Hydrolyse par immersion des échantillons B-IPTES<sub>13</sub>, B-IPTES<sub>29</sub> et B-IPTES<sub>42</sub>**

Dans un ballon à une tubulure de 100 mL, muni d'un agitateur magnétique, on introduit une éprouvette traitée par IPTES et 50 mL d'eau distillée. La plaquette est alors saturée d'eau au moyen de cycles de vide (trompe à eau)/ pression atmosphérique. Le ballon est ensuite fermé par un bouchon septum et le mélange est agité à 25 °C pendant 4 jours.

Le filtrat d'hydrolyse est récupéré puis analysé en chromatographie GC-FID (Paragraphe D-I). Les analyses sont réalisées à une température de 60 °C (isotherme). A noter qu'une analyse des filtrats a également été réalisée avec une montée en température de 60°C à 260°C, avec un palier de 10°C/min, mais aucun composé n'a été détecté dans cette plage température.

La plaquette est ensuite broyée au Wiley à la mesh 40 (0.4 mm), puis analysée sans séchage.

### **4. Couplage chimique entre le bois traité par IPTES et le méthyltriméthoxysilane (MTMS)**

#### **4.1. Réaction à partir du bois carbamoylé préalablement hydrolysé**

Pour ces traitements, cinq plaquettes ont été préalablement traitées avec IPTES (Paragraphe H-II.1., 4 mmol/g de IPTES, WPG = 11%) puis hydrolysées pendant 4 jours dans l'eau (Paragraphe H-II.3.). Les plaquettes ont ensuite été égouttées et laissées à l'air pendant 10 minutes. Trois plaquettes ont par la suite été traitées par MTMS.

Dans un ballon à une tubulure de 250 mL, muni d'un agitateur magnétique, surmonté d'un réfrigérant à eau, on introduit 42 mL de DMF, 0.7 mmol/g de DBTDL (ou EtNH<sub>2</sub>) et 14 mmol/g de MTMS. Les plaquettes sont imprégnées du mélange réactionnel. Après extractions et séchage, le WPG et les gonflements chimiques  $S_R$  et  $S_T$  sont recalculés, toujours par rapport à la même référence, c'est-à-dire par rapport au bois sec avant réaction. Une atmosphère d'azote n'est pas nécessaire pour les procédures d'imprégnation des plaquettes.

#### **4.2. Réaction avec du bois carbamoylé non hydrolysé**

Pour ces traitements, cinq plaquettes ont été préalablement traitées avec IPTES (Paragraphe 1., 4 mmol/g de IPTES, WPG = 8%). Trois plaquettes ont par la suite été traitées par MTMS.

Dans un ballon à une tubulure de 250 mL, muni d'un agitateur magnétique, surmonté d'un réfrigérant à eau, on introduit 42 mL de DMF, 0.7 mmol/g de DBTDL, 14 mmol/g de MTMS et 241.5 mmol/g d'eau. Les plaquettes sont imprégnées du mélange réactionnel. Après extractions et séchage, le WPG et les gonflements chimiques  $S_R$  et  $S_T$  sont recalculés, toujours par rapport à la même référence, c'est-à-dire par rapport au bois sec avant réaction. Une atmosphère d'azote n'est pas nécessaire pour les procédures d'imprégnation des plaquettes.

## **I. Partie expérimentale relative au chapitre IV**

### **I. Réactions réalisées sur la sciure de Pin maritime : condensation entre le bois et un trialkoxysilane en milieu anhydre**

#### **1. Impact du catalyseur**

Dans un ballon tricol de 100 mL, muni d'un agitateur magnétique, surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une colonne desséchante de  $\text{CaCl}_2$  connectée à un bulleur de Cloetz, on introduit 25 mL de DMF, 14 mmol/g de PTMS et 0.7 mmol/g de catalyseur (DBTDL,  $\text{EtNH}_2$ ,  $\text{BuNH}_2$  ou  $\text{AcOH}$ ). Après extractions et séchage, le WPG calculé.

Une réaction est également réalisée dans les mêmes conditions sans catalyseur, et le gain de masse calculé.

#### **2. Extension de la réaction à d'autres alcoxysilanes**

Dans un ballon tricol de 100 mL, muni d'un agitateur magnétique, surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une colonne desséchante de  $\text{CaCl}_2$  connectée à un bulleur de Cloetz, on introduit 25 mL de DMF, 14 mmol/g de silane (MTMS, MPTMS ou OTES) et 0.7 mmol/g de  $\text{EtNH}_2$ . Après extractions et séchage, le WPG calculé.

#### **3. Extension de la réaction aux acyloxysilanes**

Dans un ballon tricol de 100 mL, muni d'un agitateur magnétique, surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une colonne desséchante de  $\text{CaCl}_2$  connectée à un bulleur de Cloetz, on introduit 25 mL de DMF et 14 mmol/g de silane d'ETAS. Après extractions et séchage, le WPG calculé.



## **II. Réactions réalisées sur les plaquettes de Pin maritime : condensation entre le bois et le MTMS en milieu non anhydre**

Des plaquettes extraites possédant des teneurs en eau variables ont été traitées par MTMS.

### **1. Conditionnement des plaquettes avant réaction**

#### **1.1. Teneurs en eau inférieures au PSF**

Des plaquettes extraites préalablement séchées (16 heures à 105°C) ont été conditionnées à différentes humidités relatives (HR), pendant deux semaines, dans des bocaux contenant des solutions salines saturées (4 éprouvettes ont été utilisées). Tous les bocaux ont été placés dans une chambre climatique à une température constante de 23°C. Les sels qui ont été utilisés sont les mêmes que ceux employés pour mettre en place les droites de calibration (Paragraphe B.II.2.3.1., Tableau V-1). Quatre éprouvettes ont été conditionnées pour chaque teneur en eau.

#### **1.2. Teneurs en eau supérieures au PSF**

Des plaquettes extraites préalablement séchées (16 heures à 105°C) ont été conditionnées à 100% d'humidité relative pendant six semaines. Les échantillons ont ensuite été immergés dans l'eau distillée pendant des périodes de temps variables de 30 secondes à 60 minutes (ou bien par imprégnation à la trompe à eau pour la plus forte teneur en eau). Quatre éprouvettes ont été conditionnées pour chaque teneur en eau.

### **2. Réaction avec MTMS**

Avant réaction, une plaquette a été découpée dans le sens radial et un échantillon de dimensions 2 x 20 x 5 mm<sup>3</sup> (R x T x L) a été analysé en relaxométrie, dans le but de déterminer la teneur en eau des échantillons. Les trois éprouvettes restantes ont été traitées par MTMS.

Dans un ballon à une tubulure de 250 mL, muni d'un agitateur magnétique, surmonté d'un réfrigérant à eau, on introduit 42 mL de DMF, 0.7 mmol/g de DBTDL (ou EtNH<sub>2</sub>) et 14 mmol/g de MTMS. Les plaquettes sont imprégnées du mélange réactionnel, à l'air libre. Après extractions et séchage, le WPG et les gonflements chimiques S<sub>R</sub> et S<sub>T</sub> sont calculés par rapport au bois sec avant réaction.

# **BIBLIOGRAPHIE**



## *Bibliographie*

- Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M.N., Duarte, A.P., Ben Salah, A., Gandini, A. 2003. Modification of cellulosic fibers with functionalised silanes: development of surface properties. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24, 43-54.
- Adler, E. 1977. Lignin chemistry. Past, Present and Future. *Wood Science and Technology*, 11, 169-218.
- Agres, U., Segui, R., Delsol, R., Raynaud, P. 1996. Oxygen barrier efficiency of hexamethyldisiloxane/oxygen plasma deposited coating. *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 2015-2022.
- Araujo, C.D., Mackay, A.L., Hailey, J.R.T., Whittall, H.Le. 1992. Proton magnetic resonance techniques for characterization in wood : application to white spruce. *Wood Science and Technology*, 26, 101-113.
- Araujo, C.D., Avrimidis, S., Mackay, A.L. 1994. Behaviour of solid wood and bound water as a function of moisture content. A proton magnetic resonance study. *Holzforschung*, 48, 69-74.
- Arkles, B. 1977. Tailoring surfaces with silanes. *Chemtech*, 7, 766-778.
- Ashton, H.E. 1973. The swelling of wood in organic polar solvents. *Wood Science*, 6, 159-166.
- Bach, S., Ganini, A., Chaumat, G. 2000. A new strategy for the chemical modification of wood. (ed), *Proceedings of the Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Bordeaux, France.
- Barluenga, J., Vázquez-Villa, H., Ballesteros A., González, J.M. 2002. Copper(II) tetrafluoroborate catalyzed ring opening reaction of epoxides with alcohols at room temperature. *Organic Letters*, 4(17), 2817-2819.
- Bazant, V., Chvalovsky, V., Rathousky, J. 1965. *Organosilicon compounds*. Academic Press (ed.), New York and London.
- Belgacem, N., Gandini, A. 2005. The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials. *Composite Interfaces*, 12(1-2), 41-75.
- Beari, F., Brand, M., Jenkner, P., Lehnert, R., Metternich, H. J., Monkiewicz, J., Siesler, H. W. 2001. Organofunctional alkoxy silanes in dilute aqueous solution: new accounts on

## *Bibliographie*

- the dynamic structural mutability. *Journal of Organometallic Chemistry*, 625(2), 208-216.
- Bledzki, A.K., Gassan, J. 1999. Composites reinforced with cellulose based fibers. *Progress in Polymer Science*, 24, 221-274.
- Blitz, J.P., Shreedhara Murthy, R.S., Leyden, D.E. 1987. Ammonia-catalyzed silylation reactions of Cab-O-Sil with methoxymethylsilanes. *Journal of the American Chemical Society*, 109, 7141-7145.
- Bogart, G. R., Leyden, D. E. 1994. Investigation of amine-catalysed alkoxy silane-modified Cab-O-Sil by Drift spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 167, 18-26.
- Boonstra, M.G., Pizzi, A., Tekely, P. Pendlebury, J. 1996. Chemical modification of Norway Spruce and Scots Pine. *Holzforschung*, 50, 215-220.
- Böttcher, H., Jagota, C., Trepte, J., Kallies, K.-H., Haufe, H. 1999. So-gel composite films with controlled release of biocides. *Journal of Controlled Release*, 60, 57-65.
- Bourges, X., Weiss, P., Daculsi, G., Legeay, G. 2002. Synthesis and general properties of silylated-hydroxypropyl methylcellulose in prospect of biomedical use. *Advances in Colloid and Interface Science*, 99, 215-228.
- Brebner, K.I., Schneider, M.H. 1985. Wood-polymer combinations: bonding of alkoxy silane coupling agents to wood. *Wood Science and Technology*, 19, 75-81.
- Brinker, C.J. 1990. *Sol-gel science : the chemistry and physics of sol-gel processing*. Academic Press, Inc.(ed), San Diego.
- Brochier Salon, M.-C., Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M.N., Gandini, A. 2005. Silane adsorption onto cellulose fibers : hydrolysis and condensation reactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289, 249-261.
- Cai, M., Ho, M., Pemberton, J.E. 2000. Surface vibrational spectroscopy of alkylsilane layers bonded to monolayers of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane on Ag substrates. *Langmuir*, 16, 3446-3453.
- Castellano, M., Gandini, A., Fabbri, P., Belgacem, M.N. 2004. Modification of cellulose fibers with organosilanes : under what conditions does coupling occur?. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 505-511.

## Bibliographie

- Cetin, N.S., Ozmen, N. 2001. Dimensional changes in Corsican and Scots pine sapwood due to reaction with crotonic anhydride. *Wood Science and Technology*, 35, 257-267.
- Cetin, N.S., Hill, C.A.S. 1999. An investigation of the reaction of epoxides with wood. *Wood Chemistry and Technology*, 19(3), 247-264.
- Chan, C.K., Chu, I.M. 2001. Phase behavior and molecular chain environment of organic-inorganic hybrid materials based on poly(*n*-butyl methacrylate-co-(3-(methacryloxypropyl)trimethoxysilane). *Polymer*, 42, 6823-6831.
- Chang, S.T., Chang, H.T. 2001. Inhibition of the photodiscoloration of wood by butyrylation. *Holzforschung*, 55, 255-259.
- Chang, H.T., Chang, S.T. 2002. Moisture excluding efficiency and dimensional stability of wood improved by acylation. *Bioresource Technology*, 85, 201-204.
- Chen, M.J., Osterholtz, F.D., Chaves, A., Ramdatt, P.E., Waldman, B.A. 1997. *Journal of Coatings Technology*, 69(875), 49.
- Chen, M.J., Osterholtz, F.D., Chaves, A., Ramdatt, P.E., Waldman, B.A. 1998. *Modern Paints Coatings*, 43.
- Crandall, J.K., Morel-Fourrier, C. 1995. Siloxanes from the hydrolysis of isopropyltrimethoxysilane. *Journal of Organometallic Chemistry*, 489, 5-13.
- Daniels, M.W., Sefcik, J., Francis, L.F., McCormick, A.V. 1999. Reactions of a trifunctional silane coupling agent in the presence of colloidal silica sols in polar media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 219, 351-356.
- Denes, A.R., Tshabalala, M.A., Rowell, R., Denes, F., Young, R.A. 1999. Hexamethyldisiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics. *Holzforschung*, 53, 318-326.
- Derouet, D., Forgeard, S., Brosse, J.-C., Emery, J., Buzare, J.-Y. 1998. Application of solid-state NMR (C and Si CP/MAS NMR) spectroscopy to the characterization of alkenyltrialkoxysilane and trialkoxysilyl-terminated polyisoprene grafting onto silica microparticles. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 36 (3), 437-453.
- Dinwoodie, J.M. 1989. *Wood: Nature's cellular, Polymeric Fiber Composite*. The Institute of Metals (Ed.), Londre.

## *Bibliographie*

- Dirol, D., Deglise, X. Durabilité des bois et problèmes associés. HERMES Sciences Publications (Ed.), Paris.
- Donath, S., Militz, H., Mai, C. 2004. Wood modification with alkoxy-silanes. *Wood Science and Technology*, 38, 555-566.
- Donath, S., Militz, H., Mai, C. 2006. Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes. *Holzforschung*, 60, 40-46.
- Douskey, M.C., Gebhard, M. S., McCormick, A.V., Lange, B.C., Whitman, D.W., Schure, M.R., Beshah, K. 2002. Spectroscopic studies of a novel cyclic oligomer with pendant alkoxy-silane groups. *Progress in Organic Coatings*, 45, 145-157.
- Engelmann, G., Bonatz, E., Bechthold, I., Rafler, G. 2001. Preparation of starch carbamates in homogeneous phase using different mixing conditions. *Starch/ Stärke*, 53, 560-569.
- Engonga, P.E., Schneider, R., Gérardin, P., Loubinoux, B. 1999. Chemical modification of wood with perfluoroalkyl ethanol and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate. *Holzforschung*, 53, 272-276.
- Engonga, P.E., Marchetti, V., Gérardin, P., Tekely, P., Loubinoux, B. 2000a. Grafting of perfluoroalkyl chains onto wood using blocked isocyanates. *Journal of Fluorine Chemistry*, 101, 19-25.
- Engonga, P.E., Schneider, R., Gérardin, P., Loubinoux, B. 2000b. Preparation and dimensional stability of wood grafted with alkyl chain. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 58, 284-286.
- Fengel D., Wegener G. 1989. *Wood chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter (ed.), New York
- Ficini, J., Lumbroso-Bader, N., Depezay, J.-C. 1977. *Thermo-dynamique, Equilibres Chimiques*. Hermann (ed.), Paris.
- Furuno, T., Suzuki, N., Watanabe, T. 1988. Microstructure and silica mineralization in the formation of silicified woods. 3. The role of resinous content in silification. *Mokuzai Gakkaishi*, 34, 87-93.
- Furuno, T., Uehara, T., Jodai, S. 1991. Combination of wood and silicate. 1. Impregnation by water glass and applications of aluminium sulfate and calcium chloride as reactants. *Mokuzai Gakkaishi*, 37, 462-472.

## Bibliographie

- Furuno, T., Shimada, K., Uehara, T., Jodai, S. 1992. Combination of wood with silicate. 2. Wood-mineral composites using water glass and reactance of barium chloride, boric acid, and borax and their properties. *Mokuzai Gakkaishi*, 38, 448-457.
- Gambetta, A. 2001. Dégradation du bois par les Térébrants marins, p. 167-189, dans : Durabilité des bois et problèmes associés, Dirol, D., Deglise, X. HERMES Sciences Publications (Ed.), Paris.
- Gilardi, G., Abis, L., Cass, E.G. 1995. Carbon-13 CP/MAS solid-state NMR and FT-IR spectroscopy of wood cell wall biodegradation. *Enzyme and Microbial Technology*, 17, 268-275.
- Haluk J.P. 1994. Composition chimique du bois dans « Le bois : matériau d'ingénierie », Ed. A.R.BO.LOR.
- Hill, C.A.S., Jones, D. 1996. The dimensional stabilisation of Corsican pine sapwood by reaction with carboxylic anhydrides. *Holzforschung*, 50, 457-462.
- Hill, C.A.S., Abdul Khalil, H.P.S., Hale, M.D. 1998. A study of potential acetylation to improve the properties of plant fibres. *Industrial Crops Products*, 8, 53-63.
- Hill, C.A.S., Cetin, N.S., Ozmen, N. 2000. Potential catalysts for the acetylation of wood. *Holzforschung*, 54, 269-272.
- Hill, C.A.S., Forster, S.C., Farahani, M.R.M., Hale, M.D.C., Ormondroyd, G.A., Williams, G.R. 2005. An investigation of cell wall micropore blocking as a possible mechanism for the decay resistance of anhydride modified wood. *Inter. Biodeter. and Biodeg.*, 55, 69-76.
- Hillis, W.E. 1975. The role of wood characteristics in high temperature drying. *Journal of the institute of wood science*, 7, 60-65.
- Hjertberg, T., Palmlöf, M., Sultan, B.-Å. 1991. Chemical reactions in crosslinking of copolymers of ethylene and vinyltrimethoxysilane. *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 1185-1192.
- Hon, D.N.S. 1991. Chemistry of lignin, p. 113-175, Dans : *Wood and Cellulosic Chemistry*. D.N.S. Hon and N. Shiraishi (Eds.), Marcel Dekker, New York.
- Hook, J.R. 1998. A <sup>29</sup>Si NMR study of the sol-gel polymerisation of substituted ethoxysilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 195, 1-15.



## Bibliographie

- Houghton, R.P., Mulvaney, A.W. 1996. Mechanism of tin(IV) –catalysed urethane formation. *Journal of Organometallic Chemistry*, 518, 21-27.
- Howard, E.T., Manwiller, F.G. 1984. Dans “Transport Processes in Wood”, Siau, J.F., Springer Verlag (Ed.), Berlin, Heidelberg, New-York.
- Hull, Derek. 1981. An introduction to composite materials. Cambridge University Press (Ed.), New-York.
- Iwasaki, M., Kashimura, K.-I., Masaki, H., Ito, S. 2003. Preparation of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> inorganic-organic hybrid materials and their optical properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26,289-392.
- Jodin, P. 1994. Le bois, Matériau d'ingénierie, Ed. A.R.BO.LOR.
- Kattenbroek, B. 2005. How to introduce acetylated wood from the first commercial production into Europe. Proceedings of “The Second European Conference on Wood Modification”, Holger Militz et Callum Hill (Eds.), Allemagne.
- Kim, Y.S., Newman, R.H. 1995. Solid state <sup>13</sup>C study of wood degraded by the brown rot fungus *Gloeophyllum trabeum*. *Holzforschung*, 49, 109-114.
- Kumar, S. 1994. Chemical modification of wood. *Wood and Fiber Science*, 26(2), 270-280.
- Labbé, N. 2002. Mise au point d'une nouvelle méthode de dosage de l'eau dans le bois et caractérisation des composés organiques du Pin Maritime par résonance magnétique nucléaire « domaine-temps ». Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1.
- Labbé, N., De Jéso, B., Lartigue, J.-C., Daudé, G., Pétraud, M., Ratier, M. 2002. Moisture content and extractive materials in maritime pine wood by low field <sup>1</sup>H NMR. *Holzforschung*, 56, 25-31.
- Labbé, N., De Jéso, B., Lartigue, J.-C., Daudé, G., Pétraud, M., Ratier, M. 2006. Time-domain <sup>1</sup>H NMR characterization of the liquide phase in greenwood. *Holzforschung*, 60, 265-270.
- Li, JZ., Furuno, T., Katoh, S. 2000. Dimensional stability and flame resistance of silicate-acetylated and –propionylated wood composites. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 20, 441-453.
- Li, JZ., Furuno, T., Katoh, S. 2001. Preparation and properties of acetylated and propionylated wood-silicate composites. *Holzforschung*, 55, 93-96.

## *Bibliographie*

- Lin, J., Siddiqui, J.A., Ottenbrite, R.M. 2001. Surface modification of inorganic oxide particles with Silane coupling agent and organic dyes. *Polymers for Advanced Technologies*, 12(5), 285-292.
- Loferski, J.R. 2001. Technologies for wood preservation in historic preservation. *Archives and Museum Informatics*, 13, 273-290.
- Lu, J.Z., Wu, Q., McNabb Jr, H.S. 2000. Chemical coupling in wood and polymer composites : a review of coupling agents and treatments. *Wood and Fiber Science*, 32(1), 88-104.
- Macan, J., Brnardić, I., Orlić, S., Ivanković, H., Ivanković, M. 2006. Thermal degradation of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 122-127.
- Mai, C., Militz, H. 2004a. Modification of wood with silicon compounds. Treatments systems based on organic silicon compounds- a review. *Wood Science and Technology*, 37, 453-461.
- Mai, C., Militz, H. 2004b. Modification of wood with silicon compounds. Inorganic silicon compounds and sol-gel systems: a review. *Wood Science and Technology*, 37, 339-348.
- Mahlerg, R., Niemi, HE.-M., Denes, F., Rowell, R.M. 1998. Effect of oxygen and hexamethyldisiloxane plasma on morphology, wettability and adhesion properties of polyethylene and lignocellulosics. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18, 283-297.
- Maldas, D., Kokta, B.V., Daneault, C. 1989. Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber-polystyrene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 751-775.
- Manders, W.F. 1987. Solid state <sup>13</sup>C NMR determination of the syringyl/guaiacyl ratio in hardwoods. *Holzforschung*, 41, 13-18.
- Mantanis, G.I., Raymond, M., Rowell, R.M. 1994a. Swelling of wood. Part II: Swelling in organic liquids. *Holzforschung*, 48, 480-490.
- Mantanis, G.I., Young, R.A., Rowell, R.M. 1994b. Swelling of wood. Part I: Swelling in water. *Wood Sci. Techno.*, 28, 119-134.

## *Bibliographie*

- Martinez, A.T., Gonzáles, A.E., Prieto, A., Gonzáles-Vila, F.J., Fründ, R. 1991. p-Hydroxyphenyl:guaiacyl:syringyl of lignin in some austral hardwoods estimated by CuO-oxidation and solid state NMR. *Holzforschung*, 45, 279-284.
- Matuana, L.M., Balatinecz, J.J., Park, C.B., Sodhi, R.N.S. 1999. X-ray photoelectron spectroscopy study of silane-treated newsprint-fibers. *Wood Science and Technology*, 33, 259-270.
- Mendez-Vivar J.; Mendoza-Bandala A. 2000. Spectroscopic study on the early stages of the polymerization of hybrid TEOS-RSi(OR')<sub>3</sub> sols. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 261, 127-136.
- Mohammed-Ziegler, I., Marosi, G., Matkó, S., Hórvölgyi, Z., Tóth, A. 2003. Silylation of wood for potential protection against biodegradation. An ATR-FTIR, ESCA and contact angle study. 2003. *Polymers for Advanced Technologies*, 14, 790-795.
- Mormann, W., Michel, U. 2002. Improved synthesis of cellulose carbamates without by-products. *Carbohydrates Polymers*, 50, 201-208.
- Ogiso, K., Saka, S. 1993. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel process. 2. Effects of ultrasonic treatments on preparation of wood-inorganic composites. *Mokuzai Gakkaishi*, 39, 301-307.
- Ogiso, K., Saka, S. 1994. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel processing IV. Effects of chemical bonds between wood and inorganic substances on property enhancement. *Mokuzai Gakkaishi*, 40, 1100-1106.
- O'Sullivan, A. 1997. Cellulose : the structure slowly unravels, *Cellulose*, 4, 173-207.
- Owen, N.L., Banks, W.B., West, H. 1988. FTIR studies on the "wood"-isocyanate reaction. *Journal of Molecular Structure*, 175, 289-394.
- Owens, C.W., Shortle, W.T., Shigo, A.L. 1980. Silicon tetrachloride: a potential wood preservativ. International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP 3133). Stockholm.
- Oyane, A., Kawashita, M., Nakanishi, K., Kokubo, T., Minoda, M., Miyamoto, T., Nakamura, T. 2003. Bonelike apatite formation on ethylene-vinyl alcohol copolymer modified with silane coupling agent and calcium silicate solutions. *Biomaterials*, 24, 1729-1735.

## *Bibliographie*

- Palmlöf, M., Hjertberg, T., Sultan, B.-Å. 1991. Crosslinking reactions of ethylene vinyl silane copolymers at processing temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 1193-1203.
- Pandey, K.K., Pitman, A.J. 2003. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white rot fungi. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 52, 151-160.
- Pickering, K.L., Abdalla, A., Ji, C., Mc Donald, A.G., Franich, R.A. 2003. The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites. *Composites: Part A*, 34, 915-926.
- Podgorski, L., Bousta, C., Schambourg, F., Maguin, J., Chevet, B. 2002. Surface modification of wood by plasma polymerisation. *Pigment and Resin Technology*, 31, 33-40.
- Prestat, G., Baylon, C., Heck, M.-P., Mioskowski, C. 2000. Lewis acid-catalyzed regiospecific opening of vinyl epoxides by alcohols. *Tetrahedron Letters*, 41, 3829-3831.
- Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., Simon, W. 1989. *Tablas la elucidation estructural de compuestos organicos por metodos espectroscopicos*, pp. I 5-I 265.
- Pruvost, A.M. 2001. Dégradation du bois par les insectes xylophages. Traitements préventifs et curatifs, p. 106-132, dans : *Durabilité des bois et problèmes associés*, Dirol, D., Deglise, X. HERMES Sciences Publications (Ed.), Paris.
- Rowell, R. 1984. *The chemistry of solid wood*. Advances in chemistry series n° 207. American Chemical Society, New-York.
- Rowell, R. 1991. Chemical modification of wood, p. 703-756, *In* D.N.S. Hon and N. Shiraishi, eds. *Wood and Cellulosic Chemistry*. Marcel Dekker, New York.
- Saka, S., Sasaki, M., Tanahashi, M. 1992. Wood-inorganic composites prepared by the sol-gel processing. I. Wood-inorganic composites with porous structure. *Mokuzai Gakkaishi*, 38, 1043-1049.
- Saka, S., Yakake, Y. 1993. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel process III. Chemically-modified wood-inorganic composites. *Mokuzai Gakkaishi*, 75, 308-314.

## Bibliographie

- Saka, S., Tanno, F. 1996. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel processing VI. Effects of a property-enhancer on fire resistance in  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  and  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  wood-inorganic composites. *Mokuzai Gakkaishi*, 42, 81-86.
- Saka, S., Ueno, T. 1997. Several  $\text{SiO}_2$  wood inorganic composites and their fire-resisting properties. *Wood Science and Technology*, 31, 457-466.
- Schneiber, M.H., Brebner, K.L. 1985. Wood-polymer combinations: the chemical modification of wood by alkoxy silane coupling agents. *Wood Science and Technology*, 19, 67-73.
- Sèbe, G., De Jéso, B. 2000. The dimensional stabilisation of maritime pine sapwood (*Pinus Pinaster*) by chemical reaction with organosilicon compounds. *Holzforschung*, 54, 474-480.
- Sèbe, G., Brook, M.A. 2001. Hydrophobization of wood surfaces: covalent grafting of silicone polymers. *Wood Science and Technology*, 35, 269-282.
- Shieh, Y.T., Liu, C.-M. 1999. Silane grafting of LDPE, HDPE and LLDPE. *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 3404-3411.
- Simon, A., Cohen-Bouhanica, T., Porté, M.C., Aimé, J.P., Baquey, C. 2002. Study of the two grafting methods for obtaining a 3-aminopropyltriethoxysilane monolayer on silica surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 251, 278-283.
- Sjöström, E. 1981. *Wood Chemistry*, Ed. Academic press.
- Stokes, A., Marpeau, A. and Salin, F. 1999. Formation et structure du bois de Pin Maritime, Actes du Vème colloque « De la forêt cultivée à l'industrie de demain : Propriétés et usages du pin maritime », ADC Impression, Bordeaux, 41-59.
- Sun R., Sun X.F. 2002. Structural and thermal characterization of acetylated rice, wheat, rye and barley straws and poplar wood fiber. *Industrial Crops and Products*, 16, 225-235.
- Thompson, W. R., Cai, M., Ho, M., Pemberton, J. E. 1999. Hydrolysis and condensation of self-assembled monolayers of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane on Ag and Au surfaces. *Langmuir*, 13, 2291-2302.
- Tshabalala, M.A., Kingshott, P., VanLandingham, M.R., Plackett, D. 2003. Surface chemistry and moisture properties of wood coated with multifunctional alkoxy silanes by sol-gel process. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2828-2841.

## *Bibliographie*

- Tolvaj, L., Faix, O. 1995. Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE Lab color measurements. *Holzforschung*, 49, 397-404.
- Weaver, F.W., Owen, N.L. 1995. Isocyanate wood adhesive bond. *Applied Spectroscopy*, 49(2), 171-176.
- Wendler, S.L., Frazier, C. 1996. The effect of cure temperature and time on the isocyanate-wood adhesive bondline by  $^{15}\text{N}$  CP/MAS. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 16, 179-186.
- West, H., Banks, W.B. 1986. Topochemistry of the wood-isocyanate reaction. An analysis of reaction profiles. *Journal of Wood Chemistry and Wood Technology*, 6(3), 411-425.
- Westerlind, Bo.S. 1988. Surface energy of untreated and surface-modified cellulose fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 36, 523-534.
- White, L.D., Tripp C.P. 2000a. An infrared study of the amine-catalyzed reaction of methoxymethylsilanes with silica. *Journal of Colloid and Interface Science* 227(1), 237-2431.
- White, L.D., Tripp, C.P. 2000b. A low-frequency infrared study of the reaction of methoxymethylsilanes with silica. *Journal of Colloid and Interface Science* 224(2), 417-424.
- Williams, F.C., Hale, M.D. 1999. The resistance of wood chemically modified with isocyanates. Part 1. Brown rot, white rot and acid chlorite delignification. *Holzforschung*, 53, 230-236.
- Williams, F.C., Hale, M.D. 2003. The resistance of wood chemically modified with isocyanates: the role of moisture content in decay suppression. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 52, 215-221.
- Witucki, G.L. 1993. A silane primer: chemistry and applications of alkoxy silanes. *Journal of Coatings Technology*, 65(822), 57.
- Young, S.K., Jarret, W.L., Mauritz, K.A. 2002. Nafion/ORMOSIL nanocomposites via polymer-in situ sol-gel reactions. 1. Probe of ORMOSIL phase nanostructures by  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR spectroscopy. *Polymer*, 43, 2311-2320.
- Yoshida, W., Castro, R.P., Jou, J.D., Cohen, Y. 2001. Multilayer alkoxy silane silylation of oxide surfaces. *Langmuir*, 17, 5882-5888.

## *Bibliographie*

- Zang, J., Kamdem, P.D. 2000. FTIR characterization of copper ethanolamine-wood interaction for wood preservation. *Holzforschung*, 54, 119-122.
- Zhang, H., Lu, D., Fallahi, M. 2004. Active organic-inorganic sol-gel with high thermal stability for nonlinear optical applications. *Applied Physics Letters*, 84(7), 1064-1066.
- Zollfrank, C. 2001. Silylation of solid beech wood. *Wood Science and Technology*, 35, 183-189.
- Zollfrank, C., Wegener, G. 2002. FTIR microscopy and ultrastructural investigation of silylated solid wood. *Holzforschung*, 56, 39-42.

