



INSTITUT
PASCAL
sciences de l'ingénierie et des systèmes

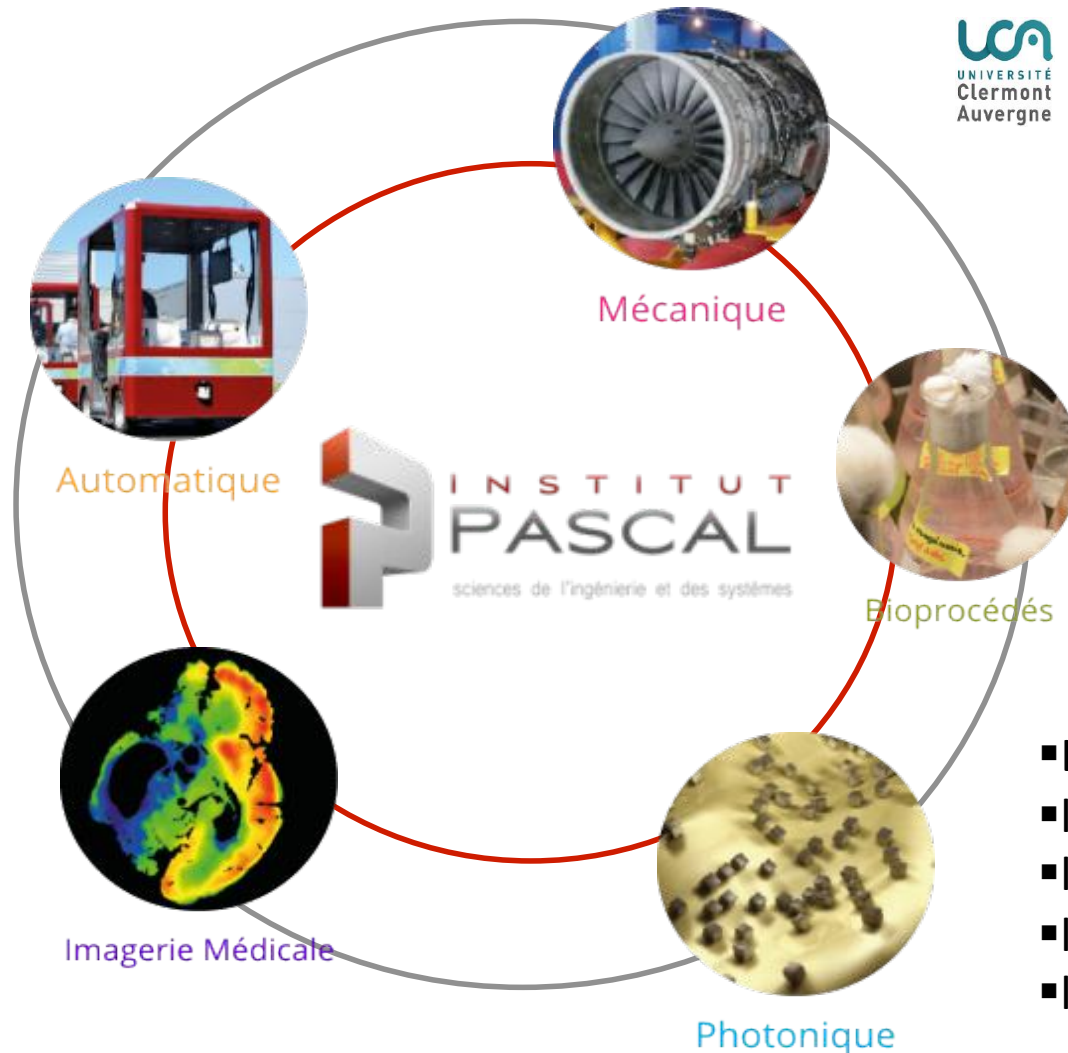


Composition adhésive à base de chitosane, opportunités pour la filière bois

Dc Hélène de BAYNAST ,Maître de Conférences
Institut Pascal, axe Génie des Procédés, Energétique et Biosystèmes
Clermont –Ferrand (France)
(helene.de_baynast@uca.fr)



Jeudi 3 décembre 2020, en visioconférence



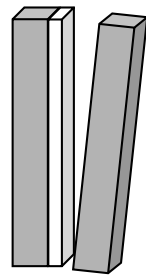
5 axes de recherche

Axe Génie des Procédés
Energétique et Biosystèmes

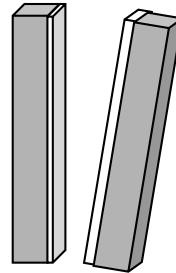
- La production de vecteurs énergétiques
- les biomatériaux,
- l'environnement,
- les procédés alimentaires,
- les écosystèmes clos artificiels

Adhésif structural Les attentes

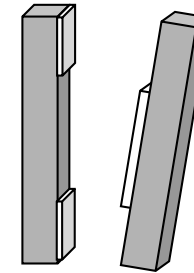
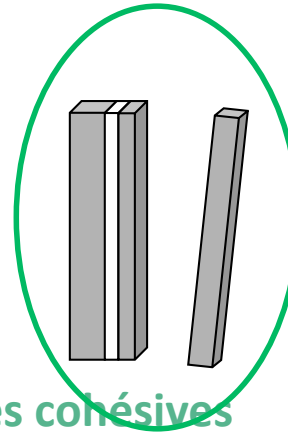
Les différents types de fracture



Fracture à l'interface



Fractures cohésives
dans le liant dans le substrat



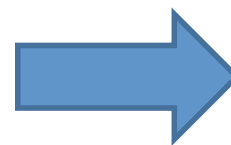
Fracture mixte

Les propriétés

- Résistance mécanique de l'ensemble supérieure à 10 MPa,
- Durcissement de l'adhésif avec une structure bi ou tri-dimensionnelle.

Les contraintes de mises en œuvre

- Etalement,
- Temps d'application et séchage,
- Exigences environnementales



Adhésifs synthétiques avec
des taux de composés
organiques volatiles
importants

Le chitosane



Extraction chimique (NaOH)

Chitine + Protéines + Pigments + Lipides + Matières inorganiques (CaCO₃,...)

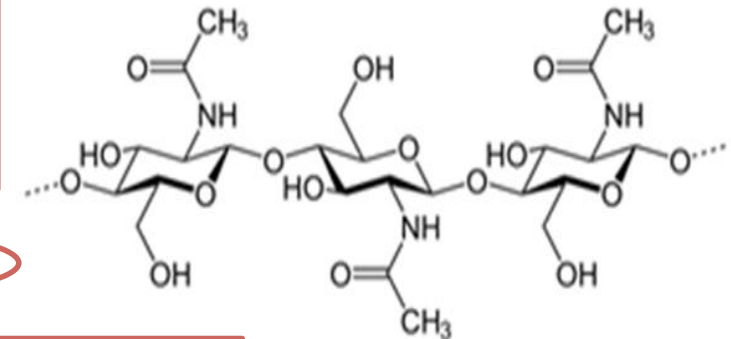
Purification = Déprotéinisation + Déminéralisation

Chitine

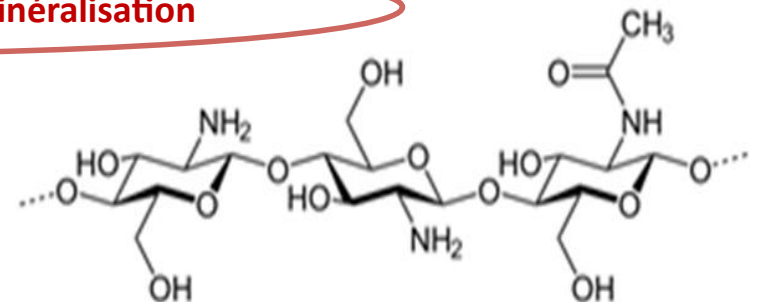
Désacétylation

Chitosane

Groupe acétyl



Groupe amine



Paramètres caractéristiques : degré d'acétylation et poids moléculaire

XyloDating en visioconférence - Jeudi 3 décembre 2020

Propriétés du chitosane

Physico-chimiques

Propriétés adhésives importantes

Capacité à former des liaisons hydrogène (pouvoir viscosifiant)

Réactivité des groupements amine et hydroxyle

Soluble dans les solutions acides diluées

Insoluble dans l'eau et les solvants organiques

Polyélectrolytes (en milieu acide)

Polymère cationique (interactions avec des molécules anioniques)

Forte densité de charge

Excellent flocculant

Propriétés d'encapsulation

Adhésion à des surfaces chargées négativement

Biologiques

Biocompatible

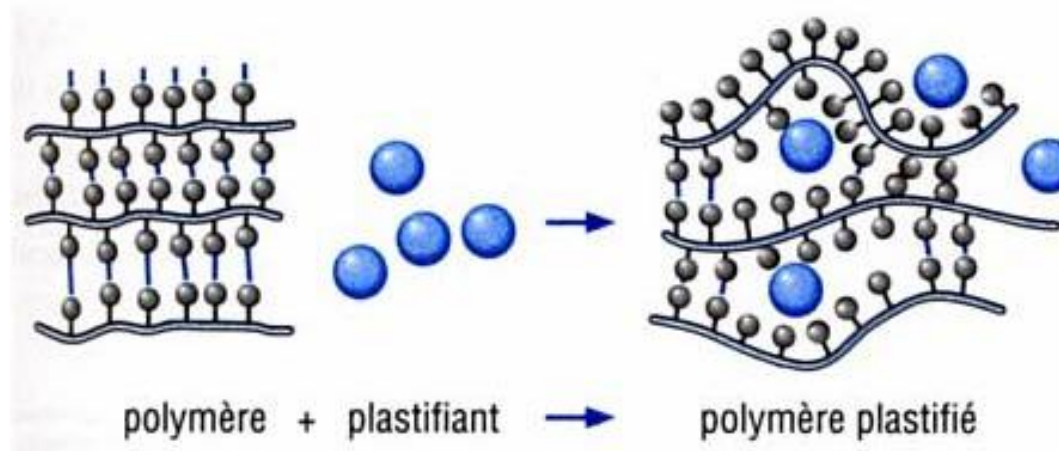
Non toxique

Biodégradable

Bioadhésif

Bioactif : activités antimicrobienne et antifongique

❖ Utilisation de plastifiants



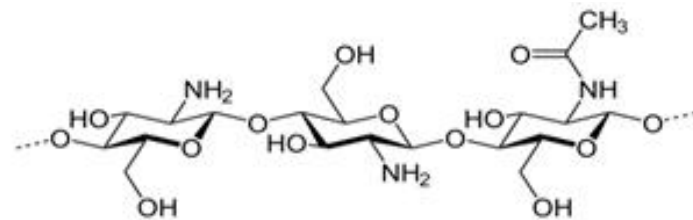
Modification des liaisons hydrogène intermoléculaires

- ✓ Le plastifiant de faible masse molaire (glycérol, sorbitol, glucose....) augmente la mobilité des chaînes en accroissant le volume libre
- ✓ La mobilité accrue se traduit par une diminution des températures de transition vitreuse (T_g)

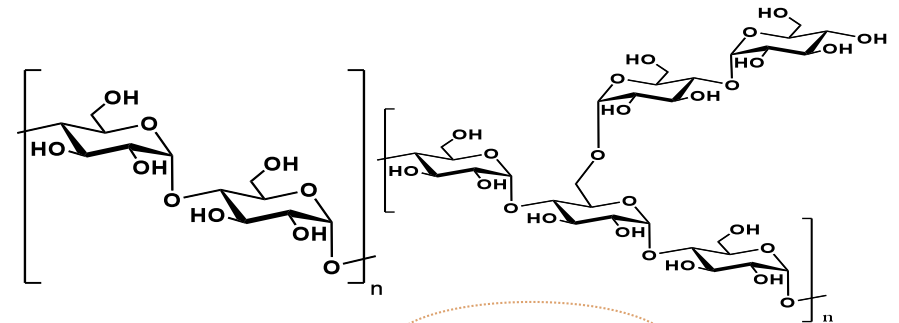
Intérêt : modulation des propriétés mécaniques (élasticité) et meilleure interaction avec un support

❖ Utilisation de mélanges de polymères

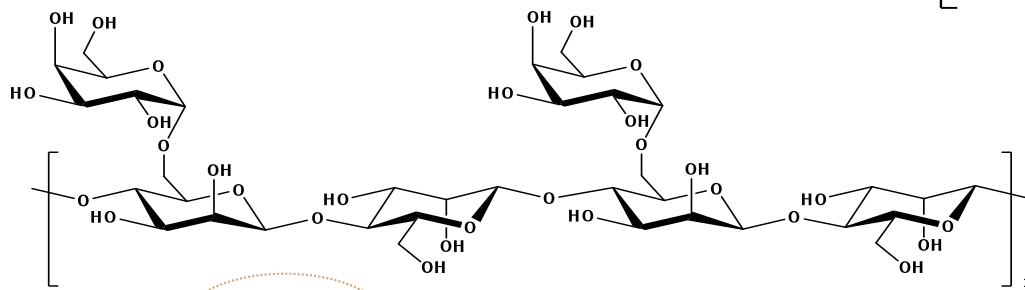
- ✓ Création de réseaux plus ou moins denses par interactions de deux ou plusieurs polymères (polysaccharide/polysaccharide)
- ✓ Création de réseaux interpénétrés



Chitosane



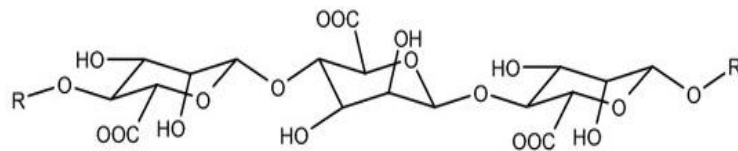
Amidon



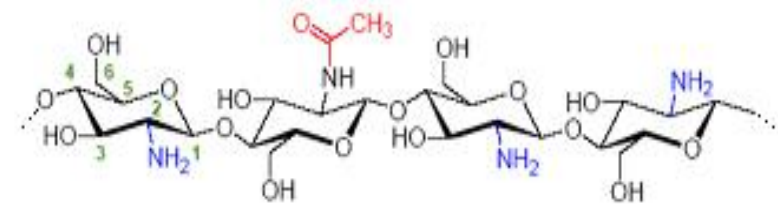
Guar

❖ Utilisation d'agents réticulants (réticulations ioniques ou covalentes)

Alginate



Chitosane

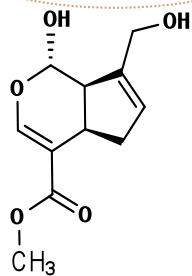


COO^-

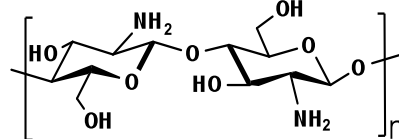
NH_3^+

➤ Réticulation ionique Alginate/Chitosane

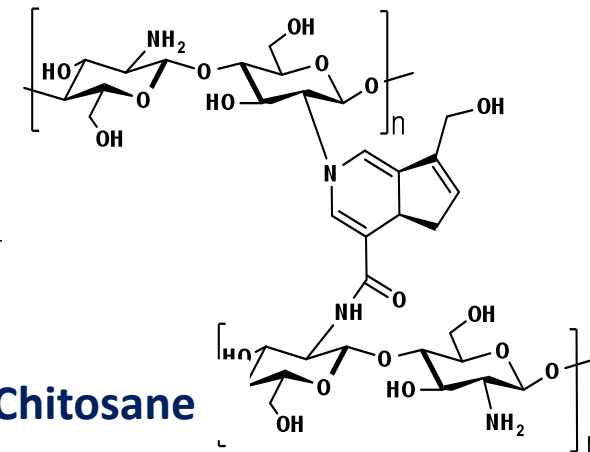
Génipine

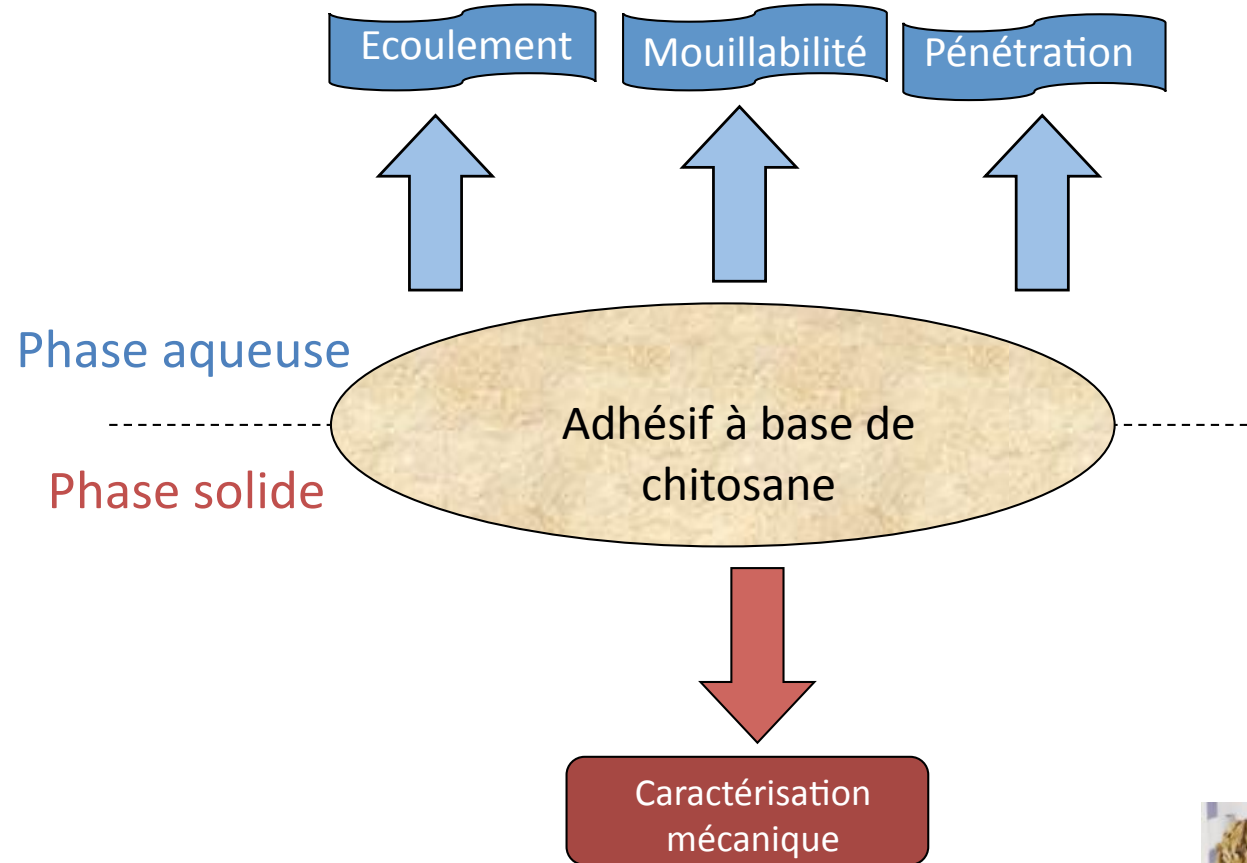


Chitosane



➤ Réticulation covalente Génipine/Chitosane





*Eprouvettes en bois (Pinus pinaster)
Agrocomposites Tiges de tournesol/Chitosane*



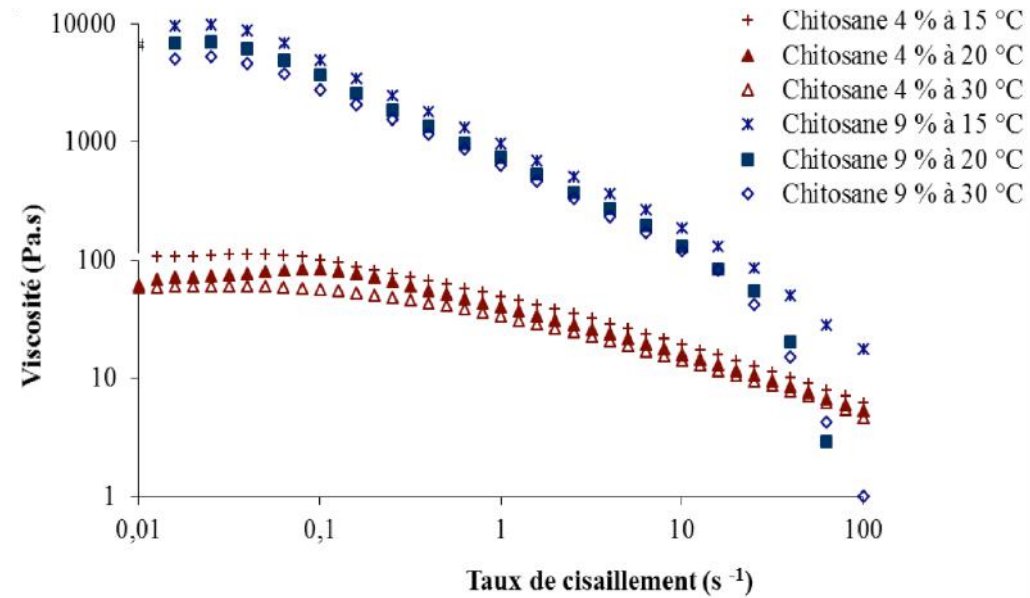
Ecoulement

Viscosité apparente (15, 20 et 30 °C)

$\eta_0 = 90.2 \text{ Pa.s}$ chitosane 4%(m/v)

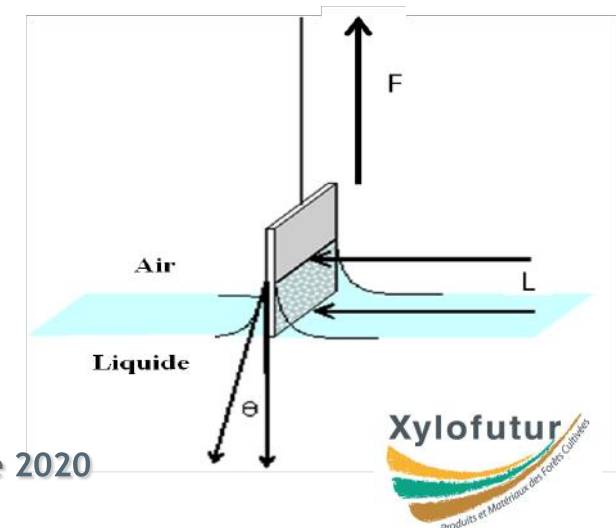
$\eta_0 = 7132 \text{ Pa.s}$ chitosane 9 %(m/v)

- Comportement rhéofluidifiant
- Agitation facilite la mise en œuvre



Mouillabilité

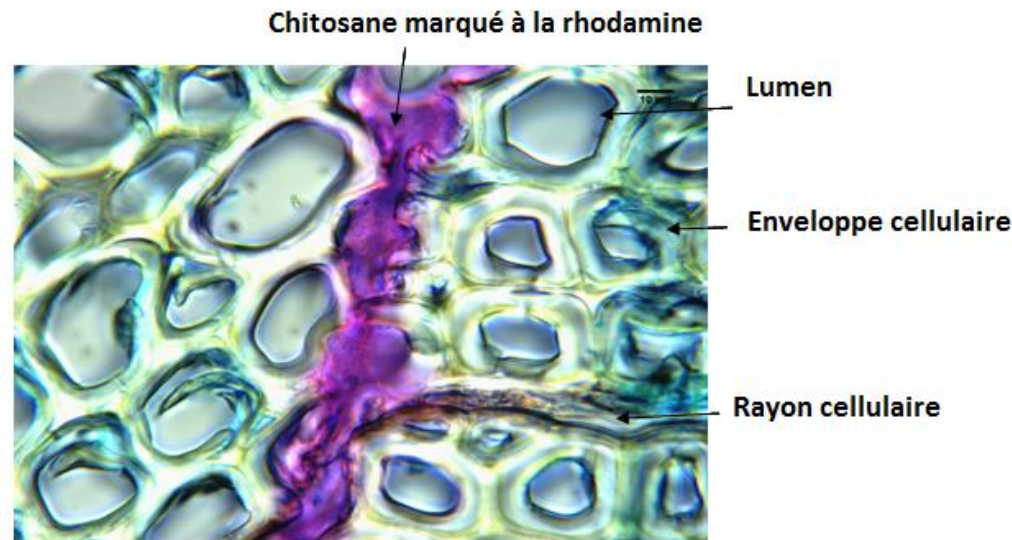
- Tension de surface : 37 mN.m⁻¹ pour Chitosane 4 % (m/v)
- Mouillabilité relative à la plupart des supports



Pénétration du chitosane

Profondeur de liaison du chitosane dans les cellules du bois ?

- Bois microtomé perpendiculairement en coupes de 20 μm de large
- Coupes colorées avec du bleu de toluidine aqueux (0,05%)
- Chitosane : isothiocynate de rhodamine



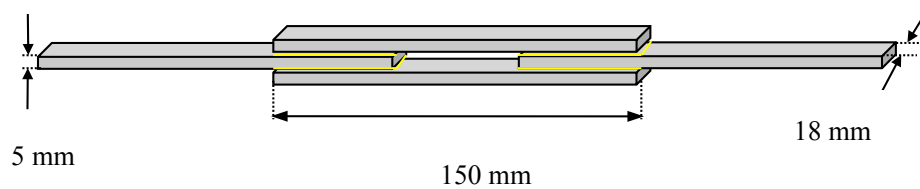
➤ Pas de pénétration du chitosane dans les cellules du bois (masse moléculaire élevée du chitosane - 300 kDa)

➤ Bon contact cohésif

Image microscopique de cellule de bois et de chitosane marquée à la rhodamine isothiocynate

XyloDating en visioconférence - Jeudi 3 décembre 2020

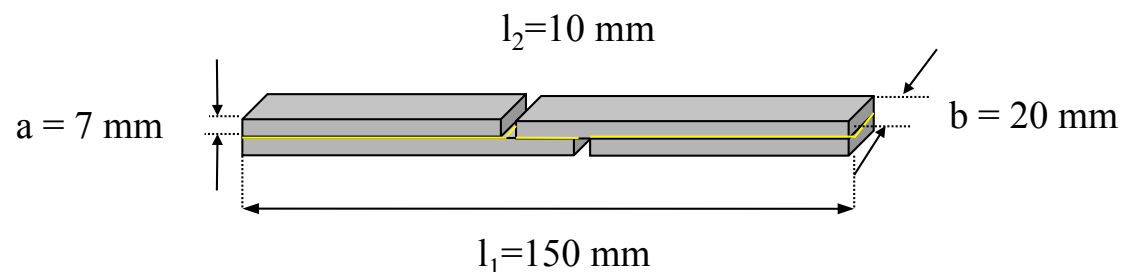
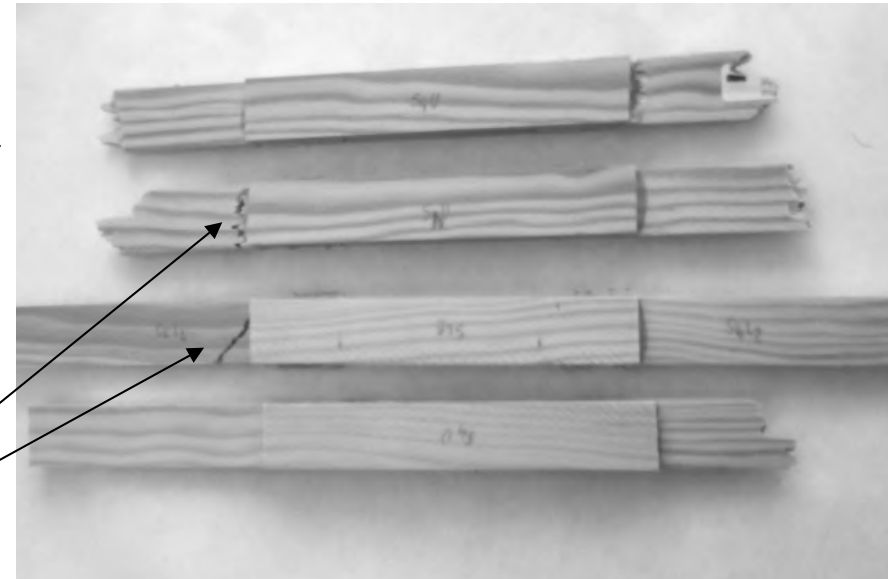
Phase solide: propriétés adhésives



Eprouvettes double-recouvrement
(Pin des Landes)

Fabrication à l'unité

Rupture dans le bois



Eprouvettes simple-recouvrement
(Hêtre)

Fabrication en panneau de 200 mm x 300 mm, puis usinage des éprouvettes

Classification des colles pour bois à usages non structuraux (EN204)

Classe de sollicitation	Exemples de conditions climatiques et de domaines d'application
D1	Intérieur, où le taux d'humidité du bois n'excède pas 15 %
D2	Intérieur, où le bois est exposé occasionnellement pendant de courtes périodes à de l'eau de ruissellement ou de condensation, et/ou exposé occasionnellement à une humidité élevée, à condition que le taux d'humidité du bois n'excède pas 18 %
D3	Intérieur, où le bois est exposé fréquemment pendant de courtes périodes à de l'eau de ruissellement ou de condensation et/ou très exposé à une humidité élevée. Extérieur, où le bois n'est pas exposé aux intempéries
D4	Intérieur, où le bois est exposé fréquemment et pendant de longues périodes à de l'eau de ruissellement ou de condensation . Extérieur, où le bois est exposé aux intempéries mais protégé par un revêtement de surface adéquat

Conditions de essais/ contrainte maximale à la rupture (MPa) sur éprouvettes en hêtre	D1	D2	D3	D4	CS (S) + plastifiant	CS (FC) + plastifiant
7 jours atmosphère normale	≥ 10	≥ 10	≥ 10	≥ 10	14,48 ± 1,52	13,41 ± 0,83
7 jours atmosphère normale 3h dans l'eau à 20°C 7 jours atmosphère normale		≥ 8			14,72 ± 1,53	13,72 ± 0,61
7 jours atmosphère normale 4 jours dans l'eau à 20°C			≥ 2	≥ 4	1,11 ± 0,27	2,15 ± 0,62
7 jours atmosphère normale 4 jours dans l'eau à 20°C 7 jours atmosphère normale			≥ 8		11,975 ± 4,61	10,74 ± 3,18
7 jours atmosphère normale 6 h dans l'eau bouillante 2h dans l'eau 20°C				≥ 4		

	Mw (g.mol ⁻¹)	Mn (g.mol ⁻¹)	Đ	DD (%)
CS (S)	3.038. 10 ⁵	2.251. 10 ⁵	1.35	≥ 75
CS (FC)	9.842. 10 ⁴	8.671 10 ⁴	1.135	90

Cahier des charges

Mise en œuvre de l'adhésif à base de chitosane

Grammage : 500 g/m²

Temps d'assemblage ouvert : 5 min

Pression de mise en œuvre : 0,7 MPa

Température de mise en œuvre : 55°C

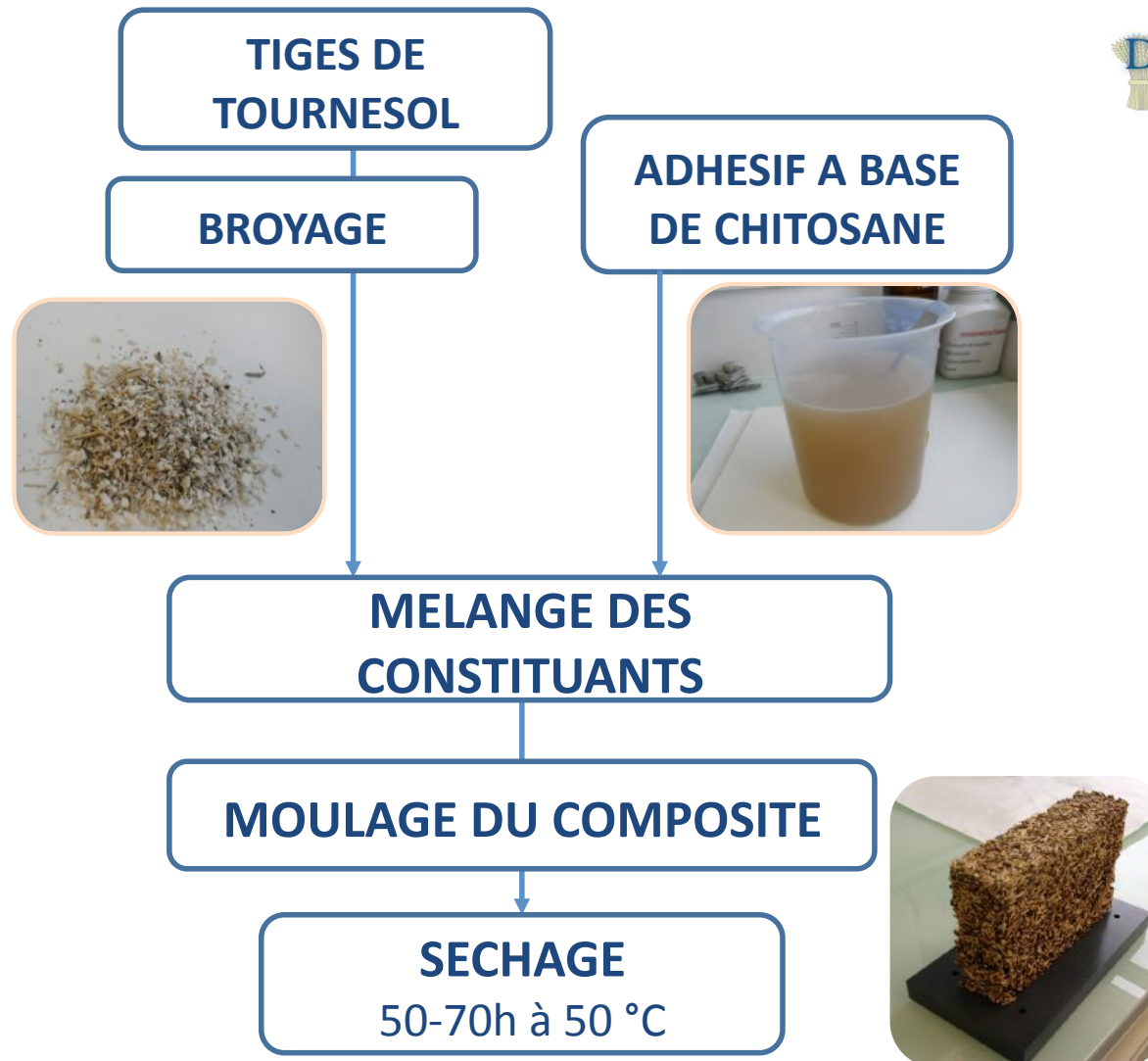
Temps de mise en œuvre : 2h

Temps avant utilisation (avant tests mécaniques) : 7 jours

Prix < 1€ /m²



Adhésif à base de chitosane : liant pour les agrocomposites



Caractérisation thermique



Isolation thermique si $\kappa < 0.12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

➤ Conductivité thermique : $\kappa = 0.06 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Méthode du fil chaud (NeoTIM FP2C)



Laine de verre

$\kappa = 0.055 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$



Paille

$\kappa = 0.055 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$



Polystyrène expansée

$\kappa = 0.035 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Caractérisation mécanique

E : Module d'Young , σ_{\max} : contrainte maximale à la rupture

Traction

$E = 250 \text{ MPa}$

$\sigma_{\max} = 2 \text{ MPa}$

Compression

$E = 25 \text{ MPa}$

$\sigma_{\max} = 2.6 \text{ MPa}$



- ✓ Composites techniquement compétitifs au regard des autres éco-matériaux
- ✓ (Paille, béton de chanvre, ...)

Béton de chanvre

$\lambda = 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Résistance mécanique
inférieure à 2 MPa



Perspectives

Objectifs au niveau fondamental

- Choix du chitosane en fonction de sa taille / degré de désacétylation / origine
- Résistance à l'eau pour obtenir la classification D4
utilisation d'agent réticulant

Objectifs au niveau industriel

- Passer de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle
mise en œuvre (étalement, optimum du temps pressage /séchage, ...)
- Permettre sa mise sur le marché comme adhésif structurel **non-toxique biosourcé**,
compatible avec une démarche de **développement durable**

ChitoGlue



XyloDating en visioconférence - Jeudi 3 décembre 2020



INSTITUT
PASCAL
sciences de l'ingénierie et des systèmes



MERCI DE VOTRE ATTENTION

Contact :

Hélène de Baynast
Institut Pascal axe GePEB
2 avenue Blaise Pascal
63174 AUBIERE
FRANCE
Tél Fixe: 04 73 40 52 65
E-mail helene.de_baynast@uca.fr
Site web : <http://www.institutpascal.uca.fr>