

AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE
DOCTORAT en COTUTELLE
avec l'UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO (ESPAGNE)

Pedro Luis DE HOYOS MARTINEZ

CANDIDAT au DOCTORAT CHIMIE,
spécialité Chimie Physique
à l'**UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**
Soutiendra publiquement sa thèse

le 25 novembre 2019 à 14h30
à UPV/EHU, San Sebastian (Espagne)

SUR LE SUJET SUIVANT :
« **Formulation et caractérisation de résines thermodurcissables bio-sourcées
pour l'industrie du bois** »

JURY :

Jean-Charles DUPIN, maître de conférences, HDR, Université de Pau et des Pays de l'Adour
Miren MIRARI ANTJUSTEGI, docteur, Université du Pays Basque (Espagne)
Nicolas BROSE, professeur des universités, Université de Lorraine
Susana DE MATOS FERNANDES, professeur contractuel, Université de Pau et des Pays de l'Adour
Rodrigo Manuel LLANO-PONTE, professeur, Université du Pays Basque (Espagne)
Gianluca TONDI, professeur, Université de Salzburg (Autriche)

PAU, le 21 novembre 2019

Le Président et,
Par délégation, la Vice-Présidente de la Commission de la
Recherche

 Madame Isabelle BARAILLE


La Directrice de l'Ecole Doctorale
Sciences Exactes et leurs Applications (ED211)
M^{me} Sophie MERCIER

Titre de la Thèse: Résines phénoliques biosourcées pour la protection ignifuge du bois et des composites à base de bois.

Nom du Doctorant: Pedro Luis de Hoyos Martinez

Nom des Directeurs de thèse: Fatima CHARRIER-EL BOUHTOURY et Jalel LABIDI

Laboratoires d'accueil: IPREMUMR 5254 CNRS/UPPA et BioRP de UNIVERSITÉ DU PAYS BASQUE UPV/EHU

RESUMÉ:

L'épuisement des sources d'énergie et des matériaux non-renouvelables est bien connue de nos jours. De ce fait, leur remplacement par des ressources d'origine renouvelable est devenu un point crucial pour assurer la durabilité du système productif actuel. A cet égard, et plus particulièrement dans le domaine des matériaux, le bois massif et les produits dérivés du bois jouent un majeur rôle, notamment dans les secteurs de la construction et de l'aménagement intérieur en raison de leurs propriétés structurelles, mécaniques et environnementales. Cependant, le bois est également connu pour sa vulnérabilité du bois face à différents agents de dégradation tels que le feu par exemple. Parmi les différentes approches existantes dans le domaine de la protection du bois contre le feu, l'utilisation de revêtements intumescents est considérée comme étant le choix le plus pratique, rentable et efficace pour la protection de bois contre le feu. Ces types de revêtements sont normalement produits industriellement à base de résines synthétiques. Parmi les différentes résines présentes sur le marché, les résines phénoliques sont unes des plus utilisées. Néanmoins, elles présentent l'inconvénient d'être élaborées à base des composants chimiques d'origine non renouvelable comme le phénol et le formaldéhyde, qui sont de plus hautement toxiques pour la santé. Dans ce contexte, la substitution de ces deux constituants par des composés biosourcés et la mise au point de traitements ignifuges d'origine renouvelable pour protéger le bois et produits à base de bois est devenu un sujet de grande pertinence. La lignine et les tanins sont deux composants polyphénoliques abondantes dans la nature susceptible de remplacer le phénol et le formaldéhyde permettrait l'élaboration résines phénoliques plus respectueuses de l'environnement ayant des propriétés similaires à celles existant sur le marché. C'est avec cet objectif que les travaux ont été développés et orientés dans le cadre de cette thèse. Ainsi, d'une part la lignine et les tanins ont été employés en tant que substituts du phénol. Et d'autre part, le formaldéhyde a été remplacé par le glyoxal qui est un composé non toxique de la famille des aldéhydes. De plus, une phase inorganique a été introduite dans la matrice polymérique afin d'améliorer les propriétés thermiques du revêtement. À cette fin, des retardateurs de flamme naturels tels que la montmorillonite (argile) ou les nanosilicates ont été employés.

Différentes formulations de résines ont été élaborées afin d'évaluer leur compatibilité avec bois et donc de sélectionner la plus performant. Les différentes analyses menées sur les échantillons de bois revêtu de la résine ont montré de bons résultats concernant la protection contre le feu. D'un part, une réduction du dégagement de chaleur a été confirmé pendant la combustion. Une baisse de la perte de masse des échantillons ainsi qu'un retard dans la propagation des flammes ont été observés après l'exposition au feu. Ces résultats étaient plus notables chez les espèces de bois de feuillu par rapport au bois de résineux.

ABSTRACT:

The depletion of the non-renewable sources of energy and materials, also known as fossil fuels, is an issue well known nowadays. Thereby, the replacement of these sources of energy and materials by others of renewable nature has become a crucial point to ensure the sustainability of the current production system. In this respect, focusing more specifically in the field of materials, solid-wood and wood-based products play currently a significant role in buildings and interior fittings due to their structural, mechanical and environmental properties. However, wood is also known for being vulnerable against different agents, e.g. fire exposure. In this context, the development of state-of-the-art fireproofing treatments for wood and wood-based products has turned into a subject of considerable importance. Within the different existing methods, the employment of intumescent coatings is considered the most practical and efficient one for the protection of wood against fire. This type of coatings are products, which are generally based on synthetic resins at the industrial level. Among the resins available in the market, the phenolic resins are one of the most utilized. Nevertheless, their main disadvantage is that they are produced based on non-renewable compounds such as phenol and formaldehyde. Moreover, these compounds are highly toxic for human health. Consequently, the substitution of these constituents by others of renewable nature presents a great relevance. Lignin and tannins are two families of polyphenolic compounds widely abundant in nature. Thus, the replacement of phenol and formaldehyde by these types of compound would allow the synthesis of biosourced phenolic resins, environmentally friendly and with properties similar to those of the products existing in the market. Thereby, phenol was substituted by wood derived products such as lignin and tannins, which were obtained from agroforestral residues. On the other side, glyoxal (nontoxic aldehyde) was used instead formaldehyde. The enhancement of the thermal properties of the coating was achieved by introducing an inorganic phase into the polymeric matrix. For this purpose, natural flame-retardants like montmorillonite or silicates in nanoscale were implemented.

Different formulation of the resins were tested as wood coating to assess their compatibility with wood and therefore select the one with the better performance. Several analyses were carried out on the coated-wood samples to evaluate the protection of wood against fire. On the one hand, it was seen a reduction of the heat released during combustion. On the other hand, the mass loss experienced during fire exposure was diminished and the flame propagation was delayed as well. These results were more notable in the hardwood species compared to softwood.