



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY I
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY I

Ecole Doctorale RP2E

Spécialité : Sciences du Bois et des Fibres

par

Youcef IRMOULI

Etude de systèmes de finitions pour bois : application de nouvelles formulations, vieillissement et amélioration des performances.

Directeur de thèse : Prof. André MERLIN

Soutenue le 21 Décembre 2007 à l'UHP devant le jury composé de :

Président : Mr G. FURDIN, Professeur UHP, Nancy1
Rapporteur : Mr B. CHARRIER, Maître de conférence HDR, Université de Pau
Mr R. GRUBER, Professeur, Université de Metz

Examineurs : Mr A. MERLIN, Professeur UHP, Nancy1
Mme B. GEORGE, Maître de conférence, UHP, Nancy1

Remerciements

Au terme de ce travail, il m'est particulièrement agréable de remercier tous ceux qui de près ou de loin m'ont aidé à son élaboration.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Xavier DEGLISE qui m'a accueilli dans son laboratoire, et Monsieur André MERLIN qui m'a proposé un sujet aussi varié que passionnant et orienté dans ma recherche.

Toute ma reconnaissance va également à Madame Béatrice GEORGE pour son amitié et son aide précieuse et les conseils qu'elle m'a apporté lors de la rédaction de ce document.

Je remercie Monsieur Bertrand CHARRIER maître de conférence HDR à l'université de Pau, Monsieur René GRUBER professeur à l'université de Metz et Monsieur Guy FURDIN professeur UHP de Nancy 1 pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire et leur suis reconnaissant de l'intérêt qu'ils lui ont accordé.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Messieurs DOSSOT Manuel et HUMBERT Bernard du LCPME pour leur aide à l'interprétation des spectres IR.

Je tiens à remercier la direction de l'Ecole Supérieure du Bois de Nantes pour avoir financé les deux premières années de ce travail dans le cadre du projet AUVIB et notamment pour l'accueil lors de mes nombreux déplacements à Nantes. Je remercie aussi tous nos partenaires industriels et de recherche du projet AUVIB.

Je remercie Monsieur PERRIN Dominique pour son aide lors de mes démarches pour le stage à l'université Laval au Québec et Madame STEVANOVIC Tatjana pour avoir accepté de me recevoir dans son laboratoire à l'université Laval.

Je ne saurais oublier de remercier le personnel technique et administratif du laboratoire pour leur collaboration et plus particulièrement FRANCOIS Hubert, Manu, Corinne et Christine.

Enfin, j'exprime mes vifs remerciements à tous les membres du laboratoire pour leur aide. Merci à Laurent pour sa grande sympathie et son amitié, à Stéphane DUMARCAY pour son aide et les moments partagés avec Anthony autour d'un verre, à monsieur ZOULALIAN pour ses conseils et qualités humaines, sans oublier Stéphane MOLINA, Voichita BUCUR, Badjil, Brahim, Aziz, Fouad, Roman, Bouddah, yu tin, Adil...

Merci à mon frère Mohammed pour ses conseils scientifiques et présence et à Christelle pour son soutien et son réconfort tout au long de ce travail.

à mes parents,

à Christelle,

à mes frères, sœurs et belles sœurs,

à mes beaux parents,

Sommaire

Introduction

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1. Généralités sur le matériau bois	4
1.1. La structure anatomique du bois	4
1.2. Les principaux constituants chimiques du bois.....	5
1.2.1. Les substances macromoléculaires.....	6
1.2.1.1. La cellulose	6
1.2.1.2. Les hémicelluloses	7
1.2.1.3. Les lignines	7
1.2.1.4. Les extractibles du bois	14
1.2.1.4.1. Les composés phénoliques	14
1.2.1.4.1.1. Les phénols simples	14
1.2.1.4.1.2. Les flavonoïdes et les flavanoïdes.....	16
1.2.1.4.1.3. Les tanins.....	18
1.2.1.4.2. les terpènes	20
1.2.1.4.3. Les cires et graisses	20
2. La couleur du bois	21
3. Les revêtements pour le bois.....	22
3.1. Les matières premières.....	22
3.1.1. Les liants	23
3.1.2. Les solvants et les diluants	24
3.1.3. Les pigments et les colorants	25
3.1.4. Les charges, les additifs	25
3.2. Les types de revêtements.....	26
3.2.1. Les revêtements en milieu solvant	26
3.2.2. Les revêtements en phase aqueuse	26
3.2.3. Les produits à séchages UV	27
3.3. La polymérisation radicalaire.....	30
3.3.1. Mécanisme de la polymérisation radicalaire.....	30
3.3.2. Inhibitions des polymérisations radicalaires	31

3.3.3. Les amorceurs photochimiques (types et technologie des amorceurs)	33
4. Vieillessement des systèmes bois-finition transparente.....	34
4.1. Agents de vieillissement des revêtements bois	35
4.1.1. Les radiations solaires	35
4.1.2. L'eau et l'humidité	37
4.1.3. l'oxygène.....	38
4.1.4. la température.....	39
4.1.5. Les agents biologiques et autres.....	40
4.2. Tests de simulation du vieillissement type extérieur	40
4.3. Stratégie de protection contre la dégradation UV	45
4.3.1. Les capteurs de radicaux	46
4.3.2. Les absorbeurs UV	47

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

2.1. Les matériaux	53
2.1.1. Les essences de bois	53
2.1.2. Les produits utilisés.....	53
2.1.2.1. Les résines.....	53
a. Finitions à séchage UV	53
b. Finition aqueuse	54
2.1.3. Les photoamorceurs	55
2.1.3.1. Le BAPO	55
2.1.3.2. Le mélange ITX/MDEA	56
2.1.4. Les absorbeurs UV	57
2.1.4.1. Les absorbeurs UV inorganiques.....	57
2.1.4.2. Les absorbeurs UV organiques.....	59
2.2. Les méthodes.....	60
2.2.1. Préparation des échantillons.....	60
2.2.1.1. Les systèmes de finitions aqueuses et leur application.....	60
2.2.1.2. Les systèmes de finitions à séchage UV et leur application	61
2.2.2. Techniques d'analyses.....	65
2.2.2.1. Suivi de réticulation des systèmes étudiés par photocalorimétrie (DPC)	65
2.2.2.1.1. Appareillage (DSC)	65

2.2.2.1.2. Principe de fonctionnement de la DSC.....	67
2.2.2.1.3. Analyses enthalpiques	68
2.2.2.1.4. Conditions et procédure expérimentale	70
2.2.2. Dispositif de vieillissement	71
2.2.3. Mesure de la couleur	72
2.2.4. Evaluation de la dégradation des surfaces peintes	73
2.2.5. Spectroscopie et microscopie IR	74
2.2.6. Spectroscopie UV/visible	75
2.2.7. Spectroscopie RPE	75
2.2.8. Microscopie optique	76
2.2.9. Mesures de mouillabilité	76

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Partie A : Finitions photosensibles.....	77
1. Cinétiques de réticulation suivies par photocalorimétrie	77
1.1. Systèmes amorceurs	77
1.2. Cinétique de réticulation des formulations simplifiées (sans additifs)	78
1.2.1. Amorçage par les systèmes à base de BAPO à 366 nm	79
1.2.2. Amorçage par les systèmes à base d'ITX à 366 nm.....	82
Interprétation des résultats obtenus lors d'une irradiation monochromatique à 366 nm	86
1.2.3. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la photoréticulation amorcée par les systèmes à base d'ITX.....	88
1.2.3.1. Amorçage par le système ITX/MDEA	88
1.2.3.2. Amorçage par le système BAPO/ITX/MDEA	91
1.3. Cinétique de réticulation des formulations avec absorbeurs UV.....	92
1.3.1. Analyse par photocalorimétrie de la réticulation des formulations à 366 nm en présence d'absorbeurs UV	93
1.3.2. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la photopolymérisation amorcée par les systèmes ITX/MDEA et BAPO/ITX/MDEA, en présence d'absorbeurs UV	96
2. Propriétés des revêtements	100
2.1. Polymérisation sous le banc UV	100
2.2. Mouillabilité.....	101
3. Vieillissement artificiel au QUV.....	103

3.1. Suivi du vieillissement par spectroscopie infrarouge.....	109
3.1.1 Cas de la résine Ebecryl 605	110
3.1.2 Cas de la résine Ebecryl 8402.....	113
Partie B : Finitions aqueuses	119
1. Caractérisation et propriétés des absorbeurs UV de deuxième génération	119
2. Optimisation de la concentration et du mode d'application des nouveaux absorbeurs UV de deuxième génération.....	123
3. Vieillissement de type extérieur et évaluation des performances	125
Cas du sapin	125
Cas du chêne.....	128
Conclusion et perspectives.....	134
Annexes.....	136
Références bibliographiques	154

Introduction

Les recherches sur les finitions appliquées sur les ouvrages en bois destinés à un emploi intérieur ou extérieur ont essentiellement porté sur l'efficacité et la durabilité de la protection. En utilisation intérieure, c'est plus une stabilité de l'aspect coloré qui est recherché. En emploi extérieur, il est impératif d'améliorer la durabilité des systèmes bois-finition pour limiter la fréquence des rénovations. Depuis quelques années, à ces soucis des performances vient s'ajouter la prise en compte de paramètres environnementaux renforcés par la législation européenne portant sur la réduction de l'émission en composés organiques volatils (COV) [Council Directive 1999/13/EC] et une sensibilité de plus en plus élevée des utilisateurs aux aspects hygiène, santé et environnement lors de l'élaboration et la durée de vie des matériaux.

L'impossibilité actuelle d'assurer une durabilité d'aspect suffisante pénalise considérablement la menuiserie bois face à des matériaux concurrents plus durables comme le PVC et l'aluminium qui ne nécessitent pas de rénovations fréquentes. Les formulations des résines de finition pour le bois doivent être reconsidérées dans leur ensemble. Les finitions de demain devront allier performance et respect de l'environnement sans pour autant alourdir le prix de la menuiserie. Ces objectifs peuvent être atteints par des actions sur les formulations en favorisant les systèmes à faible taux d'émission de COV. De ce fait, les fabricants de résines sont unanimes sur un développement croissant des systèmes photoréticulables ou nécessitant peu ou pas de solvant organique en phase aqueuse. En effet, depuis 1995, les productions de phases aqueuses ont augmenté de 40 % et celles de poudres et produits à hauts extraits secs de 28 %.

Si l'utilisation des résines photosensibles est en croissance pour la protection d'ouvrages en bois destinés à une utilisation intérieure, leur application n'est pas sans poser de problèmes qui ne sont pas résolus de façon définitive. On peut distinguer des difficultés liées d'une part à la nature photochimique de l'amorçage et d'autre part à la nature du bois. Les difficultés deviennent majeures pour la protection d'ouvrages en bois destinés à une utilisation extérieure.

- Difficultés liées à un amorçage photochimique : Actuellement le séchage ne peut être réalisé qu'en atelier de fabrication. De ce fait, l'utilisation des finitions photoréticulables pour la protection des menuiseries extérieures est délicate car elle nécessite la pose sur site de

l'ouvrage préalablement fini en atelier. L'impossibilité d'assurer l'application de la finition sur site pose également le problème de rénovation.

- Difficultés liées à la nature du bois : La principale difficulté technique rencontrée par les applicateurs de finitions à séchage UV sur le bois est liée à la porosité du support. La fraction de résines qui migre à une profondeur supérieure à 70 μm ne sera pas atteinte par les photons nécessaires à l'amorçage. L'augmentation de la viscosité de la formulation pour limiter cette migration est souvent incompatible d'une part avec les procédés d'applications et d'autre part avec les propriétés mécaniques du film durci recherchées pour assurer une protection pérenne.

Les finitions photosensibles ont fait l'objet de recherches poussées dans le domaine de la protection des surfaces métalliques utilisées en extérieur, particulièrement pour le vernissage des carrosseries automobiles. Des formulations très performantes sont disponibles sur le marché (Gachter et Muller, 1999). Appliquées sur le bois, ces résines n'assurent plus une durabilité suffisante. Cette perte d'efficacité doit être imputée à des caractéristiques propres au matériau bois : l'instabilité dimensionnelle, la réactivité chimique des constituants du bois vis à vis des espèces radicalaires présentes lors de la réticulation, la faible pérennité de la couleur du bois...

Les finitions à durcissement photochimique ne pourront être réellement utilisées pour la protection du bois en extérieur que si nous proposons un procédé permettant le vernissage de la menuiserie sur site. Dans ce contexte, nous cherchons à mettre au point des formulations photosensibles contenant des amorceurs permettant le séchage sous l'action d'un rayonnement visible. Dans ce cas le séchage de la résine appliquée sur le site d'utilisation par brosse ou pulvérisation en surface de la menuiserie neuve ou à rénover est assurée par la lumière solaire.

Même si les difficultés de protection du bois liées à la finition pourraient être réglées par le développement de finitions photosensibles performantes ou l'utilisation de finitions en phase aqueuse, à l'heure actuelle, il n'existe aucun système capable de garantir plus de cinq ans l'absence de modification de la couleur du bois. L'une des stratégies de protection, en plus de l'amélioration des finitions, est l'utilisation d'absorbants UV capables de filtrer le rayonnement UV cause de la photodégradation des systèmes bois-finition transparentes. Les progrès récents sur les absorbants UV minéraux plus stables, moins susceptibles de migrer que les absorbants UV organiques, et la possibilité de les introduire nanostructurés dans la finition pour assurer la transparence pourrait être une solution intéressante.

L'objectif de notre travail est double, il s'inscrit dans le cadre de deux projets :

- Le premier projet soutenu par l'ADEME a pour objet une étude des réactions de polymérisation radicalaire sous rayonnement visible ayant pour but la formulation de vernis pour bois réticulable sous lumière visible.

- Le deuxième projet mené dans le cadre du programme AUVIB (Absorbeurs UV Inorganiques pour Bois) soutenu par le Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie dont le principal objectif est le développement d'un anti-UV minéral de deuxième génération de composition et de morphologie optimisées pour une application spécifique d'absorbeur UV permettant d'assurer une durabilité suffisante de l'aspect de surface des ouvrages en bois.

Le plan adopté dans ce manuscrit est le suivant :

Le chapitre 1 (bibliographique) présente l'état de l'art sur le matériau bois (anatomie, couleur...) et sur la photostabilisation des systèmes bois-finition transparentes.

Le chapitre 2 (Matériaux et méthodes) décrit les matériaux et techniques utilisés pour réaliser les différents tests.

Le chapitre 3 (résultats et discussion) est composé de deux parties :

- La partie A intitulée « finitions photosensibles » qui a porté sur l'étude, par photocalorimétrie, de la réticulation de monomères acrylates utilisés dans les formulations commerciales de finitions photosensibles pour le bois, amorcée par un système complexe original absorbant dans le domaine visible. Nous avons étudié l'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la cinétique de réticulation en balayant les domaines proche UV et une partie du visible. L'influence des absorbeurs sur la réticulation amorcée par ce système a également été abordée.

- La partie B intitulée « finitions aqueuses » où nous avons abordé les caractéristiques et les propriétés des absorbeurs UV de deuxième génération, puis évalué leur performances de protection en comparaison avec d'autres absorbeurs UV organiques par un vieillissement accéléré type humide.

1. Généralités sur le matériau bois

Le bois est un ensemble de tissus de consistance plus ou moins dure formant la masse principale de l'arbre. C'est un matériau hétérogène et organisé dont la formation s'étend sur de nombreuses années.

En botanique, le bois est défini comme étant un agrégat anisotrope de tissus d'origine secondaire résultant du fonctionnement d'un méristème : le cambium.

L'origine végétale du bois explique ses particularités, mais aussi sa richesse et sa variété, en tant que support de finition. Matériau aux caractéristiques variables, présentant des singularités plus ou moins marquées, il se distingue sur ce plan des autres matériaux utilisés dans la construction : aluminium, PVC, acier, etc.

1.1. La structure anatomique du bois

Les éléments du bois sont orientés parallèlement et perpendiculairement à un axe de symétrie matérialisé par la moelle centrale. Ainsi, se définissent trois plans de référence (**Figure 1.1**) :

- **Le plan transversal**, perpendiculaire à l'axe de symétrie (au fil du bois) correspond à la section de coupe du tronc.
- **Le plan radial**, orienté de la moelle à l'écorce, suivant les rayons suit plus ou moins, le fil du bois. Il correspond au débit sur quartier.
- **Plan tangentiel**, perpendiculaire au plan radial, suit plus ou moins le fil du bois et se trouve tangentiel aux couches d'accroissement. Il correspond au débit sur dosse.

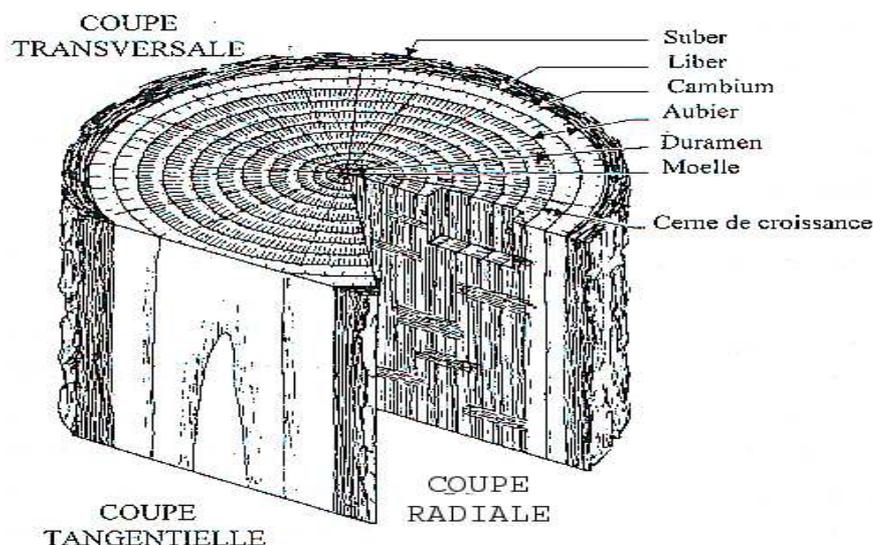


Figure 1. 1: Structure macroscopique du bois

1.2. Les principaux constituants chimiques du bois

Une des principales caractéristiques du bois est certainement son hétérogénéité ; ce qui explique ses propriétés extrêmement variables. Il possède des qualités particulières et irremplaçables, tant du point de vue technique qu'esthétique. Qu'elle que soit l'essence, la composition élémentaire du bois en carbone, oxygène, hydrogène et azote est toujours approximativement la même, le bois anhydre contient en masse : C=50%, O=43%, H=6% et N=1% (**Fengel et Wegener, 1984**).

Les constituants du bois peuvent être classés en deux groupes de substances (**Figure 1.2**) : Les substances macromoléculaires des parois cellulaires (cellulose, hémicelluloses et lignines), présentes en quantité abondante dans toutes les essences et les substances de faible poids moléculaire (extractibles et substances minérales) généralement plus spécifiques de certaines espèces.

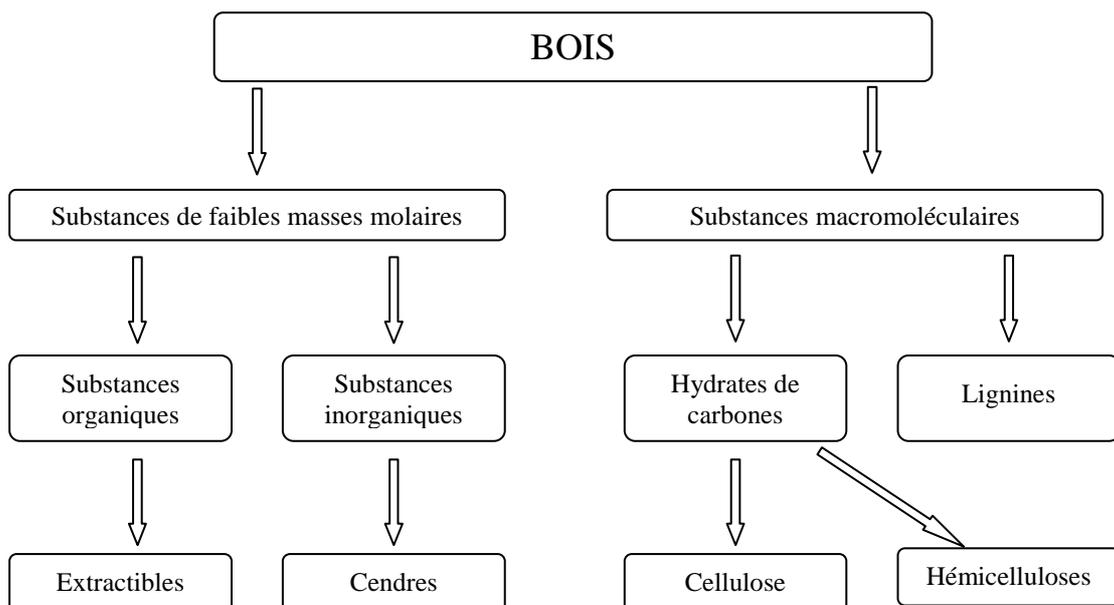


Figure 1. 2 : Composition chimique du bois

Les proportions et la composition chimique des lignines et des hémicelluloses varient chez les feuillus et les résineux, tandis que la cellulose reste un constituant uniforme de toutes les essences (**Tableau 1.1**) (**Haluk, 1994 ; Fengel et Wegener, 1984**).

Tableau 1.1 : Pourcentage des constituants majeurs des essences résineuses et feuillues (Gallard, 1984)

	Cellulose	Hémicellulose	Lignine
Feuillus	40 à 50 %	26 à 30 %	17 à 27 %
Résineux		20 à 24 %	24 à 30 %

1.2.1. Les substances macromoléculaires

1.2.1.1. La cellulose

La cellulose, composé majeur du bois, est un polysaccharide, de poids moléculaire élevé, constituée exclusivement d'unités D-glucose liées par des liaisons glycosidiques β -(1-4). L'enchaînement de deux motifs glucose constitue la cellobiose, qui est le véritable motif répétitif de la cellulose (Figure 1.3.)

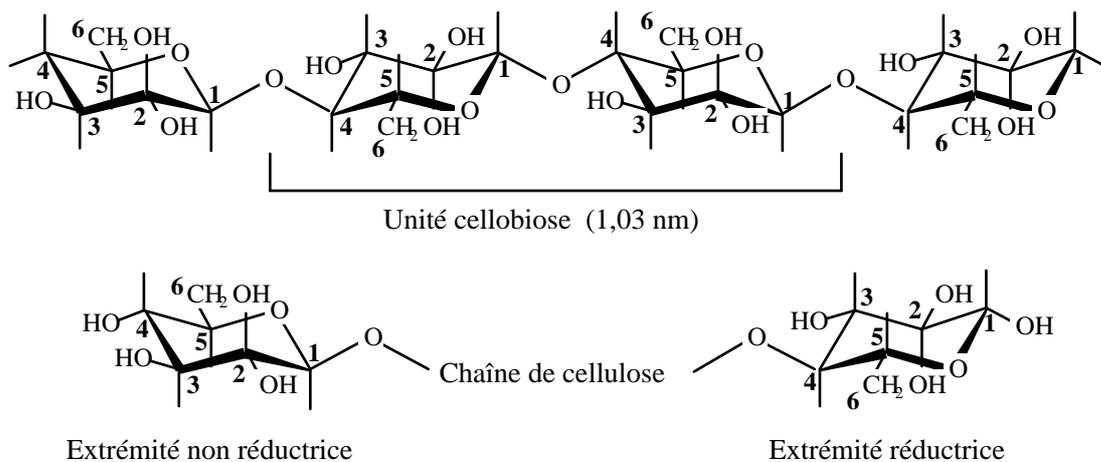


Figure 1.3: Structure chimique simplifiée de la cellulose (conformation chaise).

Les molécules de glucose constitutives de la cellulose forment des agrégats cristallins stabilisés par des liaisons hydrogènes et appelés microfibrilles, résistantes aux agents chimiques contrairement aux zones amorphes plus vulnérables.

Les zones cristallines de la cellulose ont une maille monoclinique. La présence de liaisons faibles au sein des molécules de cellulose reste néanmoins difficile à démontrer avec une certitude absolue. La cellulose peut être caractérisée par son degré de polymérisation moyen qui est son nombre moyen de motifs de glucose par chaîne de cellulose.

Notons que certains auteurs affirment que la cellulose pure à 100% n'existe pas. Certains sucres, tels que le xylose, le mannose ou le galactose pourraient être liés aux chaînes de cellulose (**Barnoud, 1980**).

1.2.1.2. Les hémicelluloses

Appelées aussi polyoses, les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides contenant des monosaccharides de types variés (avec 5 à 6 atomes de carbone) (**Fengel et Wegener, 1984**). Les sucres présents dans ces polymères, hétérogènes en composition et en structure, sont décrits dans la figure 1.4.

Les hémicelluloses présentent des chaînes plus courtes que la cellulose, souvent ramifiées et substituées, ce qui les distingue de la cellulose. Du fait de leur diversité, il est quasiment impossible de leur donner une structure exacte, ainsi que la teneur exacte en oses constitutifs (**Figure 1.4**) et les différentes liaisons possibles entre ces sucres. Cependant, suivant l'espèce végétale considérée, des structures préférentielles sont rencontrées (xylanes, glucomannanes, galactoglucomannanes, xyloglucanes, arabinoglucanes, etc...)

Les hémicelluloses sont très hydrophiles et s'intègrent dans le réseau amorphe des lignines. Les hémicelluloses sont aisément dissoutes ou hydrolysées dans de nombreux réactifs aqueux acides. Cependant, les différentes liaisons présentes dans les hémicelluloses n'ont pas la même réactivité.

1.2.1.3. Les lignines

Après la cellulose, les lignines constituent le polymère organique le plus abondant dans la nature. Les lignines sont le constituant structural des plantes, dans le sens qu'elles constituent les parois des cellules végétales en association avec la cellulose et les hémicelluloses. Comme constituant des parois végétales, les lignines ne jouent pas seulement le rôle de substances incrustantes ou collantes mais possèdent une importance particulière dans la vie des plantes. Les lignines augmentent les propriétés mécaniques du bois, le rendant ainsi rigide, résistant à l'impact, à la flexion et à la pression. En outre, les tissus lignifiés du bois présentent une résistance supérieure aux attaques biologiques en se dressant comme barrière physique à la pénétration des systèmes enzymatiques des microorganismes.

Les lignines sont des polymères tridimensionnels polyphénoliques constitués de motifs phénylpropanes. Les alcools phénoliques : paracoumarylique, coniférylique et

sinapylique (**Figure 1.5**) qui dérivent de l'alcool cinnamique sont les précurseurs primaires des unités de toutes les lignines.

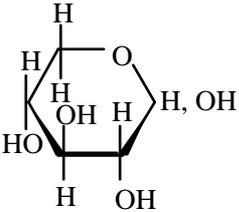
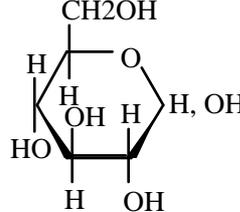
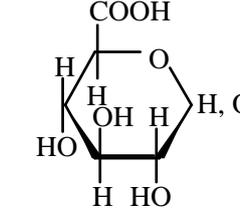
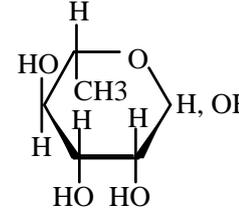
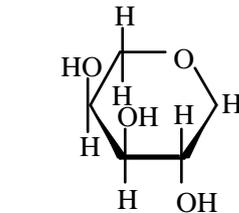
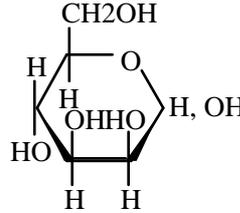
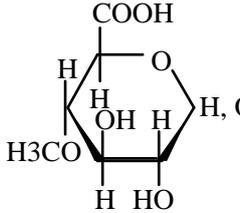
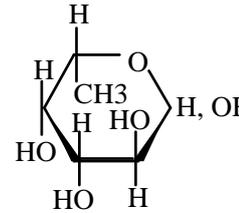
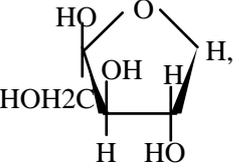
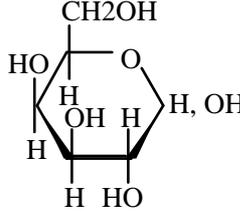
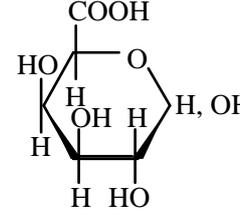
PENTOSES	HEXOSES	ACIDES URONIQUES	DEOXY- HEXOSES
 <p>D-XYLOSE</p>	 <p>D-GLUCOSE</p>	 <p>ACIDE D-GLUCURONIQUE</p>	 <p>L-RHAMNOSE</p>
 <p>L-ARABINOPYRANOSE</p>	 <p>D-MANNOSE</p>	 <p>ACIDE D-4-O-METHYL -GLUCURONIQUE</p>	 <p>L-FUCOSE</p>
 <p>L-ARABINOFURANOSE</p>	 <p>D- GALACTOSE</p>	 <p>ACIDE D- GALACTURONIQUE</p>	

Figure 1. 4 : Sucres constituant des hémicelluloses du bois

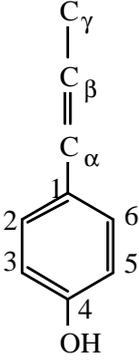
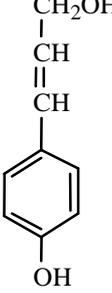
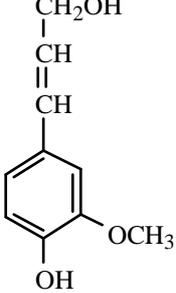
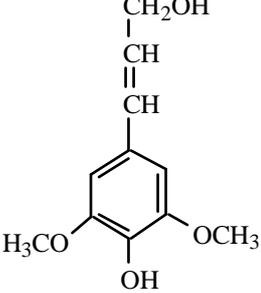
			
<p>Notation usuelle des carbones Dans la structure phénylpropane</p>	<p>Alcool paracoumarylique</p>	<p>Alcool coniférylique</p>	<p>Alcool sinapylique</p>

Figure 1. 5 : Unités précurseurs des lignines

Les carbones aliphatiques (α , β , γ) et aromatiques (C1 à C6) dans la structure phénylpropane des lignines sont notés de manière usuelle mais non conforme aux règles internationales de la nomenclature. Une double liaison est souvent présente entre les carbones α et β .

Les principales liaisons intermonomériques ainsi que leur fréquence sont décrites dans le **tableau 1.2**. Les structures alkyl-aryl éther (β -O-4) sont les plus abondantes dans les lignines. Dans les structures non condensées (pas de liaison C-C entre deux unités voisines), ces liaisons jouent un rôle important au cours des réactions de dégradation des lignines (**Obst, 1983**).

Les unités syringyles ont tendance à s'associer en longues chaînes linéaires, maintenues par des liaisons β -O-4. L'augmentation de précurseurs syringyles entraîne une augmentation de la masse moléculaire.

Tableau 1. 2 : Pourcentage des principales liaisons intermonomériques
(pour 100 unités phénylpropanes).

Liaisons intermonomériques	Références	
	Gymnospermes Adler (1977) <i>Picea excelsa</i>	Angiospermes Nimz (1974) <i>Fagus sylvatica</i> L.
Unités non condensées:		
β -O-4	48	37
α -O-4 non cyclique (a)	6 à 8	28
α -O- γ		
γ -O-4		
Unités condensées :		
β -5 (b)	9 à 12	6
β -1	7	15
	2 à 10	2,3
5-5		1,5
4-O-5		2,5
α - β	3,5 à 4	5,5
β - β		

La figure 1.6 présente les résidus communs dans la chimie des lignines. Ils sont nommés selon la nomenclature usuelle de la chimie des lignines (**Sarkanen, 1971**).

On désigne habituellement les lignines comme les lignines G, GS et GHS selon la participation des résidus guaiacyl, syringyl et p- hydroxyphényl propane dans leur structure. Selon cette nomenclature, on peut désigner les lignines des résineux comme les lignines G et celles des feuillus comme les lignines GS.

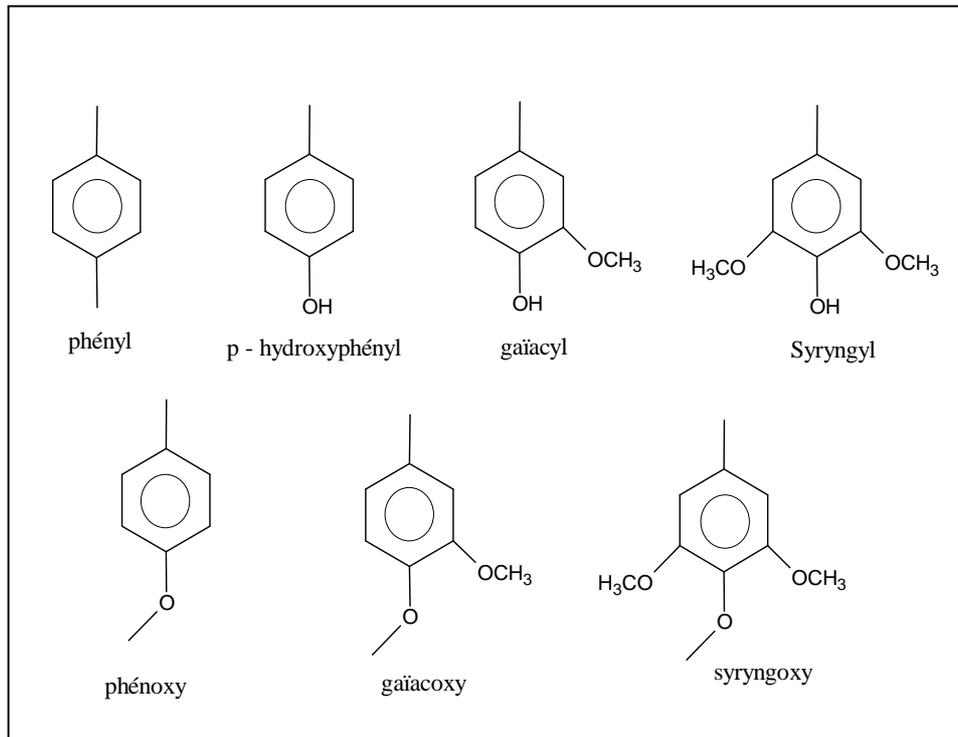


Figure 1. 6 : Nomenclature des résidus communs dans la chimie des lignines

De nombreux modèles de structure des lignines ont été proposés dans la littérature : On peut citer les modèles de (Adler, 1977 ; Sakakibada, 1980) pour les bois tendres et les structures proposées par (Nimz, 1974 ; Piloveloso et al, 1993) pour les bois durs.

A titre d'exemple, les figures 1.7 et 1.8 représentent respectivement, les structures des lignines d'un résineux et d'un feuillu.

Il est à signaler qu'à coté des principaux constituants polymères du bois (cellulose, hémicelluloses et lignines), il faut tenir compte de la présence d'un quatrième constituant, l'eau, pour pouvoir établir des relations entre la composition chimique et les propriétés macroscopiques de ce matériau.

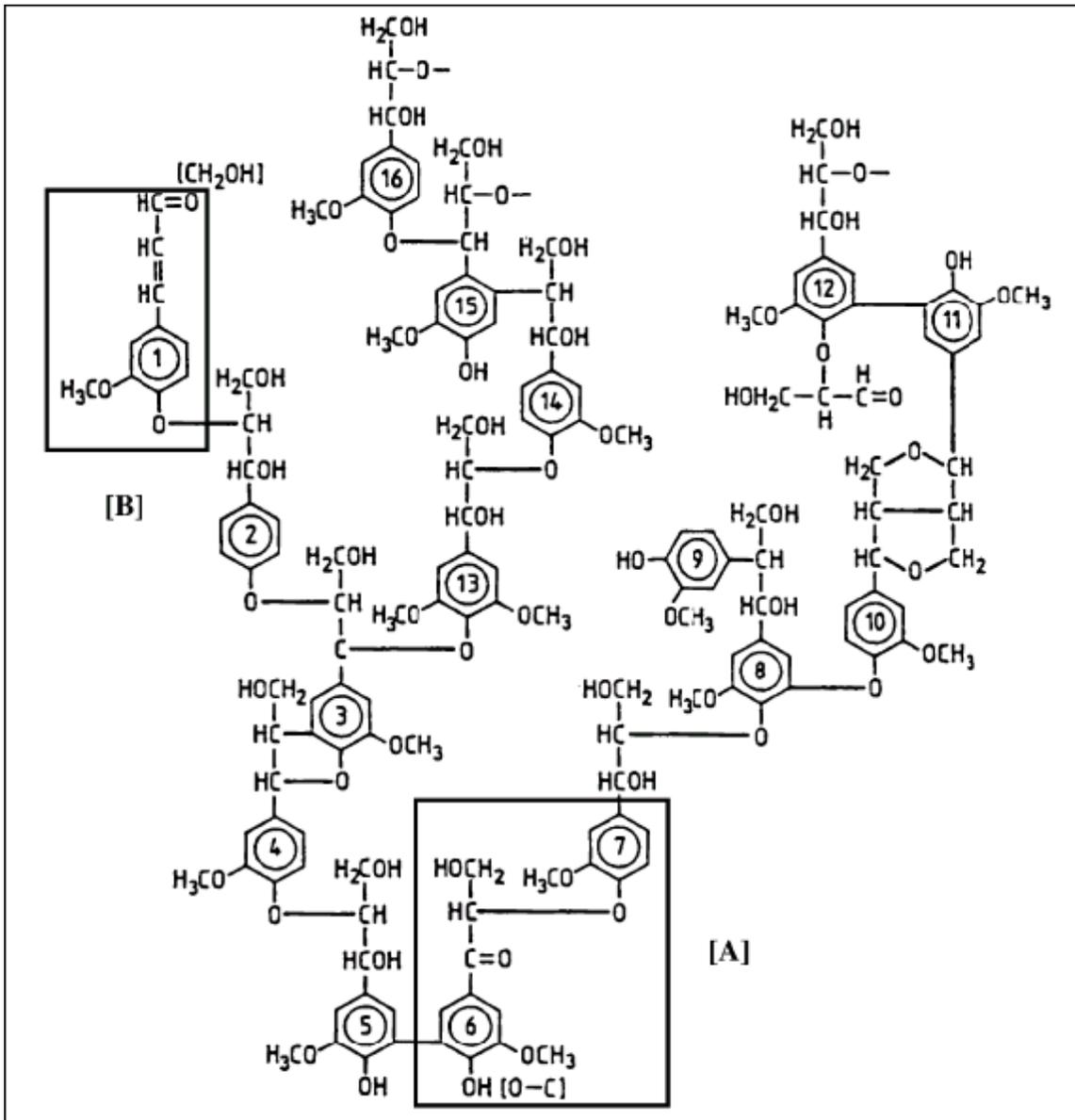


Figure 1. 7 : Modèle de lignine d'épicéa (un résineux) avec chromophore A et B , d'après Adler, 1977

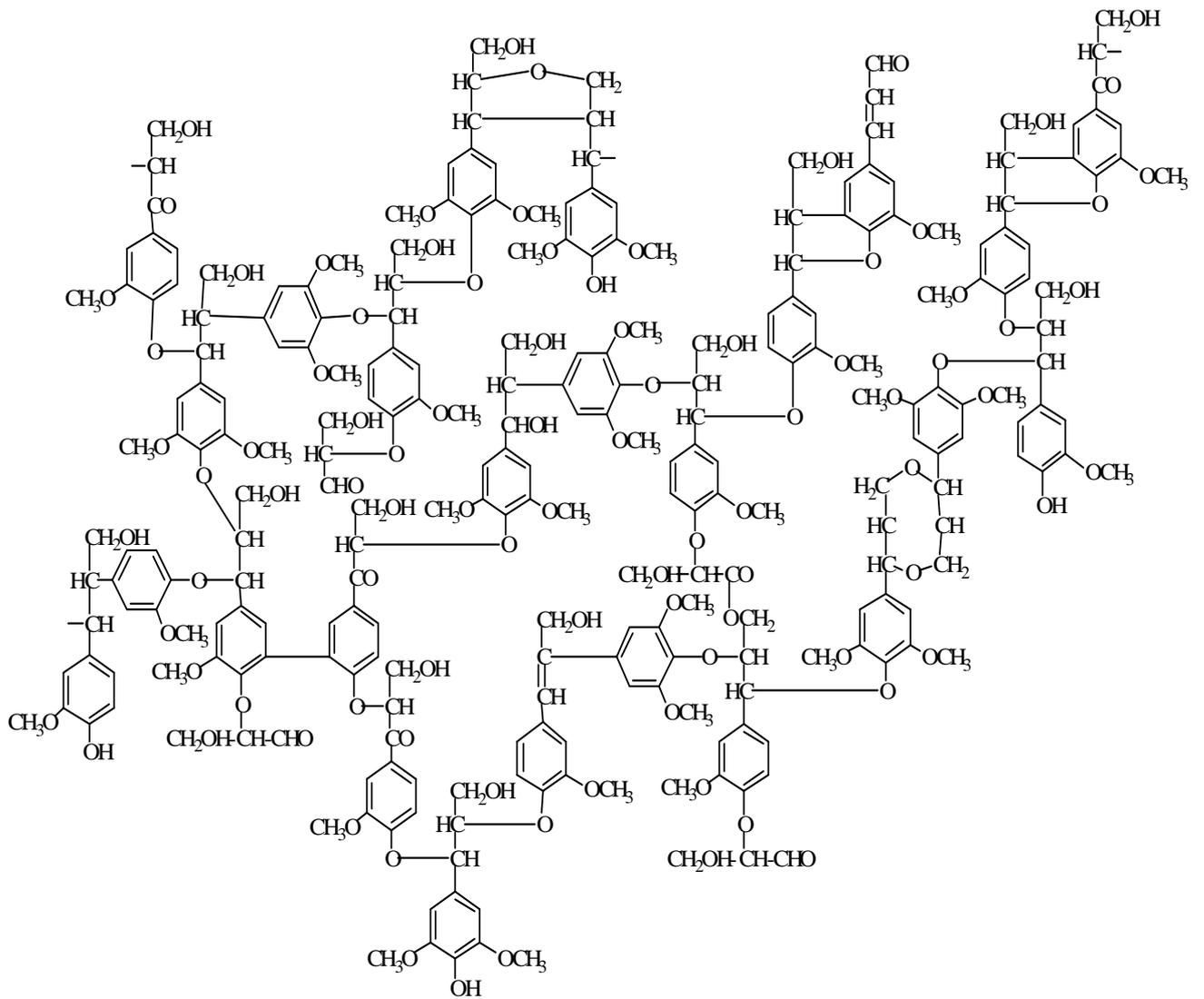


Figure 1. 8: Lignine de hêtre d'après Nimz 1974

1.2.1.4. Les extractibles du bois

Les composés de faible poids moléculaire qu'on retrouve dans la structure poreuse du bois (lumens des cellules, rayons parenchymateux ou canaux résinifères) sont nommés les extractibles. Ce nom générique dérive du fait qu'on peut extraire ces composés avec les solvants organiques ou l'eau. Le taux d'extraits est très variable d'une essence à l'autre : de 2 à 10 % de la masse du bois sec dans les essences tempérées, et il peut dépasser 20 % dans les essences tropicales (**Podgorski, 1993**).

Les teneurs en extractibles seraient influencées par plusieurs facteurs, à savoir, leur position dans l'arbre (**Ekeberg et al, 2006**), la vitesse de croissance de l'arbre, l'origine géographique, la génétique, les saisons...

Malgré leur taux faible dans les bois tempérés, les extractibles contribuent de façon importante aux propriétés physiques du bois telles que l'odeur, l'acidité et la couleur, ainsi qu'aux propriétés technologiques telles que la durabilité naturelle, le comportement vis à vis de l'adhésion, la finition, le séchage, la mise en pâte et le blanchiment des pâtes.

Dans les cas des finitions et de la couleur qui nous intéressent, plusieurs études démontrent le rôle des extractibles. En effet, sous l'action de la chaleur, les extractibles du bois migrent vers la surface, provoquent la formation de cloques et accélèrent la dégradation de la finition. **Charrier, (1992)** indique que les discolorations brunes qui se développent au cours du séchage des planches du bois de chêne européen résultent d'une hydrolyse des ellagitanins qui, couplée à des mécanismes oxydatifs, produisent des composés bruns.

Les substances phénoliques ont fait l'objet de plusieurs études au niveau de notre laboratoire le LERMAB et en collaboration avec le département de photochimie générale de l'ENS de chimie de Mulhouse, pour dégager leur rôle dans la photopolymérisation de résines acryliques comme revêtements à séchage UV pour le bois (**Mauguiere-Guyonnet, 2004; Fouassier et al, 2003 ; George et al, 2002; Merlin et al, 2001; Sylla, 2001; Dossot et al, 2000**).

Dans cette étude nous nous intéressons particulièrement aux substances phénoliques contenues dans quelques essences choisies et chercherons à comprendre leur implication dans la technologie des revêtements pour le bois.

1.2.1.4.1. Les composés phénoliques

1.2.1.4.1.1. Les phénols simples

Les extraits du bois des essences feuillues et résineuses contiennent en faibles quantités des phénols de faible poids moléculaire, tels que (**Halluk, 1994**): la vanilline, le

parahydroxybenzaldéhyde, le coniféraldéhyde, le guaiacylglycérol et le paraéthylphénol (Figure 1.9).

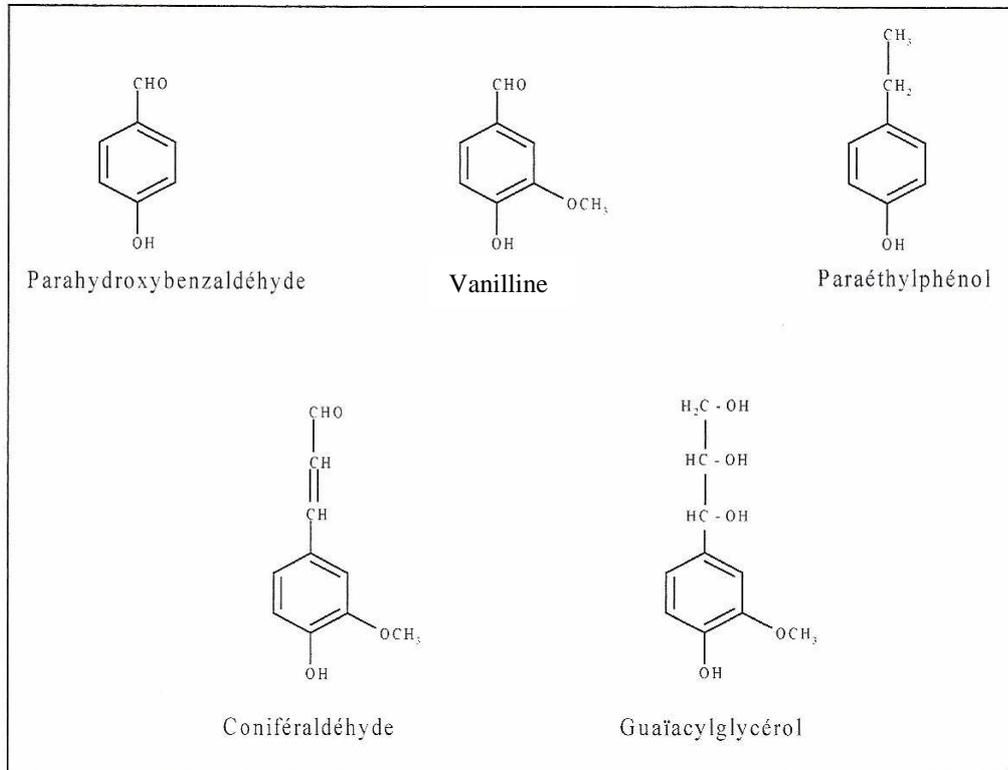


Figure 1.9 : Quelques composés phénoliques simples de conifères

Ces phénols simples sont des produits de dégradation des composés hydroxylés au cours du procédé d'extraction. A noter que les phénols simples et purs sont sans couleur et odeur, mais étant très sensibles à l'oxydation, ils deviennent rapidement bruns ou foncés au contact de l'air.

Un autre groupe de composés phénoliques simples identifié est constitué par les lignanes dont la structure de base est composée de deux unités phénylpropane. Les lignanes se trouvent aussi bien dans le feuillus que dans les résineux (Harroudi, 1997).

Les stilbènes constituent un autre groupe de phénols simples, présent aussi bien chez les feuillus que chez les résineux (Halluk, 1994). On attribue aux stilbènes une influence sur certaines propriétés technologiques du bois, comme les difficultés rencontrées lors de la fabrication de la pâte à papier en milieu acide.

1.2.1.4.1.2. Les flavonoïdes et les flavanoïdes

Les flavonoïdes et les flavanoïdes sont largement distribués dans la nature, ils jouent un rôle essentiel dans la pigmentation des plantes. Ce sont des antioxydants puissants.

Leur structure moléculaire rappelée ci-dessous (**figure 1.10**) est caractérisée par un squelette carboné de type diphenyl 1,3-propane qui comprend 15 atomes de carbone répartis en deux cycles benzéniques notés A et B reliés entre eux par un élément à trois carbones noté C. Pour la plupart des flavonoïdes et flavanoïdes, la chaîne aliphatique propane est incluse dans un hétérocycle pyrane.

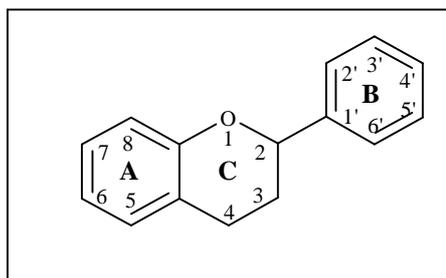
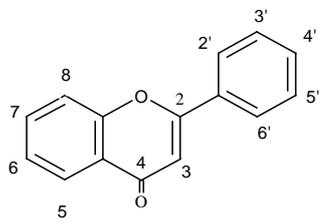
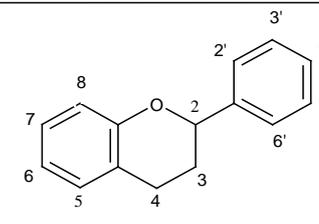
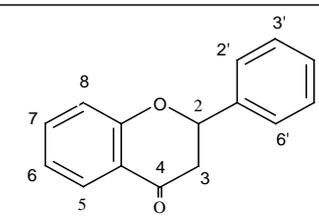
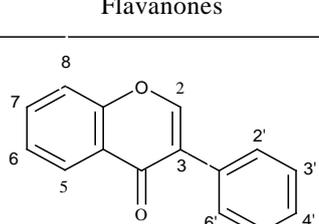
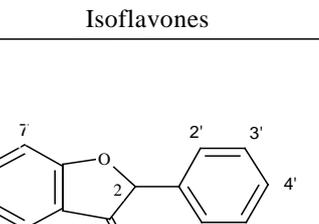
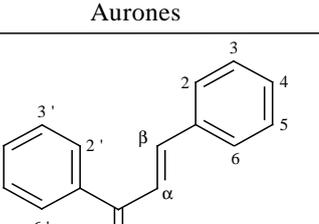


Figure 1. 10 : Structure de base des flavonoïdes à hétérocycle pyrane

Suivant le degré d'insaturation ou d'oxydation de l'hétérocycle, on distingue plusieurs sous-groupes : les flavones, les flavanes , les flavanones, les isoflavanes (**Fengel et Wegener, 1984**) ou encore les anthocyanidines (**Tableau 1.3**). D'autres molécules ont été mises en évidence pour lesquelles la chaîne propane qui relie les deux cycles A et B présente des squelettes différents : chalcones, auronnes, isoflavones.

Tableau 1.3 : Flavonoïdes et flavanoïdes des extraits de bois de feuillus (Fengel et Wegener, 1984)

Structure de base	Substituant OH(OCH ₃)	Nom	Occurrence
 <p>Flavones</p>	3, 7, 3', 4' 3, 5, 7, 4' 3, 7, 3', 4', 5' 3, 5, 7, 3', 4' 3, 5, 7, 2', 4'	Fisétine Kaempférol Robinétine Quercétine Morine	<i>Acacia, Rhus, Schinopsis</i> <i>Azelia</i> <i>Acacia, Robinia, Schinopsis</i> <i>Acacia, Aesculus, Quercus</i> <i>Chlorophora</i>
 <p>Flavanes</p>	3, 7, 3', 4' 3, 4, 7, 3', 4' 3, 5, 7, 3', 4' 3, 4, 5, 7, 3', 4'	Fisétinidol Mollisacacidine Catéchine Leucocyanidine	<i>Acacia</i> <i>Acacia, Gleditsia</i> <i>Acacia, Schinopsis</i> <i>Schinopsis</i>
 <p>Flavanones</p>	7, 3', 4' 3, 7, 3', 4'	Butine Fustine	<i>Acacia</i> <i>Acacia, Schinopsis</i>
 <p>Isoflavones</p>	5, 4', (7) 5, 3', 4', (7)	Prunétine Santal	<i>Prunus, Pterocarpus</i> <i>Pterocarpus, Santalum</i>
 <p>Aurones</p>	6, 3', 4' 6, 3', 4', (4) 2, 6, 3', 4' 2, 6, 3', (4')	Sulfurétine Rengasine Tétrahydroxy- benzylcoumaranone Méthoxytrihydroxy- benzylcoumaranone	<i>Pseudosindora</i> <i>Melanorrhoea, Pseudosindora</i> <i>Schinopsis</i> <i>Schinopsis</i>
 <p>Chalcones</p>	3, 4, 2', 4' 3, 4, 2', 3', 4' α, 3, 4, 2', 4'	Butéine Okanine Pentahydroxy- chalcone	<i>Acacia, Pseudosindora</i> <i>Cycliocodiscus</i> <i>Peltogyne</i> <i>Trachylobium</i>

1.2.1.4.1.3. Les tanins

Les tanins sont des composés polyphénoliques solubles dans l'eau, de masse moléculaire comprise entre 500 et 3000. Les tanins sont capables de précipiter les alcaloïdes, la gélatine et autres protéines. Dans l'industrie du cuir, cette réactivité est à l'origine des propriétés tannantes qu'ils exercent sur le collagène de la peau au cours de sa transformation en cuir. Dans les plantes, les tanins ont un rôle de défense et participent à la stratégie d'adaptation des végétaux (Harroudi, 1997). On distingue deux groupes de tanins : les tanins condensés ou proanthocyanidines et les tanins hydrolysables.

➤ Les tanins hydrolysables :

Ils sont classés en deux catégories :

- Les gallotanins qui libèrent par hydrolyse l'acide gallique et ses dérivés galloyles ;
- Les ellagitanins qui libèrent par hydrolyse l'acide gallique accompagné par des acides ellagique, hexahydroxydiphénique, valonique...(figure 1.11)

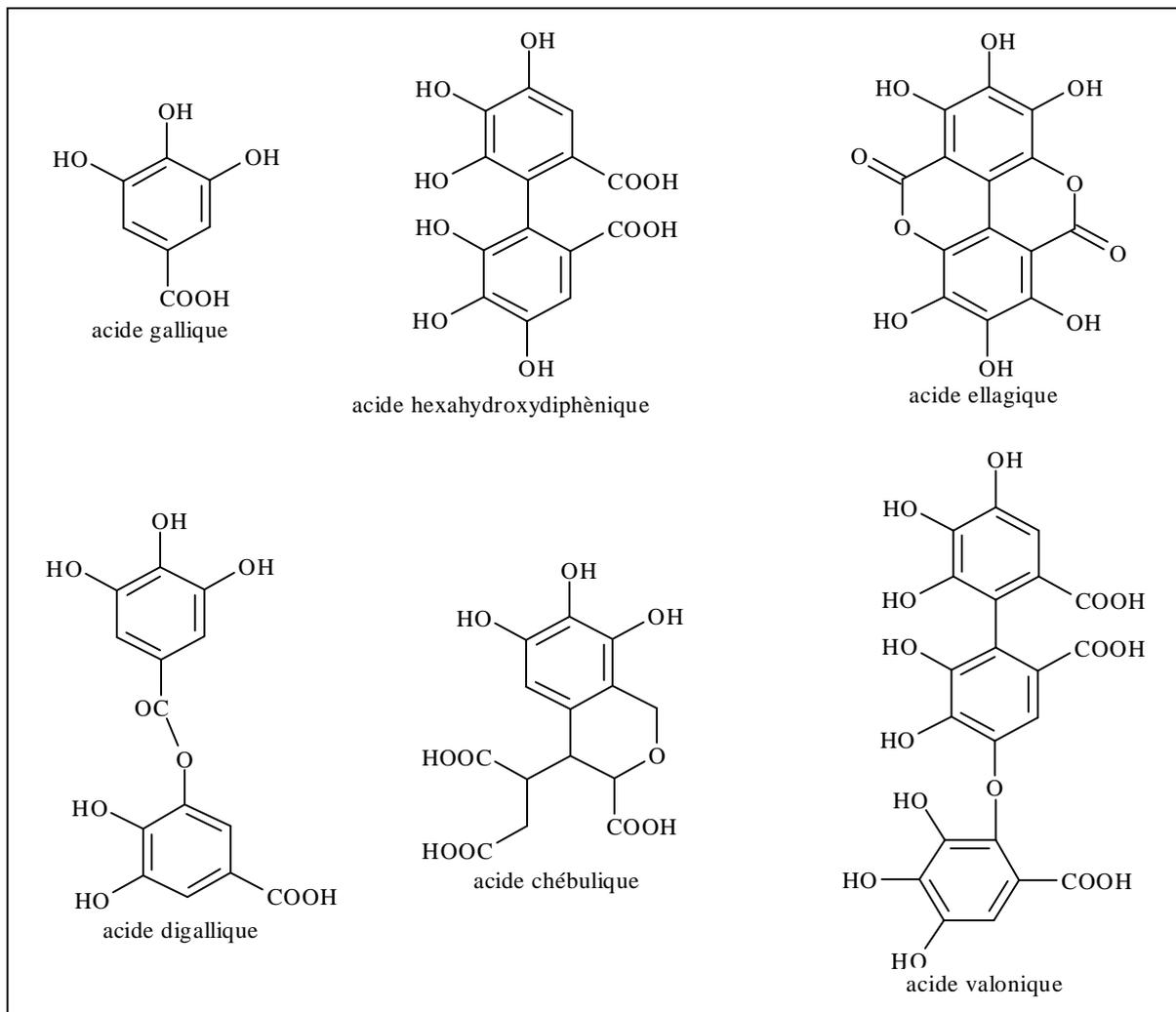


Figure 1. 11 : Acide gallique et ses dérivés

Klumpers, (1994) note que dans le bois de chêne, les ellagitanins représentent 70 % en masse des extractibles.

➤ **Les tanins condensés ou proanthocyanidines :**

Les tanins condensés sont constitués d'une unité de base (flavane 3-ol) présentée sur la **figure 1.12 (Kögel-Knabner, 2002)**. Ce sont donc des polymères de molécules à structure flavane dont la liaison interflavanique est de type C—C. Leur structure chimique ne dépend pas seulement du nombre de monomères participant à la structure primaire de la molécule, mais aussi de leur nature et de leur mode de liaison. On réserve le terme de tanins condensés à des oligomères (dimères, trimères, ...) de flavanes 3-ol, de 5-déoxyflavanes 3-ol et de flavanes 3-4-diol. Ces oligomères comportent tous comme sous unité terminale, une molécule de flavane 3-ol reliée à celle qui la précède par une liaison C4—C8; d'autre part, les sous unités 5-déoxyflavanes 3-ol forment avec les suivantes une liaison interflavane de type C4—C6.

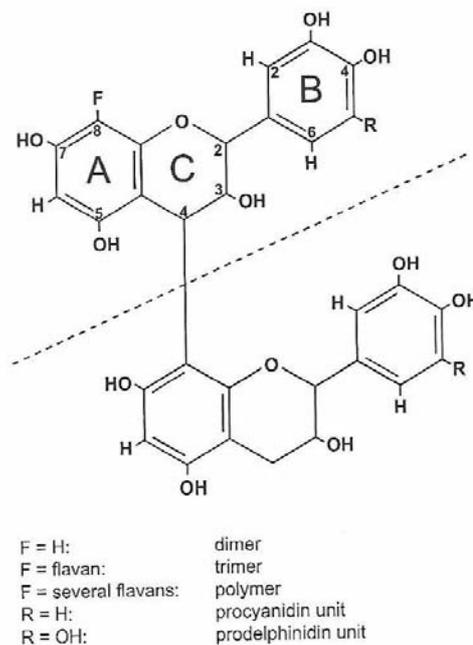


Figure 1. 12 : Unités structurales des tanins condensés

Par traitement acide, les tanins condensés (catéchiques) ont tendance à se polymériser pour donner des produits amorphes insolubles avec formation simultanée de faibles quantités de pigments anthocyanidiques de coloration rouge, tels que la cyanidine.

1.2.1.4.2. les terpènes

L'isoprène est le motif de base de la structure des terpènes (**Figure 1.13**). Suivant le nombre de motifs, ces derniers sont subdivisés en plusieurs catégories : monoterpènes (2 unités), sesquiterpènes (3 unités), diterpènes (4 unités), sesquiterterpènes (5 unités), triterpènes (6 unités) (Halluk, 1994). Ces terpènes peuvent être linéaires ou plus souvent cycliques.

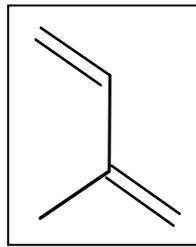


Figure 1. 13 : Isoprène

Une grande variété d'essences feuillues des zones tempérées et tropicales contiennent des terpènes de haut poids moléculaire ; par contre les résineux des régions tempérées contiennent des terpènes de bas poids moléculaire, essentiellement des monoterpènes.

Les extractibles terpéniques sont connus pour leur rôle de défense contre les microorganismes et leur intérêt dans le domaine pharmaceutique. Par contre, ils n'ont pas de propriétés antioxydantes.

1.2.1.4.3. Les cires et graisses

Dans la plupart des bois, les acides gras sont sous forme de triglycérides. **Fengel et Wegener, (1984)** constatent que le taux d'acides gras est plus élevé chez les feuillus que chez les résineux.

Comme nous venons de le voir, il existe une abondante et riche littérature pour la compréhension du matériau bois. La contribution de notre laboratoire (LERMAB) ont consisté en l'étude de la durabilité de la couleur naturelle d'une large palette d'essences de bois (**Ahajji, 2006 et El Bakali, 2005**), à l'amélioration de la photostabilisation de l'aspect de surface par l'ajout d'absorbants UV (**Aloui, 2006**), à l'activité antioxydante des extractibles du bois et leur lien avec la stabilité de la couleur du bois (**Diouf, 2003**). D'autres travaux en collaboration avec L'ENS Mulhouse ont porté sur le rôle des substances extractibles sur la

photopolymérisation de résines acryliques utilisées comme revêtements pour le bois (Mauguiere-Guyonnet, 2004 et Sylla, 2001).

2. La couleur du bois

Le bois est un matériau naturel qui, en fonction des essences, offre une large palette de couleurs : Jaune (mavingui), rouge (acajou, moabi), marron (chêne, makobé), blanc (sapin, épicéa, érable, hêtre), noir (wengé, ébène)... Dans l'arbre, c'est la partie centrale qui correspond au bois de cœur (bois parfait) appelé duramen qui est la plus colorée et qui définit la couleur d'un bois.

Parmi les constituants macromoléculaires principaux du bois, seules les lignines possèdent des chromophores susceptibles d'absorber dans le domaine visible et donc prennent part à la coloration du matériau (Figure 1.14). L'absorption de « queue de bande » dans le domaine visible des lignines ne peut expliquer, à elle seule, la coloration du bois (Deglise et Merlin, 2001). En outre, cette coloration est liée à la composition phénolique qui varie qualitativement et quantitativement en fonction du stade de développement de l'arbre. La formation des composés phénoliques dépend étroitement des événements physiologiques qui se déroulent dans l'arbre. Lors de la duraminisation, les substances formées et issues du métabolisme phénolique contribuent le plus à la couleur du bois et assurent la diversité des aspects colorés des différentes essences, telles que celles citées précédemment.

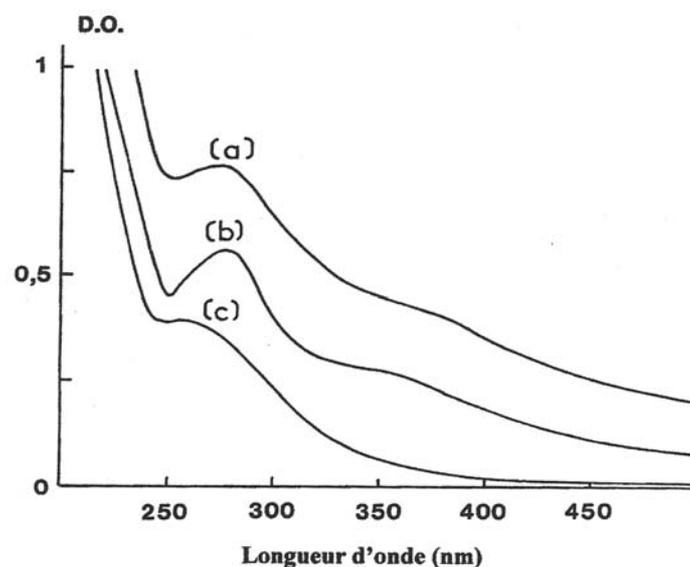


Figure 1. 14 : Spectre de réflexion UV-visible (a) bois ; (b) lignines ; (c) cellulose

Au niveau moléculaire, la coloration est liée à la délocalisation des électrons assurée par un système de doubles liaisons conjuguées sur la totalité de la molécule ou sur une partie appelée chromophore. La couleur du chromophore peut être modifiée et amplifiée par des substituants (le plus souvent pour les métabolites secondaires du bois, les groupes hydroxyles, méthyles et méthoxyles) appelés auxochromes (**Zuppiroli et Bussac, 2001**).

Le bois exposé en intérieur ou en extérieur, subit une détérioration qui se manifeste par la perte de sa couleur d'origine. Cette transformation de l'aspect visuel de la surface du bois est, en fait, la manifestation d'effets complexes liés à des modifications chimiques et anatomiques de la structure sur des profondeurs variant de 0,05mm à 2,5mm (**Deglise et Merlin, 2001, Feist et Hon, 1984**). Cette dégradation se manifeste, au niveau anatomique, par des dégradations des parois cellulaires observables au microscope électronique. Les brusques changements d'humidité créent des tensions importantes et sont à l'origine de variations dimensionnelles, déformations, fentes...D'où la nécessité d'application d'une finition qui a pour rôles essentiels (**Podgorski et Merlin, 2001, Feist, 1983**) de :

- Protéger le bois du rayonnement solaire et de l'oxygène ;
- Limiter les variations dimensionnelles en réduisant les échanges entre le bois et l'atmosphère.

3. Les revêtements pour le bois

Un revêtement est un produit à base de liant organique (produits naturels modifiés, résines synthétiques) qui, une fois appliqué sur un support (les bois), donne un film adhérent, lié, pratiquement imperméable à l'eau (non absorbant), protecteur et décoratif.

3.1. Les matières premières

Les produits de finitions sont toujours des mélanges dans lesquels chaque constituant remplit une fonction spécifique. Les principaux constituants d'une finition sont (**Müller et Poth, 2004, Podgorski et Merlin, 2001, Brock, Groteklaes et Mischke, 2000, Roux et Anquetil, 1994 et Lambourne, 1988**): Les liants, les solvants, les pigments, les charges, les additifs...L'art du formulateur consiste à optimiser le dosage de chacun de ces composants en se conformant aux exigences de la clientèle (propriétés du revêtement, état et nature du support, mode d'application...), mais aussi à la protection de l'environnement. Le schéma est le même pour tous les produits de revêtements, bien qu'ils ne contiennent pas toujours tous

les composants indiqués ci-dessus (un vernis ne contient pas de pigments, une peinture poudre, pas de solvants).

3.1.1. Les liants

Les liants sont des produits de nature macromoléculaire avec des caractéristiques filmogènes ; ce sont des produits à grand pouvoir d'étalement. Le séchage des liants est le passage de l'état liquide à l'état d'un film dur et résistant. Les principaux liants utilisés pour la formulation des finitions pour les bois sont les suivants :

➤ **Les huiles (triglycérides d'acides gras)** : Ce sont des produits qui sèchent par fixation d'oxygène atmosphérique. La plupart d'entre elles sont d'origine végétale (huile de lin, de soja, de teck...). Suivant leur niveau d'oxydation, on distingue : les huiles siccatives (les plus oxydables) ; les huiles semi-siccatives et les huiles non siccatives (non oxydables).

➤ **Les résines alkydes (ou glycérophtaliques)** : Elles résultent de la réaction chimique à chaud (180 à 250° C) de trois éléments : des huiles siccatives ou semi-siccatives, des polyalcools (glycérol, pentaérythritol) et des polyacides (anhydride phtalique). Ces résines ont tendance à jaunir lorsqu'elles sont exposées aux intempéries. Elles donnent des films plus ou moins souples et brillants.

➤ **Les résines alkydes-uréthanes** : Improprement appelés polyuréthane mono-composant, ce sont des mélanges de résines alkydes et d'huile d'uréthane. Elles polymérisent avec l'humidité de l'air et du matériau.

➤ **Les résines aminoplastes** : Le choix du composant de base est le principal critère de classification des résines aminoplastes. On distingue : les résines d'urée, les résines de carbamide, les résines de mélamine, les résines de benzoguanamine et les résines de glycolurile.

➤ **Les résines acryliques** : Ce sont des produits de synthèse qui peuvent être en phase solvant ou en phase aqueuse. Elles entrent dans la composition des produits en émulsion (peintures, lasures). Elles sèchent rapidement et résistent bien au jaunissement.

➤ **Les résines vinyliques** : Ces liants sont principalement utilisés pour les peintures en dispersion aqueuse.

➤ **Les résines cellulosiques (Nitrocellulose)** : Ces résines sont obtenues à partir de la cellulose par traitement à l'acide sulfo-nitrique, à haute température (procédé d'estérification). Ces résines ne peuvent être utilisées qu'en intérieur (ameublement).

➤ **Les résines époxy** : Polymères dérivés de la pétrochimie. Elles sont utilisées en association avec des polyamines ou des isocyanates pour durcir à l'air ambiant.

3.1.2. Les solvants et les diluants

Les solvants dissolvent en règle générale les liants. Ce sont les agents de transport des constituants solides des résines de manière à former un film régulier de revêtement. Ils servent aussi à ajuster la viscosité des résines pour optimiser leur application. Ils disparaissent totalement après évaporation progressive. Au contraire, les diluants ont un pouvoir de dilution partiel, qui au-delà d'un certain pourcentage entraîne la précipitation de la résine. Dans la technologie des peintures et des vernis, chaque liant est associé à ses solvants et diluants spécifiques.

A ce titre, l'eau est le solvant des émulsions et des dispersions que sont les produits dits en *phase aqueuse*. Ces produits connaissent un emploi sans cesse croissant grâce à leur nature écologique (Ils permettent de réduire les émissions de composés organiques volatils (COV)). Cependant, l'eau par ses propriétés physico-chimiques, génère un certain nombre de problèmes, par exemple, les fibres du bois se relèvent au moment de l'application.

Les solvants issus des industries pétrochimiques interviennent dans la composition des produits dits en *phase solvant*. Les solvants sont classés en trois catégories selon leur volatilité (**Tableau 1.4**). Il est à noter que lors de la formation du film de finition, l'évaporation doit être continue et régulière pour éviter l'emprisonnement du solvant. C'est pour cette raison que les formulations contiennent en général plusieurs types de solvants, les solvants les plus légers s'évaporant les premiers.

Tableau 1.4 : Les principales catégories de solvants utilisés dans les finitions

Les solvants légers	Les solvants moyens	Les solvants lourds
Acétone	Butanol	Solvant naphta
Ethanol	Xylène	White spirit contenant 5% à 17% d'aromatiques
Toluène	White spirit à 5% d'aromatiques	

3.1.3. Les pigments et les colorants

Les pigments sont des substances généralement sous forme de fines particules, pratiquement insolubles dans les milieux de suspension, utilisées en raison de certaines de leurs propriétés optiques, protectrices ou décoratives. Ils sont d'origine minérale (oxyde de fer, ocres, ...) ou organique (phtalocyanine, quinacridone, perinone,...).

Les colorants sont des substances naturelles ou synthétiques, qui confèrent la couleur recherchée au produit de peinture dans lequel elles sont dissoutes. La solubilité est donc la propriété qui distingue les colorants des pigments. Ce sont toujours des substances organiques, souvent moins stables à la lumière et à la chaleur que les pigments. De ce fait, elles sont plutôt utilisées en intérieur. **Le tableau 1.5** compare quelques propriétés techniques des pigments et des colorants.

Tableau 1.5 : Comparaison entre les propriétés techniques des pigments et des colorants
(Brock, Groteklaes et Mischke, 2000)

Propriétés	Colorant	Pigment
Facilité de mise en œuvre	+	-
Transparence (opacité)	+ (-)	- (+)
Eclat	+	-
Force colorante	+	-
Stabilité à la lumière	-	+
Résistance aux intempéries	-	+

3.1.4. Les charges, les additifs

Les charges sont généralement des poudres minérales qui jouent un rôle sur les caractéristiques mécaniques du film, sur l'augmentation du pouvoir couvrant, sur l'imperméabilité,... Les principales charges rencontrées sont la baryte (sulfate de baryum), le talc (silicate de magnésium), la craie (carbonate de chaux), le kaolin (silicate d'aluminium)...

Sous l'appellation **d'additifs**, ajoutés en petites quantités dans les produits de finition, on regroupe les produits qui permettent d'améliorer ou de modifier une ou plusieurs propriétés, comme fluidifier ou épaissir les produits de finition, favoriser la mouillabilité, améliorer la brillance, absorber les rayons ultraviolets, conserver les produits avant leur utilisation,...

Parmi les principaux additifs, on peut citer :

- Les agents de mouillage et de dispersion ;
- Les antimousses ;
- Les siccatifs et les agents anti-peaux ;
- Les inhibiteurs de corrosion ;
- Les agents anti-UV qui ont fait l'objet d'une partie de notre étude dans le cadre du programme AUVIB, dont l'objectif est le développement d'absorbants Ultraviolets inorganiques (minéraux) pour la protection du bois. Dans la section qui va suivre nous traiterons plus en détail de leur rôle dans la protection du bois contre les rayonnements UV.

3.2. Les types de revêtements

Comme beaucoup de produits finis, les ouvrages en bois (ameublement ou menuiserie extérieure) sont souvent recouverts d'un revêtement décoratif et protecteur, appelé finition. Il existe dans le commerce une grande variété de finitions bois. Parmi elles, nous pouvons citer:

3.2.1. Les revêtements en milieu solvant

Avec les produits de finitions en phase solvant, la formation du film s'obtient, soit par l'évaporation du ou des solvants, soit par une réaction chimique qui aboutit à une réticulation du liant. Les liants dans ce cas sont presque exclusivement des polymères de masse moléculaire élevée, qui grâce à leur structure moléculaire particulière, ont la propriété de laisser les solvants s'évaporer rapidement. Aujourd'hui, malgré leur effet négatif sur l'environnement (émission de COV), nous constatons qu'ils détiennent encore une part non négligeable sur le marché et cela grâce à leur très bonne stabilité au stockage et leur facilité d'emploi. Parmi les liants constitutifs des finitions en phase solvant, nous pouvons citer : le nitrate de cellulose (nitrocellulose), les esters de polyvinyle, le polystyrène, les résines époxy de masse molaire très élevée, les polyamides...

3.2.2. Les revêtements en phase aqueuse

Les dispersions de polymères thermoplastiques ou les émulsions d'oligomères dans l'eau permettent de formuler des revêtements avec peu ou pas de solvants organiques.

Une petite quantité d'alcools ou d'éthers reste nécessaire pour homogénéiser le mélange (de 0,5% dans les finitions hydrodiluable à 15% dans les hydrosolubles). L'absence ou la moindre présence de COV rend ces produits plus respectueux de l'environnement que les solvantés. Depuis 1995, l'utilisation des finitions en phase aqueuse ne cesse de croître pour

deux raisons essentielles : La première est de nature écologique (réduction des COV) et la deuxième économique (l'eau est facilement disponible et coûte moins cher que les solvants organiques). Cependant, l'application d'un revêtement aqueux en surface du bois pose des problèmes liés à la structure de ce matériau.

- Suite à un gonflement des fibres on observe une levée de grain de bois qui entraîne une modification de l'aspect de surface du bois.
- La formation du film de finition nécessite l'évaporation de l'eau. Lors de l'application de la formulation, plutôt qu'une évaporation vers l'extérieur, la majeure partie de l'eau migre dans la structure poreuse du bois de telle sorte que la formation du film se produit sur une surface de bois gonflé par l'eau. De plus la migration de solutions extractibles colorées en surface du bois occasionne l'apparition de tâches peu esthétiques et peut également affecter l'adhésion du film de finition sur le support

3.2.3. Les produits à séchages UV

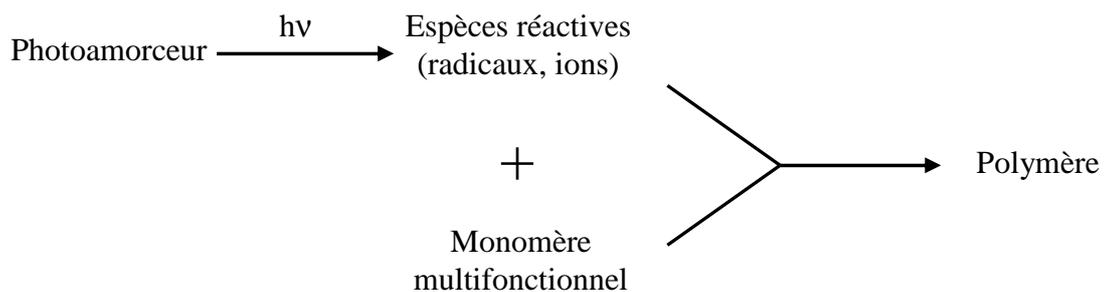
Il existe comme on vient de le voir une grande variété de finitions bois. Parmi elles, les revêtements à séchage UV sont de plus en plus utilisés en milieu industriel. Depuis son apparition dans les années 1960, la polymérisation sous rayonnement UV connaît une croissance continue de 5 à 10 % par an renforcée ces dernières années par une législation européenne portant sur la réduction des composés organiques volatils (COV). Dans l'industrie des revêtements, les COV sont particulièrement présents : ils permettent de dissoudre les matières premières, d'ajuster la viscosité, de corriger la tension superficielle ou de plastifier. Dans le domaine des revêtements de surface ou des arts graphiques la technologie de réticulation sous rayonnement UV présente des avantages énergétiques, économiques et écologiques par rapport à l'activation thermique traditionnelle. Les systèmes liquides réticulant sous rayonnement peuvent être formulés à 100 % de matière sèche par dilution des oligomères dans des diluants réactifs qui ne s'évaporent pas et qui s'intègrent au film final par copolymérisation avec les oligomères. Les trois principaux avantages sont :

- Un séchage sans émission de COV ;
- Un séchage quasi instantané permettant une productivité élevée sur des lignes de finition de taille réduite ;
- Une faible consommation d'énergie comparée à celle nécessaire lors du séchage au four des résines thermodurcissables.

Les premiers systèmes photopolymérisables utilisés pour la protection du bois ont été les époxy acrylates caractérisés par une grande réactivité, une dureté importante et une bonne résistance chimique. Les formulations d'époxy acrylates commerciales préservent une bonne viscosité de telle sorte que seule une application au rouleau pouvait être utilisée. Pour pouvoir utiliser d'autres méthodes d'application comme la pulvérisation, des diluants réactifs ont été développés. Une des étapes qui a conduit à une plus grande utilisation des revêtements UV a été le développement de résines aqueuses « water based ». Deux des attentes des menuiseries industrielles pouvaient trouver une réponse par ce type de finition : une augmentation de l'adhésion du vernis sur le bois et une faible viscosité des formulations permettant l'application par pulvérisation ou sous vide. Les revêtements UV « water based » sont disponibles sous la forme de résines dissoutes dans l'eau, d'émulsions ou de dispersions stabilisées par des colloïdes avec ou sans séchage physique.

Une formulation photoréticulable, en dehors des différentes charges : pigments, colorants..., comprend trois composants de base :

- **Un photoamorceur**, qui absorbe la radiation incidente pour produire des espèces radicalaires qui interagissent avec le groupement fonctionnel du monomère et amorcent la réticulation du film :



Dans de nombreux cas, le système photoamorceur est constitué de plusieurs composés.

- **Un liant réactif ou oligomère multifonctionnel**, qui comporte au moins deux fonctions réactives. Il assure la formation du réseau tridimensionnel du film après photoréticulation.

➤ **Un diluant réactif ou monomère**, possédant une ou plusieurs fonctions réactives ; son rôle est d'ajuster la viscosité de la formulation et après réticulation, sera incorporé dans le réseau polymère (**Figure 1.15**) .

On dénombre dans le commerce quatre principaux types de résines photosensibles polymérisant par un mécanisme radicalaire, à savoir : les résines polyester insaturé/styrène, les résines thiol/polyène, les systèmes donneur/accepteur et les résines acrylates et méthacrylates que nous utiliserons pour notre étude car elles sont peu volatiles et présentent un taux de COV inférieur à celui des finitions polyesters insaturés par exemple. De plus, leurs propriétés physicochimiques sont nettement supérieures.

Les domaines d'applications industriels dans lesquels la technologie UV est utilisée sont principalement : les finitions, les adhésifs, l'électronique, la stéréolithographie, les matériaux composites ou les ciments utilisés pour les applications dentaires.

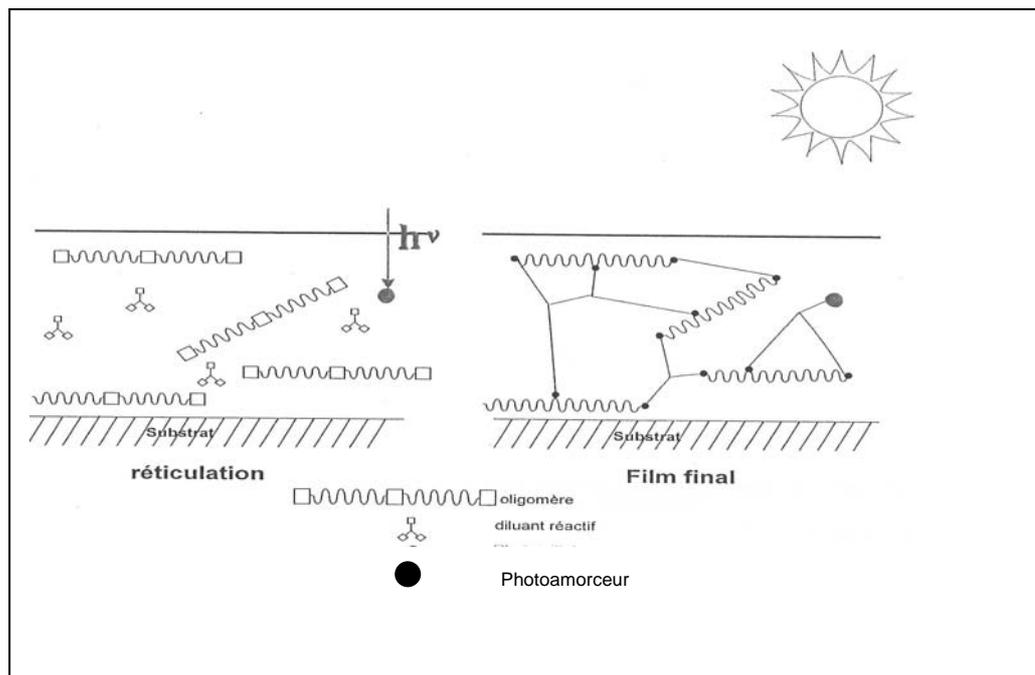


Figure 1.15 : Revêtement : photoréticulation « in situ » (Strub, 2002)

3.3. La polymérisation radicalaire

Une polymérisation est une réaction en chaîne dans laquelle les molécules réagissent les unes sur les autres pour donner une macromolécule. Les macromolécules sont constituées de la répétition d'une unité constitutive qui dérive du ou des monomères. Le déroulement des réactions de polymérisation conduit à une répartition statistique de la taille des macromolécules qui est caractérisée par le degré moyen de polymérisation DP en nombre, nombre moyen d'unités constitutives par molécule. L'ensemble des macromolécules de taille différente constitue le polymère.

A l'échelle industrielle, près de 50 % des matériaux polymères sont préparés par polymérisation radicalaire (**Taton, 2003**).

3.3.1. Mécanisme de la polymérisation radicalaire

Une polymérisation radicalaire en chaîne est décrite au niveau cinétique par un modèle en trois étapes (**Odian, 1994, Mercier et Maréchal, 1993**) : l'amorçage pendant lequel se forment les espèces radicalaires actives, la propagation qui correspond à la croissance des chaînes polymères et la terminaison où l'on note l'arrêt de la croissance des chaînes par désactivation des espèces radicalaires. Une polymérisation radicalaire amorcée par voie photochimique suit les mêmes étapes qu'une polymérisation radicalaire thermique traditionnelle, seule la phase d'amorçage diffère (**Figure 1.16**). Seuls les monomères présentant des liaisons insaturées peuvent polymériser par voie radicalaire.

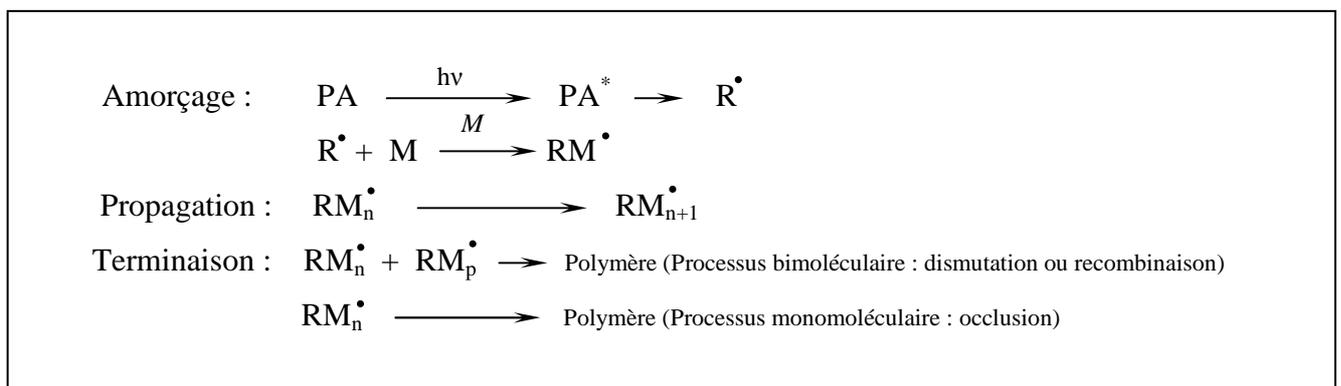


Figure 1. 16 : Différentes étapes d'une polymérisation radicalaire amorcée par voie photochimique

Le photoamorceur (PA) passe à l'état excité (PA^*) sous l'action de la lumière et génère des radicaux amorceurs (R^\bullet) par coupure ou en réagissant avec un co-amorceur. Ce radical agit sur le monomère (M) et conduit à l'ouverture de la double liaison et à la formation d'un nouveau radical (RM^\bullet). Ce dernier réagit à son tour avec une nouvelle molécule de monomère et la réaction de polymérisation se propage ainsi par une réaction radicalaire en chaîne. La polymérisation s'achève par un processus de terminaison bimoléculaire ou monomoléculaire quand la viscosité du milieu devient très élevée.

3.3.2. Inhibitions des polymérisations radicalaires

La cinétique de polymérisation radicalaire est sensible à la présence de certains additifs (Mercier et Maréchal, 1993). Les inhibiteurs présents même en petites quantités (0,1 à 0,01%), arrêtent la polymérisation, alors que les retardateurs, sans arrêter complètement la polymérisation, la ralentissent considérablement.

➤ **La présence de l'oxygène de l'air** : comme dans toutes les réactions de polymérisation radicalaire, l'oxygène libre (oxygène de l'air) agit comme inhibiteur. En effet, l'oxygène peut réagir tant avec les états excités du photoamorceur qu'il désactive par transfert d'énergie qu'avec les radicaux amorceurs qu'il convertit en radicaux peroxydes.

Le schéma 1.1 représente les différentes façons selon lesquelles l'oxygène intervient sur les nombreuses espèces du milieu réactionnel. Ainsi, l'oxygène peut réagir soit avec le photoamorceur à l'état excité (PA^*), soit avec les radicaux amorceurs (R^\bullet) ou encore les chaînes polymères en croissance (P^\bullet). Ces radicaux disparaissent par arrachement d'hydrogène ou par terminaison bimoléculaire.

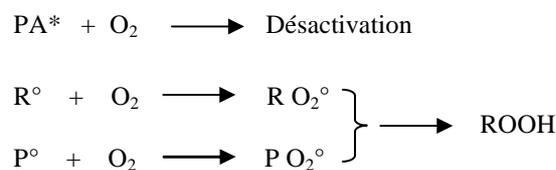


Schéma 1.1 : Possibilités de réaction de l'oxygène au cours d'une polymérisation radicalaire amorcée par voie photochimique

L'inhibition observée s'achève lorsque la concentration en oxygène est devenue suffisamment faible pour que les étapes d'amorçage et de propagation puissent entrer en compétition avec la réaction d'oxydation. Ainsi, l'oxygène réduit non seulement la vitesse de polymérisation, ce

qui allonge le temps d'irradiation, mais conduit aussi à une perte partielle des propriétés (superficielles et optiques) des revêtements réticulés à l'air. Plusieurs méthodes ont été proposées pour réduire ou supprimer l'effet inhibiteur de l'oxygène : on peut envisager de travailler en atmosphère inerte, mais cette solution est assez coûteuse. Une autre solution consiste à utiliser des lampes de très haute intensité (**Brock, Groteklaes et Mischke, 2000 et Decker et al, 1995**). En outre, l'ajout d'une amine, compatible avec le photoamorceur (la benzophénone, la thioxanthone, la quinone...) réduit suffisamment la teneur en oxygène dans le film frais (**Abdellah et al, 1996**).

➤ **La présence de molécules phénoliques** : il est connu que le séchage des résines photoréticulables dépend de la nature de l'essence de bois sur lequel elles sont appliquées. En effet, les substances extractibles du bois peuvent avoir une influence sur l'application et la tenue des finitions. Elles retardent la cinétique de séchage des finitions durcissant par des mécanismes radicalaires. De ce fait, ces dernières ne sont plus applicables sur certaines essences exotiques chargées en substances extractibles (**Podgorski et Merlin, 2001**). **Merlin (2003)** note que la réactivité des constituants phénoliques du bois avec les espèces radicalaires présentes à l'interface bois - résine lors du séchage UV conditionne la cinétique de séchage et le degré de réticulation du film durci. Dans le travail réalisé par **Sylla (2001)** sur le rôle des molécules phénoliques dans la photopolymérisation (application à des résines de finition pour le bois), il a été montré que l'influence des molécules phénoliques modèles des substances extractibles sur la cinétique de réticulation dépend du mode de fonctionnement de l'amorceur. Les composés phénoliques sont sans action sur la polymérisation du triméthylolpropanetriacrylate (TMPTA) amorcée soit par voie photochimique par le 2,2-Diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA), soit par voie thermique par le 2-2-azobisisobutyronitrile (AIBN). Les deux amorceurs fonctionnent par un mécanisme de coupure pour former les radicaux amorceurs. En revanche, les molécules phénoliques interviennent sur le temps d'induction et sur la vitesse de polymérisation de TMPTA photoamorcée par le mélange benzophénone /N-méthyl-diéthanolamine (BP/MDEA). Dans ce cas, les radicaux amorceurs sont produits par une réaction de transfert d'hydrogène entre l'amine et l'état triplet excité de la benzophénone (BP). Les molécules phénoliques sont également réactives vis à vis de cet état triplet. Quel que soit le type d'amorçage, l'enthalpie totale de la réaction de polymérisation, qui quantifie le degré de réticulation du film durci, est diminuée par l'ajout de molécules phénoliques (**Sylla, 2001**).

3.3.3. Les amorceurs photochimiques (types et technologie des amorceurs)

Le photoamorceur fait partie intégrante d'une formulation à durcissement UV et joue un rôle principal dans la formation du film. De grands progrès ont été réalisés ces dernières années avec le développement de photoamorceurs toujours plus performants (**Decker, 1996 ; Rutsch et al, 1996 ; Allen et al, 1997 ; Fouassier et al, 2003 et Dietliker, 2004**).

Il existe plusieurs types de photoamorceurs, destinés à différents domaines d'utilisation. Généralement, les photoamorceurs contiennent dans leur structure un groupe benzoyle. La nature des autres composants détermine l'emplacement de l'absorption maximale de la lumière UV, la réactivité, l'efficacité radicalaire et en définitive, le meilleur domaine d'emploi. Dans l'industrie des finitions pour bois, on retrouve les photoamorceurs UV classiques comme la benzophénone (BP) ou les α -hydroxycétones (Irgacure 184, Darocur 1173, Irgacure 2959 de Ciba Specialty Chemicals) et les photoamorceurs UV-visible classiques tels que des dérivés d'acylphosphine oxyde (Irgacure 819 de Ciba Specialty Chemicals et Lucirin TPO de BASF) ou de thioxanthone (ITX : Isopropyl thioxanthone) qui ont été introduits notamment pour la réticulation des revêtements extérieurs ou pigmentés de type acrylates. Les dérivés d'acylphosphine oxyde conduisent à une bonne réticulation sans jaunissement. Dans le cas des thioxantones, de nombreux dérivés tels que les dérivés 4-acyloxy ont été développés pour éviter le jaunissement inacceptable et améliorer les effets synergiques avec les autres photoamorceurs des formulations pour une meilleure activité photochimique (**Allen et al, 1997**).

Parmi les autres photoamorceurs, nous avons les éthers benzoïques, connus depuis longtemps. On les retrouve dans les vernis pour bois à base de polyesters insaturés. Leur inconvénient est le jaunissement ainsi qu'une stabilité limitée au stockage des formulations qui en contiennent. Le benzyle et ses dérivés alkylés ont l'avantage d'absorber la lumière UV et la lumière visible jusqu'à 450 nm. Leur gros inconvénient est le jaunissement assez prononcé qui limite les possibilités d'emploi, comme dans le cas des bois clairs tels que le sapin.

Pour les revêtements pour bois, Ciba Specialty Chemicals recommande l'utilisation des photoamorceurs suivants (**Tableau 1.6**).

Tableau 1. 6 : Photoamorceurs recommandés pour les revêtements pour bois.

Type de revêtement	Photoamorceur	type	Concentration (% massique)
Couche de surface pour un bois clair	Irgacure 184	α -hydroxycétone	2-4
	Darocur 1173	α -hydroxycétone	2-4
	Irgacure 2959 (particulièrement pour les dispersions aqueuses)	α -hydroxycétone	2-4
	Irgacure 500 + amine	Mélange Irgacure 184 + BP + amine	2-5
Réticulation en profondeur	Irgacure 819	Bis-acylphosphine oxyde	0,5-2
Bouche-pores (Polyesters insaturés et acrylates)	Irgacure 651	Dicétal benzylique	2-3
	Irgacure 4265	Mono-acylphosphine oxyde + α -hydroxycétone	2-3
	Irgacure 819 (+Irgacure 651 ou + Darocur 1173)	Bis-acylphosphine oxyde	0,5-1

4. Vieillessement des systèmes bois-finition transparente

Comme déjà dit précédemment, on utilise les revêtements en vue de protéger ou de décorer, et le plus souvent les deux à la fois, les supports sur lesquels on les applique. Améliorer la durée de vie des revêtements, particulièrement ceux appliqués au bois, revient à dégager les facteurs et comprendre les mécanismes qui sont à l'origine de leur altération et de leur dégradation, réactions souvent lentes et irréversibles, qu'on désigne par le terme de vieillissement.

Exposé à l'extérieur, le système bois-finition est soumis à l'action des agents climatiques (lumière, pluie, humidité, oxygène, agents biologiques...) qui réduisent considérablement la durée de vie du matériau bois, ce qui implique des rénovations fréquentes. Le processus général de vieillissement des systèmes bois-finitions a été décrit par **Sell et Feist, 1986 (Figure 1.17)**. Depuis quelques années, même si les qualités protectrices des finitions (revêtements) se sont considérablement améliorées, elles restent néanmoins insuffisantes. L'objectif est d'arriver à des systèmes qui permettent de garantir une durabilité de 5 à 10 ans suivant les bois et les types de finitions.

On entend par agents ou facteurs de vieillissement, les facteurs qui vont agir sur le matériau bois-revêtement pendant sa phase d'utilisation normale (en conditions naturelles) par l'utilisateur final. Nous nous intéressons ici à une utilisation extérieure.

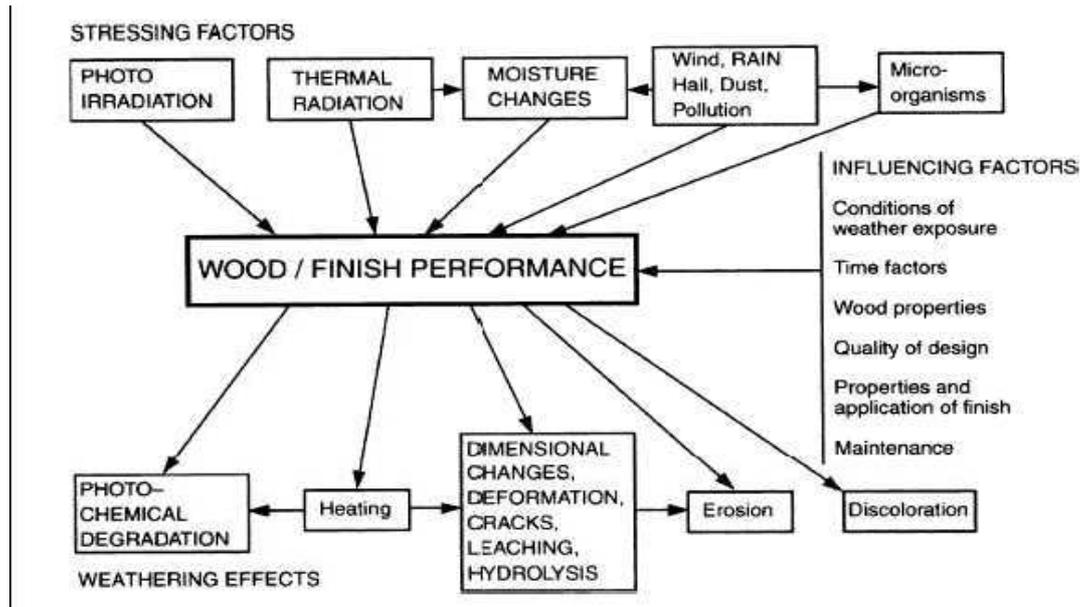


Figure 1. 17 : Schéma illustrant le processus de vieillissement des systèmes bois-finition (Sell et Feist, 1986)

4.1. Agents de vieillissement des revêtements bois

4.1.1. Les radiations solaires

Au sein du spectre solaire, seule une infime partie appartient au spectre UV/visible (**Figure 1.18**). L'ultraviolet (UV) est le nom donné à la zone du spectre des rayons électromagnétiques dont la longueur d'onde utile est comprise entre 200 et 400 nm. Bien qu'ils ne représentent qu'une faible partie du rayonnement solaire (environ 5% du rayonnement arrivant à la surface de la terre), il s'avère que les UV sont responsables des dégâts provoqués aux matrices organiques, du fait de leur grande énergie par rapport aux rayons visibles et infrarouges pourtant plus nombreux (respectivement 45 et 50 %) à atteindre la surface de la terre.

La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) définit trois zones spectrales dans le domaine ultraviolet en fonction de leur longueur d'onde: les UVA, UVB et UVC (**Tableau 1.7**). Le principal effet des UV est la formation de radicaux libres qui réagissent avec la matrice organique provoquant des réactions de dégradation en chaîne.

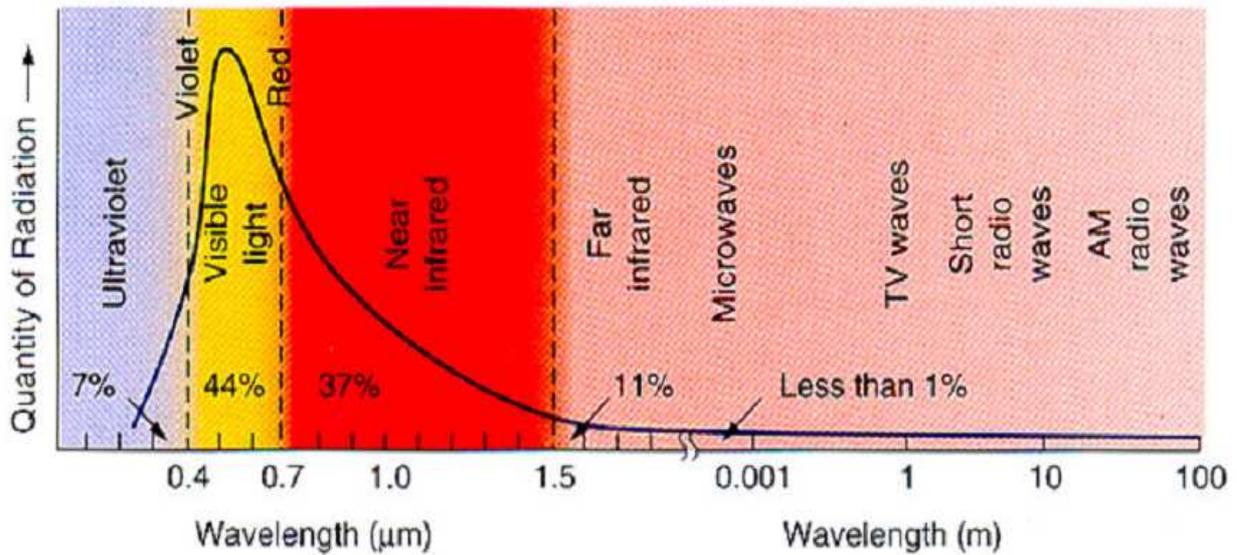


Figure 1.18 : spectre du rayonnement solaire

Tableau 1.7 : Propriétés des rayonnements UVA, UVB et UVC [Grossmann, 1988]

Régions UV	Propriétés
UVA de 400 à 315nm	Atteignent la surface terrestre. Caused certaines dégradations aux polymères Provoquent le bronzage de la peau mais pas de brûlures. Sont transmis par les surfaces vitrées.
UVB de 315 à 280 nm	Atteignent la surface terrestre (suivant les localités). Responsables des dégradations les plus importantes des polymères. Provoquent des brûlures. Sont absorbés par les surfaces vitrées.
UVC inférieures à 280 nm	N'atteignent pas la surface terrestre. Caused des dégradations non naturelles.

Bien que le rayonnement ultraviolet soit responsable de la plupart des dégradations, la lumière visible apporte une contribution à la dégradation du matériau bois recouvert de finitions transparentes telles les lasures et les vernis (Dirckx, 1988 et Mazet, 1988). Suite à la réduction de la couche d'ozone, dont le rôle est la filtration du rayonnement UV, à cause des émissions de COV, il est à supposer que les dégâts occasionnés sur le complexe bois-finition sont nettement plus accentués.

➤ **Effets du rayonnement UV sur le bois** : Comme déjà signalé, les lignines sont les principaux composés du bois qui réagissent avec le rayonnement UV. On identifie sur la structure moléculaire des lignines (**Figure 1.7**) des chromophores de type α -carbonyle (chromophore A) et de type coniféraldéhyde (chromophore B) susceptibles d'intervenir dans la photodégradation. L'ensemble du mécanisme de photodégradation du bois est schématisé sur la **Figure 1.19**. Des travaux sur l'*Abies grandis* de **Dirckx (1992)**, il ressort qu'un des principaux photoproduits est un radical stable à structure phénoxyle : le radical gaïacoxyyle, à côté d'autres espèces radicalaires, comme des radicaux cétyles ou phénacyles. Ce radical gaïacoxyyle déjà coloré (λ_{max} d'absorption à 430nm) est un précurseur des photoproduits colorés responsables de la modification de la couleur du bois au cours du vieillissement. L'oxygène intervient d'une part dans la formation du radical phénoxyle mais également dans ses réactions de désactivation conduisant aux photoproduits colorés stables.

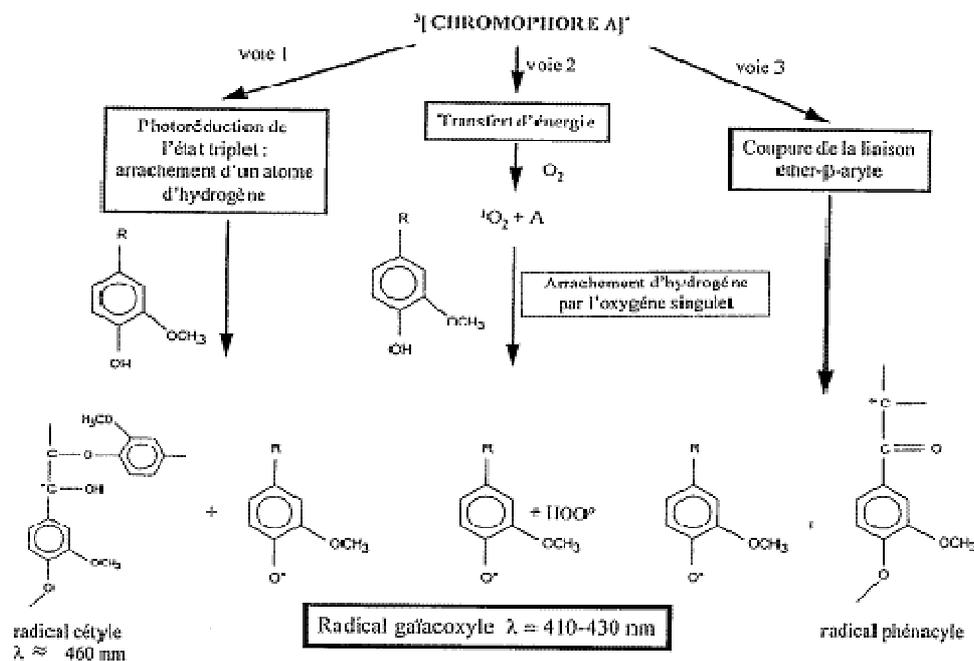


Figure 1. 19 : Mécanisme de la photodégradation des lignines (**Deglise et Merlin, 2001**)

4.1.2. L'eau et l'humidité

Par sa double action physique et chimique, l'eau figure parmi les agents naturels de dégradation des revêtements les plus agressifs. L'action de l'eau, toutes phases confondues,

sur les revêtements et le bois est toute aussi importante et complexe que celle du rayonnement UV (**Feist, 1983 et Grossmann, 1990**).

Il est connu que la plupart des liants utilisés dans les peintures, vernis et lasures présentent une sensibilité à l'eau plus ou moins marquée en permettant le développement de réactions d'hydrolyse :

$$-X-Y- + H_2O \longrightarrow -X-OH + HY-$$

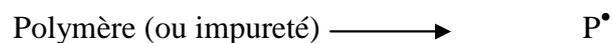
Si un tel groupement $-X-Y-$ est présent dans le squelette de la molécule constituant le liant, l'hydrolyse provoque une coupure de la chaîne, ce qui conduit à une diminution du degré de réticulation et à terme, une perte des propriétés mécaniques.

En plus de ses réactions d'hydrolyse, l'eau peut provoquer le gonflement du polymère conduisant à des variations dimensionnelles et au développement de contraintes internes. Ces contraintes internes sont liées à la formation de fissures qui permettent à l'eau et l'humidité de pénétrer la finition et d'atteindre le bois qui, par ses propres variations dimensionnelles, va accentuer le phénomène. L'eau qui a atteint le bois peut dissoudre les substances solubles entre le revêtement et le substrat. Un système osmotique peut alors se mettre en place, le film de finition faisant office de membrane. L'eau à la surface de la finition constitue la solution diluée, celle à l'interface bois-finition forme la solution concentrée. La pression osmotique résultante va favoriser le pompage de l'eau du revêtement vers le support. Ce phénomène est responsable de la formation de cloques et, à terme, du décollement de la finition. Pour limiter l'effet dégradant de l'eau, il est souhaitable d'incliner ou de disposer à la verticale les pièces finies pour chasser l'eau. Toute solution qui permet à l'eau de s'évacuer rapidement contribue à l'augmentation de la durée de vie des finitions (**Podgorski et Merlin, 2001**).

4.1.3. l'oxygène

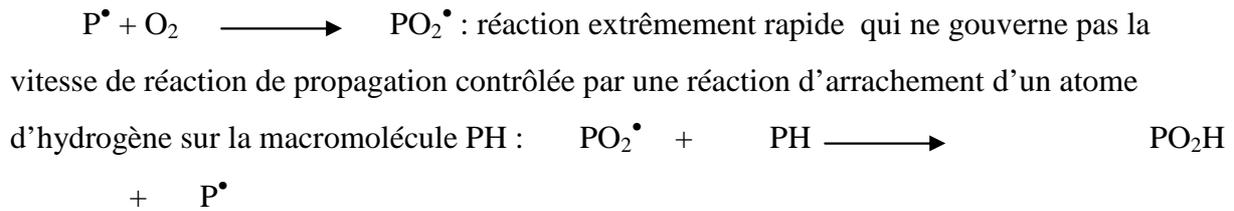
En vieillissement naturel, les polymères sont toujours exposés en présence d'oxygène. Les réactions d'oxydation jouent un rôle important dans les processus de vieillissement des polymères organiques car il modifie complètement les phénomènes et perturbe les processus à chaque stade (**Lemaire, 1979**). Les processus d'oxydation sont des processus radicalaires pour lesquels on peut appliquer le schéma cinétique traditionnel d'une réaction en chaîne en définissant trois étapes :

- **amorçage** : création d'espèces radicalaires dans le matériau



L'énergie nécessaire à cet amorçage peut être amenée par voie thermique, photochimique, radiochimique ou chimique.

- **propagation** : addition de l'oxygène sur les espèces radicalaires,



- **terminaison** : destruction des espèces radicalaires par réactions de combinaison ou de dismutation.

L'oxygène est donc un élément important favorisant la formation de radicaux libres (**Hon, 2004**). On peut donc s'attendre à ce que des hydroperoxydes (PO_2H), des peroxydes ($POOP$), des cétones ou des aldéhydes ($P=O$) et des alcools ($P-OH$) soient formés.

L'état vitreux ralentit les réactions d'oxydation. A ce stade, une faible mobilité moléculaire défavorise la propagation de l'oxygène.

4.1.4. la température

Les variations de température constituent un facteur de vieillissement des finitions. **Roux et Anquetil (1994)** notent que la température du bois exposé au soleil, varie en fonction de la brillance et de la teinte de la finition. Ainsi, nous donnons ci-après l'exemple d'une finition de différentes couleurs appliquées sur du bois, exposé en été l'après midi pendant une heure. Les températures de surface suivantes sont relevées :

- 40°C pour une finition blanche, jaune ou orange ;
- De 60 à 70°C pour une finition grise, brune, rouge ou bleue ;
- De 70 à 80°C pour une finition noire ou bleue brillante.

On constate donc que les couleurs foncées se comportent comme des capteurs d'énergie solaire. Les couleurs claires au contraire réfléchissent les rayons solaires et de ce fait contribuent peu au réchauffement de la surface du bois. Pendant l'hiver cette température de surface peut descendre jusqu'à -50°C selon la situation géographique. Les écarts de température qui résultent de ces alternances de chaud et de froid soumettent les films de finitions à de sévères contraintes thermoplastiques qui conduisent à l'apparition de fissures qui sont le point de départ de la destruction des films (**Schmid, 1999**). Le passage à l'état vitreux de la couche superficielle d'un film de finition appliqué sur bois exposé aux intempéries, est sans doute l'une des plus importantes causes de la formation des fissures.

4.1.5. Les agents biologiques et autres

Les finitions appliquées sur la surface du bois constituent non seulement une barrière pour l'eau, mais servent aussi de barrière physique aux attaques fongiques. Cependant, la finition ne peut en aucun cas se substituer aux produits de préservation dont le rôle est de conférer la durabilité à un bois. Généralement, les microorganismes ne sont pas capables d'assimiler directement les polymères, surtout ceux de haut poids moléculaire qui inhibent l'action des enzymes (**Pospisil et Nespurek, 2000**). Toutefois, certains microorganismes sont capables de dégrader les finitions en formant des trous (**Figures 1.20**). Ces attaques biologiques sont favorisées par les dégradations (fissures, craquelures...) préalablement causées par les différents facteurs cités précédemment.

A tous les agents de dégradation déjà cités, s'ajoutent les polluants qui ne sont pas sans importance. Les acides résultant des oxydes de soufre et de l'azote sont les plus dangereux. Les dommages qu'ils occasionnent aux matières organiques, y compris les finitions, sont importants.

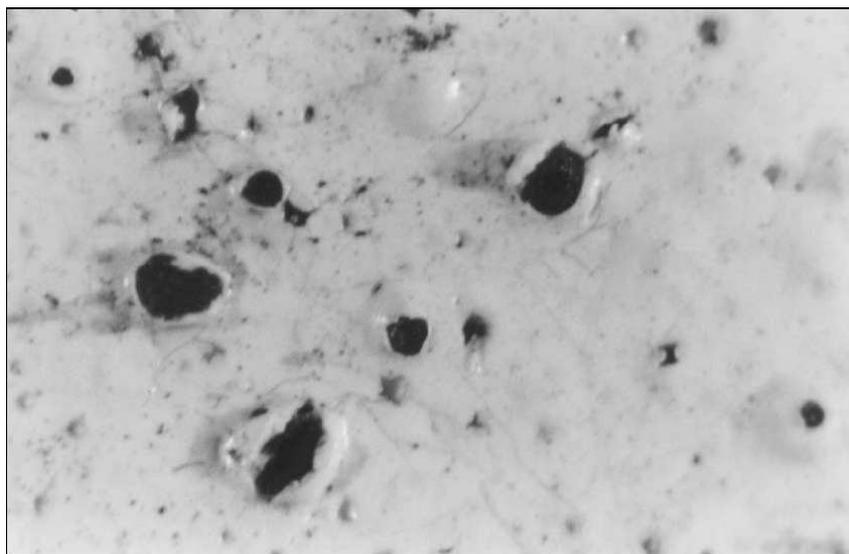


Figure 1. 20 : Exemple d'attaque fongique : perforation d'un film de finition causée par la tache bleue (De Meijer, 2001)

4.2. Tests de simulation du vieillissement type extérieur

Le vieillissement artificiel est réalisé pour simuler le vieillissement naturel. Il est conduit dans des conditions telles que les durées d'essai et les durées de vie de la finition sont raccourcies. Reproduire parfaitement les conditions climatiques et leurs actions sur les

matériaux est très difficile voir impossible. Ces difficultés proviennent de la grande variabilité des paramètres climatiques (ensoleillement, température, eau sous ses différentes formes...) qui sont aléatoires et cycliques, variant en fonction des saisons et de l'alternance jour et nuit. Dans un vieillissement artificiel, **Jacques (2000)** rapporte qu'il est important de tenir compte aussi bien des variables environnementales que de la procédure d'essai (**Figure 1.21**).

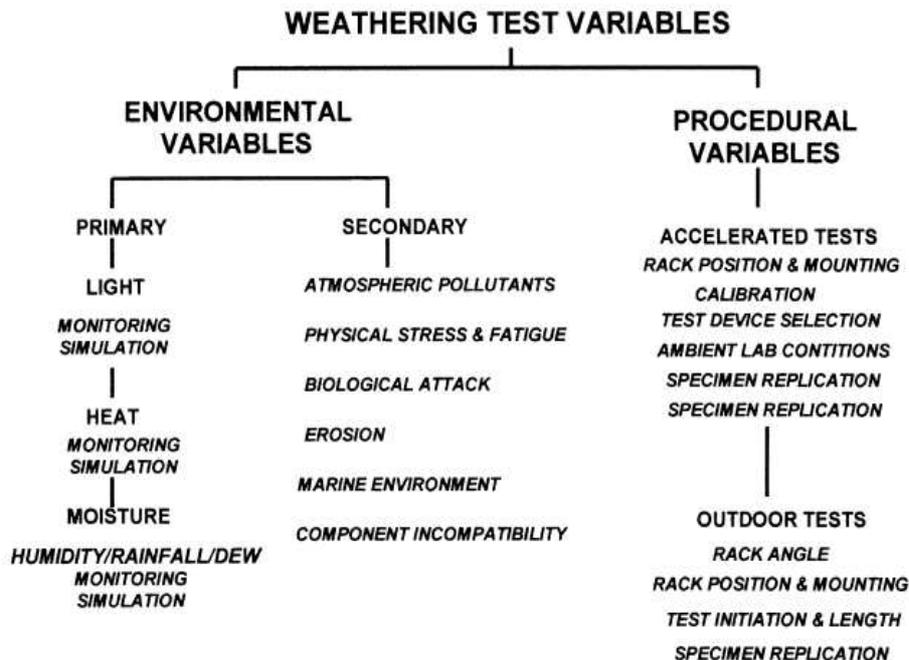


Figure 1. 21 : Variables rencontrées dans les tests de vieillissement.

Pour les besoins de l'industrie et de la recherche, il existe sur le marché plusieurs appareils, conçus et adaptés pour reproduire les agents naturels de dégradation des finitions pour bois. Beaucoup de travaux de recherches ont été réalisés pour mettre au point des programmes de simulation et reproduire l'action de l'environnement sur les finitions pour bois le plus fidèlement possible. Parmi ces travaux on peut citer le projet européen appelé « Arwood » qui a réuni dix instituts de recherches et quatre partenaires industriels de 1996 à 2000 et dont l'objectif principal était de développer une méthode artificielle de vieillissement accéléré, type extérieur, pour un bois recouvert d'une finition.

En France, la plupart des essais de vieillissement artificiel sont menés sur deux types d'appareillage : la roue de dégradation et le QUV modifié, schématisés sur les **figures 1.22 et 1.23**.

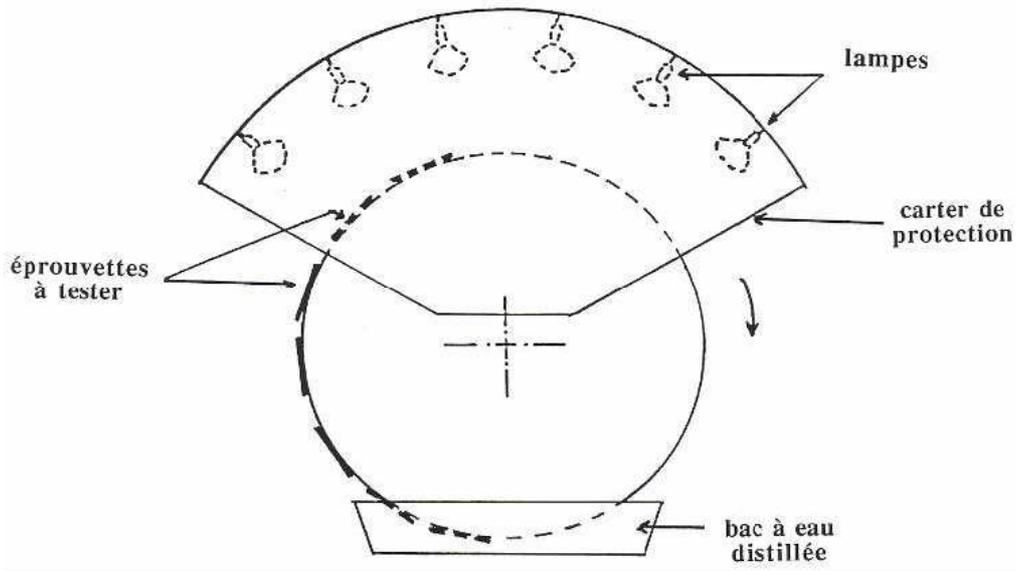


Figure 1.22 : Représentation schématique de la roue de dégradation

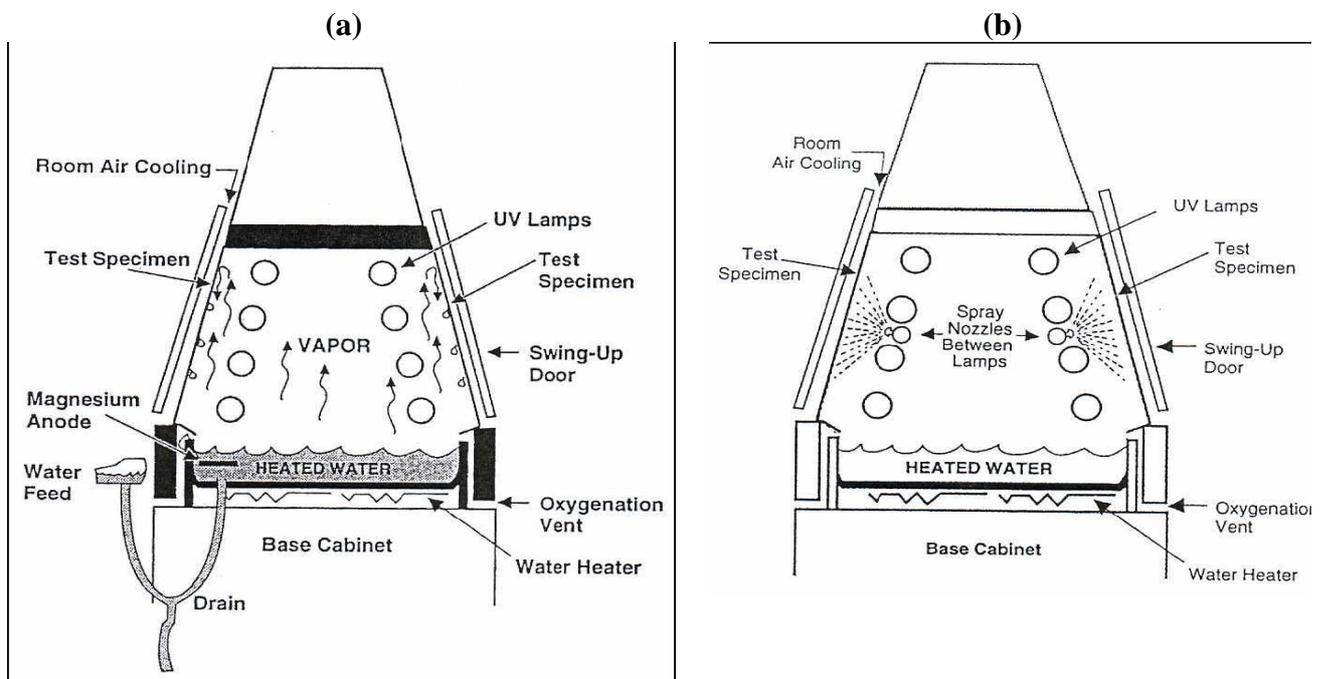


Figure 1.23 : Schématisation d'un QUV (a) en mode condensation (b) en mode aspersion (spray)

➤ **La roue de dégradation** mise au point au CTBA (Centre Technique du Bois et de l'Ameublement) à été décrite dans plusieurs travaux (**Podgorski et al, 1994, Podgorski et Merlin, 2001**). Dans ce système, la dégradation à l'eau obtenue par trempage. Les éprouvettes vernies sont fixées sur la roue et passent dans un bac d'eau distillée, à l'air ambiant du laboratoire. Pour simuler le rayonnement solaire sont utilisées des lampes mixtes à vapeur de mercure haute pression, produisant un rayonnement composite UV et IR. Le spectre d'émission de ces lampes est représenté sur la **figure 1.24**.

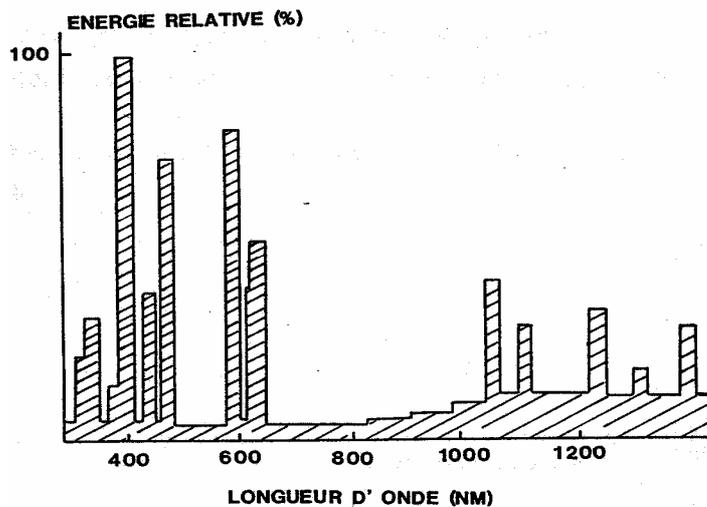


Figure 1. 24 : Spectre d'émission des lampes à vapeur de mercure haute pression

➤ **Le QUV modifié** de la société Q-Panel Corporation a été principalement conçu pour tester les revêtements de carrosserie automobile. L'avantage du QUV est qu'il peut utiliser l'eau sous forme de condensation pour simuler la rosée à la surface des échantillons ou d'aspersion pour simuler l'action de la pluie et les phénomènes d'érosion (**Podgorski et al, 2003 ; Arnold et al, 1991**).

En mode condensation, l'eau contenue dans le bac du QUV est chauffée au moyen d'une résistance, ce qui produit de la vapeur d'eau chaude et crée un taux d'humidité relative de 100% pour une température contrôlée entre 40 et 60 °C. Le QUV est conçu de manière à ce que les échantillons d'essais forment la paroi latérale de la chambre. De cette façon l'arrière des échantillons est refroidi à la température ambiante de la salle de quelques degrés en dessous de celle de la vapeur. Ce refroidissement produit la condensation sur la face intérieure comme on peut le voir sur la **figure 1.23 (a)**. L'eau qui se dépose ne laisse aucune trace de minéraux et d'impuretés à la surface des échantillons. Ainsi, les changements de

couleur apparaissant à la surface des échantillons peuvent être attribués uniquement au processus de vieillissement. La température élevée des gouttes d'eau qui se déposent à la surface des échantillons ne fait qu'accélérer les phénomènes dus à l'eau (**Grossmann, 1990**). De plus, l'eau condensée, tout comme la rosée naturelle, est saturée en oxygène dissous, facteur important de la dégradation. Néanmoins, l'eau condensée ne se dépose pas immédiatement à la surface des échantillons. En effet, suivant l'épaisseur des éprouvettes, le matériau testé qui sera plus ou moins isolant (très isolant dans le cas du bois), la température de l'air ambiant et la température de consigne en phase condensation, le dépôt d'humidité pourra prendre entre une demi-heure et plusieurs heures. Il est ainsi déconseillé par Q-Panel de réaliser des phases de condensation de moins de deux heures. Les temps réels pendant lesquels les échantillons sont réellement en contact avec l'eau de condensation sont ainsi approximatifs.

Le mode aspersion (**figure 1.23 (b)**), a été spécialement adapté sur le QUV pour le vieillissement des systèmes bois-finition. Deux inconvénients importants peuvent survenir lors de l'utilisation du spray : le premier concerne l'eau utilisée qui doit être correctement filtrée, adoucie ou distillée sous peine de voir apparaître à la surface du matériau des taches qui ne relèveraient pas du vieillissement du film ou qui pourraient être confondues avec du poudrolement par exemple. Le deuxième inconvénient est la température de l'eau utilisée qui est conditionnée par celle du réseau et qui sera donc froide en hiver et chaude en été ce qui peut générer des différences dans le vieillissement (**Grossmann, 1990**).

Pour simuler le rayonnement solaire, le QUV de la société Q-Panel est équipé de 8 tubes fluorescents répartis de chaque côté des parois intérieures. Ce sont des tubes contenant du gaz à vapeur de mercure haute pression dont l'enveloppe extérieure est recouverte d'une substance fluorescente. Parmi, les lampes qui équipent les QUV, on peut citer les lampes UVB-313 et UVB-340, classées suivant le pic principal de leurs spectres d'émission représentés sur les **figures (1.25 et 1.26)**.

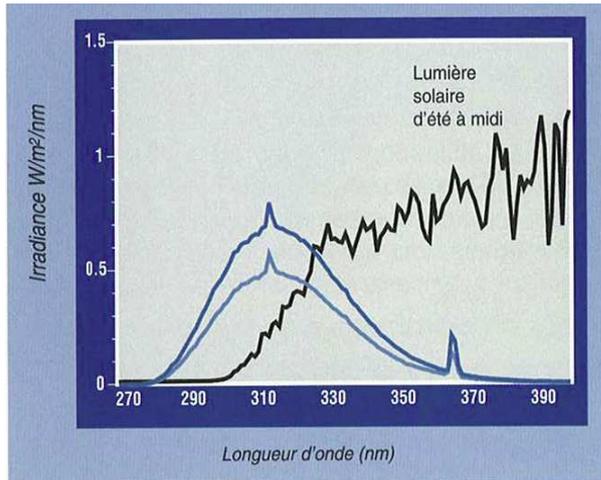


Figure 1. 25 : Spectre des lampes UVB-313 et lumière solaire

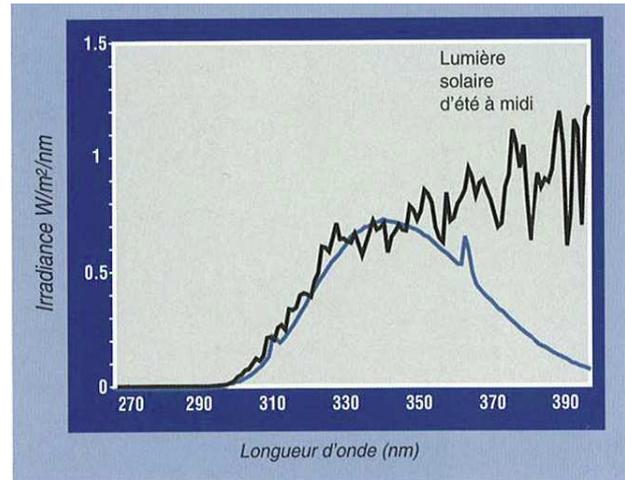


Figure 1. 26 : Spectre des lampes UVB-340 et lumière solaire

4.3. Stratégie de protection contre la dégradation UV

Les revêtements destinés à un usage extérieur, sont dégradés sous l'action conjuguée de la lumière (rayons UV), de l'oxygène, de l'humidité ainsi que des polluants présents dans l'air. Cette dégradation se manifeste sur le revêtement par une série de modifications macroscopiques : la perte de brillant, la perte de couleur, la friabilité, la fissuration, le cloquage ou le décollement. Ainsi, le revêtement ne perd pas uniquement son aspect esthétique, qui est un critère commercial très important, mais il perd aussi sa fonction protectrice. En conséquence, cette dégradation se répercute sur le support bois.

Pour protéger le bois, plusieurs stratégies ont été envisagées, à commencer par des interventions directes sur le matériau lui-même, en modifiant sa structure chimique par des procédés thermiques et chimiques. Ces modifications chimiques ont l'avantage de limiter durablement les variations dimensionnelles du bois, par contre, ils modifient l'énergie de surface et diminuent l'accrochage de la finition. Des efforts de recherche ont été consentis aussi sur les films de finition, en développant des résines naturellement résistantes aux UV, telles que les polyesters insaturés au méthacrylate de méthyle ou les polyuréthanes aliphatiques. La troisième voie que nous traiterons plus en détail dans cette synthèse bibliographique concerne l'addition d'agents stabilisants dans les formulations des résines. L'industrie automobile a permis le développement d'agents stabilisants très performants. L'industrie du bois a profité de cette avancée technologique pour adapter des formulations pour la protection du bois. Les connaissances sur la photodégradation du matériau bois nous conduisent à adopter les actions de protection suivantes :

- Empêcher la lumière solaire d'atteindre le support bois (écrans UV) ;

- Absorber préférentiellement et de manière inoffensive le rayonnement UV (absorbeurs UV) ;
- Désactiver les états excités avant qu'une réaction nuisible n'ait lieu (quencher) ;
- Interrompre la chaîne d'oxydation (antioxydants) par piégeage des radicaux ou en décomposant les peroxydes ;
- Modification des chromophores des lignines.

A chaque mode d'action correspond une famille d'agents de stabilisation (**figure.1.27**) Outre l'effet stabilisant, ces agents doivent présenter une grande stabilité, une coloration nulle ou faible, une mise en œuvre facile, une faible volatilité et une bonne compatibilité avec le liant.

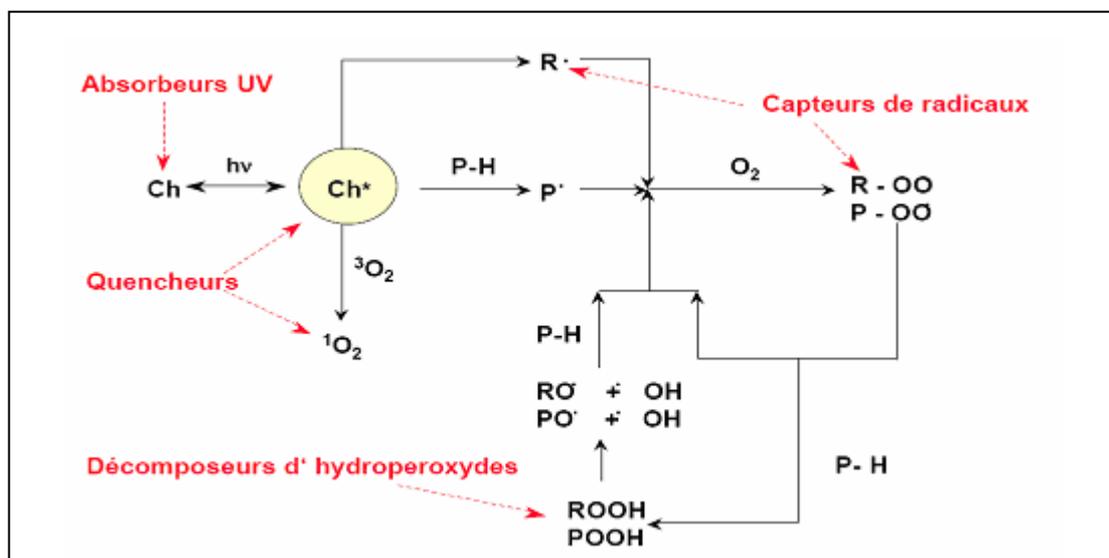


Figure 1. 27 : Mécanisme de photodégradation et modes d'action de stabilisation

4.3.1. Les capteurs de radicaux

Ces produits n'empêchent pas la formation de radicaux réactifs par les rayons UV, mais ils les interceptent et les transforment en produits stables. Une des classes utilisées est celle des antioxydants phénoliques. Ce type de produits possède un hydrogène labile facile à arracher par une attaque radicalaire. L'inconvénient majeur des antioxydants est qu'ils ne peuvent réagir qu'avec un seul radical. Par contre, il existe une autre classe : Les HALS qui sont des antioxydants redox régénératifs, par opposition aux antioxydants phénoliques qui sont dits sacrificiels. Ce sont des molécules portant des fonctions amines encombrées (d'où la dénomination HALS pour Hindered Amine Light Stabilizer) dérivées de la 2,2,6,6-

tétraméthylpipéridine (**Figure 1.28**). Les HALS sont utilisées pour une photo-protection de longue durée.

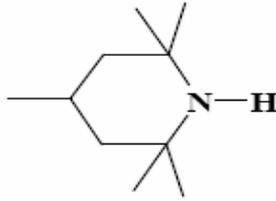


Figure 1. 28 : Structure de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

La série de réactions (Figure 1.29) montre le mécanisme simplifié généralement admis pour décrire l'action des HALS pour empêcher la photodégradation des polymères (**Rogez, 2003 et Kuchirov et al, 1999**). L'action stabilisatrice des agents HALS repose sur la formation en continu des radicaux nitroxyles.

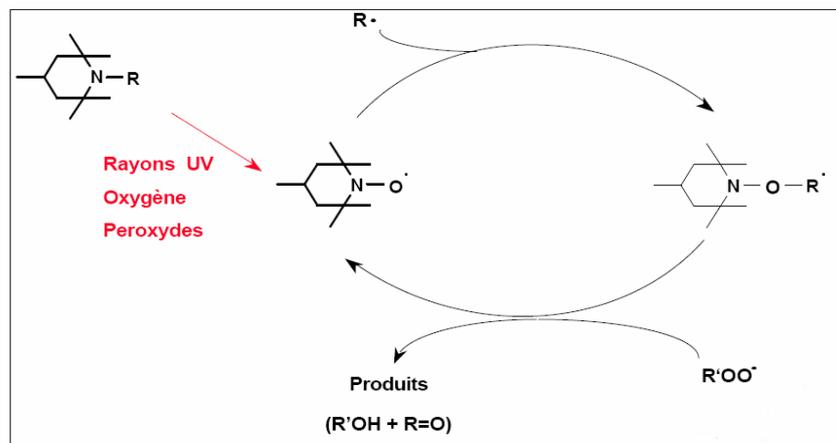


Figure 1. 29 : Mécanisme de stabilisation d'un composé HALS

4.3.2. Les absorbeurs UV

Une des stratégies de protection contre l'action des Ultraviolets consiste à créer un effet de filtre en ajoutant dans les formulations des résines ou en appliquant sur les surfaces à protéger, des composés qui absorbent fortement dans la même région spectrale que les chromophores impliqués dans la photodégradation du bois. Ces composés sont désignés sous

le nom d'agents anti-UV ou d'absorbeurs UV. Le principe de protection se base sur une compétition de l'absorption des photons UV par l'absorbeur UV et la formation de l'état excité du chromophore Ch^* responsable de l'amorçage de la photodégradation (**Figure 1.27**). L'effet stabilisant de l'absorbeur UV réside dans sa capacité à désactiver et à transformer le rayonnement UV nocif en énergie calorifique inoffensive (**Rogez, 1991 et Randy et Rabek, 1975**)

Dans la zone des longueurs d'onde entre 290 et 380, les absorbeurs UV doivent avoir un coefficient d'absorption aussi élevé que possible et, en même temps, une absorption très réduite dans la région du visible, pour que les couleurs ne soient pas dénaturées. En outre, un bon absorbeur UV doit présenter les caractéristiques photochimiques et photo-physiques suivantes (**Figure 1.30**) :

- Une grande stabilité photochimique ;
- Une solubilité complète dans les résines pour éviter un aspect maté du film de finition ;
- Une absence de coloration particulière pour les finitions transparentes ;
- Une bonne compatibilité avec la formulation ;
- Une absence de réactivité chimique.

Selon les applications industrielles (santé, automobile, bois, polymères...), différents absorbeurs UV ont été proposés pour limiter voire annuler l'effet destructeur des UV. On trouve sur le marché deux familles d'absorbeurs UV : Les absorbeurs UV organiques dont l'action de protection est chimique et des absorbeurs UV inorganiques (minéraux) dont l'action de protection est physique.

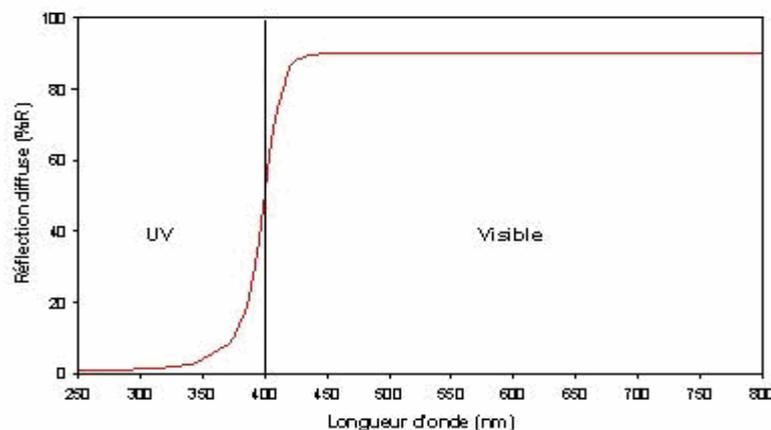


Figure 1.30 : Spectre de réflexion diffuse d'un absorbeur UV idéal

Les absorbeurs UV organiques les plus couramment utilisés dans les formulations de revêtements de surface transparents (**Figure 1.31**) sont soit de nature phénolique, soit de squelette oxalanilide (**Rogez, 2003 ; Brock et al, 2000 ; Valet, 1999**). La classe des hydroxyphénylbenzotriazoles est la plus importante, car dans la zone des longueurs d'onde dangereuses, ces produits ont la bande d'absorption la plus large (**Figure 1.32**) et sont photochimiquement plus stables que les oxalanilides ou les hydroxybenzophénones. Ces produits ont contribué depuis leur introduction dans les formulations de résines de finition pour la protection du bois en 1980 et 1990 à améliorer considérablement la durabilité des ouvrages.

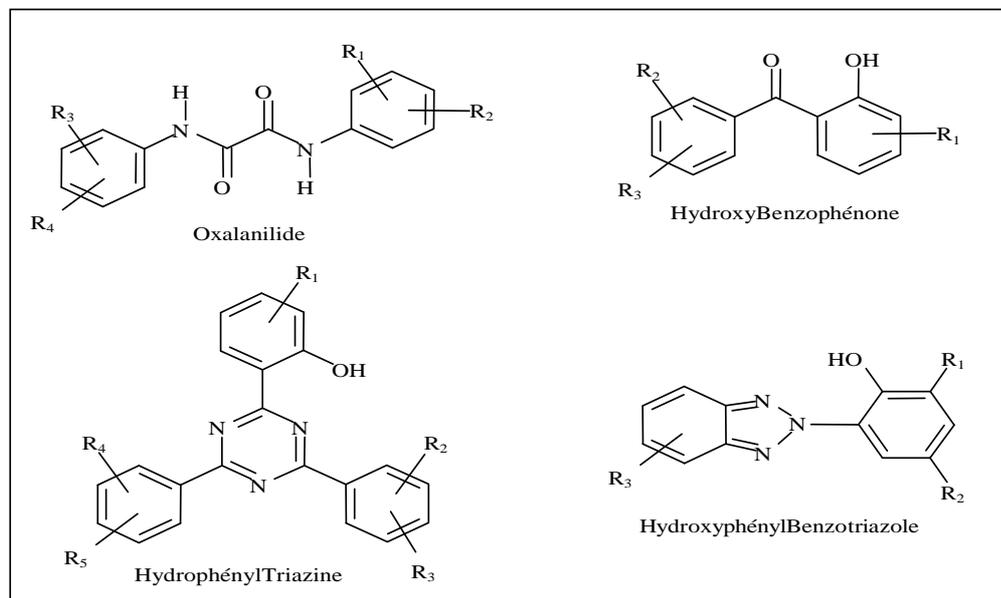


Figure 1. 31 : Les principales familles d'absorbeurs UV organiques

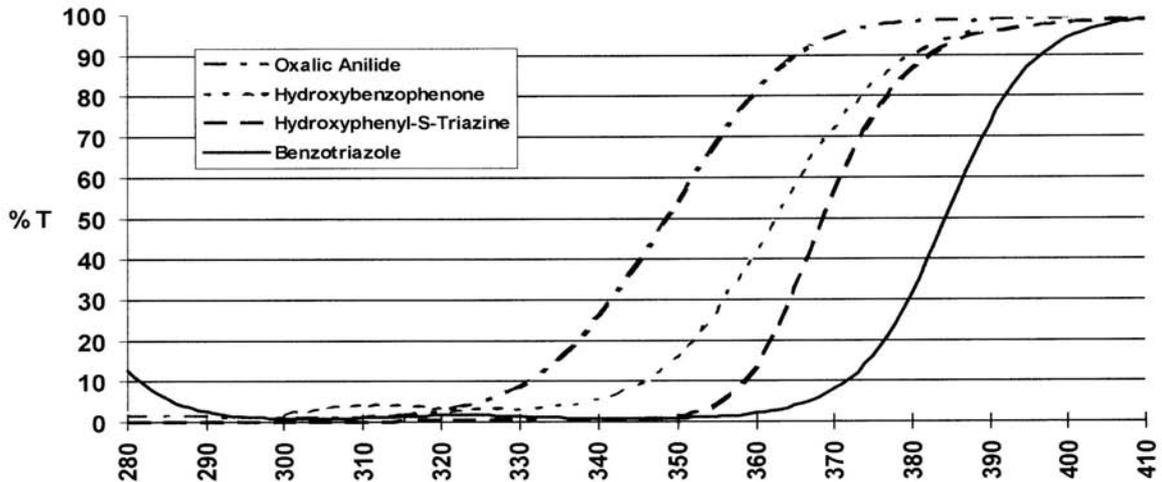


Figure 1. 32 : Spectres de transmission des différents types d'absorbeurs UV en solution dans le chloroforme ($c = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) (ROGEZ, 2003).

Les absorbeurs UV organiques ont vite montré des limites (durabilité de protection, toxicité, formulation, stabilité...) ce qui a orienté les chercheurs et les industriels à s'intéresser aux composés inorganiques pour leurs propriétés physiques connues.

Les absorbeurs UV inorganiques ont fait l'objet de plusieurs travaux.

Les minéraux ont été utilisés dans un premier temps comme pigments. Parmi les plus utilisés pour la photoprotection du bois, on retrouve le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) ou encore le noir de carbone et l'oxyde de fer. Les pigments se présentent sous forme de poudre de taille de particules de l'ordre du nanomètre. La taille des particules limite les domaines d'application de ces poudres, par une forte coloration qu'elles causent, liée à des phénomènes d'absorption (noir de carbone, oxyde de fer) et ou de diffusion (TiO_2 , ZnO) ; et par les effets négatifs sur les revêtements (mauvaise texture et fragilisation mécanique). Détournés de leur première utilisation comme pigments, ces minéraux ont été utilisés comme des absorbeurs UV dits de première génération et ont vite montré leur limite. Avec l'apparition de la nanotechnologie, le projet AUVIB a été développé pour l'élaboration de nouveaux absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération.

Les produits minéraux doivent répondre à deux critères physiques essentiels.

Le premier concerne la capacité à absorber dans le domaine UV, qui doit être maximale, ce qui suppose :

- Une absorption dès 3,1 eV pour absorber tout rayonnement de $\lambda < 400 \text{ nm}$ (les UVA) ;

- Un pic d'absorption suffisamment large pour absorber tous les UVA et UVB ;
- Un pic d'absorption intense pour permettre un ajout minimal de produit dans la matrice à protéger .

Le deuxième critère physique concerne la transparence du matériau dans le visible. Ceci suppose :

- L'absence d'absorption dans le visible (en dessous de 3,1 eV) ;
- Une diffusion très faible de la partie visible du rayonnement, d'où un faible indice de réfraction dans le visible.

La fabrication de particules nanométriques (quelques dizaines de nanomètres) conduit à l'amélioration de la transparence des poudres d'absorbants et des qualités protectrices contre les UV (**Goubin, 2003, Allen et al, 2002**). Cependant, cette faible taille des particules implique des contraintes de fabrication essentiellement lors de la mise en suspension des poudres dans les formulations.

Malgré les progrès considérables effectués sur les caractéristiques de protection des absorbants UV; l'utilisation d'un seul absorbant se révèle insuffisante pour la protection des ouvrages. Pour couvrir l'ensemble de la zone des longueurs d'ondes nocives, la recherche s'est orientée vers l'utilisation de systèmes complexes d'absorbants UV dans les formulations. **Mahlting et al (2005)** notent que la combinaison d'absorbants UV organiques à base de benzotriazole (Tinuvin 213/ Ciba) ou à base de phénylacrylate (SEMA 20613/Sema GmbH Coswig) avec un absorbant inorganique : l'oxyde de titane (TiO_2), diminue sensiblement la transmission du rayonnement ultraviolet.

Conformément à la loi de Lambert-Beer, l'efficacité protectrice d'un absorbant UV ne dépend pas seulement de la concentration en absorbant et du coefficient d'absorption, mais aussi de l'épaisseur du film de protection, qui dans tous les cas doit avoir une épaisseur minimale. Cependant, la couche superficielle du film n'est pas protégée, car l'absorption totale des rayons agressifs se fait progressivement. Cette faille dans la protection superficielle peut être comblée par les capteurs de radicaux (HALS) déjà présentés. De nombreux travaux (**Valet, 1998 ; Avar et Bechtold, 1998 ; Nichols et Gerlock, 2000 ; Meszaros et al, 2005**) montrent que l'ajout de HALS dans les formulations de finitions améliore nettement la durabilité des revêtements.

L'un des autres facteurs qui affectent la performance des finitions transparentes est le lessivage des absorbants UV lors de l'exposition des ouvrages en extérieur (**Iyengar ; Schellenberg, 1998**). L'application en surface du bois des absorbants UV par greffage serait

une solution pour limiter les pertes dues aux intempéries et de ce fait pérenniser la photoprotection (**Kiguchi et al, 2001 ; Kiguchi et Evans, 1997**)

2.1. Les matériaux

2.1.1. Les essences de bois

Dans cette étude, deux essences de bois ont été utilisées. Le sapin, essence résineuse, a été choisi pour sa faible teneur en extraits. Le chêne a été choisi pour son importance industrielle en menuiserie extérieure. Il est quant à lui représentatif des essences feuillues riches en extraits notamment la quercétine et les ellagitannins. Des éprouvettes de bois massif des deux essences sont découpées dans le sens longitudinal-tangentiel aux dimensions 100 x 60 x 6mm, adaptées aux porte échantillons pour un vieillissement de type extérieur en QUV. Le procédé de vieillissement est décrit dans les chapitres suivants. Les éprouvettes sont triées et seules celles qui ne présentent pas de défauts (nœuds, fissures...) sont utilisées pour les tests.

2.1.2. Les produits utilisés

2.1.2.1. Les résines

Dans ce travail nous avons utilisé deux types de finitions. Il s'agit de finitions à séchage UV (photoréticulables) et en phase aqueuse pour leurs avantages environnementaux.

a. Finitions à séchage UV

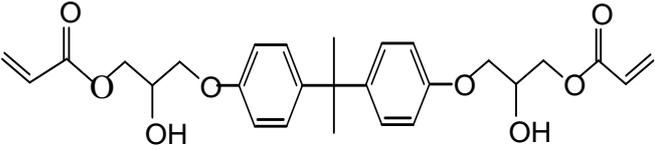
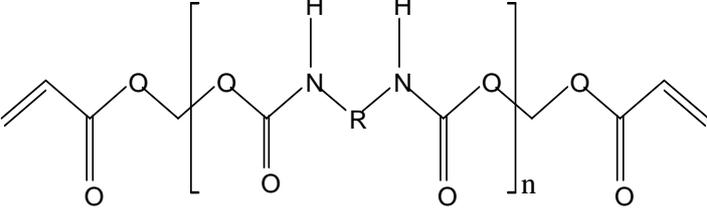
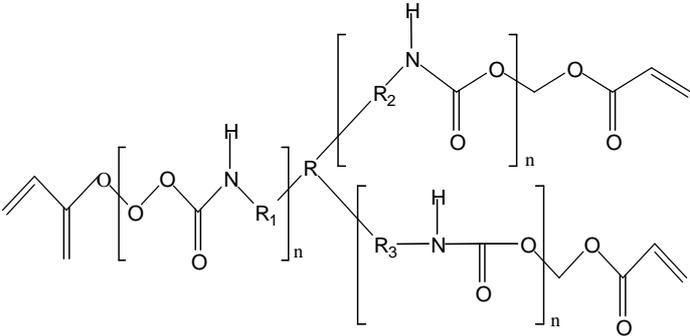
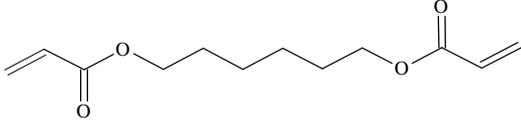
Les résines utilisées sont des monomères acrylates fournis par le groupe CYTEC (Surface Specialties), dont les noms commerciaux sont:

- Ebecryl 8402 : Résine uréthane acrylate aliphatique.
- Ebecryl 4820 : Uréthane acrylate aliphatique dans le 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) (C'est un mélange d'Ebecryl 8402 + 30% de l'HDDA).
- Ebecryl 605 : Epoxyacrylate dilué dans le diacrylate de tripropylène glycol.
- Ebecryl 284 : Uréthane acrylate aliphatique dans le diacrylate d'hexanediol
- Ebecryl 264 : Uréthane acrylate aliphatique dans le diacrylate d'hexanediol

Notre choix s'est porté sur ces produits polyuréthanes aliphatiques parce qu'après réticulation et exposition à la lumière, ils ne présentent qu'un faible jaunissement. Ces produits ont été utilisés dilués avec de l'HDDA (diluant réactif).

Dans le **tableau 2.1** sont présentées leurs structures chimiques.

Tableau 2.1 : Structure des résines étudiées

Nom commercial de la résine	Nom chimique	Structure
Ebecryl 8402	Uréthane acrylate aliphatique	Non communiquée
Ebecryl 4820	Uréthane acrylate aliphatique	Non communiquée
Ebecryl 605	Epoxy diacrylate	
Ebecryl 284	Polyuréthane diacrylate aliphatique	
Ebecryl 264	Polyuréthane triacrylate aliphatique	
Diluant réactif	Nom chimique	Structure
HDDA	1,6-hexanediol diacrylate	

b. Finition aqueuse

Finition acrylique dans sa formulation commerciale (SC 2321/85 Sayerlack Arch Coatings) qui est préconisée pour les menuiseries de bois exposées à l'extérieur.

C'est une finition prête à l'emploi mais si nécessaire, il est possible de la diluer à l'eau de 5 à 8 %. Ses caractéristiques de séchage à l'air libre pour 200 g/m² sont :

- Hors poussières : 2 heures
- Sec au toucher : 8 heures
- Empilable et recouvrable : 24 heures

2.1.3. Les photoamorceurs

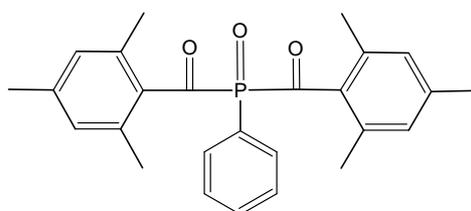
Pour être efficace, un photoamorceur doit satisfaire à un certain nombre de caractéristiques :

- Il doit présenter une forte absorption dans le domaine spectral de la source d'excitation ;
- L'état excité de l'amorceur doit avoir une durée de vie courte pour éviter des réactions parasites (désacyivation par l'oxygène ou le monomère);
- Les espèces radicalaires participant à l'amorçage doivent être produites avec un bon rendement quantique et être réactive vis à vis du monomère.

Dans ce travail, nous cherchons à polymériser sous lumière visible et notre choix s'est orienté vers des amorceurs dits de seconde génération qui présentent une bande d'absorption qui empiète le domaine du visible. Deux types d'amorceurs se distinguant par leur mécanisme de formation des espèces radicalaires ont été ainsi testés.

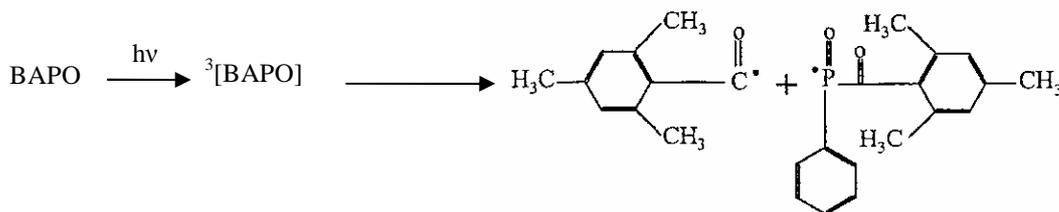
2.1.3.1. Le BAPO

Le BAPO, [bis(2,6-diméthylbenzoyl),2,4,4-triméthylpentyl phosphine oxyde]] est un acylphosphine appelé aussi Irgacure 819 (Ciba Chemicals Specialties); le produit commercial de M= 418,48 g/mol est fourni par Aldrich avec une pureté de 97%. Il n'a pas été purifié avant utilisation.



Structure du BAPO

La bande d'absorption du BAPO est décalée vers le visible. Sous l'action de la lumière, il subit une coupure homolytique avec formation d'une paire de radicaux capables d'amorcer la polymérisation :

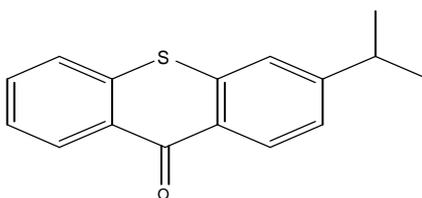


Cette coupure en α du groupe carbonyle a lieu dans l'état triplet du BAPO dont la durée de vie est de l'ordre de 0,1 ns.

2.1.3.2. Le mélange ITX/MDEA

- **L'Isopropylthioxanthone (ITX)**

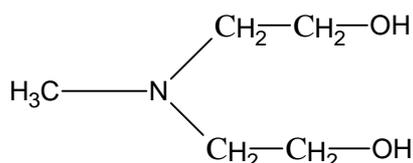
Il s'agit d'un produit commercial de $M = 254,35$ g/mol fourni par Aldrich à 97% de pureté et utilisé sans purification préalable.



Structure de l'ITX

- **La N-Méthyl-diéthanolamine (MDEA)**

La MDEA est une amine aliphatique ; co-amorceur donneur d'hydrogène. Produit commercial Aldrich pur à 99% et de $M = 119,16$ g/mol, il est utilisé sans purification.



Structure de la MDEA

Ce système bicomposant produit des radicaux par une réaction de transfert d'hydrogène de l'état triplet $^3[\text{ITX}]$ vers l'amine.



Le radical cétyle ne participe pas à l'amorçage de la réticulation des oligomères acryliques. Par contre, le radical aminyle est capable d'amorcer la polymérisation.

2.1.4. Les absorbeurs UV

2.1.4.1. Les absorbeurs UV inorganiques

➤ Nouveaux absorbeurs UV inorganiques synthétisés et mis en solution à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB); Groupe III : Chimie du fluor et Matériaux fluorés, partenaire dans le projet AUVIB.

Il s'agit de deux phases dans le système ternaire Ti-O-F. L'intérêt des matériaux inorganiques contenant du fluor réside, d'une part, dans la réduction de la polarisabilité du réseau cristallin et donc de l'indice de réfraction, conduisant à l'accroissement de la transparence dans le visible ; d'autre part dans la substitution de l'oxygène par le fluor de rayon ionique très proche qui devrait permettre de limiter la génération d'espèces oxygénées radicalaires à l'origine de la photodégradation de la plupart des matrices organiques.

Des voies hydrothermales assistées par micro-onde ont permis d'obtenir des phases de compositions définies qui adoptent des structures de type ReO_3 ($\text{Ti}_{0,9}\text{O}_{0,6}\text{OH}_{0,6}\text{F}_{1,8}$) et dérivées du type HTB ($\text{Ti}_{0,85}\text{O}_{0,55}\text{OH}_{1,1}\text{F}_{1,2}$). Les poudres ainsi obtenues ont été optimisées par un broyage long et un tamisage à 50 μm . Cependant, à cause de la faible taille des particules, des phénomènes d'agrégation sont observés limitant leur dispersion en solution aqueuse pour la formulation des résines. Finalement, l'utilisation de phosphate ester (dispersant : RHODAFAC RS-410) dilué dans l'eau (2 % en volume) et neutralisé avec de l'ammoniaque a permis de stabiliser des suspensions contenant 1 et 5% en masse d'oxyhydroxyfluorures de Titane.

- **CUB 5%** : TiOF_2 (phase cubique de type ReO_3) à 5 g/L ;
- **CUB 1%** : TiOF_2 (phase cubique de type ReO_3) à 1 g/L ;
- **HTB 5%** : $\text{TiO}(\text{OH})_{0.6}\text{F}_{1.4}$ (phase hexagonale de type HTB) à 5g/L ;
- **HTB 1%** : $\text{TiO}(\text{OH})_{0.6}\text{F}_{1.4}$ (phase hexagonale de type HTB) à 1g/L ;

Ces deux phases d'indice de refraction voisin de 1,9 possèdent de bonnes propriétés anti UV et ne présentent pas d'activité photocatalytique vis à vis du phénol. Contrôlée par le Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions de Paris (LIMPH) chargé de cette question dans le cadre du projet AUVIB. En effet, le LIMPH a étudié les matériaux anti-UV synthétisés par les différents partenaires du projet afin de mettre en évidence une éventuelle activité photocatalytique pouvant, au lieu de protéger le bois, accélérer la dégradation des métabolites secondaires phénoliques.

➤ **RNE** : nouveau produit inorganique en poudre de formule chimique $\text{Y}_{1,2}\text{Ce}_{2,8}\text{O}_{7,4}$.

De nombreux absorbeurs inorganiques à base d'oxydes de cérium modifiés (CeO_2) ont été synthétisés par le Laboratoire Verres et Céramiques (LVC) ; Groupe Matériaux (Oxy)nitrures de Rennes, partenaire dans le projet AUVIB. La composition $\text{Y}_{1,2}\text{Ce}_{2,8}\text{O}_{7,4}$ qui sera notée par la suite RNE, a fait l'objet d'un intérêt particulier pour ses propriétés répondant au cahier des charges, à savoir : une absorption localisée autour de 400 nm (propriété anti-UV) et ne présentant pas d'activité photocatalytique.

Un protocole de synthèse utilisant la *voie colloïdale* a été développé pour la synthèse de poudres de taille de particules et de distribution plus fine et cela pour permettre de stabiliser directement en solution une suspension nanométrique de composition $\text{Y}_{1,2}\text{Ce}_{2,8}\text{O}_{7,4}$ concentrée à 40 g/L. La mise en solution de l'absorbeur UV RNE nous permet d'obtenir directement un mélange homogène avec la résine.

➤ **Rhodigard** :

Deux produits anti-UV nano-dispersés à base d'oxyde de cérium (CeO_2) fournis par la société RHODIA ELECTRONICS & CATALYSIS, partenaire industriel dans le projet AUVIB.

La taille des particules est inférieure à 100 nm (variant de 5 à 100 nm).

- **Rhodigard W200** : Formulable à l'eau et plus spécialement destiné aux applications de finition extérieure aqueuse. C'est un colloïde aqueux d'oxyde de cérium. Il se présente sous forme liquide d'aspect jaune foncé avec une odeur légèrement ammoniacale et un pH variant de 7,5 à 9,5.

- **Rhodigard S100** : Composé organique de cérium, formulable en phase solvant. Il se présente sous forme liquide. Il est de couleur brune et dégage une odeur d'hydrocarbures. Le Rhodigard S100 est soluble dans la plupart des solvants organiques usuels.

➤ **Hombitec RM 400 WP** : Produit de protection anti-UV inorganique spécialement conçu pour une utilisation dans les finitions transparentes pour bois. Il a été fourni par la société SACHTLEBEN Chimie GmbH. Il se présente sous la forme d'une pâte de couleur ocre. Il est composé d'un mélange d'oxyde de titane (TiO_2), d'eau, d'additifs réticulés et d'agents antimoussants.

2.1.4.2. Les absorbeurs UV organiques

➤ **Tinuvin 1130** : Absorbeur UV organique fourni par Ciba Specialty Chemicals Inc. Il se présente sous forme d'un liquide verdâtre à orangé. Le Tinuvin 1130 est un produit à base de 2-hydroxyphényl triazole ; il résulte de la réaction des deux composés suivants: du méthyl-3-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-tert.butyl-4-hydroxyphenyl]propionate sur le polyéthylène glycol 300.

➤ **Tinuvin 5151** : Développé spécialement par Ciba Specialty Chemicals pour les finitions transparentes, c'est un liquide visqueux dispersable dans les finitions aqueuses. Pour les finitions bois, son utilisation est recommandée à hauteur de 2 à 5% (la concentration est basée sur le pourcentage de la masse solide du liant de la finition).

Dans le **tableau 2.2**, nous récapitulons l'ensemble des absorbeurs UV testés dans ce travail.

Tableau 2.2 : Nomenclature des absorbeurs UV étudiés.

Type	Absorbeurs UV	Code ¹	Provenance
Inorganique	CUB 5% : TiOF ₂ (phase cubique de type ReO ₃) à 5 g/L	CUB5	ICMCB
	CUB 1% : TiOF ₂ (phase cubique de type ReO ₃) à 1 g/L	CUB1	
	HTB 5% : TiO(OH) _{0,6} F _{1,4} (phase hexagonale de type HTB) à 5g/L	HTB5	
	HTB 1% : TiO(OH) _{0,6} F _{1,4} (phase hexagonale de type HTB) à 1g/L	HTB1	
	Phase Y _{1,2} Ce _{2,8} O _{7,4} concentré à 40 g/l	RNE	LVC
	Hombitec RM400 WP	HMB	SACHTLEBEN
	Rhodigard W200	RW200	RHODIA
	Rhodigard S100	RS100	
Organique	Tinuvin 1130	TIN1130	CIBA
	Tinuvin 5151	TIN5151	

Les « fiches produits » des différents fournisseurs (monomères, photoamorceurs et absorbeurs UV) figurent en *Annexe 1*.

2.2. Les méthodes

2.2.1. Préparation des échantillons

2.2.1.1. Les systèmes de finitions aqueuses et leur application

Les absorbeurs UV peuvent être appliqués de plusieurs manières, à savoir par greffage, imprégnation directe dans le bois, incorporation dans la résine et même éventuellement par encapsulation dans des molécules cages.

Dans notre étude, nous avons opté pour une incorporation des différents AUV étudiés dans la finition d'extérieure SC2321/85 pour constituer des mélanges. Les différents systèmes ont été appliqués en deux couches par brossage manuel sur les éprouvettes de bois de chêne et de sapin destinées à un vieillissement de type extérieur en QUV. En raison de leur faible concentration, les anti-UV synthétisés par les laboratoires partenaires: CUB5%, CUB1%, HTB5%, HTB1% et RNE ont aussi été appliqués directement sur le bois puis séchés avant l'application de deux couches de la finition d'extérieure SC 2321/85. Avant tout essai, les échantillons ont été séchés à l'air ambiant pendant au moins une semaine.

Les systèmes testés sont les suivants :

Système 1 : SC2321/85 seule (témoin)

Système 2 : AUV RNE Imprégné + sc2321/85

¹ Nomenclature utilisée par la suite dans le texte

- Système 3 : Mélange de l'AUV RNE à 0,5 % en masse et sc2321/85**
- Système 4 : Mélange de l'AUV RNE à 1 % en masse et sc2321/85**
- Système 5 : Mélange de l'AUV RNE à 2 % en masse et sc2321/85**
- Système 6 : AUV CUB5% Imprégné + sc2321/85**
- Système 167 : Mélange de l'AUV CUB5% à 0,12% en masse et sc2321/85**
- Système 8: AUV HTB5% Imprégné + sc2321/85**
- Système 9 : Mélange de l'AUV HTB5% à 0,12% en masse et sc2321/85**
- Système 10 : AUV CUB1% Imprégné + sc2321/85**
- Système 11 : Mélange de l'AUV CUB1% à 0,025% en masse et sc2321/85**
- Système 12: AUV HTB1% Imprégné + sc2321/85**
- Système 13 : Mélange de l'AUV HTB1% à 0,025% en masse et sc2321/85**
- Système 14 : Mélange de l'AUV Tinuvin 1130 à 3% en masse et sc2321/85**
- Système 15 : Mélange de l'AUV Tinuvin 5151 à 5% en masse et sc2321/85**
- Système 16 : Mélange de l'AUV Hombitec RM400 WP à 1% en masse et sc2321/85**
- Système 17 : Mélange de l'AUV Rhodigard W200 à 2,5% en masse et sc2321/85**

2.2.1.2. Les systèmes de finitions à séchage UV et leur application

Nous allons présenter dans cette section les différents dispositifs, techniques et modes opératoires mis en œuvre au cours de ce travail pour la préparation et la photopolymérisation des différentes formulations étudiées. Nous nous sommes intéressés aux systèmes UV/Visible « classiques » : BAPO, BAPO/MDEA et ITX/MDEA. Nous avons également introduit le système photoamorceur 3 composants BAPO/ITX/MDEA qui semble être le système le moins sensible à la présence de dérivés phénoliques du bois (Mauguière-Guyonnet, 2004). Des absorbeurs UV (Rhodigard S100, Hombitec et Tinuvin 1130) ont été rajoutés dans certaines formulations pour étudier d'une part leur effet inhibiteur sur les réactions de polymérisation et d'autre part, leur contribution éventuelle à améliorer la protection du bois contre le vieillissement UV.

➤ **Préparation des mélanges :** Dans un premier temps, nous préparons le mélange des monomères (si nécessaire au bain-marie à 50°C quand les monomères sont trop visqueux). Les photoamorceurs (liquides et solides) sont ensuite ajoutés directement aux résines dans les proportions recommandées de 2% pour le BAPO, 2% pour l'ITX et 5% pour la MDEA

(Dossot et al, 2004 et Mauguière-Guyonnet, 2004). Les mélanges sont agités jusqu'à dissolution complète. Tous les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques calculés par rapport à la masse totale en monomères. Pour un amorceur A :

$$A\% = m_{\text{Amorceur}} / \sum m_{\text{Monomère}} * 100.$$

De la même façon, nous avons ajouté les absorbeurs UV aux proportions massiques désirées selon les recommandations des fournisseurs (Tinuvin 1130 à 3 %, Rhodigard S100 à 2,5 % et Hombitec à 1 %).

Dans le **tableau 2.3** sont consignées toutes les formulations que nous avons étudiées.

Tableau 2.3 : Récapitulatif des différentes formulations étudiées

A : Sans absorbeur UV

Amorceurs Résines	BAPO	BAPO/MDEA	ITX/MDEA	BAPO/ITX/MDEA
Ebecryl 605+30%HDDA	x	x	x	x
Ebecryl 4820	x	x	x	x
Ebecryl 8402+30%HDDA	x	x	x	x
Ebecryl 8402+50%HDDA	x	x	x	x
Ebecryl 284	x	x	x	x
Ebecryl 264	x	x	x	x
Ebecryl 605	x	x	x	x

B : Avec absorbeur UV

Résines	Systèmes	Amorceurs		Absorbeurs UV		
		ITX/MDEA	BAPO/ITX/MDEA	Rhodigard S100	Tinuvin 1130	Hombitec
Ebecryl 605 + 30% HDDA ou Ebecryl 8402 + 50% HDDA	S1	x		x		
	S2	x			x	
	S3	x				x
	S4		x	x		
	S5		x		x	
	S6		x			x

➤ Séchage au banc UV

Les formulations liquides préparées ont été étalées à la brosse manuellement sur des éprouvettes de bois de chêne et de sapin ainsi que sur des lames de verre pour les besoins des méthodes d'analyses. Les conditions opératoires doivent être strictement identiques afin d'avoir des films d'épaisseur (environ 100 μm) reproductible et permettre une analyse comparative. Juste après application, les films sont irradiés sous le banc à séchage UV à l'air libre.

Le banc UV (**Figure 2.1**) est constitué d'un tapis roulant à vitesse variable sur lequel circulent les éprouvettes. Il est muni de quatre lampes de deux types: Deux lampes à vapeur de mercure HERAEUS AMBA (diamètre 20mm et longueur de l'arc 195 mm) et deux lampes de type métal-halide (gallium) HERAEUS AMBA (diamètre 20mm et longueur de l'arc 195 mm), dont on peut régler la puissance (deux ou quatre lampes en service). **Les figures 2.2 et 2.3** représentent les spectres d'émission des deux types de lampes.

Au cours de ces expériences, nous avons travaillé avec les 4 lampes en pleine puissance d'irradiation et nous avons fait varier la vitesse de défilement du tapis (de 1,1 m/min à 5,1 m/min). Suivant la formulation du film, plusieurs passages ont été nécessaires pour obtenir un degré de polymérisation correspondant à la norme sec au toucher (voir Tack free). Il est à noter que les passages successifs sous le banc UV provoquent une augmentation notable de la température de l'échantillon. Nous ne pouvons donc pas considérer que ces expériences sont réalisées à température ambiante ($T^{\circ} \sim 50^{\circ}\text{C}$).

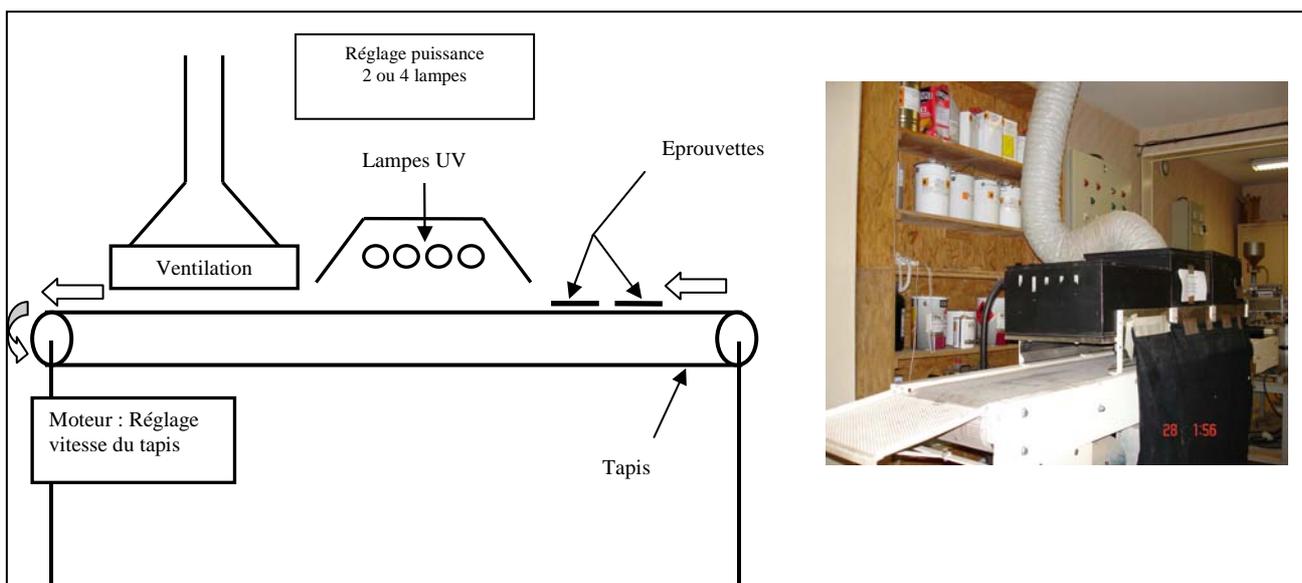


Figure 2.1 : Banc à défilement UV

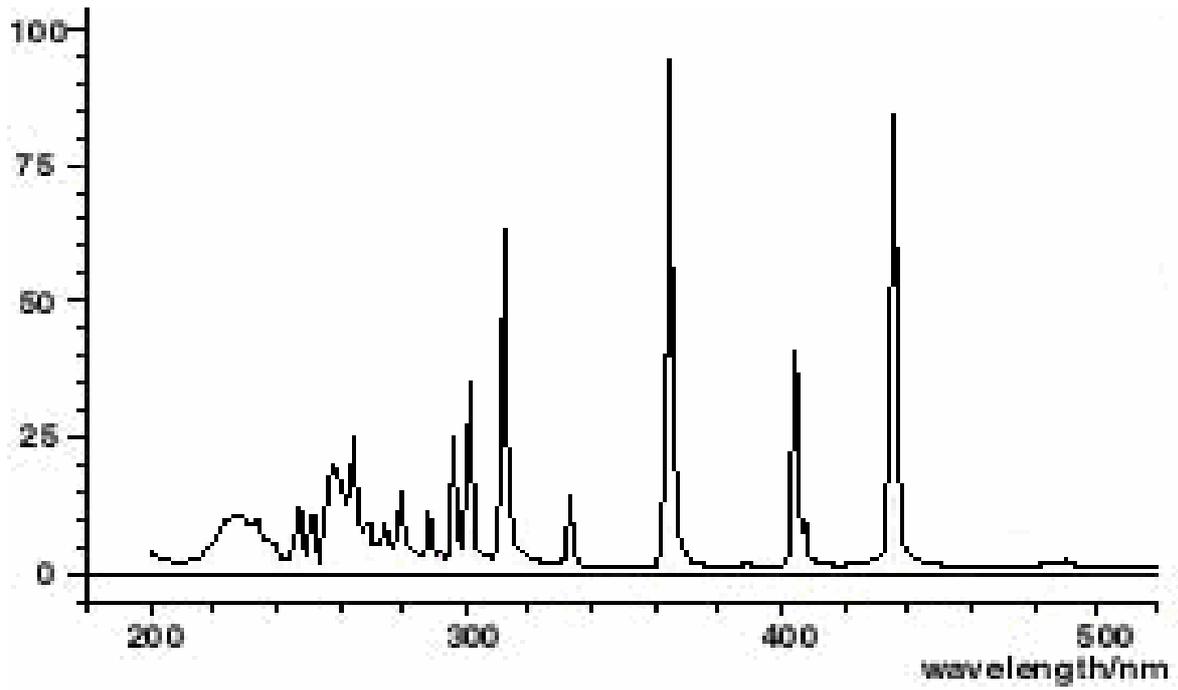


Figure 2. 2 : Spectre d'émission des lampes mercure

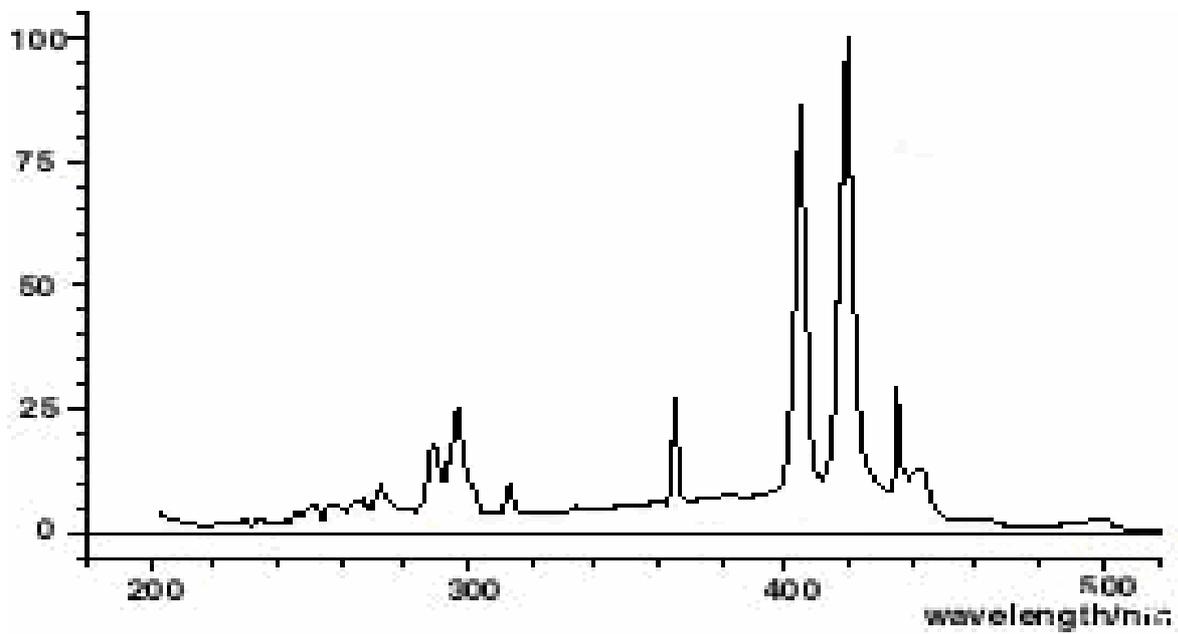


Figure 2. 3 : Spectre d'émission des lampes mercure-gallium

➤ **Test Tack free**

Cette méthode purement qualitative, simple et rapide à mettre en œuvre, revient à évaluer si le revêtement est sec ou non. Le principe est de tester au toucher le degré de séchage du revêtement, une échelle de notation de 1 à 6 a été ainsi mise au point (**Tableau 2.4**).

Tableau 2.4 : Echelle de notation établie pour le test de « Tack free »

Notations	1	2	3	4	5	6
Aspect du vernis	sec	Collant sans empreinte : limite sec	Collant avec empreinte : le film est fortement polymérisé mais pas en surface	Film faiblement polymérisé : Résistant au solvant	Début de polymérisation : soluble dans l'acétone	Liquide : non polymérisé

← Degré de réticulation croissant

2.2.2. Techniques d'analyses

2.2.2.1 Suivi de réticulation des systèmes étudiés par photocalorimétrie (DPC)

2.2.2.1.1 Appareillage (DSC)

Pour le suivi des cinétiques de réticulation des finitions à séchage UV, nous avons utilisé la photocalorimétrie comme technique d'analyse. L'appareil est un photocalorimètre différentiel à balayage (DPC)(Differential Photo-Calorimeter). Il s'agit en fait d'un calorimètre différentiel à balayage à compensation de puissance DSC7 de Perkin Elmer auquel un système d'irradiation a été adapté (**Figure 2.4**)

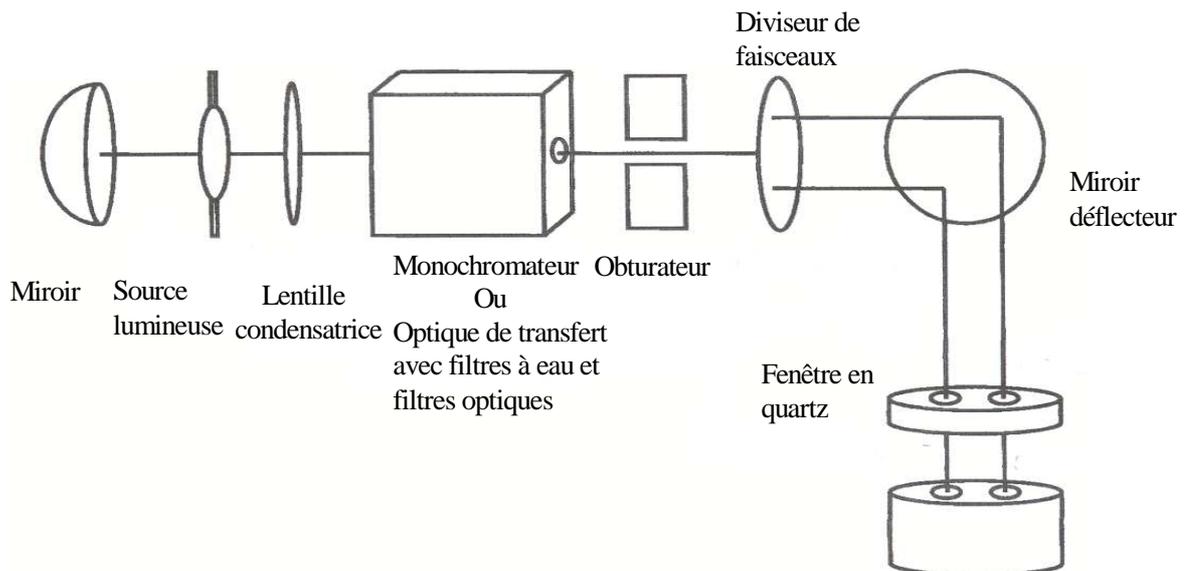


Figure 2.4 : Schéma de l'unité d'irradiation du photocalorimètre

L'extension optique du calorimètre est constituée des modules suivants (Sylla, 2001; Phinyocheep et Duangthong, 2000 ; Pogue et al 1999 ; Luminata et al 1998 et Abadie et Appelt, 1987) :

- Une source lumineuse de type lampe à xénon (XBO 450 W). Le spectre de ce type de lampes est très large, allant des ultraviolets (UV) jusqu'à l'infrarouge (IR), ce qui nécessite l'utilisation de filtres (Bolla et al, 2002) et permet une irradiation de l'échantillon et de la référence dans des conditions similaires.
- Un miroir pour augmenter la puissance lumineuse ;
- Une lentille condensatrice qui assure une transmission parallèle du faisceau lumineux ;
- Un monochromateur pour sélectionner une longueur d'onde avec une précision de +/- 10 nm dans l'UV-visible ;
- Une cellule à eau qui filtre la lumière parasite IR du spectre de la lampe ;
- Une série de filtres optiques qui peuvent être intercalés pour réduire l'intensité du rayon incident ou sélectionner une longueur d'onde ;
- Un obturateur qui permet l'irradiation des cellules de mesure pendant le temps désiré. Il est contrôlé en mode manuel ou en mode automatique comme dans notre cas ;
- Un diviseur de faisceaux qui partage le faisceau incident de manière à ce que les cellules échantillon et référence soient irradiées avec la même intensité ;
- Enfin un miroir défecteur qui renvoie le faisceau incident sur les têtes de mesure DSC.

Le bloc de couverture standard de la tête de mesure du DSC7 est remplacé par un couvercle avec deux fenêtres en quartz de manière à ce que la lumière puisse pénétrer dans la cellule de mesure.

Le photocalorimètre est piloté par un ordinateur professionnel 7700, qui permet en outre le traitement des données. Ce traitement est complété par le programme ORIGIN version 6.0.

Avant d'effectuer les mesures, nous nous sommes assurés que l'accessoire optique était correctement aligné de manière à ce que les deux cellules (échantillon et référence) reçoivent la même intensité lumineuse.

Pour ce faire, on introduit des capsules en graphite dans les deux fours. Les compartiments échantillon et référence sont éclairés tour à tour et l'énergie de la lumière incidente absorbée par chacun d'eux est mesurée par le calorimètre comme le montre la **Figure 2.5**. L'égalité $a=b$ témoigne d'un alignement correct.

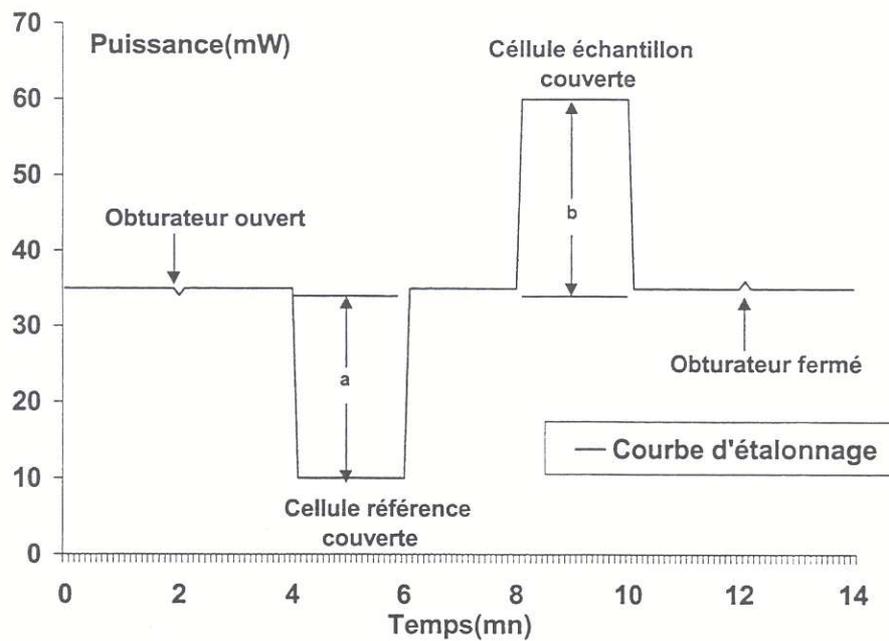


Figure 2.5 : Courbe d'étalonnage de l'intensité incidente sur les deux cellules du photocalorimètre.

2.2.2.1.2. Principe de fonctionnement de la DSC

Quand un matériau subit un changement d'état physique ou réagit chimiquement, de la chaleur est absorbée ou dégagée. Les calorimètres à balayage sont conçus pour déterminer les enthalpies de ces processus en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir à la même température, l'échantillon de matériau à étudier et une référence inerte. Le principe du calorimètre utilisé (Perkin Elmer DSC7) repose sur la compensation de puissance.

L'échantillon et la référence sont placés dans deux fours pourvus d'éléments chauffants indépendants. Lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence (à cause d'une réaction exothermique résultant de la réaction de réticulation par exemple), il y a ajustement de la puissance d'entrée de manière à combler cette différence. C'est le principe de la « compensation de puissance » (Claudy, 2005 et Abadie et Appelt, 1987). Le système est divisé en deux boucles de contrôle (Figure 2.6).

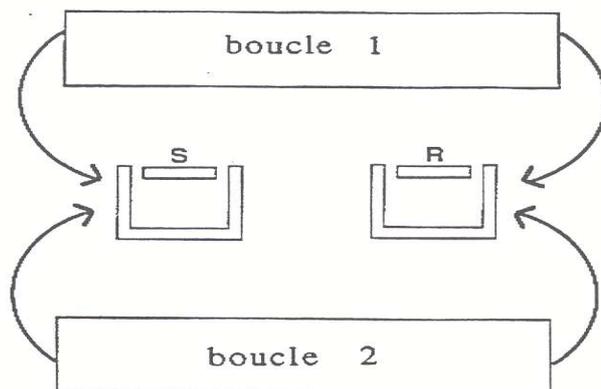


Figure 2.6 : Représentation schématique des boucles de contrôle de la DSC

La première boucle vérifie que la température de l'échantillon et de la référence augmente à une vitesse prédéterminée. Pour cela, la température de chacun des deux fours est comparée (60 fois par seconde) avec la température prévue par l'unité de programme. Le flux de chaleur est alors ajusté de manière à corriger toute déviation et de cette façon, la température des deux fours peut être considérée, à tout instant, comme équivalente à la température programmée.

La seconde boucle permet, lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence en raison de tout événement exothermique ou endothermique dans l'échantillon, d'ajuster la puissance d'entrée de manière à réduire cette différence. Ainsi, la température de la tête de mesure de l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que la température de la référence s'ajuste de façon continue et automatique à l'aide de la puissance de chauffe. La puissance de compensation est donc égale à la puissance calorifique absorbée ou dégagée par l'échantillon.

2.2.2.1.3. Analyses enthalpiques

En photocalorimétrie, la cinétique de la réaction de réticulation est analysée par le suivi de l'enthalpie de la réaction (chaleur dégagée) avec le temps (t) d'irradiation.

En mode isotherme, le thermogramme d'une photoréticulation est caractérisé par un pic unique exothermique (**Figure 2.7**).

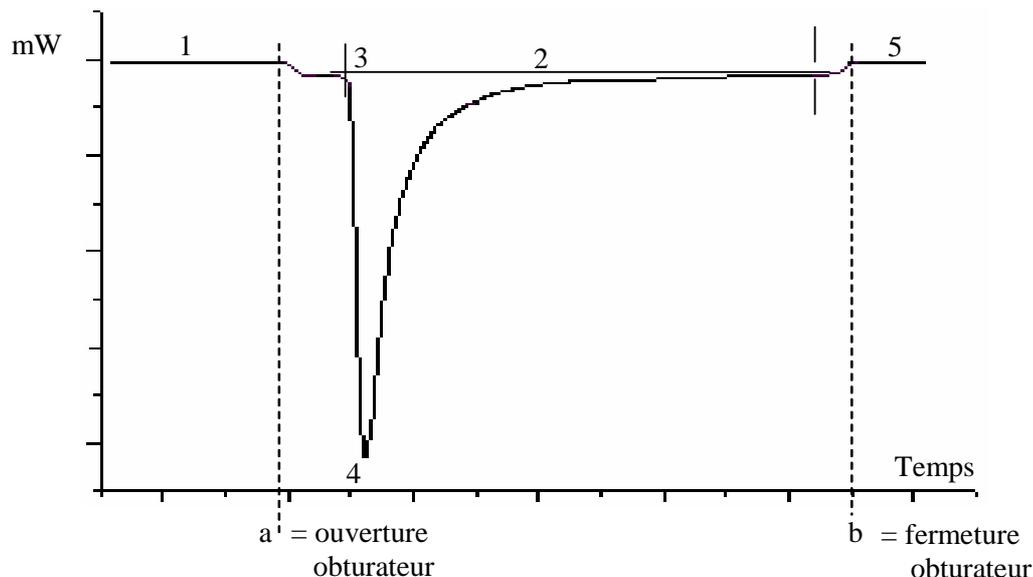


Figure 2.7 : Allure du thermogramme d'une photoréticulation

1 : ligne de base sans lumière incidente ;

2 : ligne de base avec irradiation lumineuse ;

3 : « Onset » à l'intersection de la tangente à la courbe avec la ligne de base. Il indique le temps correspondant au début de la réaction et permet d'évaluer les temps d'inhibition induits par les différents additifs, équivalents à la différence $t_{\text{onset}} - t_{\text{ouverture}}$ de l'obturateur ;

4 : maximum du pic correspondant à un temps noté t_{ex} . La différence $\Delta t = (t_{\text{ex}} - t_{\text{onset}})$ représente la variation abrupte de l'enthalpie et donne une indication sur la vitesse de polymérisation (**Abadie et Appelt, 1987**). Plus cette différence est importante plus la réaction est lente ;

5 : déplacement de la ligne de base ;

a : durée pendant laquelle l'obturateur reste fermé, soit 2 minutes et 30 secondes dans le cadre de nos expériences ;

b : durée pendant laquelle l'obturateur reste ouvert, soit 5 minutes dans notre cas.

L'enthalpie globale (aire totale du thermogramme) de la réaction de polymérisation noté ΔH_g correspond au maximum du taux de conversion atteint dans les conditions de l'expérience. Le calculateur de l'analyseur de la DSC permet de déterminer, pour chaque temps, l'aire partielle qui correspond à l'enthalpie massique dégagée $\Delta H(t)$ au temps (t) de

réaction. La variation de $\Delta H(t)$ en fonction du temps donne une représentation de la cinétique de la réaction.

2.2.2.1.4. Conditions et procédure expérimentale

Les compositions et les proportions des différents constituants des formulations photoamorcées dont on a suivi la cinétique par analyse enthalpique sont reportées dans le (Tableau 2.5). Pour toutes les formulations analysées, nous avons irradié en utilisant le monochromateur dans l'UV à 366 et dans le visible à 420, 440, 450 et 460 nm. Ces longueurs d'onde ont été sélectionnées avec une précision de ± 10 nm. Nous avons aussi irradié les mêmes formulations en mode toute lampe (irradiation avec tout le spectre émis par la lampe). En outre, en disposant un filtre UV sur le trajet optique coupant à 400 nm, nous avons irradié dans le visible ($\lambda > 400\text{nm}$).

Les conditions opératoires adoptées ont été les suivantes :

- Pour chaque système, une fois le mélange bien homogénéisé, on dépose une gouttelette de la formulation dans une coupelle en aluminium. Les échantillons ont été pesés ($9 \pm 1,5$ mg) à l'aide d'une balance de précision « SARTORIUS » modèle R160 P-F1. La coupelle ainsi préparée est placée dans la cellule échantillon de la DSC. Dans la cellule référence, seule une coupelle vide en aluminium de même contenance est posée. Le nombre d'échantillons testés pour chaque système est de trois;

- Les fours sont purgés par de l'azote à raison de 35 mL/min pour s'affranchir de l'effet inhibiteur de l'oxygène sur les réactions de réticulation radicalaire ;

- La température est fixée à 25°C ;

- L'obturateur est ouvert 2 minutes 30 secondes après introduction de l'échantillon et lancement de l'analyse pour une durée d'irradiation de 5 minutes.

Tableau 2.5 : Récapitulatif des proportions des systèmes amorceurs dans les formulations testées à différentes longueurs d'ondes .

Résines + Système d'amorçage	Taux de chaque amorceur dans le système (en % de masse)	Longueur d'onde d'irradiation (nm)					
		366	420	440	450	Filtre à 400	Toute lampe
BAPO	2	x	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
BAPO/MDEA	2 / 5	x	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
ITX/MDEA	2 / 5	x	x	x		x	x
BAPO/ITX/MDEA	2 / 2 / 5	x	x	x		x	x

X : teste effectué

-/- : teste non effectué

2.2.2. Dispositif de vieillissement

Dans ce travail, toutes les finitions ont été soumises à un vieillissement accéléré de type extérieur. Le vieillissement a été conduit sur un appareillage de type QUV de la société Q-Panel, modifié par l'ajout d'un système d'aspersion, déjà décrit dans le chapitre 1 (Figure 1.21). La source d'éclairage du QUV consiste en des lampes de type UVA-340nm calibrées pour un éclairement énergétique de 0,68 W/m² avec un radiomètre de calibration « type CR-10 » spécialement développé pour le système d'irradiance du QUV. Les lampes sont contrôlées et calibrées toutes les 400 heures à 340 nm.

Le vieillissement a été mené suivant un programme de simulation pour une utilisation extérieure qui consiste en la répétition d'un cycle (Tableau 2.6) mis au point au CTBA sur le QUV : Durée du cycle complet 168 heures avec 24 heures de condensation et 48 fois (2,5 heures d'irradiation UVA-340 nm à 60°C et 0,5 heure d'aspersion).

Ce test a été optimisé au cours d'étude réalisée par le CTBA en coordination avec dix laboratoires de recherche (Podgorski et al, 2003).

Pour garder une uniformité dans l'irradiation et l'aspersion en eau des échantillons, nous avons procédé à leur rotation dans l'appareil (des extrémités vers le centre) à chaque fin de cycle. L'efficacité des systèmes de finitions étudiés a été appréciée par la variation de la couleur et l'apparition de craquelures sur les surfaces peintes.

Tableau 2. 6: cycle de vieillissement humide

Etape	Fonction	Température	Durée	Remarques
1	condensation	45°C	24	
2	Subcycle étape 3+4		48x	
3	UV	60°C	2,5h	UVA-340nm
4	aspersion		0,5h	6 à 7 litres/mn, lampes UV éteintes
5	Aller à l'étape 1			
Total (1 cycle) 168h				

2.2.3. Mesure de la couleur

Pour mesurer la couleur de nos échantillons, nous avons adopté le système colorimétrique CIEL*a*b* [abréviation de Commission Internationale de l'Eclairage, 1976 (L*a*b*)]. C'est un système colorimétrique normalisé de mesure de la couleur pour faire une description objective et systématique des couleurs. D'une utilisation simple et pratique, c'est le système le plus répandu.

Une couleur peut être caractérisée de manière unique, pour un observateur et une mesure bien définie, par les coordonnées d'un point dans un espace formé par trois vecteurs perpendiculaires (**Chrismont, 1997**). Le système CIEL*a*b* (**Figure 2.8**) a la propriété d'un espace euclidien où chaque point peut être repéré par :

ses coordonnées rectangulaires L^* , a^* , b^* où :

L^* : représente la clarté (indice de luminosité), variant de 0 à 100, du noir au blanc ;

a^* : variant de 0 à $+a^*$ mesurant la variation du gris au rouge et de 0 à $-a^*$ mesurant la variation du gris au vert ;

b^* : : variant de 0 à $+b^*$ mesurant la variation du gris au jaune et de 0 à $-b^*$ mesurant la variation du gris au bleu.

L'écart global de couleur ΔE^* est défini entre deux points de l'espace $L^*a^*b^*$ comme étant égal à la distance entre ces deux points : $\Delta E^* = [\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}]^{1/2}$ où ΔL^* , Δa^* et Δb^* sont les différences respectives en luminance et en coordonnées chromatiques entre les deux points de couleur.

ses coordonnées cylindriques L^* , C^* et h où L^* représente toujours la clarté, C^* représente le chroma (ou niveau de saturation) et h représente l'angle de teinte (ou tonalité chromatique), avec : $C^* = [a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$ et $h^* = \text{arc tg } [b^*/a^*]$.

Pour nos mesures de couleur, nous avons utilisé un spectrocolorimètre portable de la société Dr Lange GmbH, réglé sur :

- le système CIE $L^*a^*b^*$;
- l'illuminant D65 qui correspond à la lumière naturelle du jour ;
- le champ d'observation standard de 10° qui correspond le mieux à la comparaison visuelle de deux échantillons.

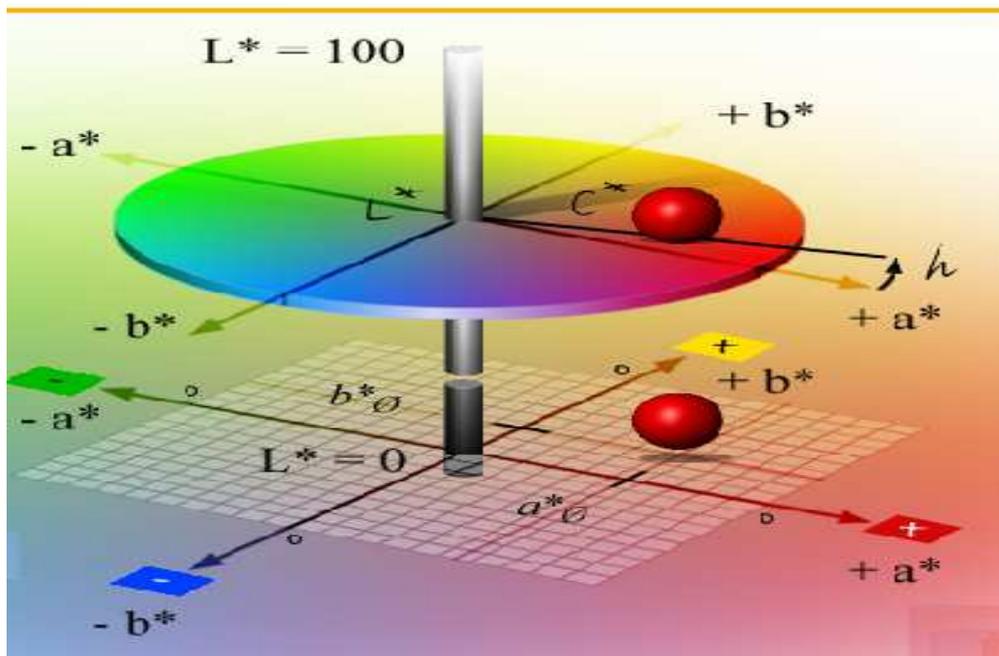


Figure 2.8 : Espace CIE $L^*a^*b^*$, méthode de repérage (Chrisment, 2000)

2.2.4. Evaluation de la dégradation des surfaces peintes

Lors du vieillissement, des craquelures apparaissent sur la surface du bois verni. Leur formation se manifeste par une rupture qui s'étend à travers l'épaisseur de la finition et peut progresser jusqu'à la surface du support. Ces fissures sont la voie de pénétration à l'eau et à l'humidité, jusqu'à atteindre le bois qui, par ses variations dimensionnelles, accentue le phénomène. Le degré de craquelage a été évalué visuellement selon la norme ISO 4628/4 qui consiste en une notation subjective de 1 à 5 (Figure 2.9).

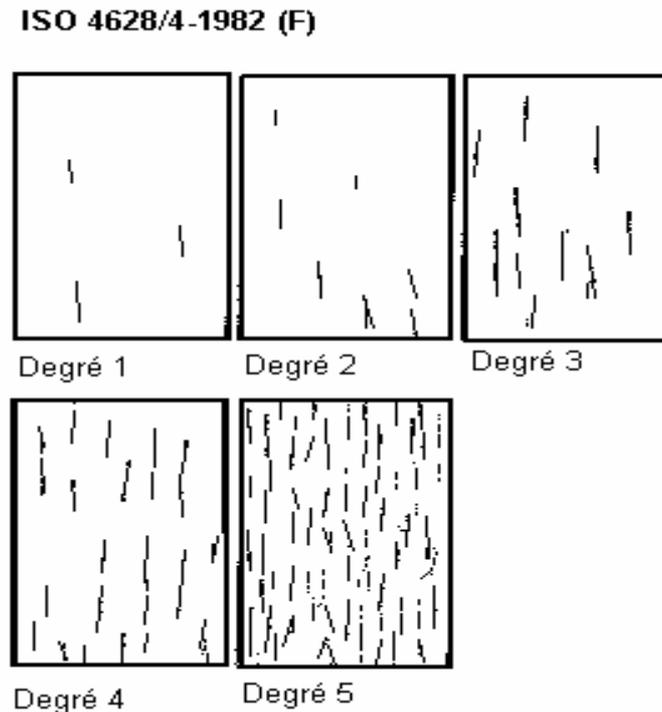


Figure 2.9 : Evaluation du degré de craquelage

2.2.5. Spectroscopie et microscopie IR

Les spectres infrarouges (IR) ont été réalisés en utilisant un microscope IR, l'AutoIMAGE de la société Perkin Elmer en mode Reflexion Totale Atténuée (ATR). L'appareillage est constitué d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF), le spectromètre 100 de la société Perkin Elmer, couplé à un microscope d'observation piloté par un ordinateur qui permet l'enregistrement et l'exploitation des spectres sous environnement Windows (**Figure 2.10**). La grande sensibilité de son détecteur photovoltaïque, constitué d'un alliage de mercure cadmium tellure (MCT) permet d'obtenir de très bons spectres sur de petits échantillons, tels ceux qui peuvent être examinés sous le champ d'un microscope optique. Pour une meilleure sensibilité, le détecteur MCT est refroidi à l'azote liquide.

Des spectres IR des systèmes de finitions appliqués sur des bois de chêne et de sapin et sur plaque de verre ont été réalisés avant et après vieillissement.

Pour une meilleure résolution, nos spectres en mode ATR ont été obtenus après 50 balayages entre 4000 et 400 cm^{-1} . La reproductibilité est vérifiée sur 3 échantillons.

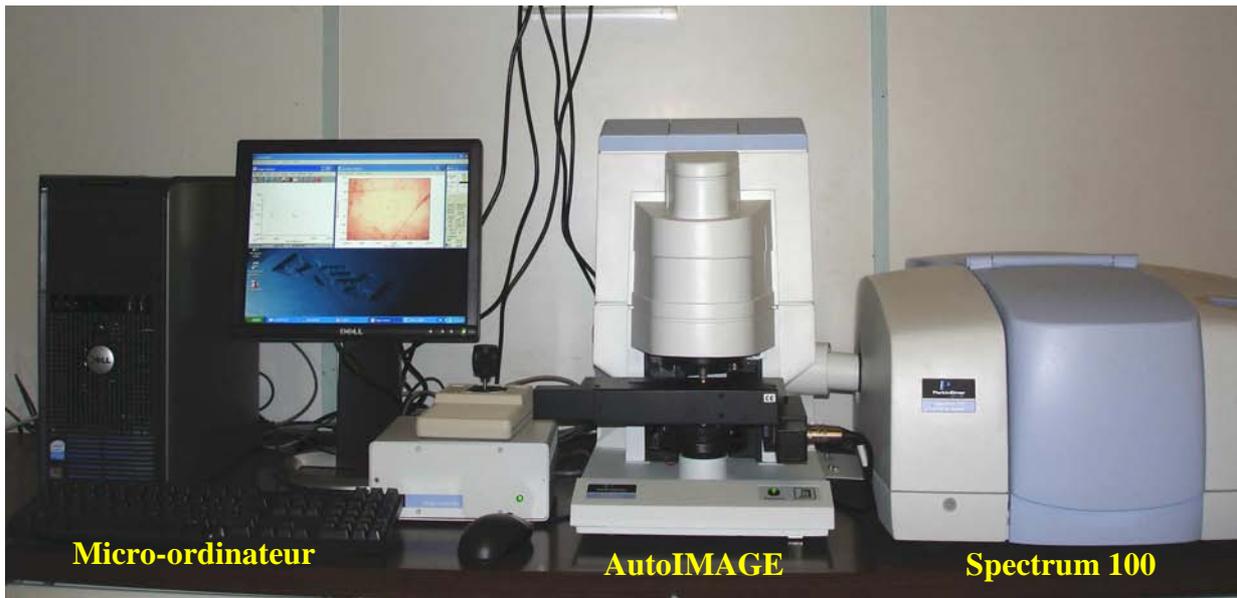


Figure 2.8: Spectrophotomètre infrarouge piloté par un micro-ordinateur(Perkin Elmer)

2.2.6. Spectroscopie UV/visible

Les spectres UV-visible ont été tracés grâce à un spectrophotomètre UV-visible Lambda 16 Perkin Elmer. Les cellules de mesure utilisées sont en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

2.2.7. Spectroscopie RPE

La résonance de spin électronique ou résonance paramagnétique de l'électron (RPE) constitue une méthode directe de mesure du paramagnétisme des radicaux libres et permet donc de suivre l'évolution de la concentration en espèces radicalaires en phase liquide et solide. De ce fait, la spectroscopie RPE est un outil indispensable et intéressant pour suivre la formation de radicaux qui sont des espèces intermédiaires, lors de différents traitements d'un matériau tel que la photodégradation. Les échantillons sont des bâtonnets de bois de chêne et de sapin imprégnés en surface par brossage par le Rhodigard W200.

Les échantillons suivants sont préparés :

- Bois de chêne traité par l'eau (témoin)
- Bois de chêne traité par le Rhodigard W200
- Bois de sapin traité par l'eau (témoin)
- Bois de sapin traité par le Rhodigard W200
- Bois de sapin (brossage par Rhodigard W200 puis verni par finition aqueuse).

2.2.8. Microscopie optique

Un microscope optique de type « Olympus » a été utilisé pour observer la répartition des nanoparticules des absorbeurs UV inorganiques sur les échantillons de bois de chêne et de sapin, et pour une meilleure observation, sur des lames de verre.

2.2.9. Mesures de mouillabilité

Les mesures d'angle de contact ont été réalisées avec un goniomètre nommé DSA10 de la société KRÜSS GmbH. Comme liquide de mouillage nous avons utilisé de l'eau distillée et les mesures sont réalisées dans le laboratoire à l'air ambiant. Des gouttes d'un volume de 6 μ l ont été déposées à l'aide d'une seringue sur la surface d'échantillons de bois de chêne et de sapin recouvert des différentes résines étudiées. Les prises de mesure sont notées aussitôt le dépôts de la goutte. Les valeurs d'angle de contact qui seront présentés sont des valeurs moyennes obtenues sur 10 mesures. La reproductibilité est bonne puisque l'écart-type obtenu pour chaque mesure est inférieur à +/- 0,50.

Partie A : Finitions photosensibles

L'objet de cette partie de l'étude a porté sur la faisabilité d'un revêtement transparent pour bois, réticulable sous lumière visible, ce revêtement étant destiné à un usage intérieur ou extérieur.

Dans un premier temps, nous avons étudié par photocalorimétrie l'efficacité des systèmes amorceurs sur la réticulation des résines. Dans le cas d'un revêtement pour bois, il est intéressant d'ajouter à la formulation un absorbeur UV (stabilisant) qui empêche ou retarde le vieillissement dû aux rayonnements UV et d'étudier, la cinétique de réticulation des formulations sélectionnées en présence de cet absorbeur.

Pour finaliser cette étude, nous avons suivi par un vieillissement type extérieur au QUV les performances protectrices de ces formulations dans un système complet bois-finition.

1. Cinétiques de réticulation suivies par photocalorimétrie

La réaction de réticulation des résines acryliques étant exothermique, la photocalorimétrie différentielle à balayage est une technique adaptée d'une part au suivi de la cinétique globale de la réticulation et d'autre part à la quantification du degré de réticulation du film durci. L'appareillage dont nous disposons est équipé d'un monochromateur qui permet de sélectionner la longueur d'onde d'excitation et de ce fait, nous avons pu dégager l'influence de ce paramètre sur la réactivité des différentes formulations étudiées.

1.1. Systèmes amorceurs

Les compositions des différents systèmes amorceurs sont reportées dans le **tableau 3.1**. Les concentrations massiques retenues correspondent aux préconisations du fabricant (Ciba Specialty Chemicals) pour la formulation de résines acryliques appliquées en couche mince pour les revêtements de surface. Les concentrations molaires en amorceur de ces formulations sont respectivement de l'ordre $5 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-3}$ et $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L pour le BAPO, l'ITX et l'amine MDEA. A partir des spectres d'absorption UV-visible de ces composés amorceurs en solution dans le THF (**Figure 3.1**), nous pouvons déterminer les coefficients d'absorption molaire à 366 nm du BAPO et l'ITX : respectivement 830 et 4850 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. A cette longueur d'onde l'amine MDEA n'absorbe pas de façon significative. Pour un chemin optique de 100 μm correspondant aux conditions de mesure en photocalorimétrie et à l'épaisseur des films de finition sur le bois, les concentrations en amorceur utilisées conduisent à des densités optiques à 366 nm de l'ordre de 0,05 pour les systèmes à base de BAPO et de 0,4 pour les systèmes à

base d'ITX. Les quatre systèmes amorceurs étudiés présentent une absorption en pied de bande dans le domaine visible ($\lambda > 400$ nm) (figure 3.1) ; ces photoamorceurs sont dits « UV-visible ».

Tableau 3.1 : Compositions des systèmes photoamorceurs étudiés.

Type	Système photoamorceur	Composition
UV-visible	BAPO	2%
	BAPO / MDEA	2% / 5%
	ITX / MDEA	2% / 5%
	BAPO / ITX / MDEA	2% / 2% / 5%

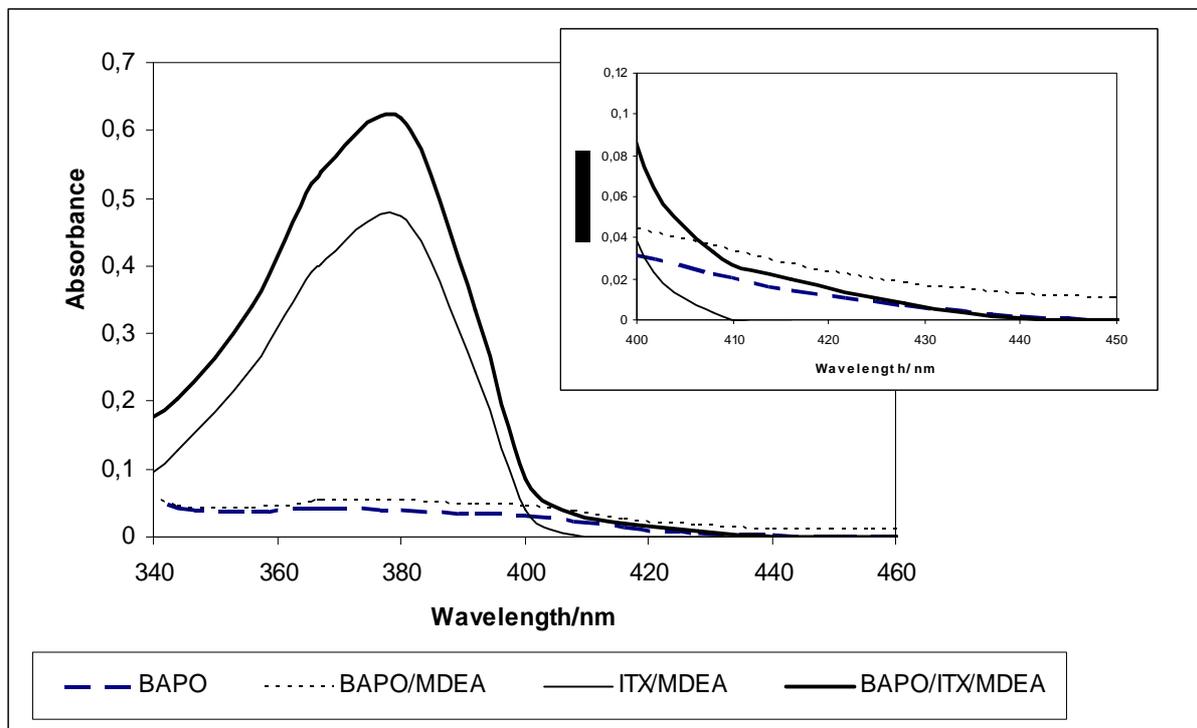


Figure 3.1 : Spectres d'absorption UV-visible des systèmes photoamorceurs étudiés

1.2. Cinétique de réticulation des formulations simplifiées (sans additifs)

Les amorceurs photochimiques les plus courants ont leur domaine d'absorption dans le proche UV qui correspond à des transitions $n \longrightarrow \pi^*$. Les sources lumineuses utilisées pour la polymérisation des résines photosensibles sont le plus souvent des lampes à vapeur de mercure moyenne pression pour lesquelles la raie la plus intense dans le domaine spectral du proche UV est centrée à 366 nm. Dans un premier temps, nous avons suivi la réticulation des quatre résines sous une excitation monochromatique à 366 nm. Nous avons essayé ensuite de

dégager le rôle de la longueur d'onde sur les caractéristiques de la réticulation des oligomères étudiés, en choisissant trois longueurs d'onde situées dans le domaine du visible 420, 440 et 450 nm.

Toutefois, l'intensité lumineuse sous irradiation monochromatique est faible et retranscrit mal les conditions réelles d'irradiation rencontrées dans l'industrie. Aussi, nous avons suivi les cinétiques de réticulation des formulations, sous excitation de tout le spectre émis par la lampe, « toutes raies ». Comme l'un de nos objectifs de départ était la polymérisation de revêtements pour bois sous lumière solaire, nous avons voulu voir la part de l'effet du spectre visible de la lampe sur la polymérisation des résines, pour cela nous avons disposé sur le trajet optique un filtre UV passe haut coupant à 400 nm.

Pour chaque polymérisation, nous avons déterminé à partir du thermogramme obtenu en mode isotherme à température ambiante :

- Le t_{onset} correspondant au temps d'induction ;
- Le t_{ex} correspondant au maximum du pic ;
- Le $\Delta t = t_{\text{ex}} - t_{\text{onset}}$ qui quantifie la réactivité du système en début de réticulation ;
- L'enthalpie globale (ΔH_g) de la réaction qui quantifie le degré de réticulation de la résine en fin de réaction.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, l'évolution de l'aire partielle $\Delta H(t)$ (variation de l'enthalpie partielle) est représentative de l'avancement de la réaction de réticulation.

1.2.1. Amorçage par les systèmes à base de BAPO à 366 nm

Pour les quatre oligomères, l'irradiation à 366 nm permet une réticulation rapide en présence de BAPO. La variation de l'enthalpie partielle $\Delta H(t)$ en fonction du temps de réaction (**Figure 3.2**) montre que les cinétiques de réticulation en début de réaction sont voisines pour les oligomères Eb605+30%HDDA et Eb8402+50% HDDA. L'analyse plus fine des thermogrammes révèle des comportements différents pour les quatre oligomères étudiés (**Tableau 2**). L'Eb605+30%HDDA qui est le plus réactif (Δt faible) conduit également au degré de réticulation le plus élevé (ΔH_g : enthalpie totale la plus importante), suivi de l'Eb8402+50%HDDA. Les formulations Eb4820 et Eb8402+30%HDDA conduisent à des taux de réticulation en fin de réaction voisins (**Tableau 3.2**).

Il est connu que, si la réticulation des formulations à base de BAPO est très rapide, le système est fortement sensible à la présence de l'oxygène. En conséquence, le revêtement ne réticule

pas en surface et ne sèche pas complètement. Une amine (MDEA) pourrait être utilisée pour combattre l'effet inhibiteur de l'oxygène.

Tableau 3.2 : Photoréticulation amorcée par le BAPO à 366 nm

Matrice	t_{ex} (min)	t_{onset} (min)	$\Delta t = t_{\text{ex}} - t_{\text{onset}}$ (min)	ΔH_g (J/g)
EB605+30%HDDA	0,07	0,01	0,06	333,80
EB4820	0,09	0,02	0,07	209,41
EB8402+50%HDDA	0,14	0,03	0,11	319,06
EB8402+30%HDDA	0,11	0,02	0,09	212,36
EB284	0,18	0,04	0,14	179,80
EB264	0,51	0,02	0,43	194,20
EB605	0,08	0,02	0,06	229,50

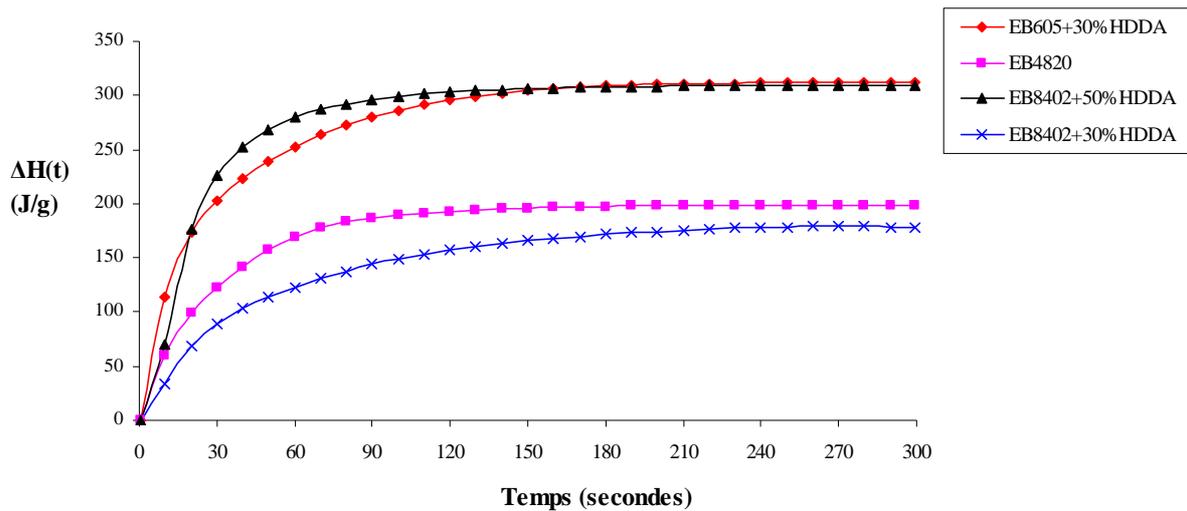


Figure 3.2 : Cinétique de réticulation des quatre résines amorcée par le BAPO. Monochromateur à 366 nm

Les figures 3.2 et 3.3 montrent que l'ajout de l'amine ne modifie pas sensiblement la cinétique de réticulation des formulations Eb8402+50%HDDA et Eb605+30%HDDA. Par contre, la présence de l'amine améliore la réticulation de l'Eb8402+30%HDDA.

L'ajout de l'amine (MDEA) ne modifie pas de façon significative les degrés de réticulation des résines en fin de réaction quantifiés par la mesure de l'enthalpie globale (ΔH_g).

Tableau 3.3 : Photoréticulation amorcée par le système BAPO/MDEA à 366 nm

Matrice	t_{ex} (min)	t_{onset} (min)	$\Delta t = t_{\text{ex}} - t_{\text{onset}}$ (min)	ΔH_g (J/g)
EB605+30% HDDA	0,09	0,02	0,07	308,16
EB4820	0,13	0,02	0,11	203,45
EB8402+50% HDDA	0,15	0,03	0,12	296,59
EB8402+30% HDDA	0,18	0,04	0,14	212,29
EB284	0,29	0,05	0,24	169,45
EB264	0,26	0,03	0,23	187,48
EB605	0,08	0,02	0,06	234,18

Le BAPO fonctionnant par un mécanisme de coupure, réaction monomoléculaire très rapide puisque l'état triplet $^3[\text{BAPO}]$ est très court, la présence de l'amine ne doit pas modifier la phase d'amorçage de la réticulation. On observe sur les **figures 3.2 et 3.3** que la cinétique de réticulation n'est pas significativement modifiée pour les deux formulations Eb605+30%**HDDA** et Eb8402+50%**HDDA**. On note pour les Eb4820 et Eb8402+30%**HDDA** une augmentation t_{ex} correspondant au maximum du pic de l'exotherme en présence de l'amine (**Tableau 3.3**). Il en résulte une augmentation de Δt en présence de l'amine, ce qui traduit une diminution de la réactivité. Il est connu des formulateurs des résines photosensibles, que l'addition d'une amine tertiaire minimise l'effet inhibiteur de l'oxygène. L'inconvénient de cette addition est le jaunissement qui apparaît lors de l'exposition. Ceci peut devenir gênant dans le cas de revêtements transparents pour des bois clairs comme le sapin. Il est intéressant de signaler que les films obtenus avec le BAPO seul sont parfaitement incolores.

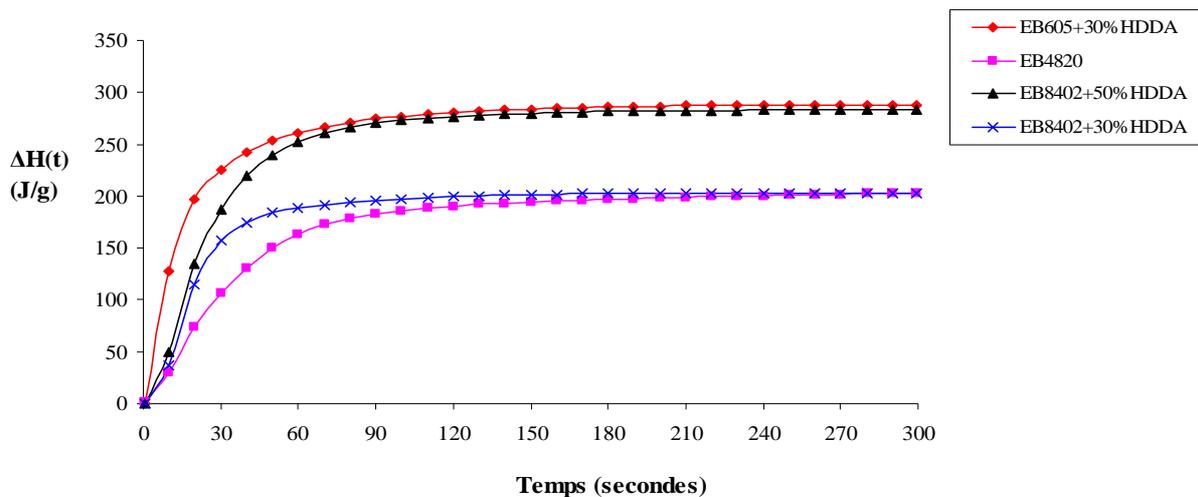


Figure 3.3 : Cinétique de réticulation des quatre résines amorcée par le BAPO/MDEA. Monochromateur à 366 nm

1.2.2. Amorçage par les systèmes à base d'ITX à 366 nm

La **figure 3.4** montre que le système amorceur bi-composant ITX/MDEA permet la réticulation des quatre résines dans des conditions cinétiques différentes de celles obtenues lors de l'amorçage par le BAPO. Les Ebecryls 8402+50%HDDA et 605+30%HDDA restent les oligomères les plus réactifs avec des taux de réticulation plus élevés que les deux autres Ebecryls (**Tableau 3.4**).

Tableau 3.4 : Photoréticulation amorcée par le système ITX/MDEA à 366 nm

Matrice	t_{ex} (min)	t_{onset} (min)	$\Delta t = t_{\text{ex}} - t_{\text{onset}}$ (min)	ΔH_g (J/g)
EB605+30%HDDA	0,12	0,02	0,10	136,75
EB4820	0,11	0,02	0,09	98,49
EB8402+50%HDDA	0,19	0,04	0,15	173,97
EB8402+30%HDDA	0,11	0,02	0,09	119,17
EB284	0,16	0,03	0,13	153,65
EB264	0,11	0,02	0,09	196,03
EB605	0,11	0,01	0,10	209,34

On note une plus faible enthalpie globale de la réaction, ce qui suppose une plus faible réticulation avec l'amorceur à base d'ITX/MDEA alors qu'à cette longueur d'onde, l'absorption du rayonnement est plus importante (**Figure 3.1**).

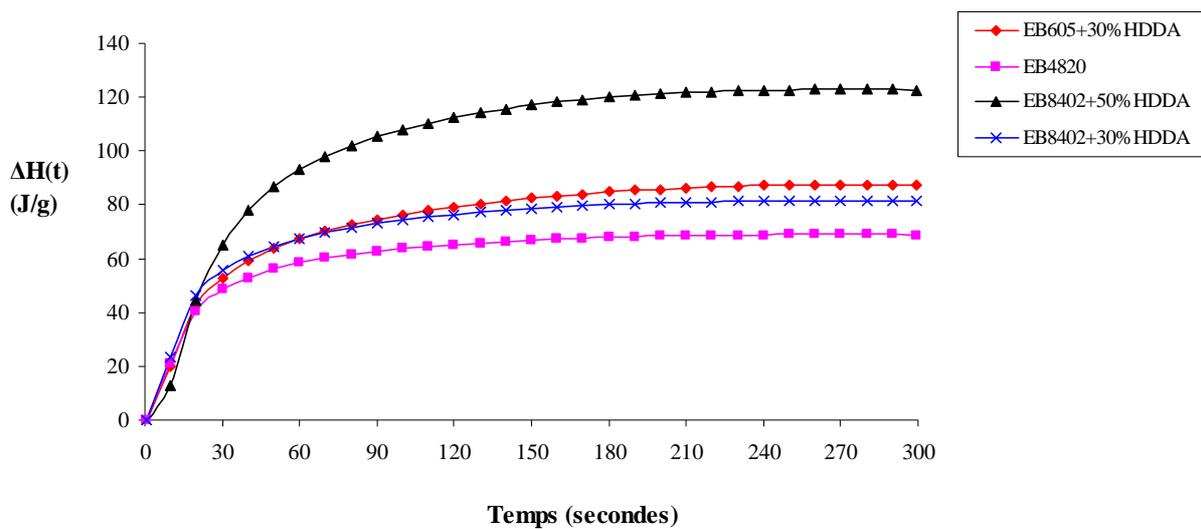


Figure 3.4 : Cinétique de réticulation des quatre résines amorcée par l'ITX/MDEA. Monochromateur à 366 nm

L'ajout du BAPO au système amorceur ITX/MDEA permet aussi la réticulation des quatre oligomères avec des cinétiques proches de celles obtenues avec le système ITX/MDEA (Figure 3.5). Le tableau 3.5 montre que les Ebecryl 8402+50%HDDA et 605+30%HDDA présentent toujours les taux de réticulation les plus élevés.

Tableau 3.5 : Photoréticulation amorcée par le système BAPO/ITX/MDEA à 366 nm

Matrice	t_{ex} (min)	t_{onset} (min)	$\Delta t = t_{\text{ex}} - t_{\text{onset}}$ (min)	ΔH_g (J/g)
EB605+30%HDDA	0,10	0,01	0,09	142,34
EB4820	0,10	0,01	0,09	74,98
EB8402+50%HDDA	0,12	0,03	0,09	181,90
EB8402+30%HDDA	0,11	0,02	0,09	102,77
EB284	0,16	0,03	0,13	157,92
EB264	0,10	0,02	0,08	198,76
EB605	0,09	0,01	0,08	200,62

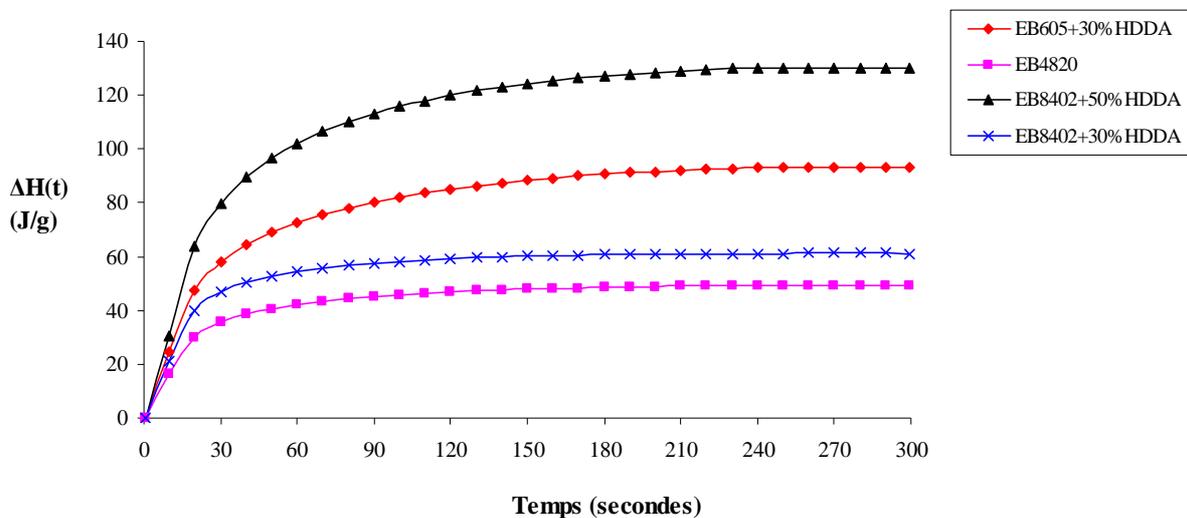


Figure 3.5 : Cinétique de réticulation des quatre résines amorcée par le BAPO/ITX/MDEA. Monochromateur à 366 nm

Il ressort de ces expériences sous irradiation monochromatique à 366 nm, que les oligomères multifonctionnels Eb8402+50%HDDA et Eb605+30%HDDA sont les plus réactifs. Cette réactivité s'expliquerait par l'addition du monomère diacrylate HDDA qui entraîne un accroissement de la vitesse de polymérisation (Decker et al, 1995). De l'évaluation de la

performance des divers systèmes photoamorceurs étudiés, il apparaît que le BAPO présente l'efficacité d'amorçage la plus élevée sous irradiation monochromatique à 366 nm (**Figure 3.6**).

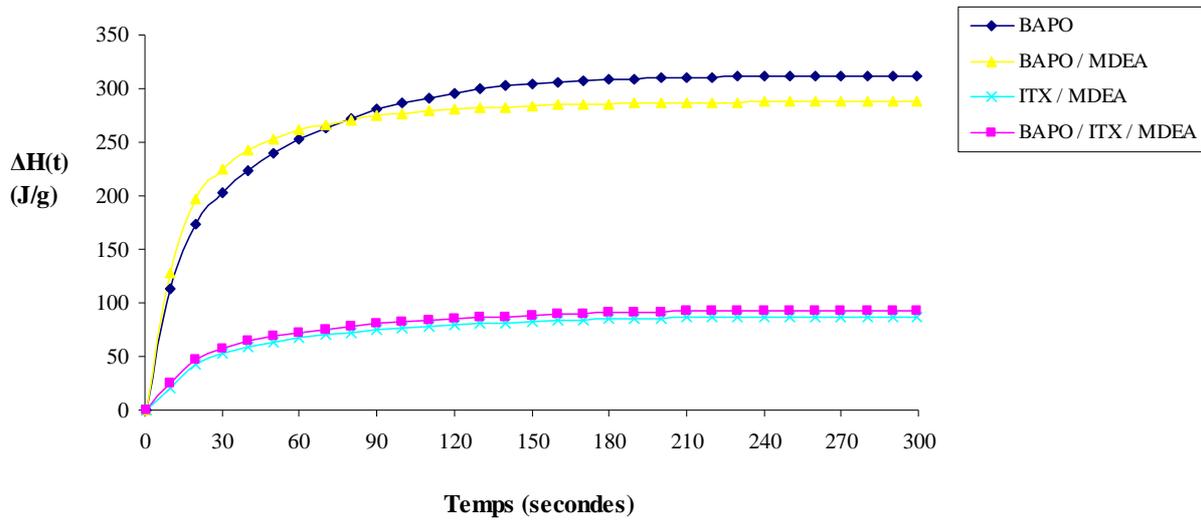


Figure 3. 6 : Influence du photoamorceur sur la cinétique de polymérisation de l'oligomère *Eb605+30%HDHA*. Monochromateur à 366 nm.

Pour les différentes formulations étudiées, nous observons une corrélation entre la vitesse initiale de réticulation mesurée par la pente à l'origine du thermogramme et le degré de réticulation obtenu en fin de réaction quantifié par l'enthalpie globale de la réaction. Les formulations qui conduisent à la vitesse initiale la plus élevée permettent la formation de films présentant la plus forte réticulation (**Figure 3.7**).

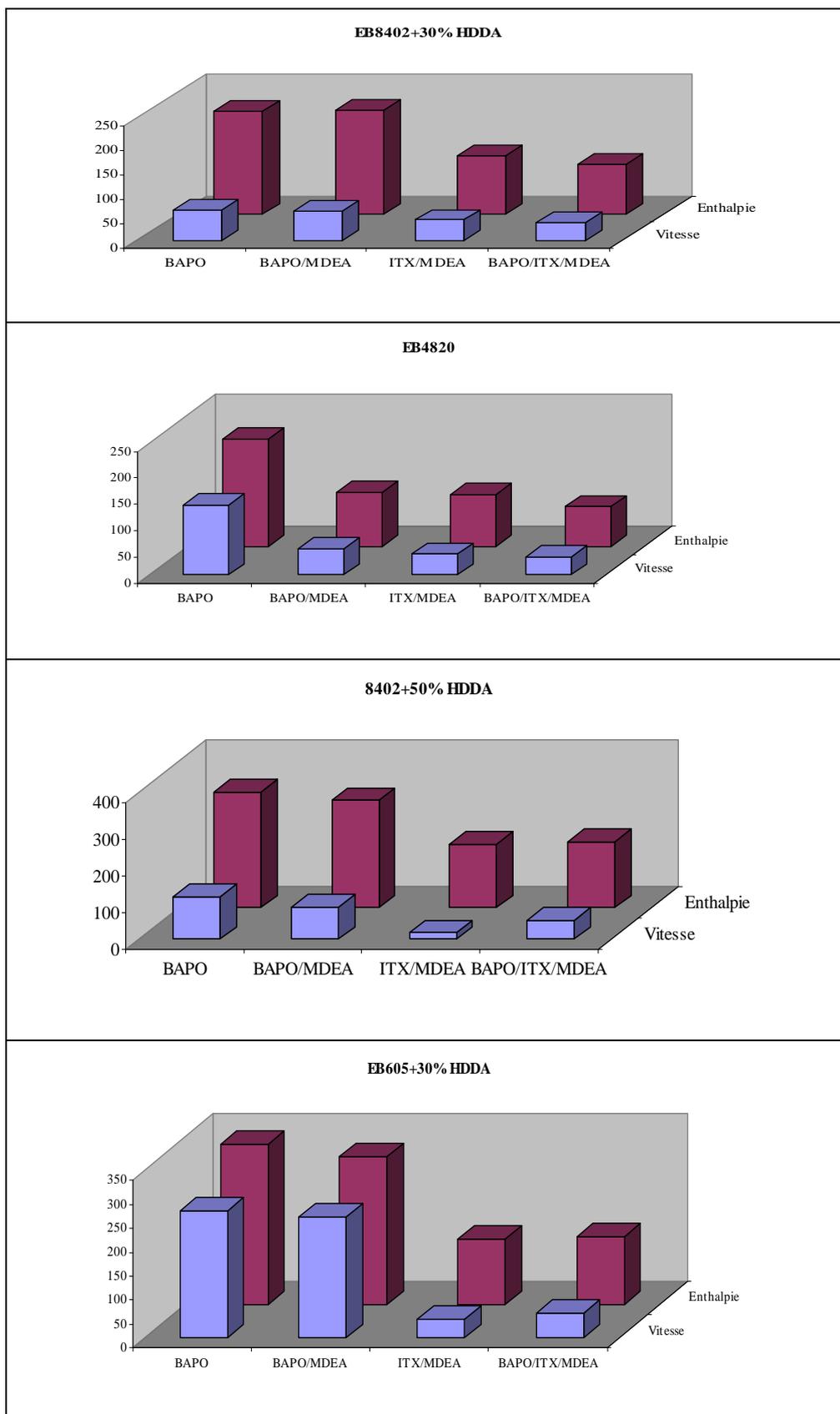
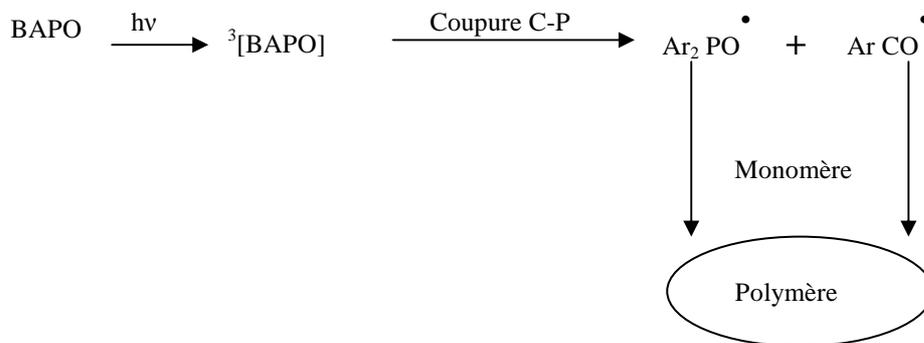


Figure 3. 7 : Corrélation entre l'enthalpie globale et la vitesse de réticulation des résines étudiées amorcées par les différents systèmes amorceurs. Monochromateur à 366 nm.

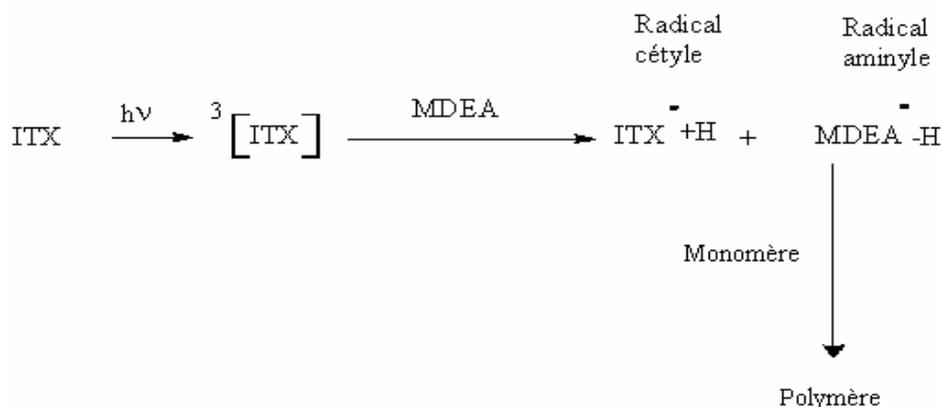
Interprétation des résultats obtenus lors d'une irradiation monochromatique à 366 nm

Le BAPO et le mélange ITX/MDEA absorbent le rayonnement à cette longueur d'onde avec un coefficient d'absorption du BAPO environ deux fois plus faible que celui du système ITX/MDEA (**Figure 3.1**). La formation des radicaux amorceurs après l'absorption de la lumière est assurée par deux mécanismes différents :

➤ Dans le cas du BAPO, photomorceur de type I, la coupure homolytique rapide de la liaison C-P (de l'ordre de 0,1 ns) provoque la formation de deux radicaux capables d'amorcer la polymérisation (chapitre 2):



➤ La thioxanthone (ITX) ne subit pas de fragmentation de son état triplet mais s'engage dans une réaction de photoréduction en arrachant un atome d'hydrogène sur l'amine (MDEA) utilisée comme coamorceur :



Le radical cétyle n'est pas capable d'amorcer la polymérisation.

Les résultats observés pour les formulations amorcées à 366 nm par les deux systèmes montrent que le BAPO conduit à un polymère durci plus fortement réticulé que le système ITX/MDEA : l'enthalpie globale de réaction est plus élevée avec l'amorceur de type I. Nous avons observé que l'addition de l'amine MDEA au BAPO diminuait la réticulation du film durci. Cette observation laisse supposer que l'amine réagit sur les radicaux amorceurs lors de la coupure de l'amorceur par des réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène (Schéma 3.1).

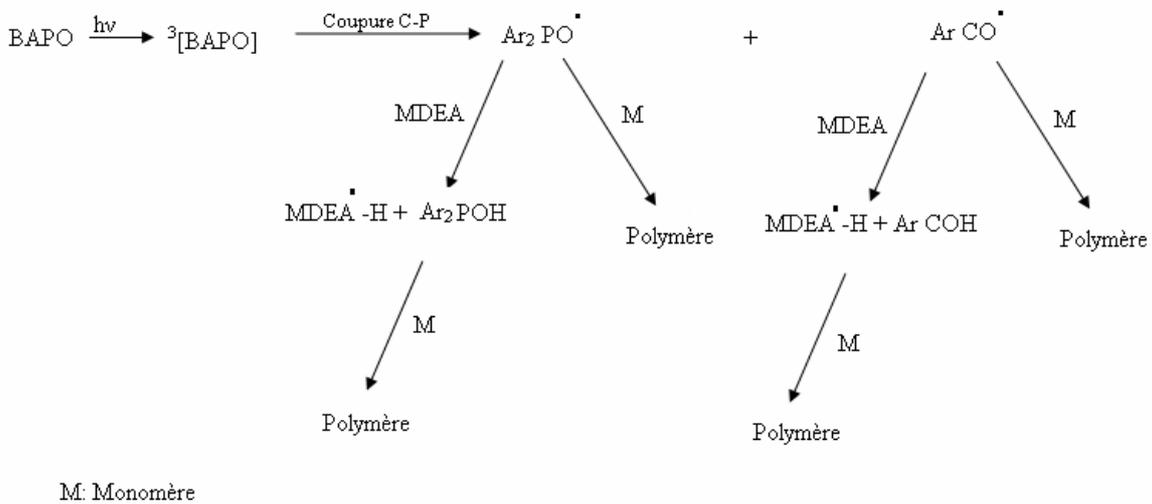


Schéma 3. 1 : Mécanisme d'amorçage au sein du système BAPO/MDEA

Les réactions de l'amine sur les radicaux amorceurs entre en concurrence avec la réaction d'amorçage des radicaux $\text{Ar}_2\text{PO}^\bullet$ et ArCO^\bullet sur les monomères.

Dans le cas du système d'amorçage complexe BAPO/ITX/MDEA, il apparaît une faible contribution du BAPO. Cette observation est une conséquence de l'effet de filtre imposé du système ITX/MDEA par rapport au BAPO. La **figure 3.1** montre que l'absorption des photons à 366 nm est essentiellement due aux chromophores du système ITX/MDEA ; les coefficients d'absorption molaire à 366 nm étaient dans un rapport de 6.

1.2.3. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la photoréticulation amorcée par les systèmes à base d'ITX

Au vu d'une série de travaux réalisés à l'ENS Chimie de Mulhouse (**Mauguière-Guyonnet, 2004, Dossot et al, 2004 et Obeid, 2006**) et de résultats préliminaires obtenus au niveau de notre laboratoire, sur la recherche de systèmes photoamorceurs efficaces sous lumière visible, les systèmes à base d'ITX, à savoir ITX/MDEA et BAPO/ITX/MDEA s'avèrent les plus performants dans ce domaine spectral.

1.2.3.1. Amorçage par le système ITX/MDEA

En effet, comme nous l'avons déjà vu, le spectre d'absorption du système ITX/MDEA empiète sur le domaine visible jusqu'à 450 nm. La méthodologie de suivi de la réticulation par photocalorimétrie permettant une irradiation monochromatique peut être utilisée pour dégager le rôle de la longueur d'onde sur les caractéristiques de la réticulation des matrices oligomères étudiées. Pour cela, nous avons analysé trois longueurs d'onde 420, 440 et 450 nm. Pour un souci de comparaison, deux irradiations complémentaires ont été effectuées. La première, sous le spectre total de la lampe et la deuxième avec seulement le spectre visible de la lampe. Les résultats obtenus sont reportés dans le **tableau 3.6** et sur les **figures 3.8, 3.9 et 3.10**. Les résultats montrent que la réactivité des formulations diminue lorsque la longueur d'onde d'excitation augmente. Cette réactivité est nettement plus élevée lorsque l'irradiation est en toute lampe ou avec un filtre à 400nm. Il faut noter qu'à ces longueurs d'onde, la quantité de photons absorbés par le milieu réactionnel est faible car elle correspond au pied de bande d'absorption. La même observation est faite sur le degré de réticulation des films en fin de réaction excepté pour l'irradiation à 366 nm qui présentent les degrés les plus faibles.

On peut conclure que le durcissement des quatre résines étudiées est possible par une excitation dans le visible jusqu'à 450 nm. Les Ebecryls 8402+50% HDDA et 605+30% HDDA restent les plus performants.

Tableau 3. 6: Influence de la longueur d'onde sur la réticulation amorcée par le système ITX/MDEA

Longueur d'onde d'irradiation (nm)	Matrice	t_{ex} (min)	t_{onset} (min)	$\Delta t = t_{ex} - t_{onset}$ (min)	ΔH_g (J/g)
366	EB605+30% HDDA	0,12	0,02	0,10	136,75
	EB4820	0,11	0,02	0,09	98,49
	EB8402+50% HDDA	0,19	0,04	0,15	173,97
	EB8402+30% HDDA	0,11	0,02	0,09	119,17
420	EB605+30% HDDA	0,12	0,02	0,10	281,70
	EB4820	0,15	0,03	0,12	209,72
	EB8402+50% HDDA	0,26	0,04	0,22	260,71
	EB8402+30% HDDA	0,22	0,04	0,18	210,94
440	EB605+30% HDDA	0,23	0,04	0,19	225,06
	EB4820	0,51	0,14	0,37	183,83
	EB8402+50% HDDA	0,56	0,05	0,51	219,58
	EB8402+30% HDDA	0,52	0,03	0,49	186,14
450	EB605+30% HDDA	0,37	0,04	0,33	155,72
	EB4820	1,09	0,33	0,76	147,95
	EB8402+50% HDDA	0,85	0,07	0,78	211,81
	EB8402+30% HDDA	0,34	0,07	0,27	150,92
Filtre à 400 nm	EB605+30% HDDA	0,15	0,01	0,14	510,07
	EB8402+50% HDDA	0,09	0,02	0,07	484,78
Toute lampe	EB605+30% HDDA	0,08	0,01	0,07	625,95
	EB8402+50% HDDA	0,07	0,01	0,06	584,82

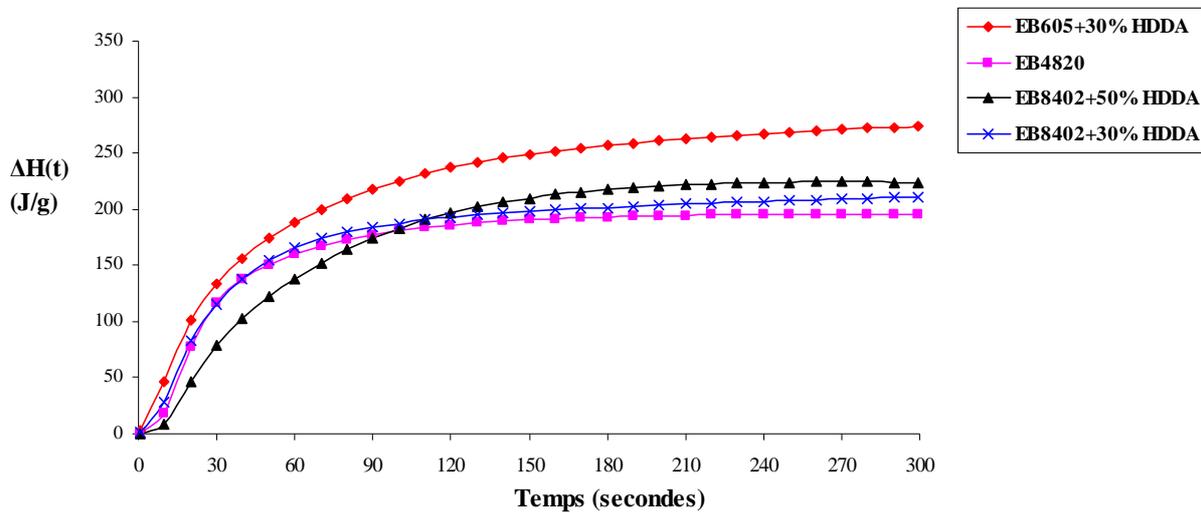


Figure 3. 8 : Courbe de réticulation des quatre oligomères amorcés par l'ITX/MDEA. Monochromateur à 420 nm

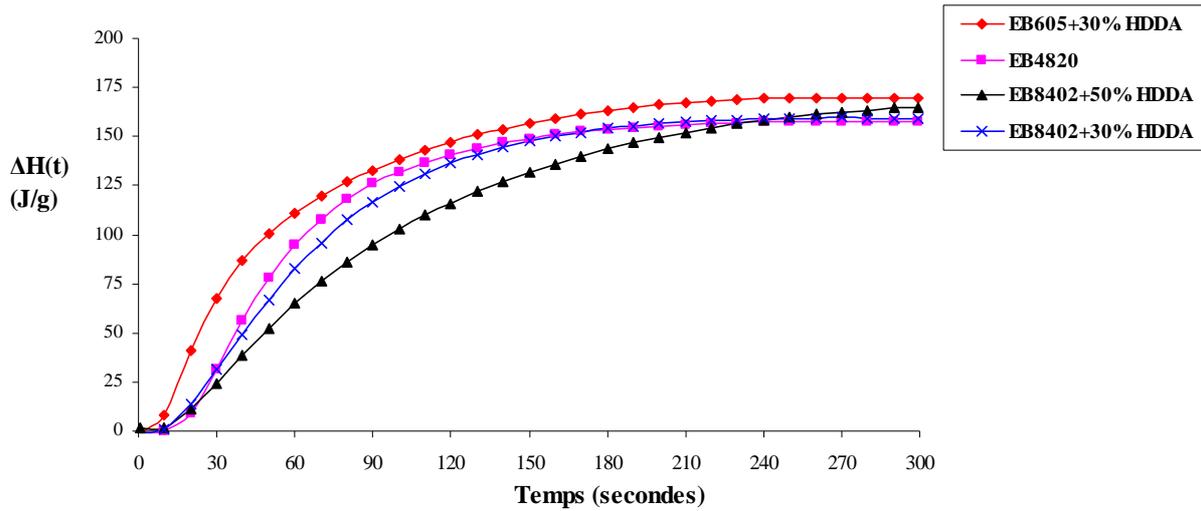


Figure 3. 9: Courbe de réticulation des quatre oligomères amorcés par l'ITX/MDEA. Monochromateur à 440 nm

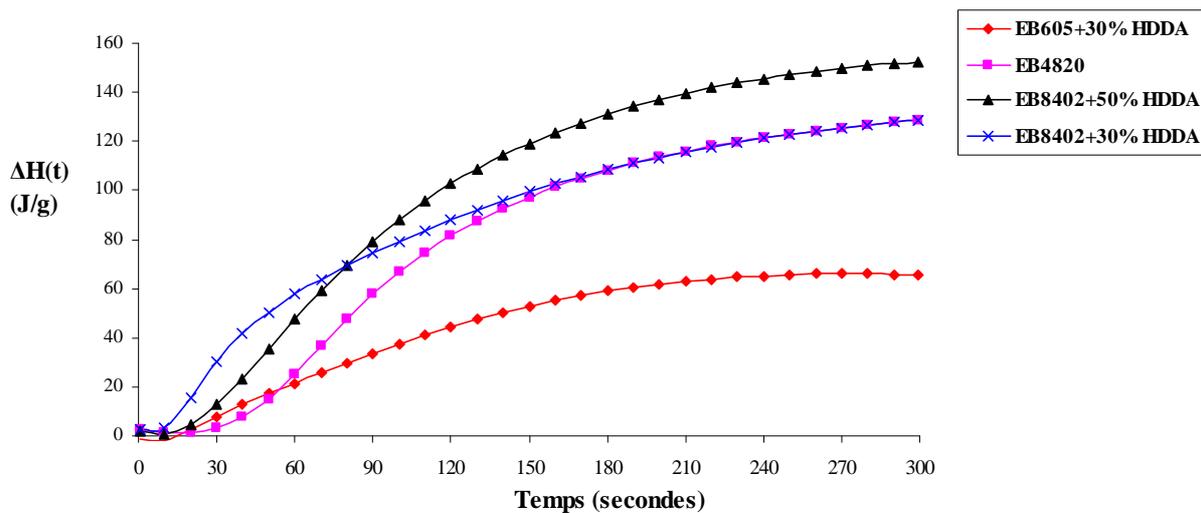


Figure 3. 10: Courbe de réticulation des quatre oligomères amorcés par l'ITX/MDEA. Monochromateur à 450 nm

Pour dégager des effets de synergie possible entre les systèmes amorceurs fonctionnant par coupure et par transfert d'hydrogène, nous avons appliqué la même méthodologie à des réticulations amorcées par le système BAPO/ITX/MDEA.

1.2.3.2. Amorçage par le système BAPO/ITX/MDEA

Les résultats obtenus dans ces conditions expérimentales sont reportés dans le **tableau 3.7**. On remarque que l'addition du BAPO ne modifie pas la cinétique de réticulation amorcée par l'ITX/MDEA quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation. Les taux de réticulation sont comparables pour toutes les matrices. Tout comme avec le système ITX/MDEA, les Ebecryls 8402+50%HDDA et 605+30%HDDA sont les plus performantes des quatre matrices. Le système complet BAPO/ITX/MDEA est donc aussi efficace que le système bi-composant ITX/MDEA.

Tableau 3. 7: Influence de la longueur d'onde sur la réticulation amorcée par le système BAPO/ITX/MDEA

Longueur d'onde d'irradiation (nm)	Matrice	t_{ex} (min)	t_{onset} (min)	$\Delta t = t_{\text{ex}} - t_{\text{onset}}$ (min)	ΔH_g (J/g)
366	EB605+30%HDDA	0,10	0,01	0,09	142,34
	EB4820	0,10	0,01	0,09	74,98
	EB8402+50%HDDA	0,12	0,03	0,09	181,90
	EB8402+30%HDDA	0,11	0,02	0,09	102,77
420	EB605+30%HDDA	0,13	0,03	0,10	293,12
	EB4820	0,21	0,05	0,16	185,17
	EB8402+50%HDDA	0,21	0,05	0,16	284,84
	EB8402+30%HDDA	0,16	0,03	0,13	175,70
440	EB605+30%HDDA	0,14	0,02	0,12	238,98
	EB4820	0,26	0,06	0,20	170,70
	EB8402+50%HDDA	0,33	0,05	0,28	253,30
	EB8402+30%HDDA	0,27	0,07	0,20	182,21
450	EB605+30%HDDA	0,26	0,05	0,21	166,08
	EB4820	0,41	0,08	0,33	136,39
	EB8402+50%HDDA	0,41	0,09	0,32	229,15
	EB8402+30%HDDA	0,35	0,08	0,27	134,80
Filtre à 400 nm	EB605+30%HDDA	0,07	0,01	0,06	502,79
	EB8402+50%HDDA	0,09	0,02	0,07	497,15
Toute lampe	EB605+30%HDDA	0,07	0,01	0,06	581,49
	EB8402+50%HDDA	0,09	0,01	0,08	597,27

Ces résultats sont particulièrement intéressants car ils montrent, sur des formulations simplifiées, la faisabilité d'un système photosensible réticulant sous lumière visible de faible intensité. Une étude plus fondamentale du mécanisme réactionnel de ces systèmes amorceurs complexes a été développée en collaboration avec le département de photochimie générale de l'ENS chimie de Mulhouse dans le cadre d'un programme concerté bois matériau soutenu par l'ADEME. Les résultats obtenus par **Mauguiere-Guyonnet, 2004** et **Obeid, 2006** montrent qu'il est possible de durcir une formulation contenant des oligomères acrylates et uréthane-

acrylates avec ces systèmes amorceurs sur un support inerte (verre) sous l'action de la lumière solaire ambiante. Les films d'une épaisseur de 100 μm ont pu obtenir la qualification sec au toucher pour une exposition de moins de 10 minutes à l'extérieur. L'amorçage par le BAPO seul ne permet pas le séchage de la résine testée alors que le système ITX/MDEA conduit à un film collant avec empreinte pour la même durée d'exposition au rayonnement solaire.

Nous avons vu précédemment dans le chapitre 2 que les systèmes bois-finition exposés en intérieur et plus encore en extérieur subissent des dégradations suite aux effets néfastes des facteurs environnementaux, notamment le rayonnement UV, responsable premier de la dégradation des polymères et du bois (Lemaire et al 1979 ; Hon, 2004). Il apparaît intéressant d'ajouter à la formulation des stabilisants, tels que les absorbeurs UV, qui devraient prévenir ou ralentir ces phénomènes de dégradation (Valet, 1998 ; Ávár et Bechtold, 1998 ; Haishun et al, 2006). Les interactions et les mécanismes intervenant au cours de la phase d'amorçage entre ces stabilisants et les radicaux amorceurs pourraient limiter l'application des résines photosensibles comme finition d'un ouvrage en bois. De ce fait, nous avons suivi par photocalorimétrie, la réticulation des formulations précédentes auxquelles nous avons ajouté des absorbeurs UV. Dans cette étude nous nous sommes limités aux deux formulations qui semblaient les plus performantes, à savoir : l'Ebecryl 605+30% HDDA et l'Ebecryl 8402+50% HDDA.

1.3. Cinétique de réticulation des formulations avec absorbeurs UV

Nous avons sélectionné trois absorbeurs UV dont deux de type inorganique : le Rhodigard S100 (Rhodia) et l'Hombitec RM 400 (Sachtleben) et un de type organique : le Tinuvin 1130 (Ciba). Par définition un absorbeur UV est introduit dans la formulation pour absorber une partie ou la totalité du rayonnement dans le domaine des UV pour prévenir la dégradation des polymères. Le problème est qu'il peut également agir comme un filtre interne pour les photoamorceurs au cours de la phase d'amorçage et diminuer ainsi leur efficacité. Toutefois, nous avons sélectionné des photoamorceurs dont le spectre d'absorption est décalé vers le visible. Comme il apparaît sur la **figure 3.11**, les spectres d'absorption des deux systèmes amorceurs ITX/MDEA et BAPO/ITX/MDEA sont suffisamment décalés vers les plus grandes longueurs d'onde ($\lambda > 400\text{nm}$) pour que ces amorceurs puissent rester efficaces, ce que nous allons vérifier par photocalorimétrie.

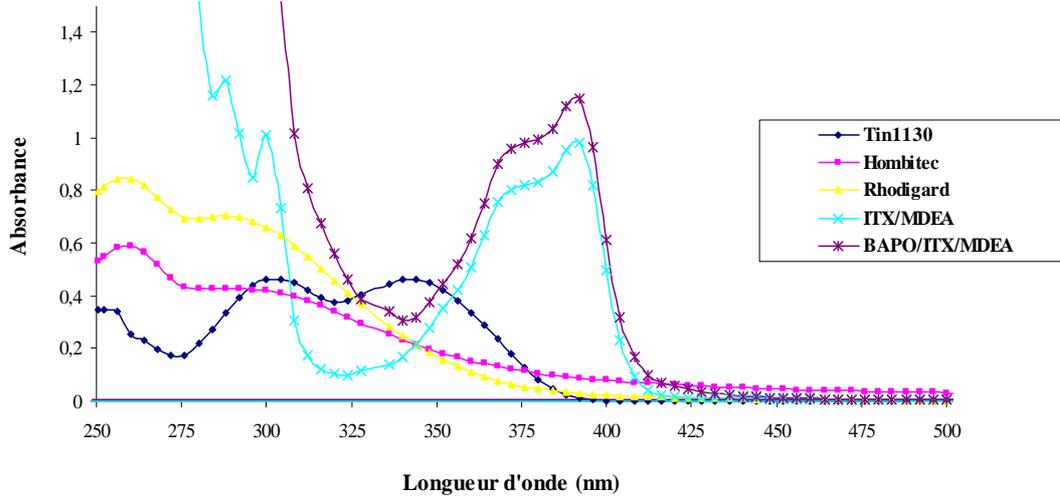


Figure 3. 11 : Spectres d'absorption des absorbeurs UV et des systèmes amorceurs composant les différentes formulations

1.3.1. Analyse par photocalorimétrie de la réticulation des formulations à 366 nm en présence d'absorbeurs UV

L'addition d'absorbeurs UV affecte sensiblement la cinétique de polymérisation (**Figure 3.12 et 3.13**). Dans le cas de l'amorçage par le système ITX/MDEA (**Figure 3.12**) nous constatons que les trois absorbeurs influent de façon identique sur la cinétique de polymérisation en comparaison avec le témoin.

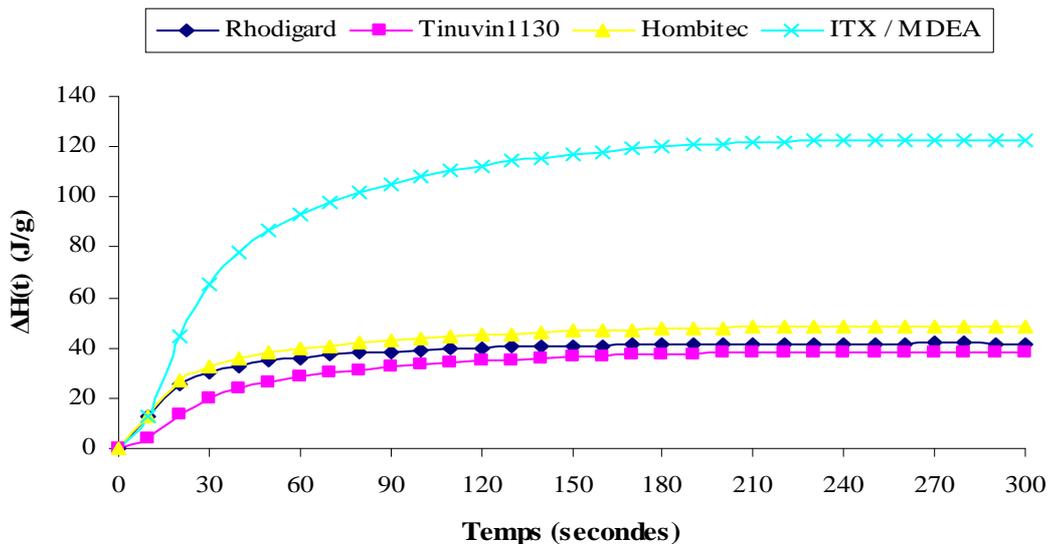


Figure 3. 12: Courbes de réticulation de l'Eb8402+50%HDDEA amorcé par l'ITX/MDEA en présence d'absorbeurs UV. Monochromateur à 366 nm

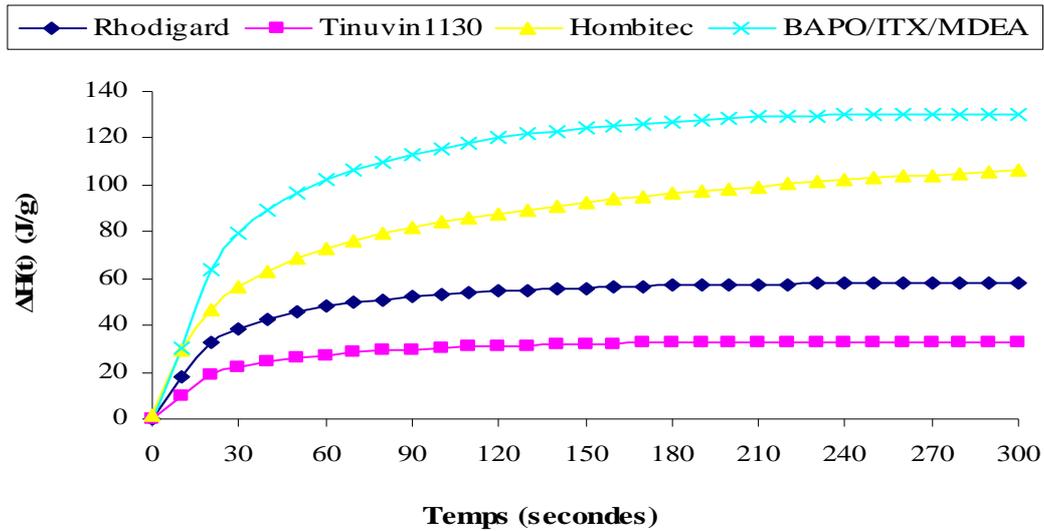


Figure 3.13 : Courbes de réticulation de l'Eb8402+50%HDDA amorcé le BAPO/ITX/MDEA en présence d'absorbeurs UV. Monochromateur à 366 nm

Avec le système complet BAPO/ITX/MDEA (**Figure 3.13**), l'influence des absorbeurs sur la cinétique de polymérisation est variable. Nous constatons que l'ajout du BAPO à la formulation semble améliorer l'amorçage de la polymérisation vis à vis des absorbeurs Rhodigard et Hombitec. Le Tinuvin 1130 présente l'effet inhibiteur le plus élevé.

Les **figures 3.14 et 3.15** représentant respectivement l'effet des absorbeurs UV sur la réticulation de l'Ebecryl 605+30%HDDA et l'Ebecryl 8402+50%HDDA amorcée par les systèmes ITX/MDEA et BAPO/ITX/MDEA sous une irradiation monochromatique à 366nm indiquent des taux de réticulation en fin de réaction sensiblement diminués par la présence des absorbeurs UV. Ceci pourrait s'expliquer par le taux d'absorption élevé à cette longueur d'onde (366 nm) par les absorbeurs UV qui constituent de ce fait une barrière à l'absorption des photoamorceurs. Pour les deux systèmes, c'est avec le tinuvin 1130 qu'on enregistre les taux de réticulation les moins élevés.

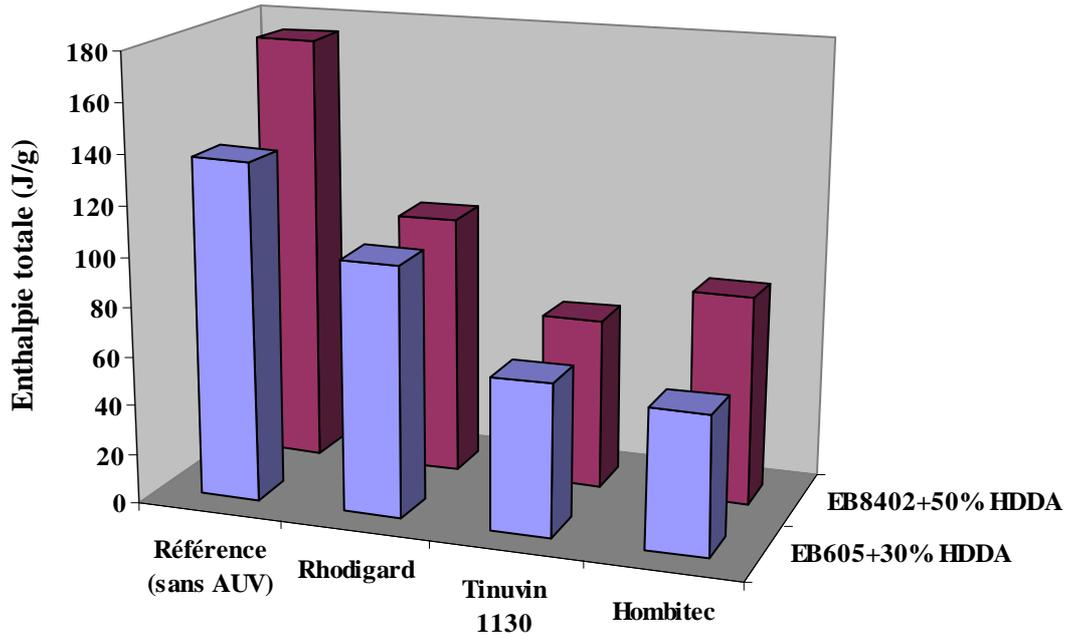


Figure 3. 14 : Effet de l'absorbeur UV sur l'enthalpie totale des différentes formulations amorcées par le systèmes ITX/MDEA. Monochromateur à 366nm

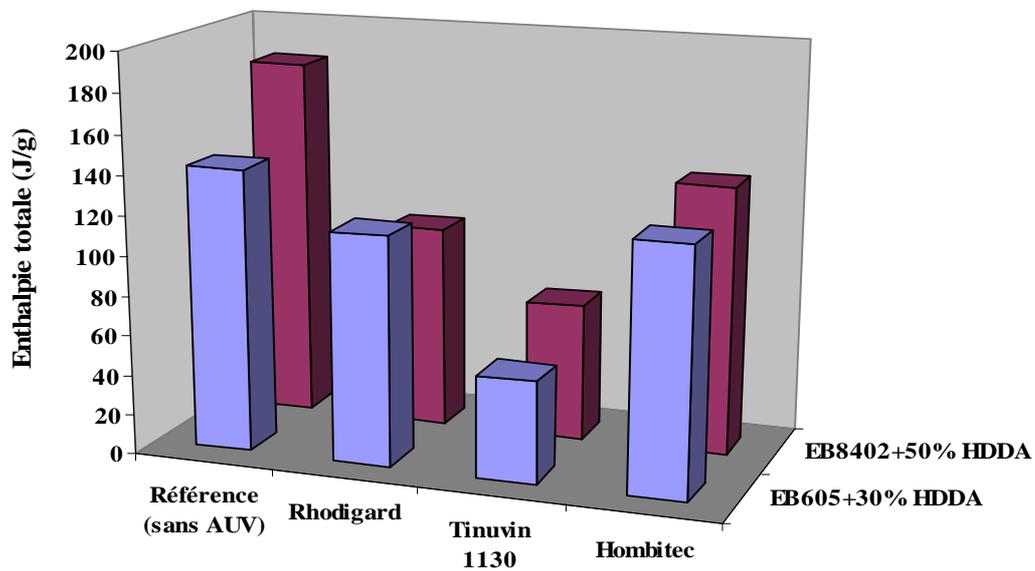


Figure 3. 15 : Effet de l'absorbeur UV sur l'enthalpie totale des différentes formulations amorcées par le systèmes BAPO/ITX/MDEA. Monochromateur à 366nm

1.3.2. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la photopolymérisation amorcée par les systèmes ITX/MDEA et BAPO/ITX/MDEA, en présence d'absorbeurs UV

L'ensemble des résultats est représenté dans le **tableau 3.8**. Les absorbeurs UV ont en plus de l'effet inhibiteur, un effet retardateur sur l'amorçage qui s'exprime par la diminution de la vitesse de réticulation. La réactivité du milieu réactionnel est diminuée par l'ajout des absorbeurs UV (On enregistre en effet des valeurs de Δt ($t_{\text{ex}} - t_{\text{onset}}$) plus grandes). Cette diminution est d'autant plus élevée que la longueur d'onde d'irradiation augmente (**Figures 3.16 et 3.17**). L'analyse plus fine des courbes révèle que plus la longueur d'irradiation augmente (420, 440 et 450 nm) (**Figure 3.18**), et plus le temps d'inhibition des réactions de réticulation augmente. Le Tinuvin 1130 se révèle être l'absorbeur qui présente les effets inhibiteur et retardateur de la réticulation les plus élevés.

Dans le cas des irradiations : « Toute lampe » ou avec filtre optique à 400 nm, nous constatons que l'influence des absorbeurs UV est presque nulle sur la réticulation des oligomères étudiés

Tableau 3. 8: Influence de la longueur d'onde d'excitation sur la réticulation des formulations contenant un absorbeur UV amorcées par le système BAPO/ITX/MDEA

Longueur d'onde (nm)	Matrice	Absorbeur UV	t_{ex} (min)	t_{onset} (min)	$\Delta t = t_{ex} - t_{onset}$ (min)	ΔH_g (J/g)
420	EB605+30%HDDA	Référence	0,13	0,03	0,10	293,12
		Rhodigard	0,14	0,03	0,11	291,8
		Tinuvin 1130	0,19	0,02	0,17	266,24
		Hombitec	0,22	0,04	0,18	301,86
	EB8402+50%HDDA	Référence	0,21	0,05	0,16	284,84
		Rhodigard	0,15	0,03	0,12	280,69
		Tinuvin 1130	0,19	0,03	0,16	296,77
		Hombitec	0,14	0,03	0,11	291,8
440	EB605+30%HDDA	Référence	0,14	0,02	0,12	238,98
		Rhodigard	0,20	0,03	0,17	267,57
		Tinuvin 1130	0,31	0,04	0,27	173,68
		Hombitec	0,36	0,07	0,29	145,91
	EB8402+50%HDDA	Référence	0,33	0,05	0,28	253,30
		Rhodigard	0,29	0,04	0,25	158,28
		Tinuvin 1130	0,33	0,04	0,29	254,3
		Hombitec	0,20	0,03	0,17	267,57
450	EB605+30%HDDA	Référence	0,26	0,05	0,21	166,08
		Rhodigard	0,35	0,04	0,31	245,38
		Tinuvin 1130	0,99	0,10	0,89	183,19
		Hombitec	0,88	0,13	0,75	197,92
	EB8402+50%HDDA	Référence	0,41	0,09	0,32	229,15
		Rhodigard	1,00	0,06	0,94	234,73
		Tinuvin 1130	0,79	0,03	0,76	208,49
		Hombitec	0,35	0,04	0,31	245,38
Filtre à 400 nm	EB605+30%HDDA	Référence	0,07	0,01	0,06	502,79
		Rhodigard	0,12	0,02	0,10	526,31
		Tinuvin 1130	0,16	0,02	0,14	544,55
		Hombitec	0,19	0,02	0,17	458,95
	EB8402+50%HDDA	Référence	0,09	0,02	0,07	497,15
		Rhodigard	0,2	0,02	0,18	535,44
		Tinuvin 1130	0,12	0,02	0,1	554,24
		Hombitec	0,12	0,02	0,10	526,31
Toute lampe	EB605+30%HDDA	Référence	0,07	0,01	0,06	581,49
		Rhodigard	0,08	00	0,08	581,57
		Tinuvin 1130	0,12	0,02	0,10	641,57
		Hombitec	0,09	0,01	0,08	550,6
	EB8402+50%HDDA	Référence	0,09	0,01	0,08	597,27
		Rhodigard	0,09	0,01	0,08	607,08
		Tinuvin 1130	0,08	0,01	0,07	652,53
		Hombitec	0,08	00	0,08	581,57

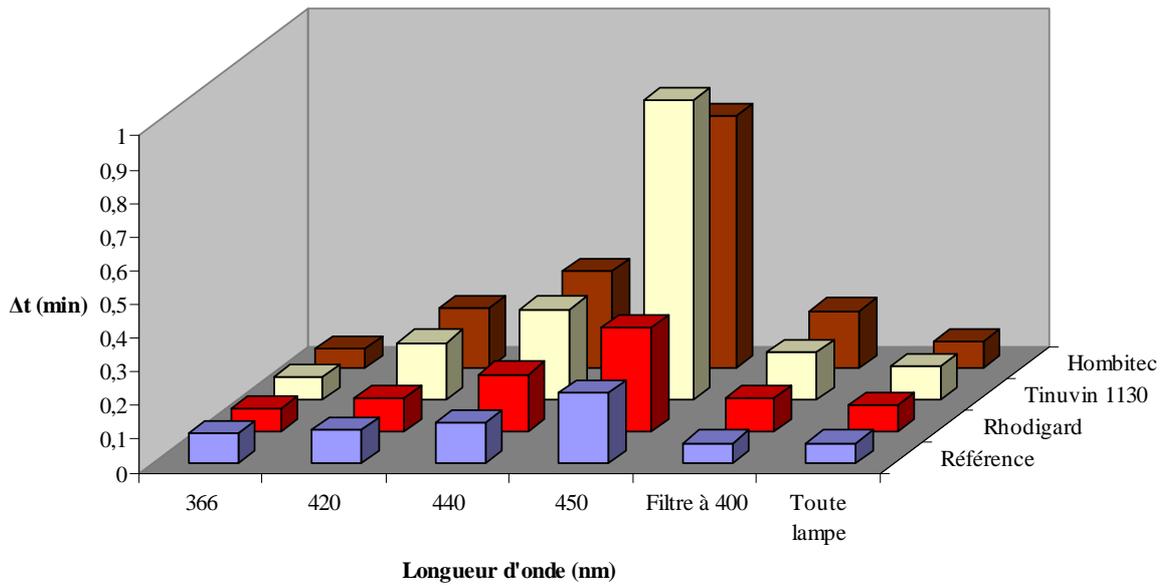


Figure 3. 16 : Evolution de la réactivité (Δt) de l'Eb605+30%HDDA+BAPO/ITX/MDEA en fonction de la longueur d'onde d'irradiation

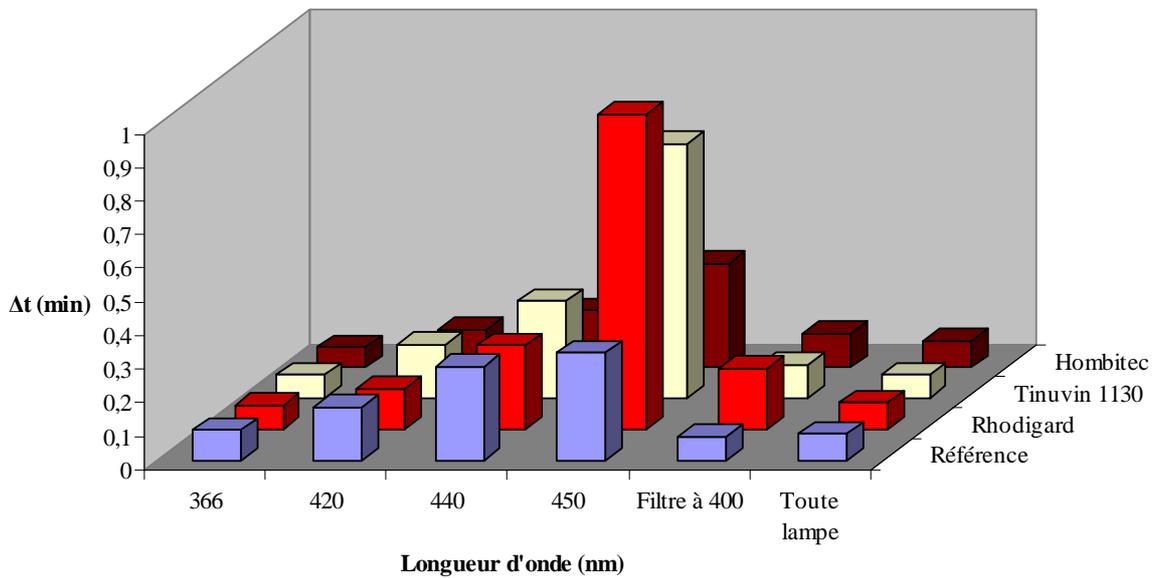


Figure 3. 17 : Evolution de la réactivité (Δt) de l'Eb84025+50%HDDA+BAPO/ITX/MDEA en fonction de la longueur d'onde d'irradiation

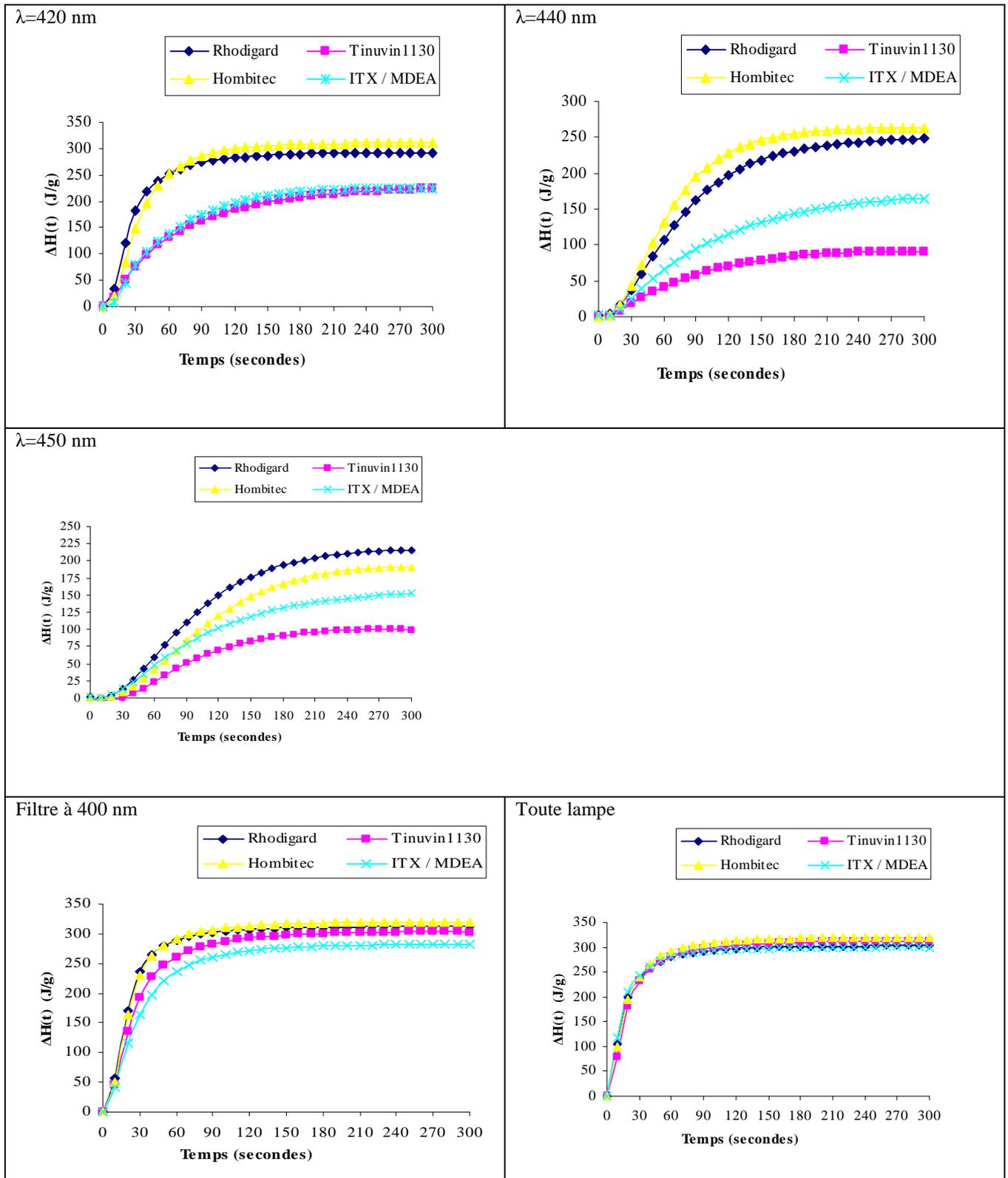


Figure 3. 18: Courbes de réticulation de l'EB8402+50%HDDA amorcée par l'ITX/MDEA en présence d'absorbeurs UV.

2. Propriétés des revêtements

2.1. Polymérisation sous le banc UV

Les différents systèmes ont été irradiés sous les lampes au mercure et mercure-gallium à une vitesse de défilement du banc de 5,1 m/mn qui est une vitesse lente. On constate d'après les données du **tableau 3.9** que quel que soit le système d'amorçage, on arrive à obtenir un revêtement sec en augmentant le nombre de passages sous le banc UV. Dans ces conditions de polymérisation, le système qui s'est montré le moins performant est le BAPO utilisé seul, suivi du système BAPO/MDEA. Les systèmes à base d'ITX (ITX/MDEA et BAPO/ITX/MDEA) sont les plus performants. En effet, un seul passage au banc suffit pratiquement pour avoir un film sec (Tack free = 1). Pour ce qui est des résines, nous constatons que l'Eb8402+20%HDHA semble ici la moins performante. L'effet marquant au cours des essais est que le degré de séchage des films au banc UV est le même pour toutes les formulations qu'elles soient appliquées sur du chêne ou du sapin. Bien que cette méthode de caractérisation (Tack free) soit purement qualitative, elle permet néanmoins de comparer le degré de réticulation des vernis et l'efficacité des photoamorceurs pour les différentes formulations analysées.

Tableau 3. 9 : Caractéristiques des films après 1 passage sous le banc UV à 5,1 m/min et nombre de passages nécessaires pour obtenir une note Tack free = 1. Films de 100 µm d'épaisseur étalés sur des échantillons de bois de chêne*

	BAPO	BAPO/MDEA	ITX/MDEA	BAPO/ITX/MDEA
Eb605+30%HDHA	3 4 passages	2 2 passages	2 2 passages	1
Eb4820	4 9 passages	2 2 passages : 1	1	1
Eb8402+50%HDHA	3 4 passages	2 2 passages	2 2 passages	3 2 passages
Eb8402+20%HDHA	4 27 passages	3 6 passages	2 2 passages	1

* Les mêmes résultats sont obtenus sur du bois de sapin

2.2. Mouillabilité

La mouillabilité caractérise l'interaction d'un liquide avec une surface solide. D'une manière générale, elle indique ce qui se passe lorsqu'un liquide vient en contact avec une surface solide et peut être mesurée à partir de l'angle de mouillage (ou de contact) θ que forme une goutte de liquide, déposée à la surface d'un corps solide (**Figure 3.19**). La mouillabilité est d'autant meilleure que l'angle de mouillage θ est plus petit.

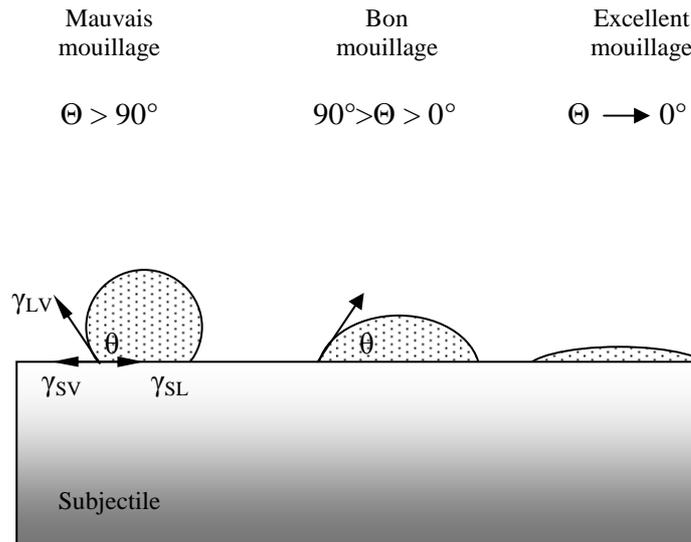


Figure 3. 19 : Mouillage de la surface d'un corps solide par un liquide

Le phénomène de mouillage est décrit par l'équation de Young : $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$ où : γ_{SV} est la tension superficielle du subjectile en présence de la vapeur du liquide, différente de γ_S dans le vide à la pression d'étalement près ;

γ_{LV} est la tension superficielle du liquide ;

γ_{SL} est la tension interfaciale entre le liquide et le subjectile ;

θ est l'angle de mouillage du liquide sur le subjectile.

Cette mesure a pour but de caractériser le comportement des différents revêtements obtenus vis à vis de l'écoulement de l'eau (important dans le cadre d'utilisations extérieures). En effet, plus le revêtement adopte un comportement hydrophobe (angle de contact élevé), plus l'effet de dégradation de l'eau diminue. Dans le **tableau 3.10** sont reportées les valeurs de l'angle de contact mesurées pour les différents revêtements appliqués respectivement sur les bois de sapin et de chêne.

Tableau 3. 10 : Angles de contact formés par l'eau sur les différentes surfaces de revêtements appliqués sur les bois de sapin et de chêne

Finition	système amorceur	Angle de contact (θ)	
		Sapin	Chêne
EB605+30%HDDA	BAPO	55,70	71,90
	BAPO / MDEA	65,40	70,90
	ITX / MDEA	52,50	61,10
	BAPO / ITX / MDEA	51,55	52,30
EB4820	BAPO	65,60	65,80
	BAPO / MDEA	64,95	62,50
	ITX / MDEA	57,30	56,45
	BAPO / ITX / MDEA	58,25	64,20
EB8402+50% HDDA	BAPO	82,75	81,10
	BAPO / MDEA	73,80	72,05
	ITX / MDEA	50,25	54,40
	BAPO / ITX / MDEA	38,30	52,90
EB8402+20% HDDA	BAPO	61,45	82,29
	BAPO / MDEA	77,30	52,70
	ITX / MDEA	36,30	33,95
	BAPO / ITX / MDEA	13,20	31,95

Les valeurs de l'angle de contact montrent que l'eau mouille plus ou moins les revêtements, mais que la mouillabilité n'est pas parfaite. Les valeurs s'échelonnent entre 13,20 et 82,75°. En outre nous constatons que les revêtements testés présentent des comportements similaires sur les deux essences de bois. Cependant, la **figure 3.20** montre que l'ajout de l'ITX aux deux formulations à base d'Ebecryl a tendance à diminuer l'angle de contact, en particulier dans le cas du sapin, ce qui suppose un meilleur étalement de l'eau à la surface et laisse présager d'une dégradation précoce des films.

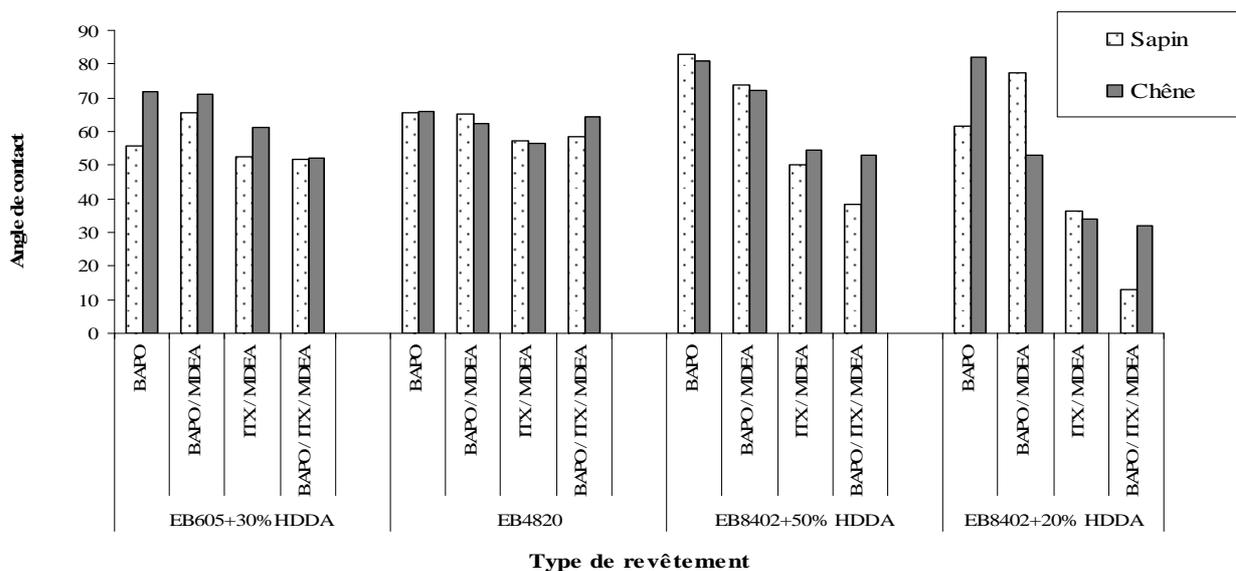


Figure 3. 20 : Angle de contact des différents revêtements sur les bois de chêne et de sapin

3. Vieillessement artificiel au QUV

Nous allons suivre dans cette partie, la performance des différentes formulations photopolymérisables étudiées précédemment par photocalorimétrie. Aux caractéristiques photochimiques (possibilité de séchage sous lumière visible) qu'elles présentent, doit s'ajouter une caractéristique importante qui est la protection du bois contre les agressions climatiques (le rayonnement UV, l'eau, l'oxygène...). Outre les observations visuelles classiques (craquelage, écaillage, cloquage...), la colorimétrie est largement utilisée pour l'évaluation du vieillissement du bois (**Podgorski, 2003 et Hayoz, 2003**). Dans cette étude, nous nous sommes limités aux deux formulations apparues performantes au point de vue photochimique à savoir : l'Ebécryl8402+50%HDDA et l'Ebécryl605+30%HDDA amorcées par les deux systèmes ITX/MDEA et BAPO/ITX/MDEA, auxquelles nous avons rajouté les absorbeurs UV suivants : le Rhodigard S100, l'Hombitec RM 400 et le Tinuvin 1130. Les différents systèmes de revêtements ainsi constitués ont été appliqués sur des échantillons de bois de deux essences : le sapin et le chêne.

Les résultats de valeurs des coordonnées chromatiques obtenues sont des valeurs moyennes d'au moins 3 échantillons par système avec des écart-types de : $L = \pm 3$, $a = \pm 1$ et $b = \pm 2$. Ces mesures permettent en cours de vieillissement de quantifier, pour un temps (t) d'exposition, l'écart global de couleur (ΔE^*) entre un échantillon vieilli et ce même échantillon avant vieillissement :

$$\Delta\alpha(t) = [\alpha_{\text{après un temps t de vieillissement}} - \alpha_{\text{avant vieillissement}}]$$

avec $\alpha = L^*, a^*, b^*, C^*$ ou h (Voir 2.2.3 chapitre 2).

Les modifications de la couleur des échantillons de bois vieillis au QUV peuvent être suivies par les variations de l'écart global de couleur (ΔE^*) et de la luminance (ΔL^*).

Les résultats obtenus dans le cas du **sapin** sont représentés sur les **figures 3.21 et 3.22**. Nous constatons que l'augmentation de ΔE^* est essentiellement corrélée à la variation de la luminance (ΔL^*). Les variations de couleur importantes sont observées dès les premières heures de vieillissement, puis elles se stabilisent. L'écart de couleur global est plus élevé pour les échantillons de bois de contrôle et de la résine seule que ceux des formulations contenant un absorbeur UV. Le Rhodigard S100 apparaît moins performant que les deux autres absorbeurs (Tinuvin 1130 et Hombitec RM400).

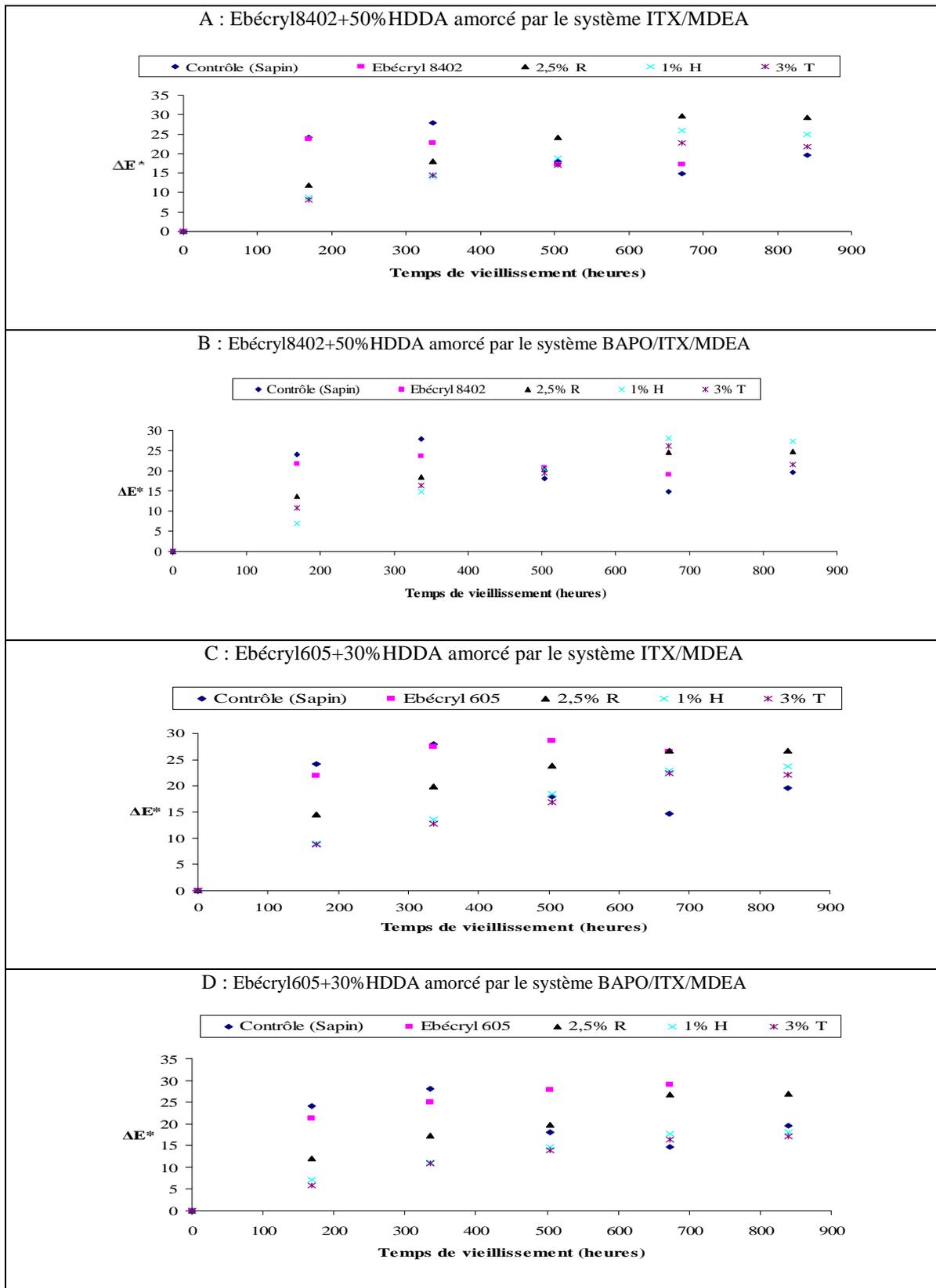


Figure 3. 21 : Variation de la couleur (ΔE^*) du bois de *sapin* recouvert des différentes finitions : A, B, C et D en présence de différents absorbeurs UV, R : Rhodigard S100, H : Hombitec RM400 et T : Tinuvin1130, durant un vieillissement humide accéléré au QUV

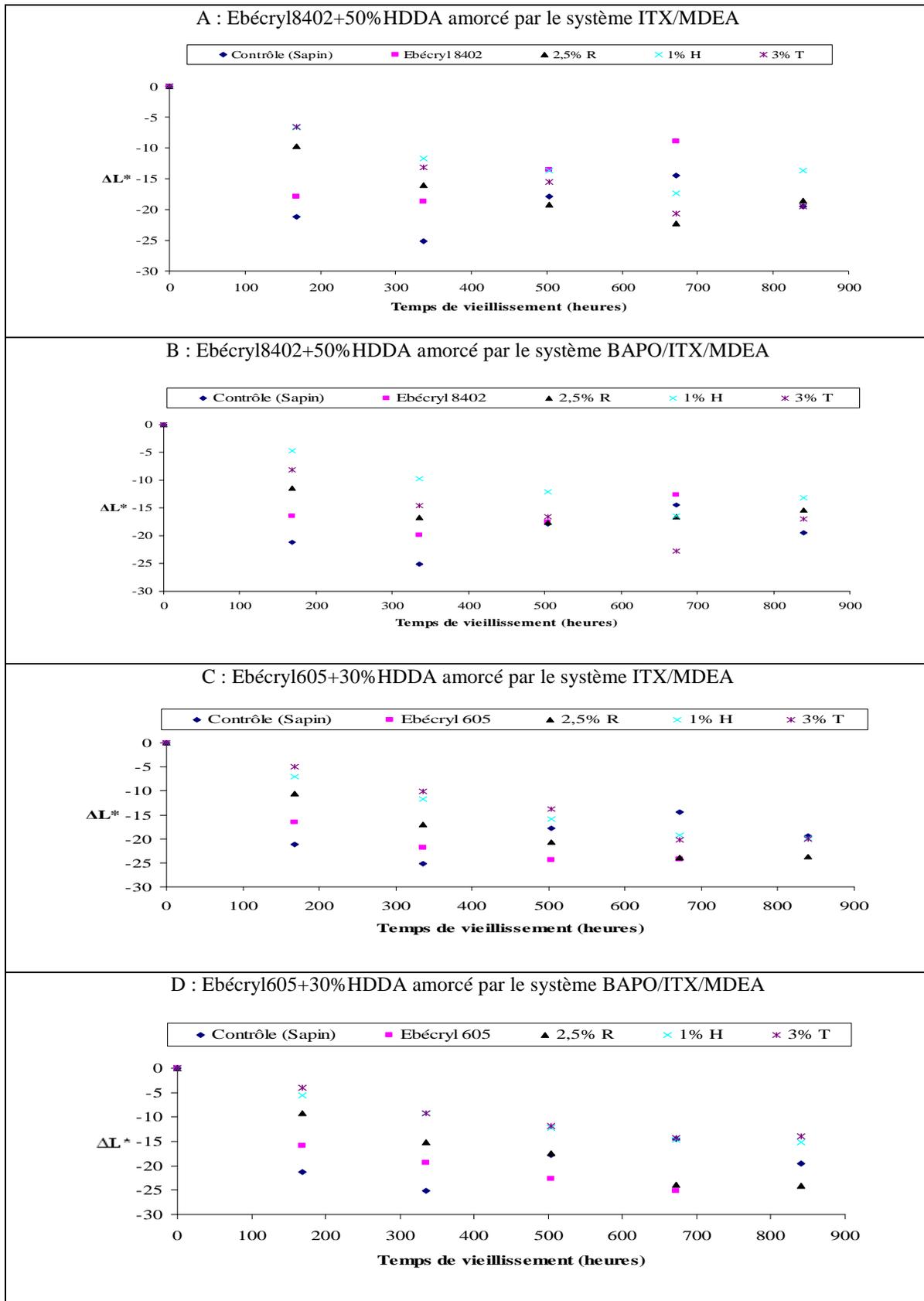


Figure 3. 22 : Variation de la clarté (ΔL^*) du bois de *sapin* recouvert des différentes finitions : A, B, C et D en présence de différents absorbeurs UV, R : Rhodigard S100, H : Hombitec RM400 et T : Tinuvin1130, durant un vieillissement humide accéléré au QUV

Les modifications de couleur qui interviennent lors du vieillissement du bois de chêne avec les formulations précédentes sont plus complexes que pour le bois de sapin (**Figure 3.23 et 3.24**). La variation de la couleur du bois de chêne semble être aléatoire au cours du vieillissement. Les deux formulations à base d'Ebécyrl 8402 (**Figure 3.23 A et B**) montrent que l'augmentation de l'écart de couleur (ΔE^*) est constante pendant la période de vieillissement. Par contre, pour les deux formulations à base d'Ebécyrl 605 (**Figure 3.23 C et D**), on constate une variation de couleur de même tendance que celle observée sur le sapin. L'analyse des courbes de variation de la luminance (ΔL^*) (**Figure 3.24 A et B**) montre que le bois de chêne qui est un bois foncé s'éclaircit (ΔL^* augmente) avec le vieillissement. En outre, nous constatons que pour toutes les formulations testées, les absorbeurs UV : Rhodigard S100, Hombitec RM400 et Tinuvin1130 ne semblent pas avoir un rôle de protection significatif contre la photodégradation.

A ces variations de couleur, s'ajoutent des modifications de l'aspect de surface des échantillons en test en particulierité l'apparition de craquelures. Les éprouvettes se dégradent fortement au cours des 800 heures d'exposition. L'altération des revêtements s'amorce dès les premières heures de test. Le **tableau 3.11** montre l'évolution de chaque type de système et d'essence. Au bout des 840 heures d'exposition, nous constatons que tous les systèmes sur les deux essences de bois atteignent la cotation 5 (selon la norme ISO 4628/4) ce qui exprime une dégradation très avancée du revêtement

Dans le cadre d'un projet financé par l'Ademe sur le vieillissement de formulations photopolymérisables, une étude a été menée par Podgorski et al (2006) au CTBA en concertation avec notre laboratoire pour le choix des formulations. Ces dernières sont de même composition chimique que celles utilisées dans notre étude. L'analyse du vieillissement a été réalisée par le suivi de la température de transition vitreuse (T_g) au cours du temps. En rappel, la température de transition vitreuse correspond au point de passage d'un film de l'état cassant à l'état souple et élastique par échauffement, ou à la transformation inverse, sous l'effet d'un refroidissement.

Les variations de T_g sont comparables à celles qui ont été constatées dans d'autres études sur des produits de finitions traditionnels à base de résine alkyde ou acrylique (Podgorski et al, 1994 et 1996). La tendance générale est une augmentation de la T_g durant les premiers mois de vieillissement puis une stabilisation autour de 35°C. les résultats obtenus varient d'un système de finition à un autre. Ainsi, les variations de T_g sont parfois faibles, d'autres fois peuvent atteindre une dizaine de degrés ou plus (de 15 à 50°C).

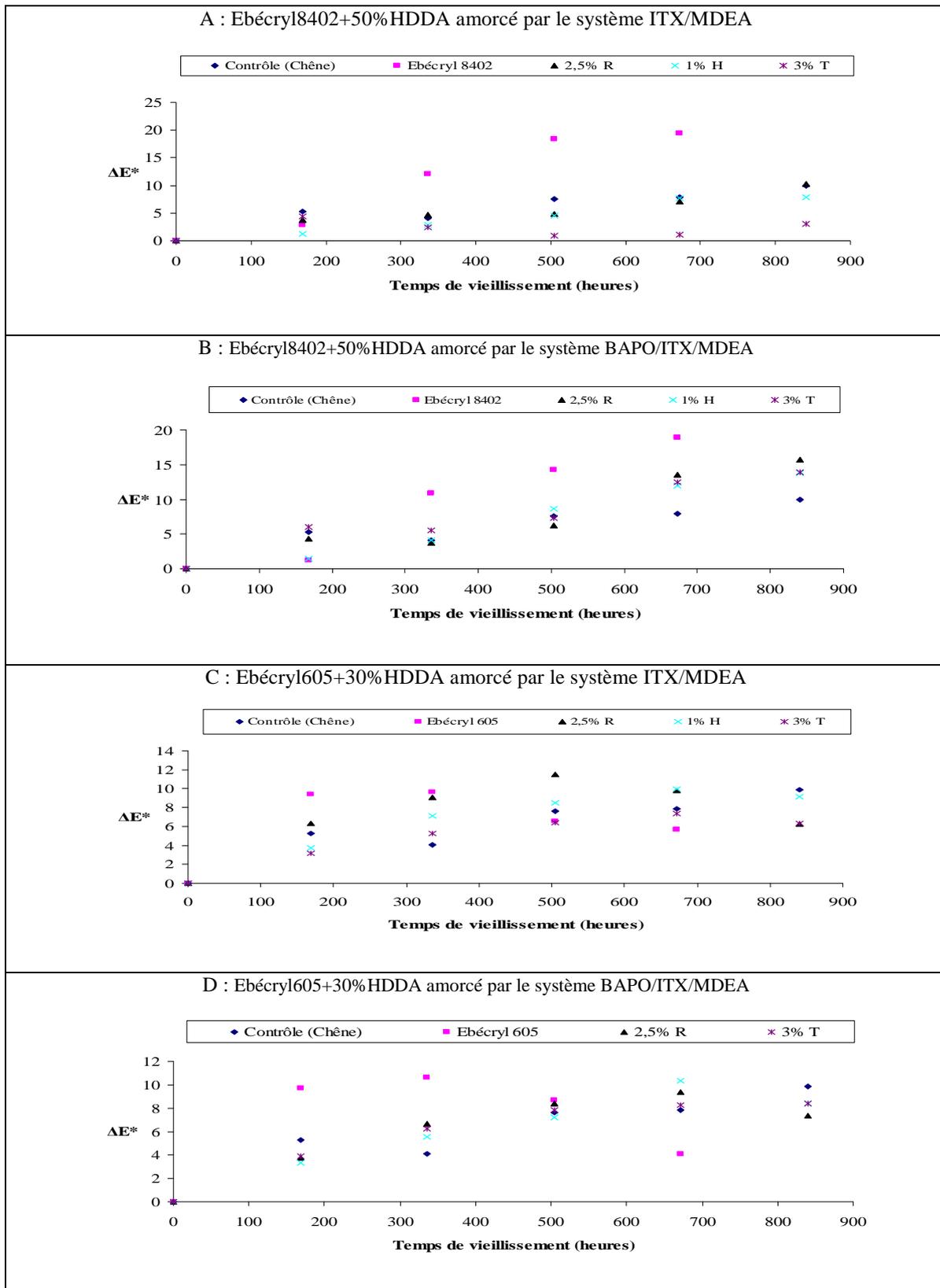


Figure 3. 23 : Variation de la couleur(ΔE^*) du bois de **chêne** recouvert des différentes finitions : A, B, C et D en présence de différents absorbeurs UV, R : Rhodigard S100, H : Hombitec RM400 et T : Tinuvin1130, durant un vieillissement humide accéléré au QUV

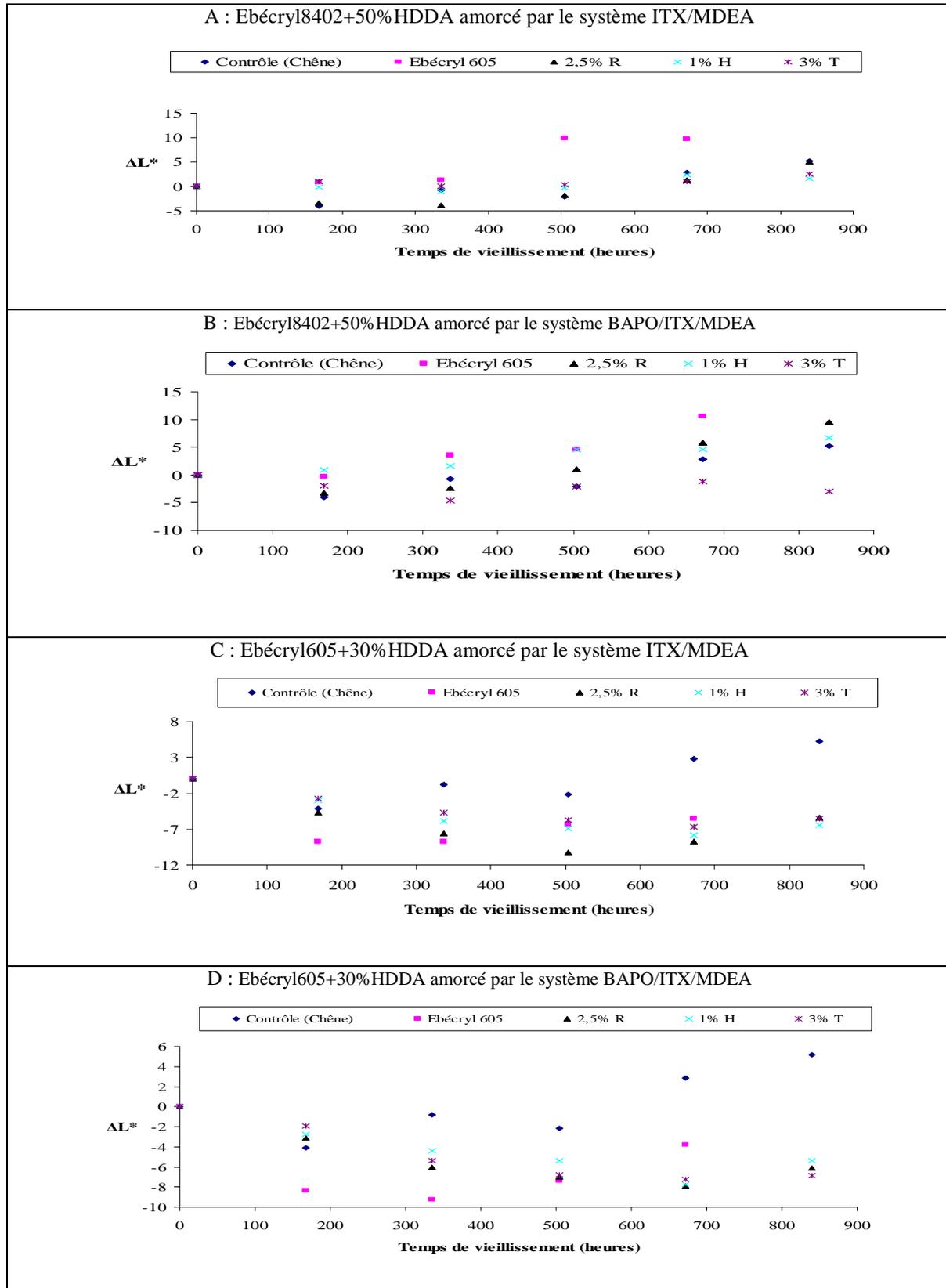


Figure 3. 24 : Variation de la clarté (ΔL^*) du bois de *chêne* recouvert des différentes finitions : A, B, C et D en présence de différents absorbeurs UV, R : Rhodigard S100, H : Hombitec RM400 et T : Tinuvin1130, durant un vieillissement humide accéléré au QUV

Dans le cas présent, l'augmentation de Tg traduit une polymérisation initiale incomplète et une poursuite de la réticulation lors du vieillissement, en particulier lors de l'exposition au rayonnement UV. Cette réticulation incomplète pourrait expliquer aussi dans notre cas, les variations de couleur complexes qu'on a observé en particulier avec le chêne.

Tableau 3. 11 : Evolution des craquelures au cours du vieillissement des formulations sur sapin et chêne

Essence	Résine	Système amorceur	Absorbant UV	Temps de vieillissement (heures)				
				168	336	504	672	840
Chêne	8402+50% HDDA	ITX/MDEA	Rhodigard	1	3	5	5	5
			Tinuvin1130	3	5	5	5	5
			Hombitec	0	4	5	5	5
		BAPO/ITX/MDEA	Rhodigard	2	5	5	5	5
			Tinuvin1130	3	5	5	5	5
			Hombitec	2	5	5	5	5
	Eb605+50% HDDA	ITX/MDEA	Rhodigard	1	2	4	5	5
			Tinuvin1130	0	1	2	4	5
			Hombitec	1	3	4	5	5
		BAPO/ITX/MDEA	Rhodigard	0	2	3	4	5
			Hombitec	0	1	2	4	5
			Tinuvin1130	0	1	2	3	5
Sapin	8402+50% HDDA	ITX/MDEA	Rhodigard	2	5	5	5	5
			Tinuvin1130	2	5	5	5	5
			Hombitec	1	4	5	5	5
		BAPO/ITX/MDEA	Rhodigard	2	5	5	5	5
			Tinuvin1130	2	4	5	5	5
			Hombitec	3	5	5	5	5
	Eb605+50% HDDA	ITX/MDEA	Rhodigard	0	1	2	4	5
			Tinuvin1130	0	0	1	3	5
			Hombitec	1	4	4	5	5
		BAPO/ITX/MDEA	Rhodigard	0	0	1	4	5
			Hombitec	0	0	0	0	1
			Tinuvin1130	0	0	0	1	3

3.1. Suivi du vieillissement par spectroscopie infrarouge

Pour une analyse plus approfondie du vieillissement, nous avons réalisé par spectroscopie infrarouge en mode ATR des spectres sur les mêmes systèmes de finitions appliqués sur du chêne et du sapin avant vieillissement et après plus de 1000 heures d'exposition. Pour ressortir l'effet « essence de bois » les mêmes systèmes ont été appliqués dans les mêmes

conditions sur des plaques de verre (les systèmes appliqués sur les plaques de verre n'ont pas été vieillis). Les résultats obtenus sont les suivants :

3.1.1 Cas de la résine Ebecryl 605

Les spectres de la résine Eb605 (époxy acrylate) avant vieillissement ne présentent pas de différences significatives quel que soit le support sur lequel la résine est appliquée, chêne, sapin ou verre (**Figure 3.25**). Après vieillissement, l'allure générale des spectres de la résine Eb605 amorcée par les systèmes ITX/MDEA et BAPO/ITX/MDEA sans absorbeurs UV appliqués sur chêne ou sapin reste globalement la même (**Figures 3.26 et 3.27 et Annexe 2**)

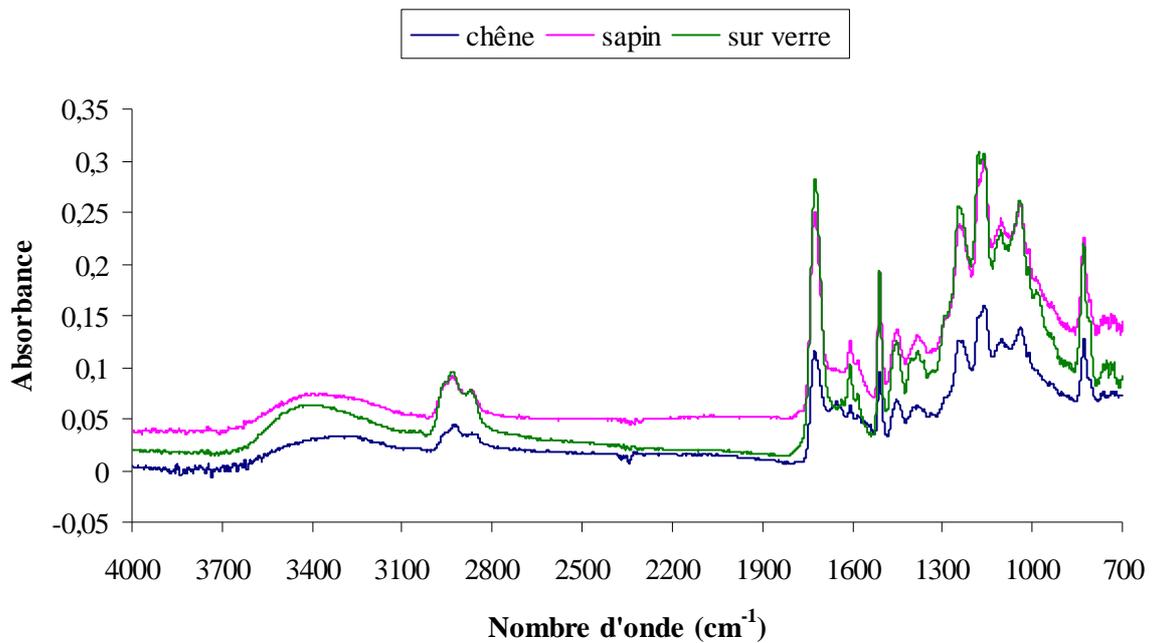


Figure 3. 25 :Spectres infrarouges de la résine Ebecryl 605 amorcée par l'ITX/MDEA appliquée sur le bois de *sapin* et de *chêne* et sur plaque de *verre* avant vieillissement

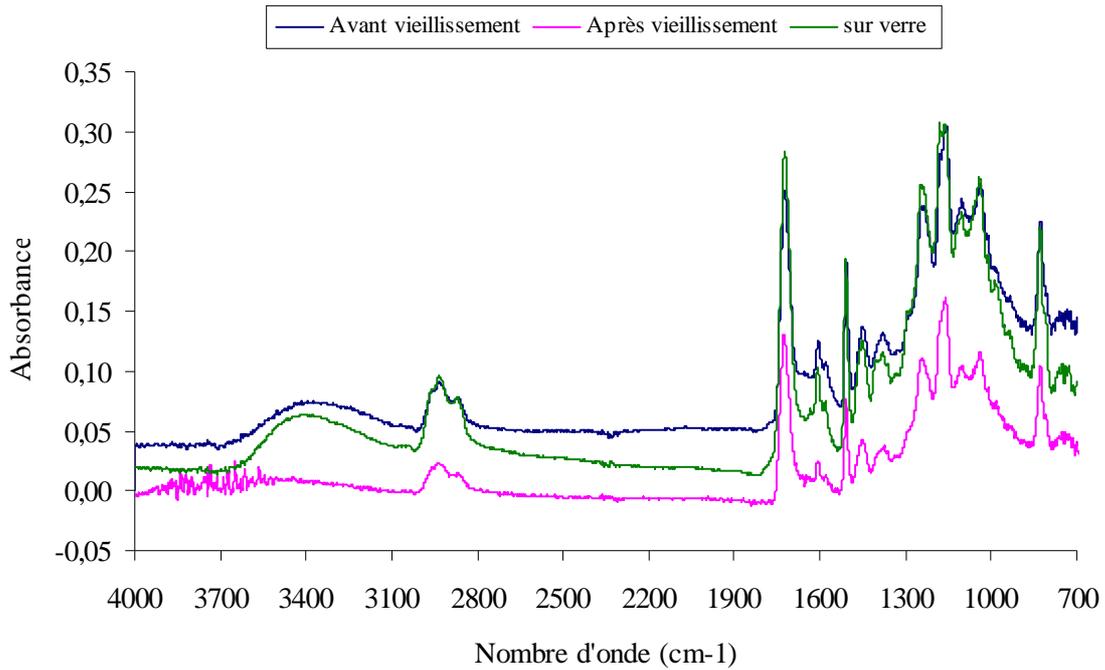


Figure 3. 26 : Spectres infrarouges de la résine Ebecryl 605 amorcée par l'ITX/MDEA appliquée sur le bois de *sapin* avant et après vieillissement

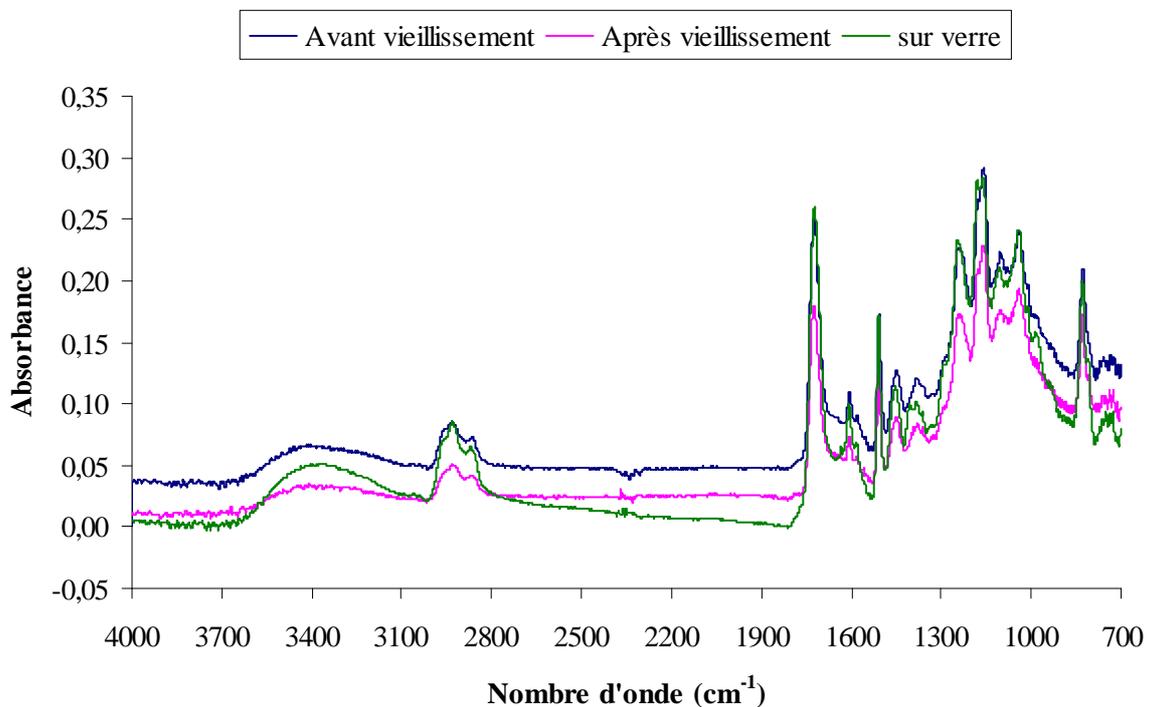


Figure 3. 27 : Spectres infrarouges de la résine Ebecryl 605 amorcée par le BAPO/ITX/MDEA appliquée sur le bois de *sapin* avant et après vieillissement

En revanche, l'ajout des absorbeurs UV dans les systèmes entraîne des variations importantes. Dans le cas des systèmes avec Tinuvin 1130 (sur chêne ou sapin), on constate après vieillissement, une diminution de la bande $\nu\text{C}=\text{O}$ à 1720 cm^{-1} qui témoigne de la dégradation de l'acrylate.

Nous constatons parallèlement l'apparition de bandes d'élongation asymétrique et symétrique de groupements carboxylates respectivement à 1560 cm^{-1} et 1390 cm^{-1} , de même qu'une augmentation de la bande $\nu\text{O-H}$ à 3400 cm^{-1} qui proviendrait de la dégradation du film par hydrolyse des fonctions acrylates en carboxylates et sans doute en alcools. La modification de la bande des élongations OH peut également provenir d'une présence d'eau à la surface du film plus importante due à une augmentation de son caractère hydrophile (**Figure 3.28 et Annexe 2**).

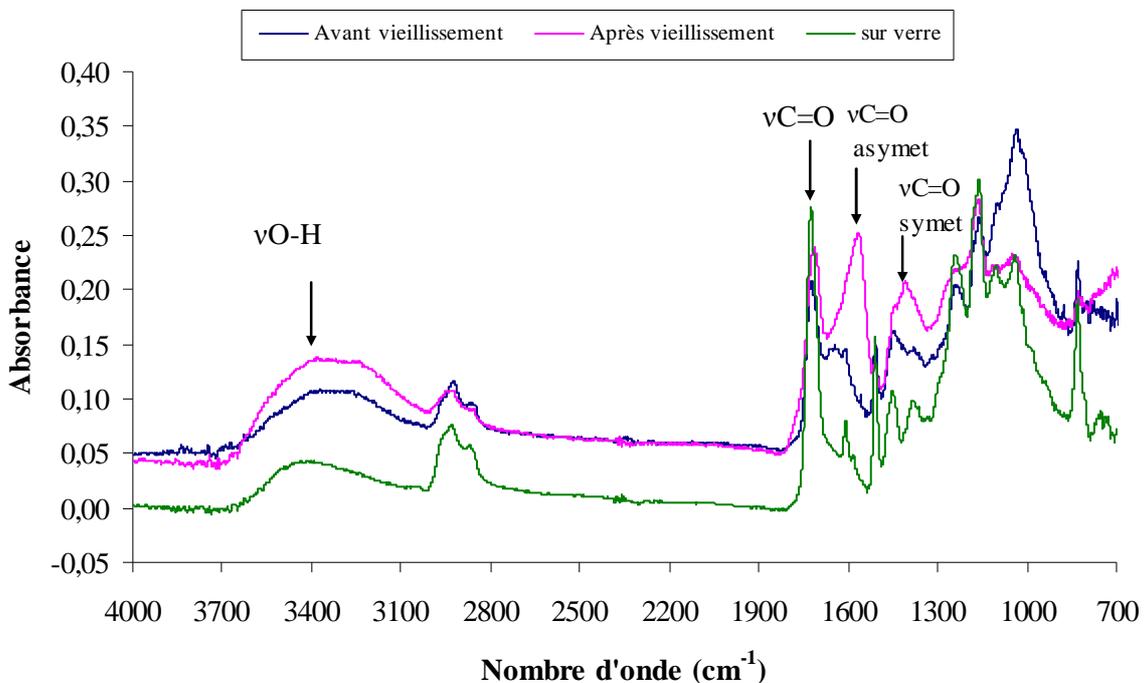


Figure 3. 28 : Spectres infrarouges de la résine Ebecryl 605 amorcée par le BAPO/ITX/MDEA avec le Tinuvin 1130 appliquée sur le bois de *sapin* avant et après vieillissement

Dans le cas des systèmes avec l'absorbeur UV Rhodigard S100, nous constatons les variations de ces mêmes bandes mais elles sont moins prononcées (**Figure 3.29 et annexe 2**).

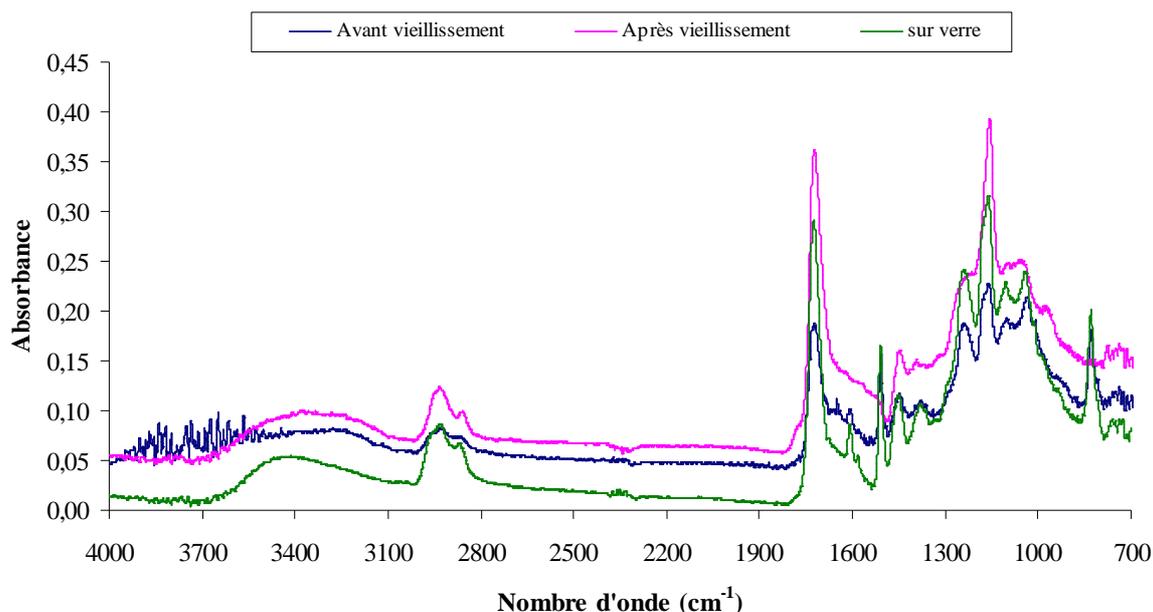


Figure 3. 29 : Spectres infrarouges de la résine Ebecryl 605 amorcée par le BAPO/ITX/MDEA avec le Rhodigard S100 appliquée sur le bois de *sapin* avant et après vieillissement

En résumé, le film de finition à base d'Ebecryl 605 amorcée par les systèmes ITX/MDEA ou BAPO/ITX/MDEA présente de meilleures propriétés en absence d'absorbeur ou avec le Rhodigard S100. Par contre avec Tinuvin 1130, il se dégrade considérablement.

3.1.2 Cas de la résine Ebecryl 8402

Ebecryl 8402 amorcée par l'ITX/MDEA appliquée sur le chêne

Les spectres de la résine Ebecryl 8402 (uréthane-acrylate) font systématiquement apparaître les bandes d'élongation et de déformation des groupements caractéristiques. On repère ainsi quatre bandes importantes dont on va suivre l'évolution après vieillissement. Il s'agit de : ν N-H vers $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ des uréthanes, ν C-H vers $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ des alkyles, ν C=O vers $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ des acrylates et δ N-H à 1512 cm^{-1} des amides.

Pour la résine amorcée par le système ITX/MDEA sans absorbeur, le vieillissement ne semble avoir aucun effet sur l'allure générale du spectre (position et intensité des bandes non modifiées) (**Figure 3.30**).

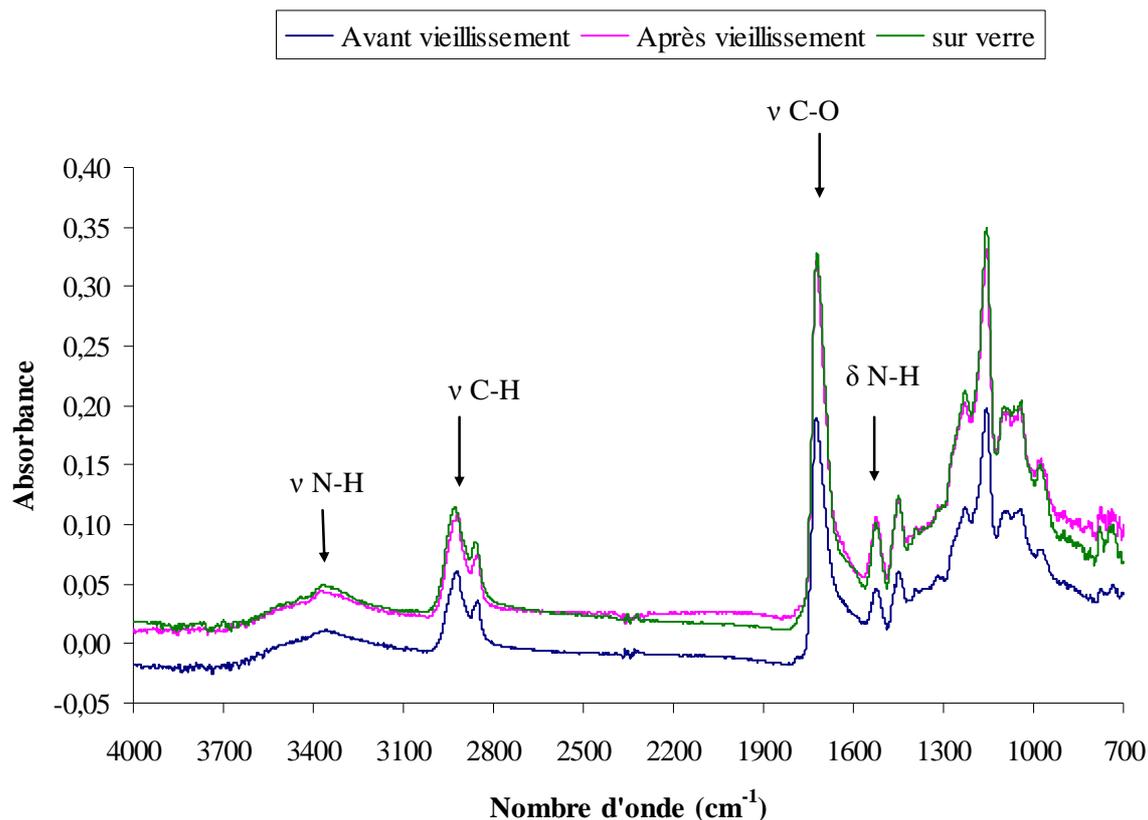


Figure 3. 30 : Spectres infrarouge de la résine Ebecryl 8402 amorcée par l'ITX/MDEA appliquée sur le bois de **chêne** avant et après vieillissement

L'introduction des absorbeurs UV dans le système entraîne quant à elle des changements importants. Avant vieillissement, le spectre présente en plus des pics précédemment pointés, un pic à 1644 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} pour les systèmes contenant respectivement le Tinuvin et le Rhodigard (**Figures 3.31 et 3.32**). Cette vibration d'élongation $\nu\text{C}=\text{O}$ est typique des groupements uréthane et semblerait indiquer que la polymérisation du film en présence d'absorbeurs UV n'est pas homogène mais qu'au contraire des phénomènes de ségrégation se produisent pendant le processus de durcissement. Le film analysé dans ce cas ne présente pas les mêmes caractéristiques que celui obtenu sans absorbeur.

Dans le cas du système à base de Tinuvin 1130, on peut observer après vieillissement que l'intensité des bandes $\delta\text{N-H}$, $\nu\text{N-H}$ et $\nu\text{C}=\text{O}$ diminuent de façon sensible alors que celle de $\nu\text{C-H}$ reste inchangée. Il y aurait donc dégradation préférentielle de l'uréthane.

Dans le cas du système à base du Rhodigard S100, nous constatons après vieillissement que non seulement les bandes $\delta\text{N-H}$, $\nu\text{N-H}$ et $\nu\text{C}=\text{O}$ diminuent mais celle de $\nu\text{C-H}$ aussi présente

une baisse sensible. On peut supposer que cet absorbeur UV à base de CeO_2 présenterait des propriétés photocatalytiques.

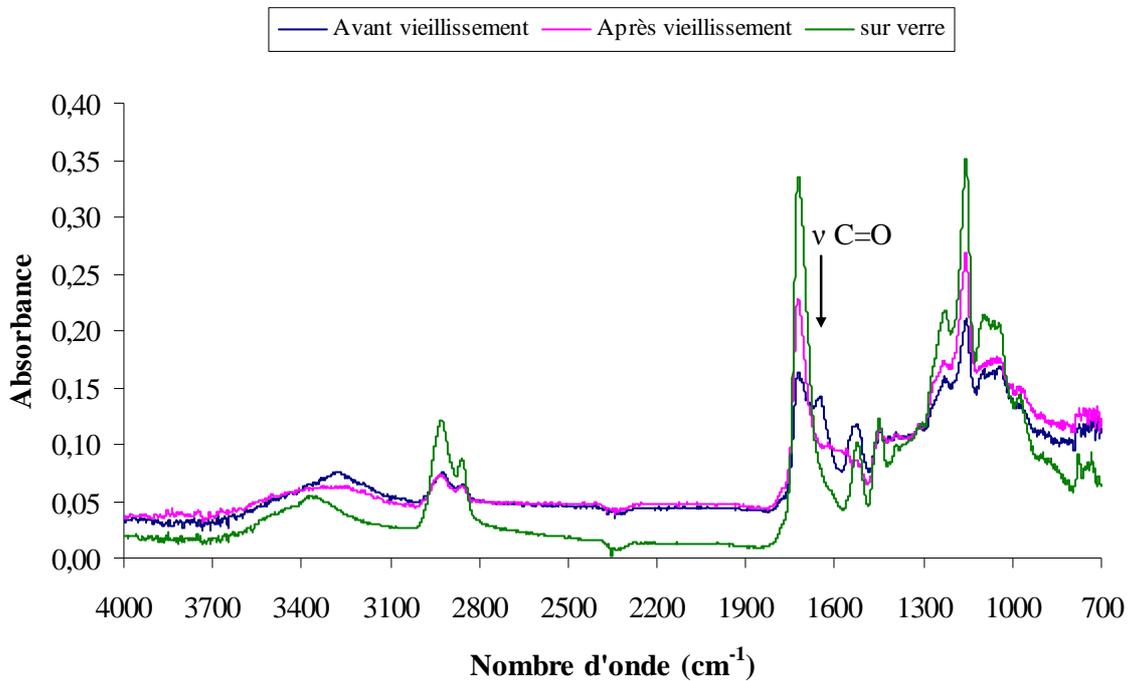


Figure 3. 31 : Spectres infrarouges de la résine Ebecryl 8402 amorcée par l'ITX/MDEA avec le Tinuvin 1130 appliquée sur le bois de **chêne** avant et après vieillissement

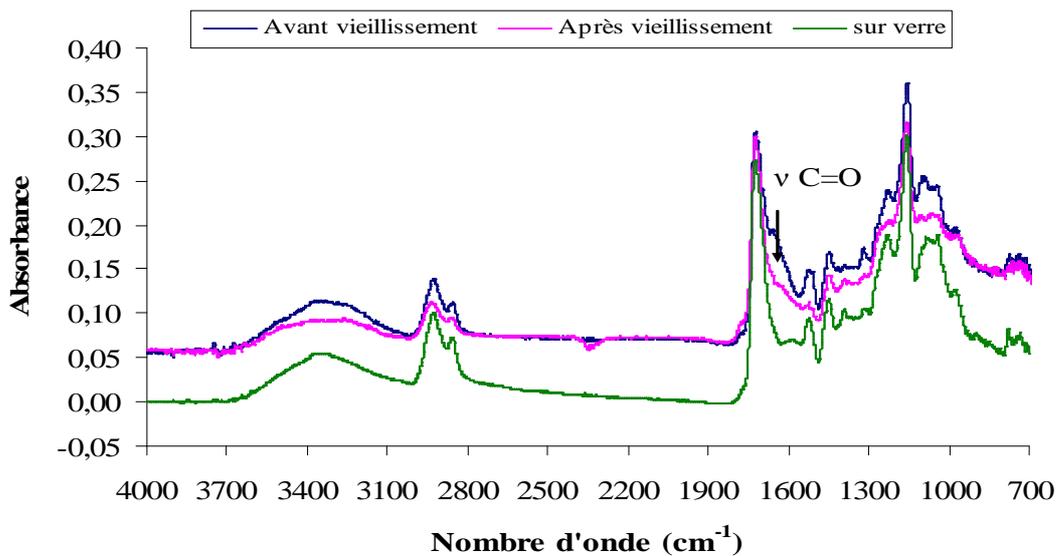


Figure 3. 32 : Spectres infrarouges de la résine Ebecryl 8402 amorcée par l'ITX/MDEA avec le Rhodigard S100 appliquée sur le bois de **chêne** avant et après vieillissement

Ebecryl 8402 amorcée par l'ITX/MDEA appliquée sur le sapin

Lorsque les mêmes formulations avec ou sans absorbeurs sont appliquées sur le sapin, certaines observations ne tiennent pas forcément.

En absence d'absorbeurs UV, le film avant ou après vieillissement présente la même allure (Figure 3.33).

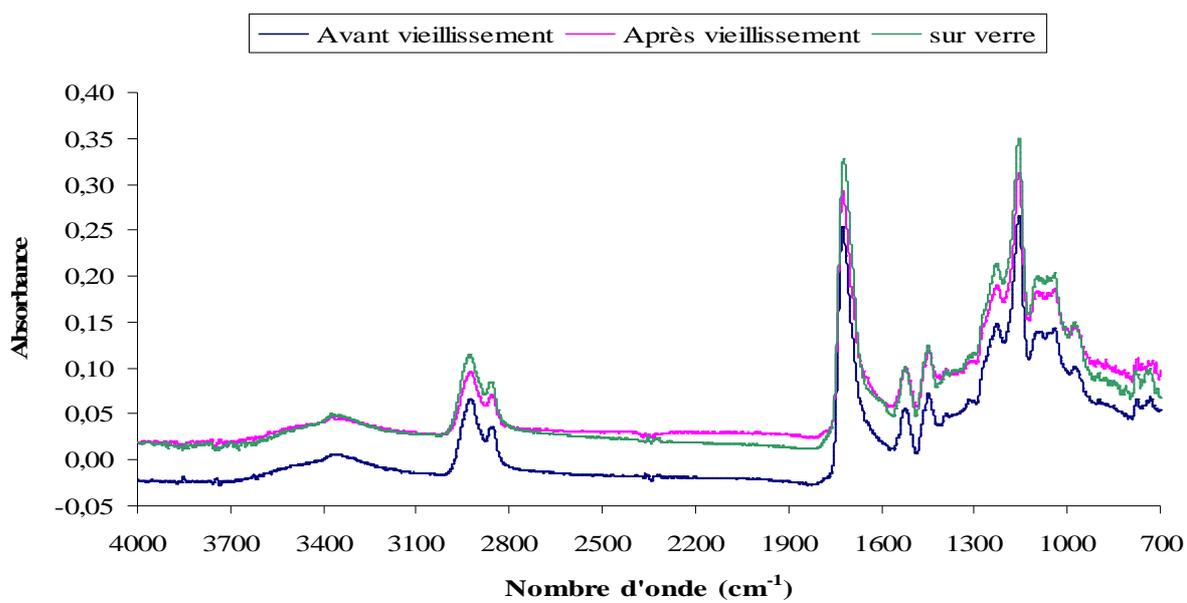


Figure 3. 33 : Spectres infrarouges de la résine Ebecryl 8402 amorcée par l'ITX/MDEA appliquée sur le bois de *sapin* avant et après vieillissement.

Les figures 3.34 et 3.35 montrent que l'ajout d'absorbeurs UV ne modifie pas la nature du film polymère formé en n'entraînant apparemment pas de phénomènes de ségrégation de l'uréthane (en effet, on n'observe pas de bande d'élongation $\nu\text{C}=\text{O}$ vers 1640 cm^{-1}). Après vieillissement, seule la bande $\delta\text{N-H}$ vers 1510 cm^{-1} diminue sans que la bande $\nu\text{N-H}$ soit modifiée pour le système à base de Tinuvin 1130. Ce comportement pourrait s'expliquer par une différence de perméabilité des films formés sur chêne ou sur sapin vis à vis de l'eau.

Il est connu que dans les finitions photosensibles, le film durcit plus rapidement sur le sapin que sur le chêne. Des études (Mauguiere-Guyonnet, 2004 et Sylla, 2001) qui ont porté sur l'influence des molécules phénoliques modèles des extractibles du bois ont montré des effets inhibiteur et retardateur de ces dernières sur la réticulation. Le sapin étant une essence relativement pauvre en substances extractibles, on n'observe pas les phénomènes de retard ou d'inhibition de la polymérisation dus à la présence de telles molécules comme dans le cas du chêne plus riche en extractibles.

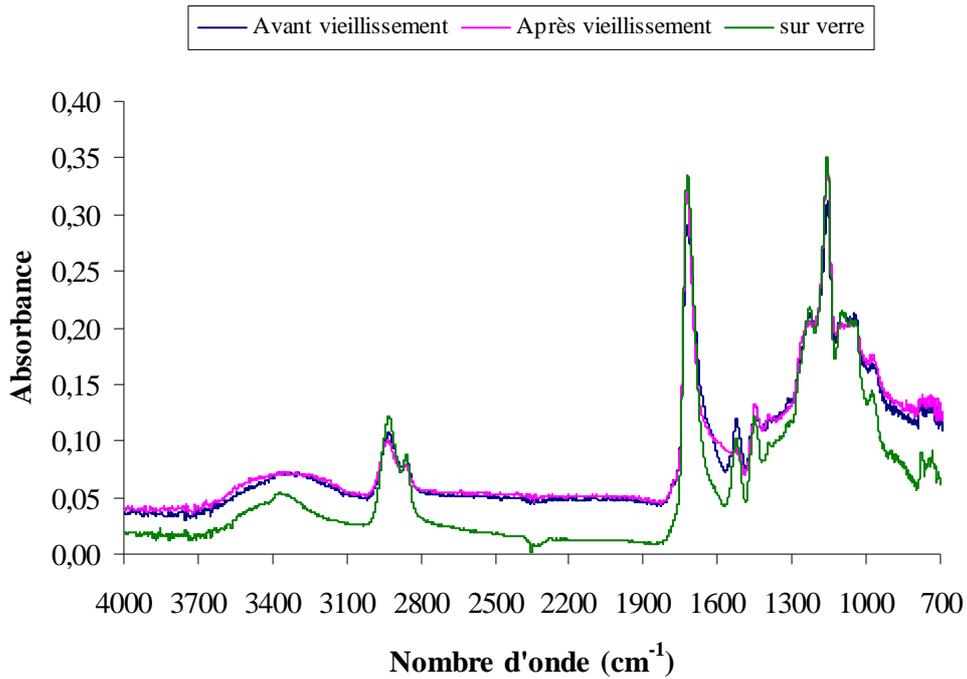


Figure 3. 34 : Spectres infrarouges de la résine Ebecryl 8402 amorcée par l'ITX/MDEA avec le Tinuvin 1130 appliquée sur le bois de *sapin* avant et après vieillissement.

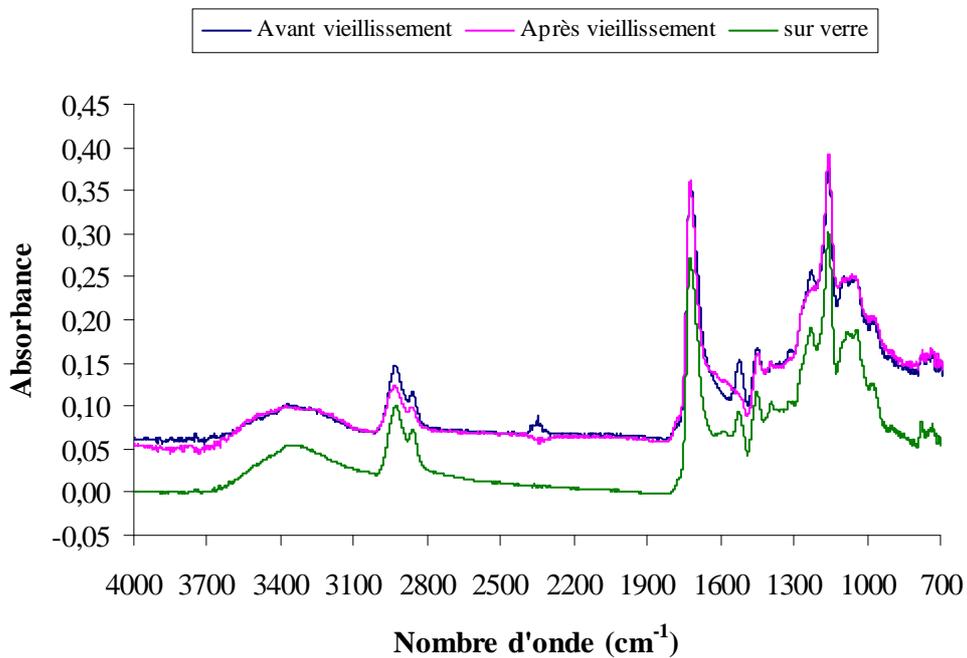


Figure 3. 35 : Spectres infrarouges de la résine Ebecryl 8402 amorcée par l'ITX/MDEA avec le Rhodigard S100 appliquée sur le bois de *sapin* avant et après vieillissement

Ebecryl 8402 amorcée par le BAPO/ITX/MDEA appliquée sur le sapin

Avec les systèmes amorcés par le BAPO/ITX/MDEA, on arrive pratiquement aux mêmes conclusions que pour les systèmes amorcés par l'ITX/MDEA. En absence d'absorbeurs UV, on ne constate pas vraiment d'influence du vieillissement sur l'allure des spectres (**Annexe 3**). L'ajout des absorbeurs UV ne conduit pas a priori à la ségrégation de l'uréthane dans le film durci avant vieillissement (absence de la bande $\nu\text{C}=\text{O}$ vers 1640 cm^{-1}). En revanche, avec la présence des deux absorbeurs UV, on note que les bandes $\delta\text{N-H}$ et $\nu\text{C-H}$ diminuent, surtout avec l'absorbeur UV Rhodigard S100 à base de CeO_2 .

Ebecryl 8402 amorcée par le BAPO/ITX/MDEA appliquée sur le chêne

Les spectres infrarouges de la résine Ebecryl 8402 amorcée par le BAPO/ITX/MDEA seul et en présence d'absorbeurs UV sont reportés en **Annexe 3**. Leur analyse nous conduit aux mêmes observations que lors de l'amorçage avec le système ITX/MDEA.

Partie B : Finitions aqueuses

Les absorbeurs UV minéraux utilisés aujourd'hui n'ont été conçus à l'origine ni pour une application anti-UV, ni pour une protection spécifique du bois. Pour la plupart, il s'agit de minéraux pigmentaires blancs dont l'application a été détournée de leur fonction première (anti-UV dits de première génération). L'inconvénient majeur de ces matériaux est d'avoir un indice de réfraction élevé dans le visible, ce qui conduit à une forte diffusion des rayonnements et au blanchissement systématique de la matrice dans laquelle ils sont dispersés. L'un des principaux objectifs du projet AUVIB est le développement d'un anti-UV minéral de deuxième génération dont la composition et la morphologie sont optimisées pour une application spécifique d'absorbeur UV, pour une durabilité améliorée des systèmes bois-finitions transparentes.

Les progrès récents sur la dispersion des produits minéraux dans les résines permettent d'envisager leur utilisation dans les finitions transparentes. En effet, la stabilité photochimique remarquable de ces composés minéraux laisse présager une amélioration de la durabilité de la protection. Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet AUVIB qui est une suite au travail de thèse effectué au LERMAB par Aloui F., 2006, dont l'objectif est de chercher le rôle des absorbeurs UV inorganiques sur la photostabilisation des systèmes bois-finitions transparentes.

1. Caractérisation et propriétés des absorbeurs UV de deuxième génération

De nombreux composés minéraux ont été mis au point par nos partenaires dans le projet AUVIB. Ces produits ont fait l'objet d'une série de tests en vue de déterminer leurs structures et caractéristiques optiques. Nous nous sommes intéressés essentiellement aux produits en solution à savoir deux phases à base d'oxyde de titane : cubique et hexagonale (notées respectivement CUB et HTB) mis au point par l'ICMCB et un produit à base d'oxyde de cérium (noté RNE) mis au point par le LVC Rennes.

En effet, un bon absorbeur UV doit être capable d'absorber toutes les radiations de longueur d'onde inférieure à 400 nm et de transmettre tout le rayonnement de longueur d'onde supérieure. De plus, il ne doit pas présenter de propriétés photocatalytiques conduisant à la dégradation du bois et/ou des lasures.

Les spectres d'absorption UV-visible relatifs aux absorbeurs UV mis en solution sont représentés sur la **figure 3.36**. Nous constatons que l'absorbeur RNE du LVC Rennes

présente un seuil de coupure proche de la frontière UV-visible. Par contre les deux absorbeurs : CUB et HTB de l'ICMCB ont des longueurs d'onde de coupure largement inférieures, ils n'absorbent qu'une partie du domaine UV. Du fait de ce décalage de la longueur d'onde de coupure, on ne peut pas considérer les deux absorbeurs : CUB et HTB efficaces.

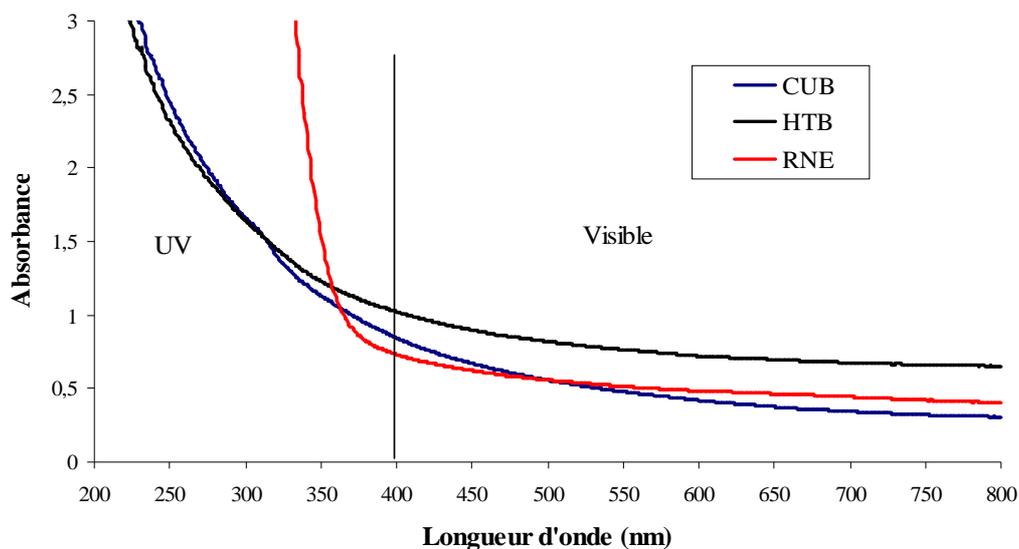


Figure 3.36 : Spectres d'absorption UV-visible des absorbeurs UV de deuxième génération (CUB, HTB et RNE)

Les tests photocatalytiques ont été réalisés par le laboratoire LIMPH en vue de mettre en évidence une éventuelle activité photocatalytique pouvant, au lieu de protéger le bois, accélérer sa dégradation. Pour deux raisons essentielles, les phénols sont utilisés pour tester les effets photo-catalytiques éventuels des absorbeurs UV avec le substrat bois :

- Comme déjà signalé en bibliographie (chapitre1), les groupements phénoliques entrent dans la constitution des chromophores du bois. Ces derniers absorbent fortement dans le domaine UV et ils sont ensuite facilement décomposés par photo-oxydation ce qui induit la formation de radicaux libres au niveau des groupements phénoliques ;
- Les phénols entrent dans la composition des extraits du bois facilement lessivables par l'eau ou les solvants organiques, ce qui suggère leur remontée à la surface du bois et leur interaction possible avec les absorbeurs UV. Ainsi, si ces absorbeurs dégradent le phénol, ils dégraderont nécessairement les phénols du bois ou les composants des vernis ou lasures dans lesquels ils seront utilisés.

Dans une solution aqueuse est dispersé le phénol (50 mg/L) et les absorbeurs UV CUB, HTB et RNE. Les suspensions ainsi obtenues sont ensuite éclairées par une lampe UV. Des prélèvements réguliers sont effectués à $t = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60$ et 75 minutes pour être analysés par spectroscopie UV-visible. L'idée est de suivre au cours du temps d'irradiation, l'évolution de la concentration du phénol et par la suite évaluer sa photodégradation.

Si l'absorbeur UV ajouté présente une activité photocatalytique, la photodégradation du phénol sera plus accentuée qu'en absence de celui-ci. Par contre, si l'ajout de l'absorbeur UV diminue la photodégradation du phénol, alors il est considéré intéressant pour la photostabilisation du bois. Les spectres d'absorption du phénol en présence des absorbeurs UV CUB, HTB et RNE sont présentés sur la **figure 3.37**. Nous constatons que la variation des spectres UV-visible au cours de l'irradiation n'est pas significative. Ces absorbeurs UV passent donc le « test phénol » et peuvent être considérés non photocatalytiques.

En plus des bonnes caractéristiques optiques, la granulométrie des poudres des anti-UV minéraux s'avère être un paramètre crucial. En effet, seule la synthèse de poudres nanométriques permet d'éviter tout phénomène de diffusion (blanchissement) et permettre à l'application une répartition homogène sur les surfaces à protéger. A cet effet, plus les poudres sont fines et meilleure est leur répartition à la surface du bois.

Dans le **tableau 3.12** est reportée la taille des particules des absorbeurs UV testés.

Tableau 3. 12 : Granulométrie des absorbeurs étudiés

Absorbeurs UV	Taille des particules (nm)
RNE	55 - 65
CUB	30 - 60
HTB	30 - 60
Hombitec RM 400	≈ 10
Rhodigard W200	10 - 100

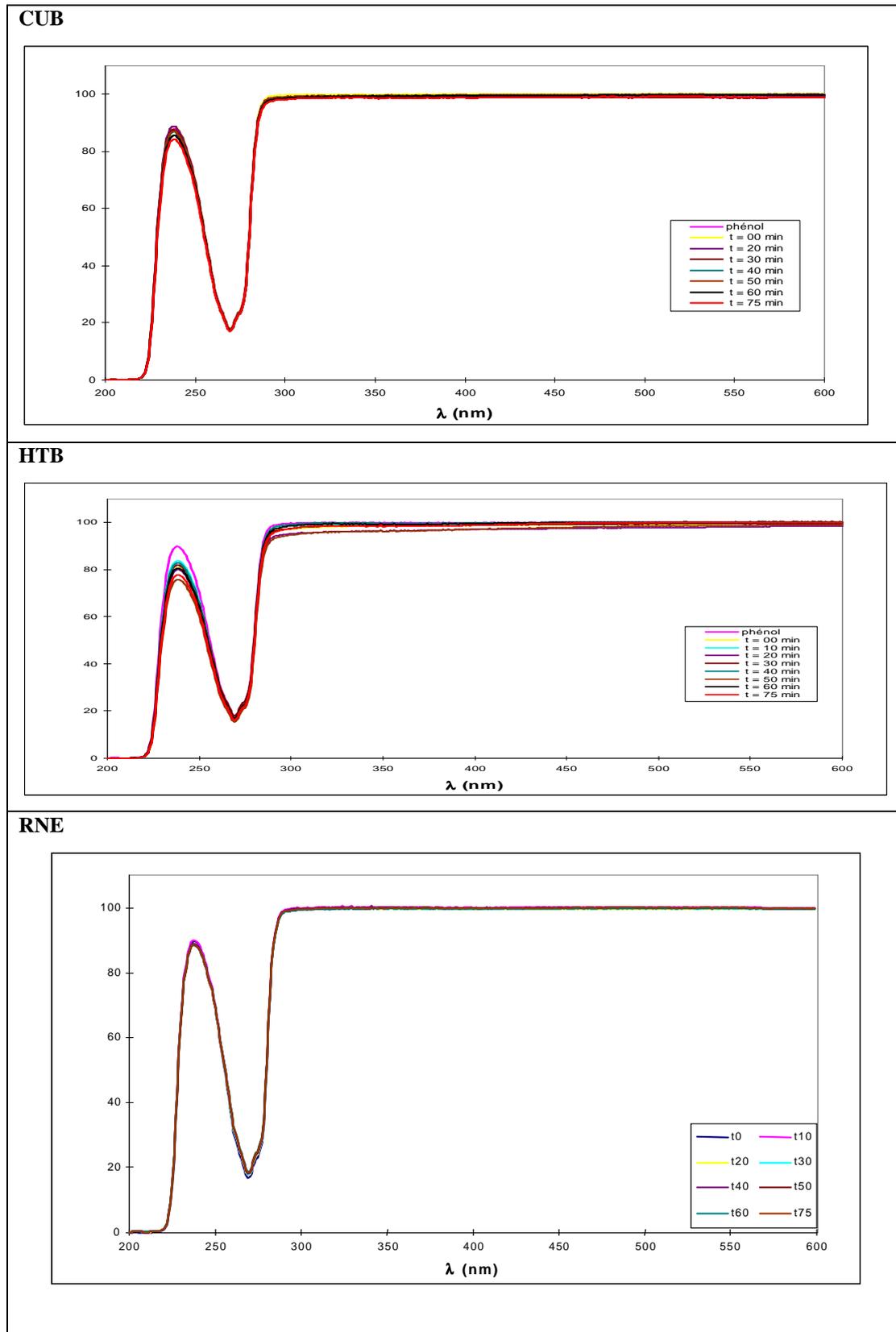


figure 3. 37 : Spectres de transmission UV-visible au cours de l'irradiation UV de suspensions de CUB, HTB et RNE dans une solution aqueuse de phénol enregistrés à $t=0, 10, 20, 30, 40, 50, 60$ et 75 minutes

2. Optimisation de la concentration et du mode d'application des nouveaux absorbeurs UV de deuxième génération

Les absorbeurs UV de deuxième génération (HTB, CUB et RNE) de nos partenaires, ayant été formulés à faible concentration, nous avons cherché dans un premier temps, à optimiser leur application et leur concentration. Ainsi, nous avons appliqué les absorbeurs soit en les incorporant dans la finition soit en les imprégnant dans le bois. En rappel, pour les systèmes ainsi testés, nous avons adopté la notation suivante (voir chapitre 2):

Système 1 : SC2321/85 seule (témoin)

Système 2 : AUV RNE Imprégné + sc2321/85

Système 3 : Mélange de l'AUV RNE à 0,5 % en masse et sc2321/85

Système 4 : Mélange de l'AUV RNE à 1 % en masse et sc2321/85

Système 5 : Mélange de l'AUV RNE à 2 % en masse et sc2321/85

Système 6 : AUV CUB5% Imprégné + sc2321/85

Système 167 : Mélange de l'AUV CUB5% à 0,12% en masse et sc2321/85

Système 8: AUV HTB5% Imprégné + sc2321/85

Système 9 : Mélange de l'AUV HTB5% à 0,12% en masse et sc2321/85

Système 10 : AUV CUB1% Imprégné + sc2321/85

Système 11 : Mélange de l'AUV CUB1% à 0,025% en masse et sc2321/85

Système 12: AUV HTB1% Imprégné + sc2321/85

Système 13 : Mélange de l'AUV HTB1% à 0,025% en masse et sc2321/85

Il est à signaler que lorsqu'il s'agit de mélanges, les solutions obtenues sont très diluées et d'aspects homogènes et transparents.

Les performances des systèmes ont été évaluées à partir de la variation de la couleur du bois ΔE^* mesurée dans le système CIE $L^* a^* b^*$.

Sur la **figure 3.38** sont reportées les modifications de couleur des différents systèmes de finition décrits précédemment après 336 heures de vieillissement sur du bois de chêne. Nous constatons que les systèmes avec imprégnation du bois par les absorbeurs (CUB, HTB et RNE), sont plus efficaces que les systèmes pour lesquels les absorbeurs sont mélangés à la finition. La faible performance des autres systèmes serait due à l'épaisseur très fine des films formés en raison de la dilution très élevée des solutions, d'où une faible proportion du liant dans les solutions. Il est connu que plus l'épaisseur du film est grande, meilleure est sa résistance (**Katangur et al 2006**). Ainsi, pour améliorer l'effet de photostabilisation,

l'épaisseur du film et la concentration des absorbeurs UV doivent être augmentées. Cependant, l'augmentation de la concentration est limitée par des problèmes de solubilité, de compatibilité, de perte de transparence ainsi que des contraintes commerciales (Valet, 1997).

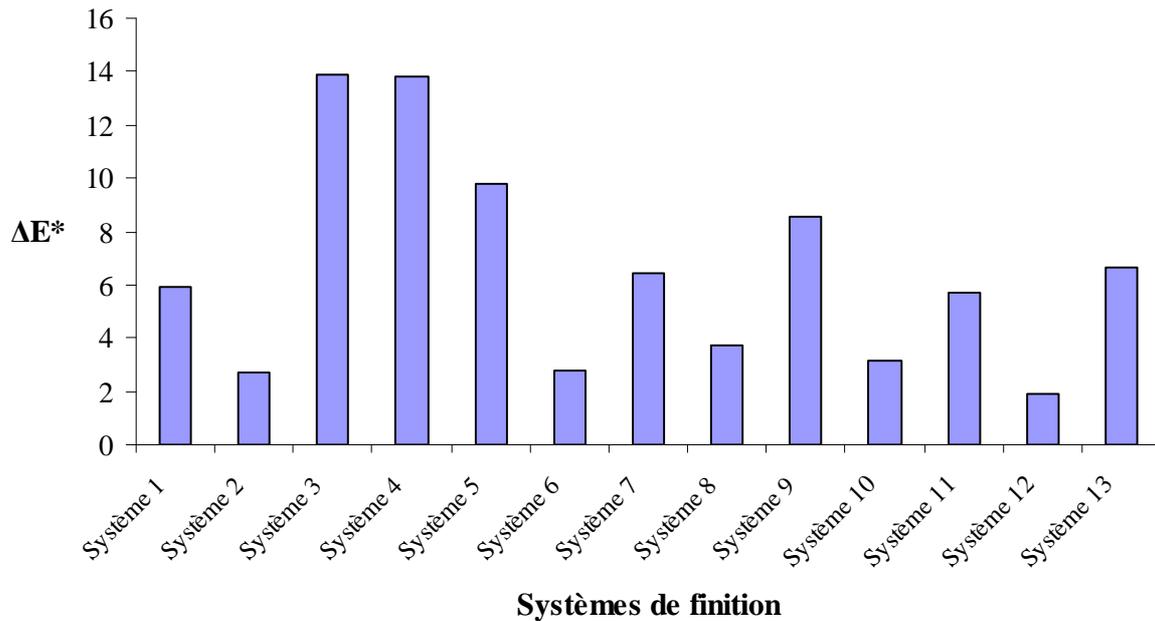


Figure 3. 38 : Variation de la couleur de bois de chêne après 336 heures de vieillissement accéléré en conditions extérieures

Ce premier résultat a motivé notre choix pour la suite de l'étude. Ainsi, nous avons retenu les systèmes de finition avec imprégnation par les absorbeurs UV CUB et HTB formulés à 5 g/L et le RNE formulé à 40 g/L. Ce dernier a aussi été testé en mélange à 2 % en masse avec la finition d'extérieure sc2321/85. A cause de leur très faible concentration, les absorbeurs UV CUB et HTB formulés à 1% ont été éliminés des tests à suivre. Dans le **tableau 3.13** sont récapitulés les systèmes de finition testés dans la suite de l'étude.

Tableau 3.13 : Récapitulatif des systèmes de finitions testés

Légende	Système de finition
sc2321/85	sc2321/85 seule
RNE Imp	AUV RNE 40% Imprégné + sc2321/85
RNE 2%	Mélange de l'AUV RNE à 2 % en masse et sc2321/85
CUB5% Imp	AUV CUB5% Imprégné + sc2321/85
HTB5% Imp	AUV HTB5% Imprégné + sc2321/85
TIN1130	Mélange de l'AUV Tinuvin 1130 à 3% en masse et sc2321/85
TIN5151	Mélange de l'AUV Tinuvin 5151 à 5% en masse et sc2321/85
HomRM400	Mélange de l'AUV Hombitec RM400 WP à 1% en masse et sc2321/85
Rhod W200	Mélange de l'AUV Rhodigard W200 à 2,5% en masse et sc2321/85

3. Vieillissement de type extérieur et évaluation des performances

Pour déterminer les performances des absorbeurs UV de deuxième génération synthétisés par nos partenaires vis à vis de la photostabilisation des systèmes bois-finition transparente, nous avons procédé à des tests de vieillissement accélérés de type extérieur. Les performances de ses absorbeurs ont été comparées à d'autres produits inorganiques (Hombitec RM400 et Rhodigard W200) et organiques (Tinuvin 1130 et Tinuvin 5151).

Le vieillissement complet concerne les systèmes de finition récapitulés dans le **tableau 3.13**. Le suivi du vieillissement est évalué par différents capteurs, à savoir la variation de couleur ΔE^* quantifié dans le système CIE $L^*a^*b^*$ et le degré de craquelage évalué par une observation visuelle selon la norme ISO 4628/4.

Cas du sapin

Les résultats montrant la dégradation du bois de sapin sont présentés sur la **figure 3.39** pour l'écart de couleur (ΔE^*) et la **figure 3.40** pour la variation de la clarté (ΔL^*). Les modifications importantes de l'écart de couleur apparaissent durant les premières heures d'exposition. Nous constatons l'apparition de deux groupes d'absorbeurs UV : Le premier constitue les moins performants dont font partie les nouveaux absorbeurs de deuxième génération (RNE , CUB et HTB) ainsi que le Rhodigard W200 qui suivent la même tendance que la références (la finition seule) avec un $\Delta E^* > 12$. Le deuxième groupe d'absorbeurs UV plus performants concerne les absorbeurs classiques organiques (Tinuvin1130 et

Tinuvin5151) et inorganiques (hombitec RM400) avec une valeur de $\Delta E^* < 5$. Au delà d'un certain nombre d'heures de vieillissement, l'écart de couleur pour les différents systèmes tend vers la même valeur. Il n'y a aucun absorbeur UV qui peut garantir une protection efficace dans le temps. Nous constatons aussi qu'il n'y a pas une variation bien régulière de l'écart de couleur. Cela est notamment vrai dans le cas du système à base de CUB. Ce comportement pourrait être expliqué par l'apparition de craquelures. En effet, le suivi du degré de craquelage (**Tableau 3.14**) montre que seuls ces systèmes présentent des fissures dès les premiers cycles de vieillissement.

En outre, l'augmentation de l'écart de la couleur des échantillons de bois de sapin est accompagnée d'un assombrissement. La clarté (ΔL^*) diminue pour tous les systèmes. Les absorbeurs classiques (Tinuvin1130, Tinuvin5151 et Hombitec RM400) sont ceux qui résistent le mieux à cet assombrissement.

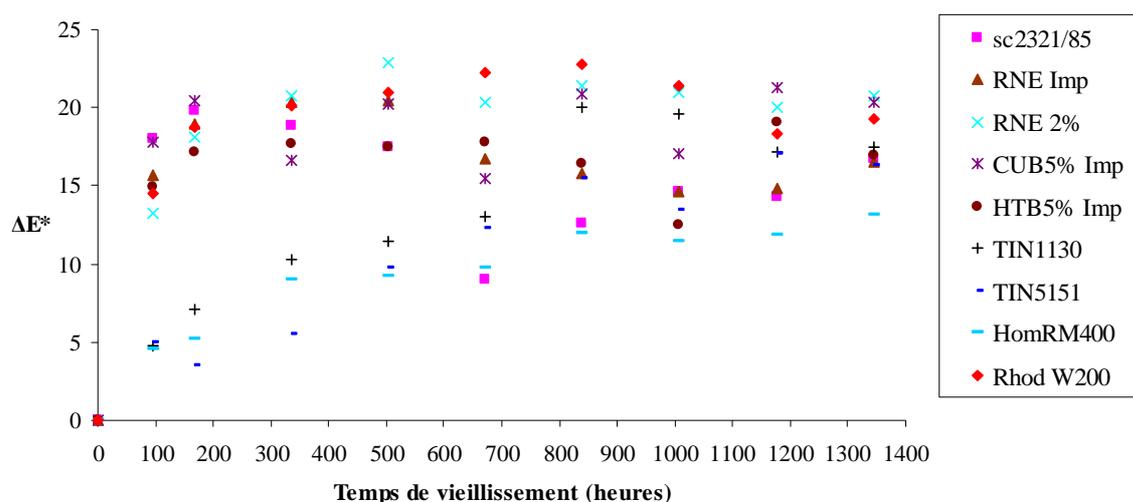


Figure 3. 39 : Variation de l'écart global de couleur (ΔE^*) au cours du vieillissement humide au QUV de la finition d'extérieur sc2321/85 avec différents absorbeurs UV sur le bois de sapin

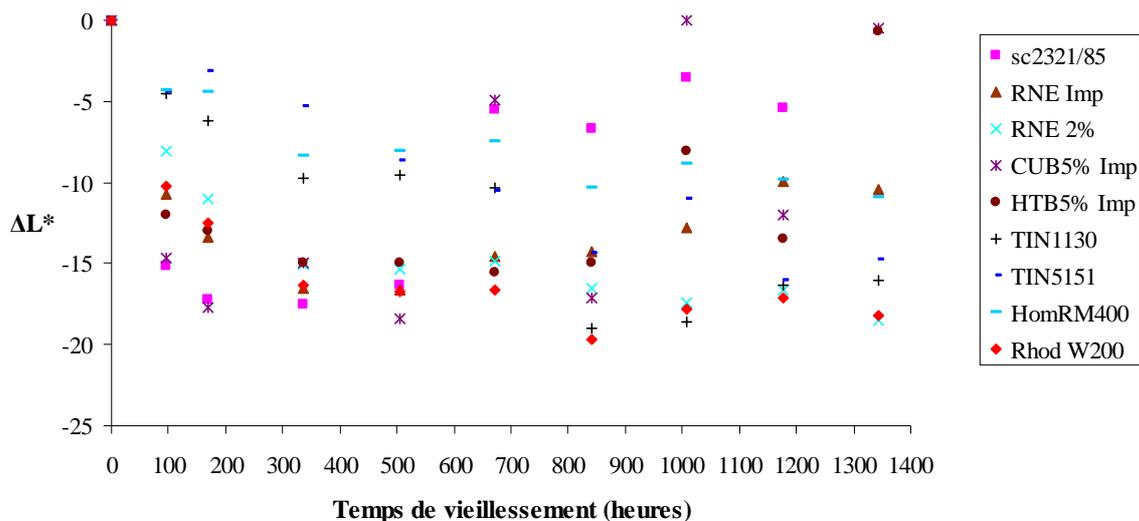


Figure 3. 40 : Variation de la luminance (ΔL^*) au cours du vieillissement humide au QUV de la finition d'extérieur sc2321/85 avec différents absorbeurs UV sur le bois de sapin

Tableau 3. 14 : Variation du degré de craquelage des revêtements sur le bois de sapin au cours du vieillissement. Norme ISO 4628/4

Absorbeurs UV	Temps de vieillissement							
	168	336	504	672	840	1008	1176	1344
sc2321/85	1	2	3	3	4	5	5	5
RNE Imp	1	2	3	4	-	5	5	5
RNE 2%	0	0	0	0	-	3	4	5
CUB5% Imp	0	0	1	2	3	4	5	5
HTB5% Imp	0	0	1	1	1	3	4	5
TIN1130	0	0	0	0	1	2	3	4
TIN5151	0	0	0	0	0	1	2	3
HomRM400	0	0	0	0	0	0	1	2
Rhod W200	1	2	3	3	4	5	5	5

Cas du chêne

Les résultats de vieillissement des systèmes de finition sur du bois de chêne montrent une augmentation de l'écart de couleur ΔE^* au cours du temps (**Figure 3.41**). Comme dans le cas du sapin, c'est pendant les premières heures d'exposition qu'apparaissent les variations notables de ΔE^* . On note que l'anti-UV RNE (sous les deux formes d'applications) rejoint le groupe des absorbeurs classiques performants. De l'analyse de la variation de la luminance ΔL^* , il ressort qu'en début de vieillissement, tous les systèmes s'assombrissent à l'exception du système RNE appliqué par imprégnation qui reste quasiment inchangé (**Figure 3.42**). Avec le temps d'exposition, ce système se comporte un peu comme les absorbeurs classiques (les Tinuvin 1130 et 5151 et l'Hombitec RM400). Les formulations contenant les absorbeurs CUB, HTB et Rhodigard W200 s'éclaircissent en suivant la même tendance que la référence (finition seule). Toutefois, si l'anti-UV RNE paraît avoir des performances au point de vue de la photostabilisation, il n'en est pas de même pour la tenue de la finition (craquelage). En effet, nous constatons une apparition précoce de craquelures (une valeur de 4 selon la norme ISO 4628/4 après seulement 400 heures de vieillissement) (**Tableau 4.14**).

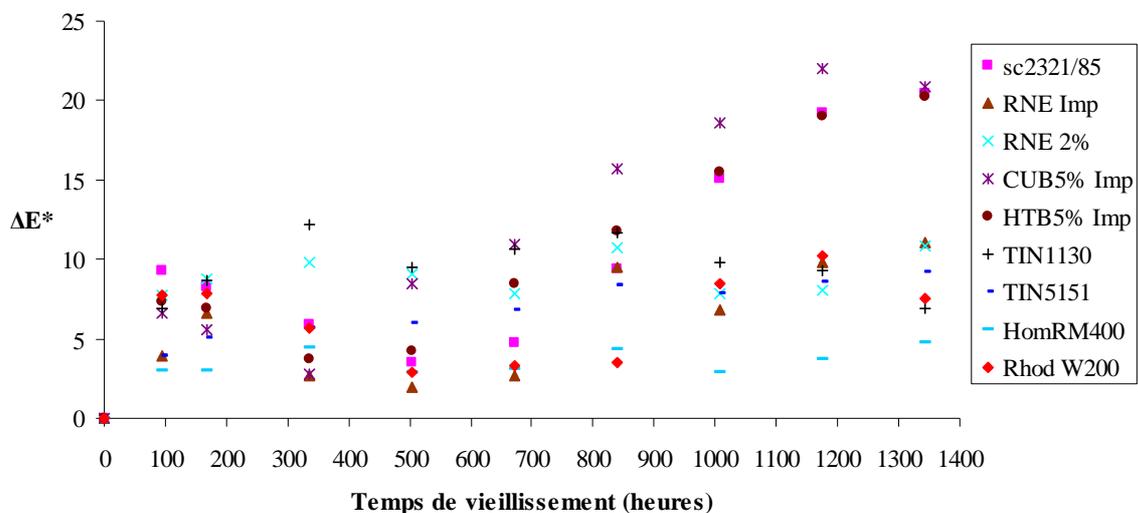


Figure 3. 41: Variation de l'écart global de couleur (ΔE^*) au cours du vieillissement humide au QUV de la finition d'extérieur sc2321/85 avec différents absorbeurs UV sur le bois de chêne

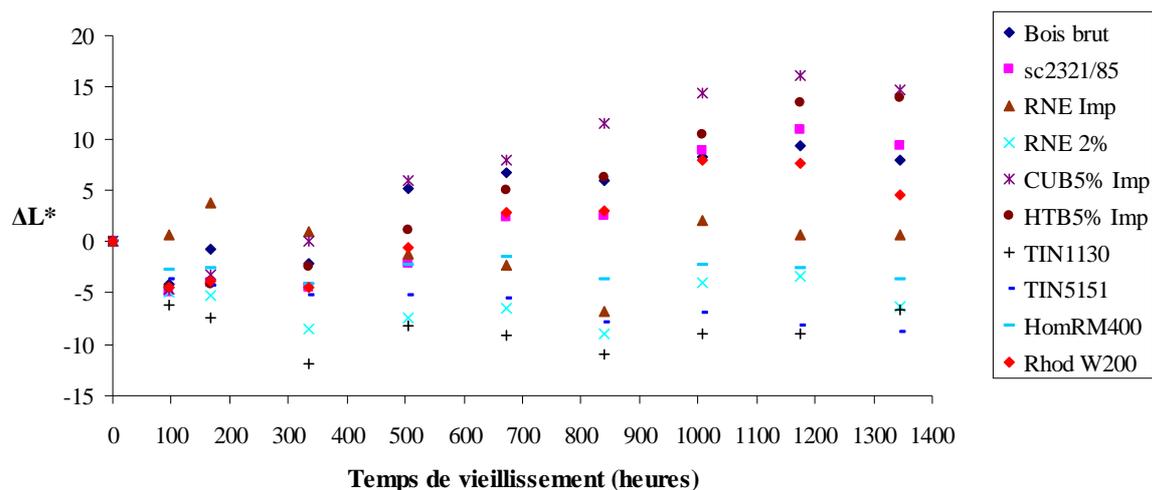


Figure 3. 42 : Variation de la luminance (ΔL^*) au cours du vieillissement humide au QUV de la finition d'extérieur sc2321/85 avec différents absorbeurs UV sur le bois de chêne

Tableau 3. 15 : Variation du degré de craquelage des revêtements sur le bois de chêne au cours du vieillissement. Norme ISO 4628/4

Absorbeurs UV	Temps de vieillissement							
	168	336	504	672	840	1008	1176	1344
sc2321/85	0	0	1	2	2	3	3	5
RNE Imp	0	0	4	4	-	5	5	-
RNE 2%	1	1	2	2	-	5	5	-
CUB5% Imp	0	1	1	1	1	2	3	5
HTB5% Imp	0	0	1	1	1	2	2	3
TIN1130	0	0	0	0	0	0	1	1
TIN5151	0	0	0	0	0	0	0	1
HomRM400	0	0	0	0	0	1	1	3
Rhod W200	0	0	1	1	1	2	3	5

Les propriétés optiques des absorbeurs UV de deuxième génération : RNE, HTB et CUB présagent de bonnes performances de protection, ce qui n'a pas été observé lors des essais de vieillissement. Pour comprendre ces médiocres performances et au vu des concentrations faibles des solutions en absorbeurs UV testées, nous nous sommes interrogés sur la répartition et la diffusion des nanoparticules des absorbeurs à la surface du bois lors de l'application. En effet, pour qu'il y ait protection, il faut réaliser une bonne couverture, en absorbeur, de la surface à protéger. Pour cela, nous avons effectué des observations au microscope optique. La **figure 3.43** représente la répartition des différents absorbeur UV à la surface du bois de chêne et de sapin et sur plaque de verre. Nous constatons des répartitions hétérogènes et insuffisantes des nanoparticules en plus de la formation d'agrégats par endroits à la surface des supports. Cette répartition pourrait donc expliquer en partie les médiocres performances des absorbeurs UV de deuxième génération.

Parallèlement à cette étude du vieillissement accéléré, nous avons mené une étude sur les mécanismes de la photodégradation du bois de sapin et de chêne sous une lumière de type solaire. Cette étude a mis en évidence le rôle important des radicaux phénoxyles formés à partir des chromophores phénoliques portés par les lignines et les substances extractibles. Il a été montré que les différents processus de dégradation s'accompagne de la formation de ces espèces radicalaires. La spectroscopie de résonance magnétique électronique permet de suivre la cinétique de formation de ces radicaux et leur concentration stationnaire lors de l'exposition à l'irradiation. Dans ce contexte, nous avons analysé par spectroscopie RPE l'influence du Rhodigard W200 sur la formation des radicaux phénoxyles lors d'une irradiation par un rayonnement de type solaire.

Le traitement par imprégnation en surface par le Rhodigard W200 d'un échantillon du bois de sapin ou de chêne ne modifie pas la nature des radicaux formés. Dans tous les cas, on observe un signal singulet identique en forme et en largeur qui est attribué aux radicaux phénoxyles (**Figure 3.44**).

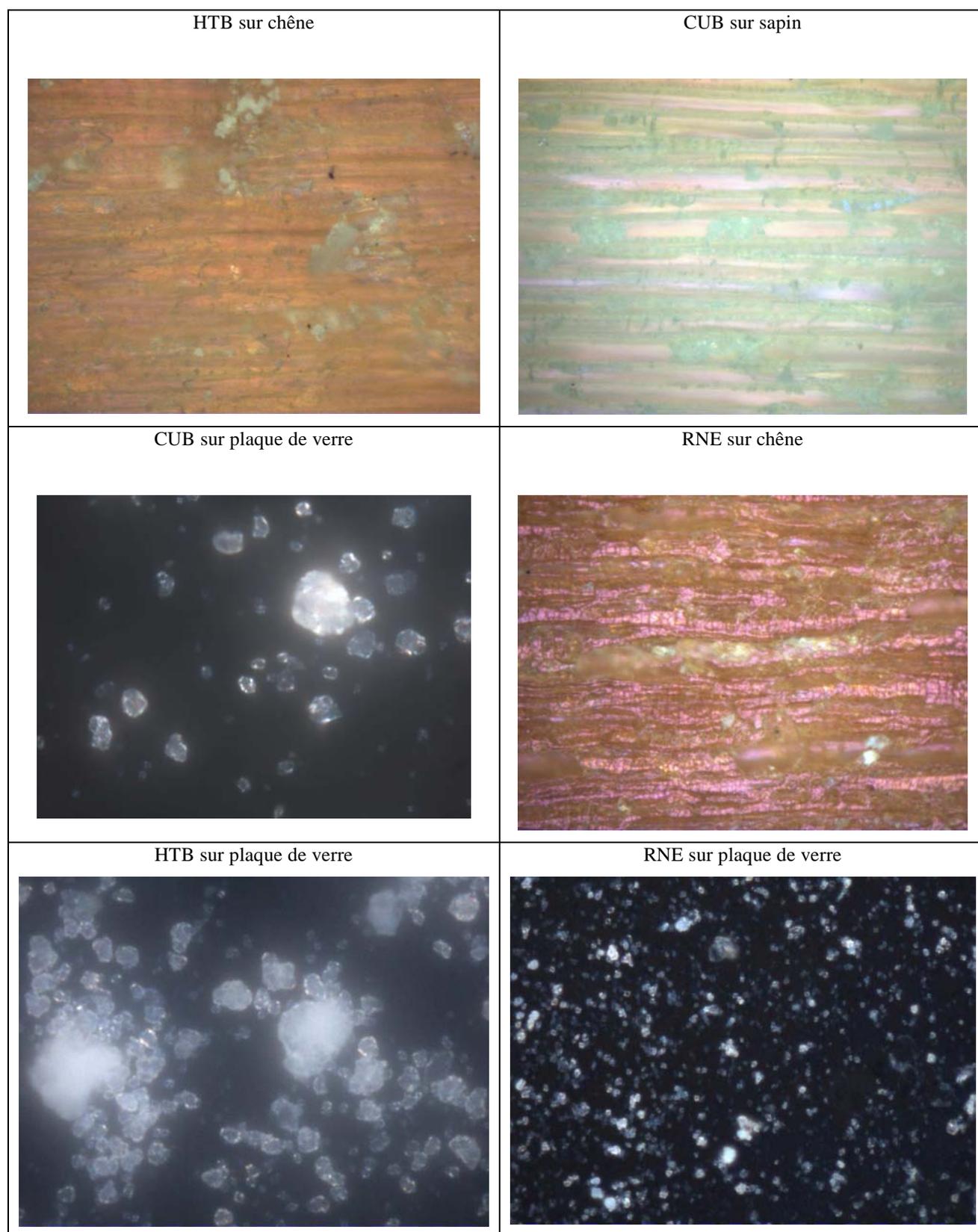


Figure 3. 43 : Répartition des nanoparticules des absorbeurs UV RNE, CUN et HTB à la surface de supports de bois de chêne et de sapin et de plaques de verre (G X 1000)

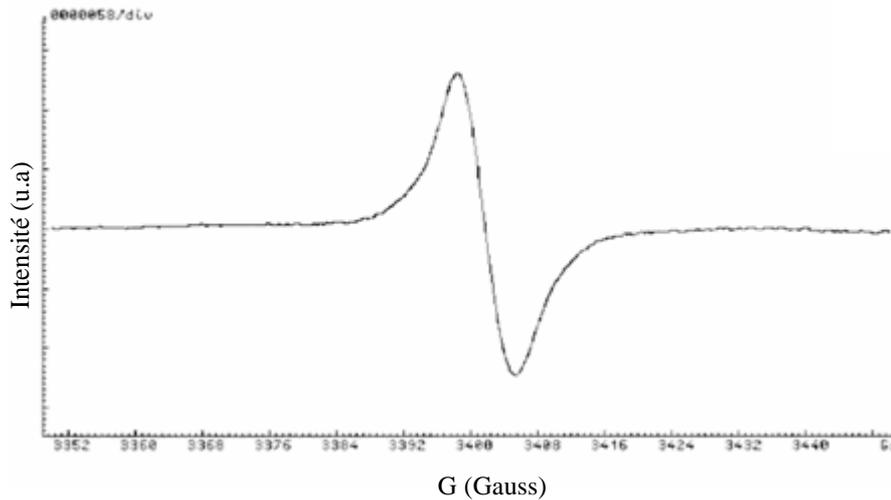


Figure 3. 44: Spectre RPE des bois témoins et traités par le Rhodigard W200

Par contre les cinétiques de formation et les concentrations stationnaires des radicaux phényles suivies par l'évolution de l'intensité du signal RPE avec la durée d'exposition au rayonnement sont influencées par la présence en surface du Rhodigard W200 (**Figures 3.45 et 3.46**). Dans le **tableau 3.16**, nous avons reporté les valeurs de la concentration stationnaire (en unité arbitraire) et de la constante de temps.

L'ajout de Rhodigard W200 diminue fortement la concentration en espèces radicalaires à l'état stationnaire lors de l'irradiation. Par contre cet additif ne modifie pas la cinétique de formation des radicaux phényles : les constantes de temps ne présentent pas des valeurs significativement différentes pour les échantillons traités en surface par l'eau ou par la solution d'AUV inorganique.

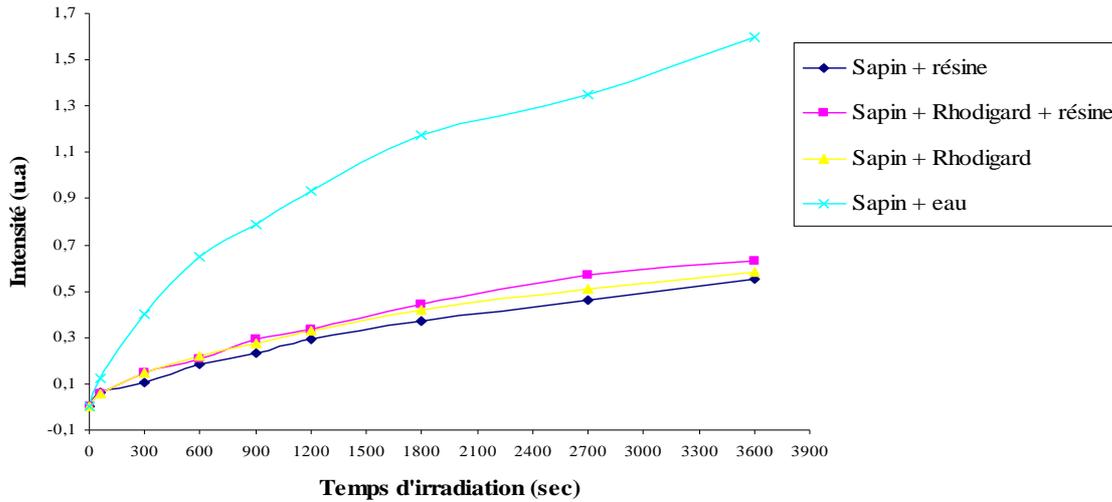


Figure 3.45: Variation de l'intensité du signal RPE avec les temps d'irradiation des échantillons de *sapin* en présence de Rhodigard W200

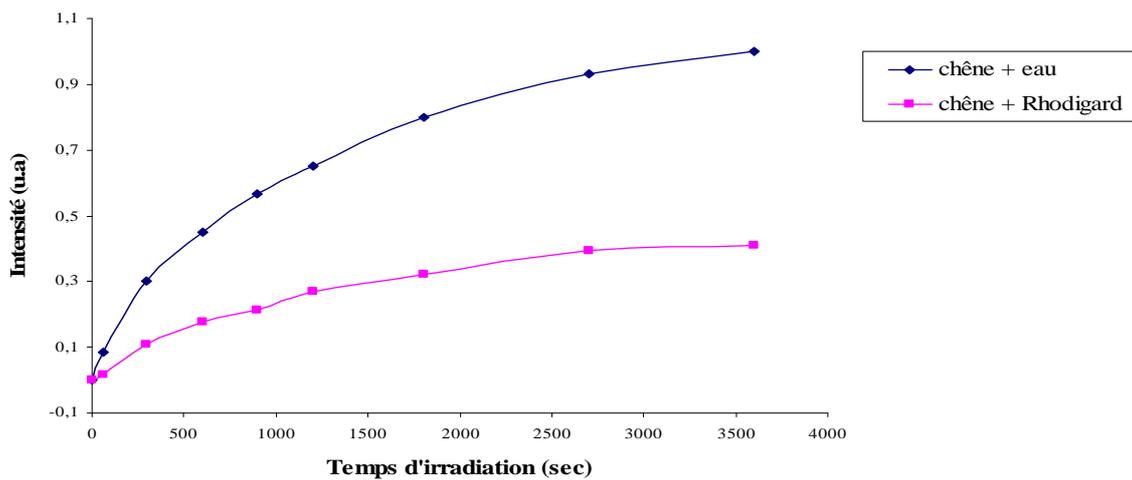


Figure 3.46 : Variation de l'intensité du signal RPE avec les temps d'irradiation des échantillons de *chêne* en présence de Rhodigard W200

Tableau 3.16: Influence du Rhodigard W200 sur la formation des radicaux phénoxydes

Echantillon	Concentration stationnaire (u.a.)	Constante de temps (min)
Bois de chêne (brossage par eau)	1	18
Bois de chêne (brossage par rhodigard)	0.41	18.5
Bois de sapin (brossage par eau)	1.6	22.3
Bois de sapin (brossage par rhodigard)	0.58	23
Bois de sapin (brossage par rhodigard puis application de la finition aqueuse)	0.63	23.8

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse qui est une approche globale de la stabilisation du matériau bois pour des usages extérieurs a été poursuivi dans deux directions. L'une concernait l'étude de la faisabilité de la réticulation sous lumière visible de revêtements pour bois et l'analyse de la durabilité de la protection. L'autre portait sur la performance des absorbeurs UV de deuxième génération mis au point par nos partenaires du projet AUVIB.

Dans un premier temps, nous avons donc étudié la faisabilité d'un système photosensible fonctionnant à la lumière du soleil. Sur des formulations non optimisées pouvant être représentatives des finitions transparentes d'ouvrages en bois, il a été montré qu'un amorçage dans le visible est possible. De cette étude, il ressort que les systèmes de type isopropylthioxanthone/amine (ITX/MDEA) seul et/ou en combinaison avec une bis-acylphosphine oxyde (BAPO) s'avèrent performants et conviennent aux matrices acrylates. A noter que l'efficacité d'un photoamorceur dépend fortement de la nature de la résine. Une application de cet amorceur dans le visible peut intéresser les formulateurs de revêtements photoréticulables pour bois moyennant une amélioration des performances en termes de stabilité de couleur, de souplesse de film (T_g), d'adhérence... Pour accroître la stabilité à la lumière UV des résines appliquées en couche mince, des additifs de type absorbeur UV sont ajoutés à la formulation. Ces composés qui absorbent fortement dans le domaine proche UV interdisent l'amorçage pour les systèmes photoamorceurs de première génération qui absorbent dans ce domaine spectral. En décalant la bande d'absorption dans le domaine visible, grâce aux nouveaux photoamorceurs, la réticulation des formulations contenant des absorbeurs UV (organiques ou inorganiques) devient possible.

Les formulations ainsi mises au point ont été appliquées sur du bois de chêne et de sapin pour un vieillissement artificiel au QUV. Les résultats obtenus ont montré des changements d'aspects importants essentiellement dus à des variations de couleur et l'apparition de craquelures. Ainsi, la photostabilisation par les absorbeurs UV n'est pas avérée. La spectroscopie infrarouge semblerait indiquer dans le cas du chêne que la polymérisation du film de finition en présence d'absorbeurs UV n'est pas homogène mais qu'au contraire des phénomènes de ségrégation se produisent pendant le processus de réticulation, ce que l'on n'observe pas forcément dans le cas du sapin. Cette différence de comportement serait liée aux extractibles du bois plus présents dans le bois de chêne.

La compréhension des mécanismes réactionnels lors du vieillissement est essentielle pour envisager des solutions adéquates pour une meilleure photostabilisation des systèmes bois-

finitions transparentes. Pour cela, il serait intéressant d'approfondir le suivi du vieillissement par spectroscopie infrarouge en complément des autres analyses. Ainsi, pour mettre en évidence le rôle de l'eau sur la dégradation des surfaces, il serait judicieux de comparer les deux types de vieillissement humide et sec.

La seconde partie de notre étude a concerné le développement d'absorbants UV inorganiques. Partant de critères physico-chimiques intéressants (absorption UV, transmission dans le visible et absence de propriétés photocatalytiques), une série de produits ont pu être synthétisés et testés en collaboration avec nos partenaires universitaires et industriels dans le cadre du projet AUVIB. Il s'agit du Rhodigard à base d'oxyde de cérium, du RNE de formule chimique $Y_{1,2} Ce_{2,8} O_{7,4}$, du CUB ($TiOF_2$) et du HTB ($TiO(OH)_{0,6}F_{1,4}$). Ces produits ont été formulés et nano-dispersés dans des suspensions aqueuses assez homogènes et transparentes, ce qui fait leur originalité. Il est à signaler que formulés sous cette forme, c'est la première fois qu'ils sont testés comme absorbants UV pour la protection du bois. Si des produits de même type ont déjà fait leur preuve dans d'autres domaines tels que la cosmétique, face un matériau hétérogène comme le bois, les performances sont tributaires de plusieurs facteurs (type de résine, manière d'application, type de vieillissement...). Lors de l'application avec la finition d'extérieur sc2321/85, ces produits restent transparents après application et préservent l'aspect naturel du bois, un critère commercial recherché. Les résultats de vieillissement ont montré une apparition assez rapide de craquelures. En outre, les variations de couleur sont importantes pendant les premières heures de vieillissement et en fin de cycle de vieillissement tous les systèmes tendent vers le même degré de dégradation. L'application des absorbants par imprégnation semble donner de meilleurs résultats que lorsqu'ils sont mélangés à la résine. Ceci pourrait s'expliquer par une plus grande densité de répartition à la surface du support. A ce stade d'essai, nous n'avons pas observé de résultats suffisamment satisfaisants. Toutefois, au vu des bonnes propriétés physico-chimiques de ces produits, il serait intéressant de pouvoir formuler des solutions plus concentrées en produits actifs, notamment pour les produits HTB et CUB pour des tests de vieillissement plus complets en optimisant leur mode d'application (mélange, imprégnation...)

Annexes 1

Fiches techniques des finitions

et

des absorbeurs UV

Surface Specialties



FICHE DE DONNEES DE SECURITE (2001/58/CE)

Produit:
Code du produit: 47296

EBECRYL 605
Version: 3

Page: 1/5
Date: 17-Oct-2002
remplace version: 04-Jul-2001



IRRITANT



DANGEREUX POUR L'ENVIRONNEMENT

1. IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE ET DE LA SOCIÉTÉ

1.1 <i>Produit :</i>	EBECRYL 605
<i>Identification chimique:</i>	EPOXYACRYLATE DILUÉ DANS LE DIACRYLATE DE TRIPROPYLÈNE GLYCOL
1.2 <i>Intention d'utilisation:</i>	REVÊTEMENTS & ENCRÉS
1.3 IDENTIFICATION DE LA SOCIÉTÉ:	
<i>Fournisseur:</i>	UCB s.a.
<i>Adresse:</i>	Surface Specialties rue d'Anderlecht, 33, B-1620 Drogenbos, BELGIQUE +32-2-334.51.11 +32-2-378-39-44
<i>Téléphone:</i>	
<i>Télex:</i>	
<i>FILIALE:</i>	
<i>Fournisseur :</i>	UCB S.A./ N.V.
<i>Adresse :</i>	Anderlechtstraat, 33 1620 - DROGENBOS - BELGIUM tel +33-1-47294461 fax +33-1-47294463
<i>Téléphone :</i>	
<i>Télex :</i>	
<i>Telex :</i>	
1.4 <i>Numéro de téléphone d'urgence:</i>	FILIALE: tel +33-1-47294461

2. COMPOSITION ET INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS

Substances présentant un danger pour la santé ou l'environnement au sens de la directive 67/548/CEE: 20-30% DIACRYLATE DE TRIPROPYLÈNEGLYCOL (TPGDA)
(CAS: 42978-66-5) - (EC: 256-032-2)
Xi; R 36/37/38 | R 43 | N: R 51-53 | (*)
Veuillez consulter la section 16 de la FDS pour le texte complet des phrases de Risque mentionnées.

3. IDENTIFICATION DES DANGERS

Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
A manipuler avec soin, toutes les propriétés toxicologiques de ce produit ne sont pas encore connues.
Une exposition directe aux rayons solaires ou une température de stockage supérieure à 60°C peut provoquer une polymérisation incontrôlée et exothermique.

4. PREMIERS SECOURS

En cas de doute, ou si les symptômes persistent, consulter un médecin. Ne jamais faire absorber quoi que ce soit à une personne inconsciente.

<i>Inhalation:</i>	Amener à l'air libre et appeler un médecin.
<i>Contacts avec les yeux:</i>	En cas de contact accidentel avec les yeux, éviter l'exposition au soleil ou aux autres sources de lumière UV, qui pourraient augmenter la sensibilité des yeux. Enlever les lentilles de contact si cela est facilement possible. Laver copieusement avec de l'eau fraîche et propre pendant au moins 10 minutes, tenir les paupières séparées.
<i>Contacts avec la peau:</i>	En cas de contact accidentel avec la peau, éviter l'exposition au soleil ou aux autres sources de lumière UV, qui pourrait augmenter la sensibilité de la peau. NE PAS utiliser de solvant ou diluant, un nettoyant eutané industriel est préféré.
<i>Ingestion:</i>	NE PAS provoquer de vomissement. En cas de vomissement spontané, dégager les voies respiratoires.
<i>Autres:</i>	Consulter un médecin. Enlever immédiatement les vêtements souillés.

5. MESURES DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE

<i>Moyens d'extinction appropriés:</i>	Utiliser des extincteurs à mousse, neige carbonique ou poudre.
<i>Moyens d'extinction contre-indiqués:</i>	Jet d'eau haute pression.
<i>Risques particuliers résultant de l'exposition:</i>	Refroidir le fût exposé au feu en l'arrosant avec de l'eau. Ce produit peut polymériser à température élevée. La polymérisation du produit est suffisamment exothermique pour entraîner une décomposition thermique de celui-ci ou un éclatement du fût. En cas d'incendie, production d'une fumée dense, noire et âcre. La décomposition thermique peut provoquer l'émission de vapeurs irritantes, de gaz ou de flammes.

UCB S.A./ N.V.
Anderlechtstraat, 33
1620 DROGENBOS - BELGIUM

tel +33-1-47294461 fax +33-1-47294463

Surface Specialties



Slow

FICHE DE DONNEES DE SECURITE (2001/58/CE)

Produit:
Code du produit: 47724

EBECRYL 4820
Version: 1

Page: 1/5
Date: 08/10/2003



IRRITANT

1. IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE ET DE LA SOCIÉTÉ

- 1.1 Produit :** EBECRYL 4820
Identification chimique: URÉTHANE ACRYLATE ALIPHATIQUE DANS LE DIACRYLATE D'HEXANEDIOL
- 1.2 Intention d'utilisation:** REVÊTEMENTS & ENCRE
- 1.3 IDENTIFICATION DE LA SOCIÉTÉ:**
- Fournisseur:* UCB s.a.
Adresse: Surface Specialties
rue d'Anderlecht, 33,
B-1620 Drogenbos,
BELGIQUE
Téléphone: +32-2-334.51.11
Téléfax: +32-2-378-39-44
- FILIALE:*
- Fournisseur :* UCB S.A./ N.V.
Adresse : Anderlechtstraat, 33
1620 - DROGENBOS - BELGIUM
Téléphone : tel +33-1-47294461
Téléfax : fax +33-1-47294463
Telex : -
- 1.4 Numéro de téléphone d'urgence:** FILIALE: tel +33-1-47294461

2. COMPOSITION ET INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS

Substances présentant un danger pour la santé ou l'environnement au sens de la directive 67/548/CEE: 60-70% RÉSINE ACRYLÉE
[Xi: R36/38]
30-40% DIACRYLATE DE 1,6-HEXANEDIOL (HDDA)
(CAS: 13048-33-4)-(EC: 235-921-9)
[Xi: R 36/38 | R 43]
ca. 0,1% DILAURATE DE DIBUTYLÉTAIN
(CAS: 77-58-7) - (EC: 201-039-8)
[Xi: R 48/22 | Xi: R 36/38 | N: R 50/53]
Veuillez consulter la section 16 de la FDS pour le texte complet des phrases de Risque mentionnées.

3. IDENTIFICATION DES DANGERS

Irritant pour les yeux et la peau.
Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
A manipuler avec soin, toutes les propriétés toxicologiques de ce produit ne sont pas encore connues.
Une exposition directe aux rayons solaires ou une température de stockage supérieure à 60°C peut provoquer une polymérisation incontrôlée et exothermique.

4. PREMIERS SECOURS

En cas de doute, ou si les symptômes persistent, consulter un médecin. Ne jamais faire absorber quoi que ce soit à une personne inconsciente.

Inhalation: Amener à l'air libre et appeler un médecin.
Contacts avec les yeux: En cas de contact accidentel avec les yeux, éviter l'exposition au soleil ou aux autres sources de lumière UV, qui pourraient augmenter la sensibilité des yeux.
Enlever les lentilles de contact si cela est facilement possible.
Laver copieusement avec de l'eau fraîche et propre pendant au moins 10 minutes, tenir les paupières séparées.

Contacts avec la peau: En cas de contact accidentel avec la peau, éviter l'exposition au soleil ou aux autres sources de lumière UV, qui pourrait augmenter la sensibilité de la peau.
NE PAS utiliser de solvant ou diluant, un nettoyant cutané industriel est préféré.

Ingestion: NE PAS provoquer de vomissement.
En cas de vomissement spontané, dégager les voies respiratoires.
Consulter un médecin.

Autres: Enlever immédiatement les vêtements souillés.

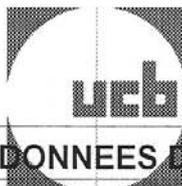
5. MESURES DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE

Moyens d'extinction appropriés: Utiliser des extincteurs à mousse, neige carbonique ou poudre.
Moyens d'extinction contre-indiqués: Jet d'eau haute pression.
Risques particuliers résultant de l'exposition: Refroidir le fût exposé au feu en l'arrosant avec de l'eau.
Ce produit peut polymériser à température élevée.

UCB S.A./ N.V.
Anderlechtstraat, 33
1620 DROGENBOS - BELGIUM

tel +33-1-47294461 fax +33-1-47294463

Surface Specialties



FICHE DE DONNEES DE SECURITE (2001/58/CE)

Produit:
Code du produit: 49710

EBECRYL 8402
Version: 4

Page: 1/5
Date: 31-Oct-2002
remplace version: 06-Jul-2001



IRRITANT

1. IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE ET DE LA SOCIÉTÉ	
1.1 <i>Produit :</i> <i>Identification chimique:</i>	EBECRYL 8402 RÉSINE URÉTHANE ACRYLATE ALIPHATIQUE
1.2 <i>Intention d'utilisation: (*)</i>	REVÊTEMENTS & ENCRE
1.3 IDENTIFICATION DE LA SOCIÉTÉ:	
<i>Fournisseur:</i>	UCB s.a.
<i>Adresse:</i>	Surface Specialties rue d'Anderlecht, 33, B-1620 Drogenbos, BELGIQUE
<i>Téléphone:</i>	+32-2-334.51.11
<i>Téléfax:</i>	+32-2-378-39-44
<i>FILIALE:</i>	
<i>Fournisseur:</i>	UCB S.A./ N.V.
<i>Adresse:</i>	Anderlechtstraat, 33 1620 - DROGENBOS - BELGIUM
<i>Téléphone:</i>	tel +33-1-47294461
<i>Téléfax:</i>	fax +33-1-47294463
<i>Télex:</i>	-
1.4 <i>Numero de téléphone d'urgence:</i>	FILIALE: tel +33-1-47294461
2. COMPOSITION ET INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS	
<i>Substances présentant un danger pour la santé ou l'environnement au sens de la directive 67/548/CEE:</i>	
ca. 100% RÉSINE ACRYLÉE Ni: R36/38 (*)	
0,1-0,2% DILAURATE DE DIBUTYLÉTAÏN (CAS: 77-58-7) - (EC: 201-039-8) Xn: R 48-22 Ni: R 36/38 N: R 50/53 (*)	
ca. 0,1% TRIPHENYLSTIBINE (CAS: 603-36-1) - (EC: 210-037-6) T: R23/24/25 Ni: R36/37 (*)	
Veuillez consulter la section 16 de la FDS pour le texte complet des phrases de Risque mentionnées. (*)	
3. IDENTIFICATION DES DANGERS	
Irritant pour les yeux et la peau. (*) A manipuler avec soin, toutes les propriétés toxicologiques de ce produit ne sont pas encore connues. Une exposition directe aux rayons solaires ou une température de stockage supérieure à 60°C peut provoquer une polymérisation incontrôlée et exothermique.	
4. PREMIERS SECOURS	
En cas de doute, ou si les symptômes persistent, consulter un médecin. Ne jamais faire absorber quoi que ce soit à une personne inconsciente. (*)	
<i>Inhalation:</i>	Amener à l'air libre et appeler un médecin. (*)
<i>Contacts avec les yeux:</i>	En cas de contact accidentel avec les yeux, éviter l'exposition au soleil ou aux autres sources de lumière UV, qui pourraient augmenter la sensibilité des yeux. (*) Enlever les lentilles de contact si cela est facilement possible. (*)
<i>Contacts avec la peau:</i>	Laver copieusement avec de l'eau fraîche et propre pendant au moins 10 minutes, tenir les paupières séparées. (*) En cas de contact accidentel avec la peau, éviter l'exposition au soleil ou aux autres sources de lumière UV, qui pourrait augmenter la sensibilité de la peau. (*) NE PAS utiliser de solvant ou diluant, un nettoyant cutané industriel est préféré. (*) NE PAS provoquer de vomissement.
<i>Ingestion:</i>	En cas de vomissement spontané, dégager les voies respiratoires. Consulter un médecin.
<i>Autres:</i>	Enlever immédiatement les vêtements souillés.
5. MESURES DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE	
<i>Moyens d'extinction appropriés:</i>	Utiliser des extincteurs à mousse, neige carbonique ou poudre.
<i>Moyens d'extinction contre-indiqués:</i>	Jet d'eau haute pression. (*)
<i>Risques particuliers résultant de l'exposition:</i>	Refroidir le fût exposé au feu en l'arrosant avec de l'eau. Ce produit peut polymériser à température élevée. La polymérisation du produit est suffisamment exothermique pour entraîner une décomposition thermique de

UCB S.A./ N.V.
Anderlechtstraat, 33
1620 DROGENBOS - BELGIUM

tel +33-1-47294461 fax +33-1-47294463



SCHEDA TECNICA

data 27.02.03

(SIS.2) AN/mn

N pagg. 2

SC 2321/85

HYDROPLUS FINITURA ALL'ACQUA TRASPARENTE TIXOTROPICA PER ESTERNI

Versioni e colori	SC 2321/85	30 gloss	Larice
Settore d'impiego	Infissi, serramenti e manufatti in legno esposti all'esterno.		
Mezzo d'impiego	Spruzzo: tazza, airmix, airless ed elettrostatica (purché con attrezzature idonee ai prodotti all'acqua).		
Diluizione	Il prodotto è pronto all'uso; qualora si ritenesse necessario diluire, impiegare acqua di rete dal 5% al 10%.		
Caratteristiche tecniche			
* Residuo solido (%):	40 ± 1		
* Peso specifico (kg/l):	1,030 ± 0,030		
Caratteristiche generali			
* Essiccazione all'aria (200 micron a 20°C):	maneggiabile	4 ore	
	essiccazione	8 ore	
	accatastabile	24 ore	
	carteggiabile	24 ore	
	sovraverniciabile	24 ore	
* Essiccazione in tunnel (200 micron a 30°C):	essiccazione	150-180 min	
	accatastabile	all'uscita dal forno	
	carteggiabile	16 ore	
	sovraverniciabile	16 ore	
* Grammature consigliate per mano (micron umidi)	da 150 a 300		
* Numero di mani:	max 2		
* Intervallo tra le mani:	consigliabile di 24 ore		
* Resa metrica (m ² /Kg):	da 2 a 4 m ² /Kg in funzione del sistema applicativo.		
* Scadenza (mesi):	15		

L'SC 2321/85 è una finitura monocomponente all'acqua con doti di elasticità e durata che la rendono ideale nel campo della protezione del legno all'esterno. L'SC 2321/85 si affianca alle serie esistenti, privilegiando le caratteristiche richieste in impieghi industriali specifici come distensione, trasparenza e resistenza all'acqua, senza la necessità di introdurre un reticolante. Grazie alla sua particolare formulazione l'SC 2321/85 mostra un'ottima bagnabilità e semplicità di applicazione.

Queste caratteristiche sono state ottenute senza pregiudicare le elevate doti di elasticità e durata che la rendono ugualmente una scelta ideale per la protezione del legno all'esterno.

A parte gli ovvi vantaggi di tipo ecologico e di igiene ambientale e del lavoro, le caratteristiche peculiari del prodotto sono le seguenti:

- **Versatilità applicativa:** L'SC 2321/85 presenta caratteristiche tixotropiche; può essere applicata sia in piano che in verticale; è idonea sia per cicli industriali che per cicli artigianali.
- **Protezione dalle radiazioni UV:** L'SC 2321/85, oltre a permanere elastico nel tempo senza infragilimenti, non è soggetto ad alcun fenomeno degradativo causato dalle radiazioni UV, ma anzi protegge il substrato stesso grazie alla presenza di opportuni assorbitori UV e catturatori di radicali. Per avere il massimo effetto protettivo si consiglia sempre l'ulteriore aggiunta dello 0,5 -2% di XA 4044/XX, paste a base di ossidi di ferro trasparenti le quali, oltre a garantire una superiore resistenza all'esterno, conferiscono maggior profondità e trasparenza al film.
- **Assenza di fenomeni di "blocking".**

- Rapidità di essiccazione.
- Assenza di fenomeni di autocombustione.
- Assenza di fenomeni di rimozione anche sovraverniciando in tempi strettissimi.
- Ottima adesione su vecchie pellicole anche di prodotti a solvente. Questa proprietà rende l'SC 2321/85 ideale anche per lavori di ripristino.

Preparazione del substrato

La finitura trasparente HYDROPLUS SC 2321/85 deve essere applicata su legno precedentemente trattato con gli impreganti all'acqua HYDROPLUS AM 548, AM 545 o AM 549. Qualora si desideri applicare una mano intermedia di fondo, si consiglia di usare per l'applicazione a spruzzo l'AM 473 e per l'applicazione a flow-coating l'AM 479.

Sistema di applicazione

A spruzzo (a tazza, airmix, airless o elettrostatica) sia in piano che in verticale. L'SC 2321/85 deve essere diluito con acqua di rete dal 3% al 10%. Gli spessori da applicare sono:

1. cicli a una mano: applicare una mano da 275-300 micron umidi;
2. cicli a due mani: applicare una mano dopo 24 ore previa carteggiatura. E' possibile saltare la carteggiatura tra le due mani di finitura a patto che l'intervallo di tempo sia inferiore a 3 ore. Se si adotta quest'ultimo ciclo, applicare due mani da 150 micron umidi.

Modalità applicative

Indicazioni di massima per l'applicazione del prodotto HYDROPLUS SC 2321/85

1. a tazza: ugello 2,2-2,5 mm; pressione 3-4 bar;
2. airmix: ugello 9-11; pressione del materiale 80-110 bar; pressione dell'aria 1-2 bar;
3. airless: ugello 11-13; pressione del materiale 150-200 bar.

L'impiego di un pre-atomizzatore e/o di un pre-riscaldatore (30-35°C) ha dato nella pratica ottimi risultati di trasparenza ed elevata costanza qualitativa.

Le apparecchiature vanno lavate subito dopo l'impiego con acqua. Nel caso in cui debbano essere asportati film secchi di vernice, impiegare l'XA 4060, lasciandole agire per 6-12 ore, quindi risciacquare con acqua.

Essiccazione

Deve avvenire in locali con una temperatura mai inferiore ai 15°C ed una umidità relativa non superiore all'85%. E' sempre consigliabile far avvenire l'essiccazione in ambienti con circolazione forzata di aria, preferibilmente deumidificata e leggermente calda (28-30°C).

Indicazioni generali

Per ulteriori informazioni, relativamente ad ogni fase della verniciatura di manufatti in legno per estremo con prodotti all'acqua, si consiglia di consultare la nostra Scheda Tecnica "INDICAZIONI GENERALI D'IMPIEGO DELLE VERNICI ALL'ACQUA PER ESTERNO".

Avvertenze

- Non conservare il prodotto in locali con temperature inferiori a 5°C e superiori a 35°C.
- Aggiungere una sola volta, in estate nelle giornate più calde, da un 3% a un 6% del rallentante XA 4026 per migliorare la bagnabilità e ridurre la velocità di essiccazione.
- Se si prevede di impiegare dopo 5-10 giorni la vernice recuperata è consigliabile l'aggiunta, su tutto il recupero, di un 2-4% dell'integratore XA 4017 per evitare problemi di addensamento del prodotto, scarsa distensione, impolmonimento.
- Necessità di avere in fase applicativa, sia per il prodotto che per il supporto e l'ambiente, una temperatura non inferiore a 15°C. Le pellicole che si formano al di sotto di tale temperatura possiedono proprietà di resistenza chimica e meccanica inferiori allo standard qualitativo comunemente ottenibile.
- I residui di verniciatura (acqua di lavaggio, acqua delle cabine, vernice esausta) devono essere smaltiti secondo le normative vigenti. Non gettare residui nelle fognature.

ATTENZIONE: PERICOLO DI FUORIUSCITA DI RESINA NATURALE

Molte specie legnose, in particolare le conifere come il pino, larice, douglas e abete sono ricche di resina naturale, contenuta nei capillari e nelle sacche in prossimità dei nodi.

Eliminare tale resina con l'essiccazione del legno è impresa impossibile ed altrettanto difficile è tentare di bloccarla con le vernici. Prima o poi il calore del sole che batte sull'infisso ne provoca l'uscita. Tuttavia è solo l'aspetto estetico che ne viene danneggiato, poiché la qualità del film di vernice rimane inalterata.

BUICA

ACTIBook 1.1 / Apr.97 / Chapter 3.2. Slide 2

MC Coatings

Product Information Summary TINUVIN 1130 UV ABSORBER

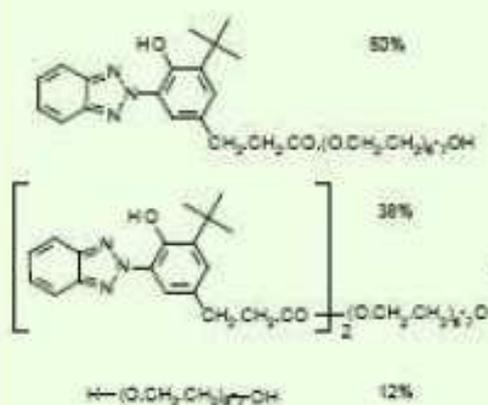
TINUVIN 1130 is a liquid 2-hydroxyphenyl Benzotriazole UV Absorber

- of liquid form allowing easy handling
- easily emulsifiable in water borne coatings
- compatible at high concentrations
- of low volatility
- of high chemical stability
- of partial reactivity with Melamine or Isocyanate crosslinkers via its hydroxyl functionality

TINUVIN 1130 applications include high solids thermosetting systems such as automotive clear and solid shade coatings, Acrylic, Alkyd or Polyester/Melamine coatings, 2 Pack- PUR as well as water borne industrial and decorative systems (ie wood stains).

Structure

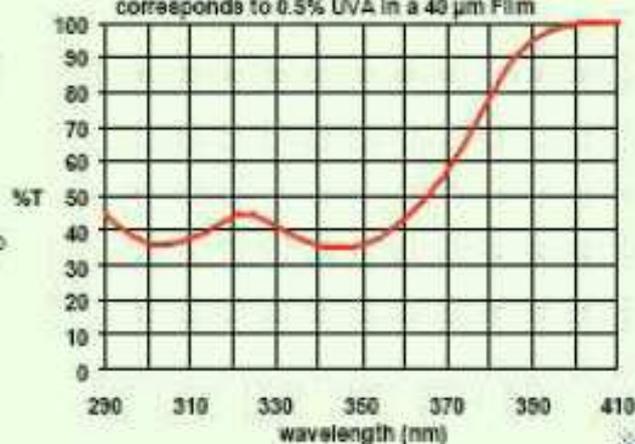
Transmission Spectrum



Molecular weight: 620
(per chromophore unit)

Tinuvin 1130

$c = 0.002 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ Solution in Toluene
corresponds to 0.5% UVA in a 40 μm Film



Ciba Specialty Chemicals
Additives

Ciba



Ciba Specialty Chemicals
Coating Effects Segment

Ciba



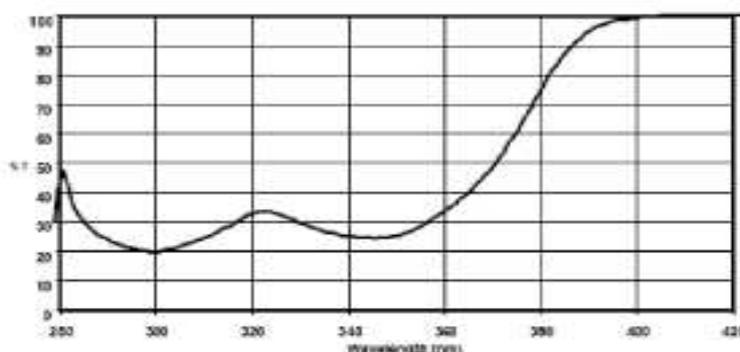
Ciba® TINUVIN® 5151 Light Stabiliser

General

TINUVIN 5151 is a liquid light stabilizer blend developed specifically for coatings. Its high thermal stability and permanence makes it suitable for coatings exposed to high bake temperatures and extreme environmental conditions. It has been designed to fulfil the high cost/performance and durability requirements of trade sales and industrial applications. Its broad UV absorption allows efficient protection of light sensitive substrates such as wood and plastics.

UV Transmittance Spectrum

(40mg/liter in toluene
1 cm cell thickness)



Physical Properties (typical values)

Appearance: viscous amber liquid

Dynamic Viscosity at 25°C: 7000 mPas
(Brookfield, 20 rpm)

Density at 20°C: 1.10 g/cm³

Miscibility at 20°C:

TINUVIN 5151 is miscible to more than 50% with most commonly used paint solvents. Water solubility is less than 0.01%.

Applications

TINUVIN 5151 is a versatile light stabilizer which can be used in a wide variety of clear and pigmented coating systems, based on water-borne or solvent-borne paint technology. Due to the hydrophilic nature of the product it is especially suited for use in water-borne coatings for applications such as:

- Wood Coatings
- House and Trim Paints
- 2 component PUR Coatings
- Air drying alkyd emulsions

Other recommended application segments include:

- Industrial Baking Finishes (e.g. PES/melamine Coil Coatings)
- UV radiation curable acrylic and unsaturated polyester (UPES) resin based systems

Hombitec® RM 300 Hombitec® RM 400

the inorganic UV absorber



The Hombitec® RM range consists of micronized transparent rutile grades. The individual grades differ from each other in their crystallite size, surface treatment and crystal-lattice doping.

Both, Hombitec® RM 300 and Hombitec® RM 400, feature special performance in systems used for wood protection.

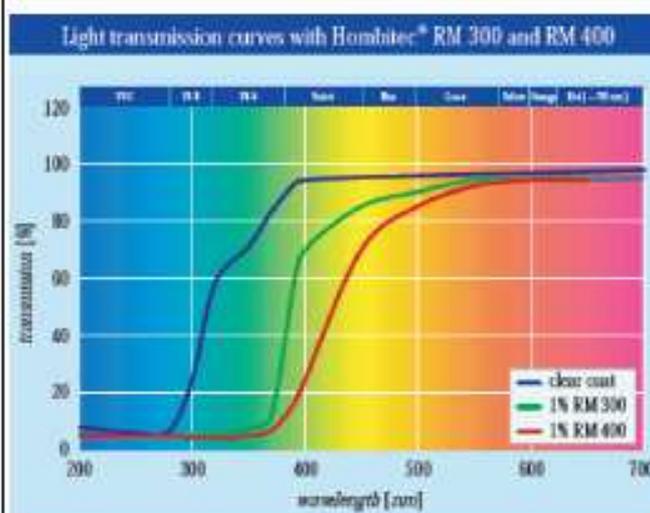
Hombitec® RM 300 consists of a doped TiO_2 base producing improved weather resistance. Hombitec® RM 300 is coated with Al_2O_3 and also includes an additional surface treatment to enhance dispersibility.

Hombitec® RM 400 is a grade specially developed for wood protection. RM 400 consists of a doped TiO_2 base with an organic and inorganic surface treatment. A further modification with a metal oxide imparts a "warm" coloration to the wood.

Light transmission

The light perceptible to the human eye is only an extremely small portion of the total spectrum of electromagnetic waves. The so-called visible range of the spectrum is located between 400 and 800 nm. Electromagnetic rays with a

longer wavelength are referred to as "infrared" radiation, while shorter wavelengths characterize the high-energy "ultraviolet" (UV) radiation band. The critical range for wood and its coating materials is found between 315 and 350 nm.



Typical data

		RM 300	RM 400
TiO ₂ content	(%)	88	78
Rutile content	(%)	> 99	> 99
Specific surface area	m ² /g	60	110
pH value		6.5	6.5
Crystallite size	nm	15	10
Density	g/cm ³	4	4
Weather resistance		excellent	excellent
Dispersibility		very good	very good

Light transmission curves of a UV-cured varnish with Hombitec® RM 300 and RM 400

Hombitec® RM 300 Hombitec® RM 400

the inorganic UV absorber

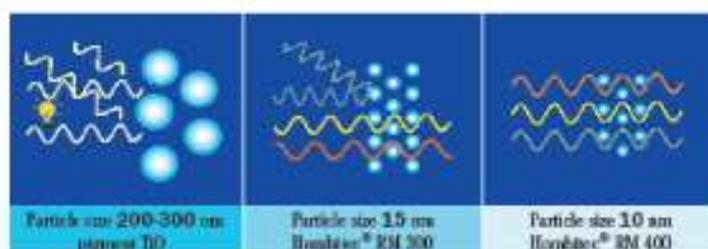


■ Scattering power

The scattering power of a pigment depends not only on its refractive index and the wavelength of the light, but also on the pigment's particle size. Thanks to their fineness, nano-range titanium

dioxides such as Hombitec® RM do not scatter visible light and are therefore suitable for use in transparent coatings systems.

Hombitec® RM is colorless and hence eminently suitable for use in clear paint and coating systems.



Particle size 200-300 nm
pigment TiO₂

Particle size 15 nm
Hombitec® RM 300

Particle size 1.0 nm
Hombitec® RM 400

■ Typical applications for Hombitec® RM grades

- Automotive topcoats
- Metallic effect coatings
- Industrial coatings
- Coil coatings
- Aerospace coatings
- Printing inks
- Wood preservative products for indoor & outdoor applications
- Paper & foil coatings
- Powder coatings
- Plastic coatings

Paste formulations

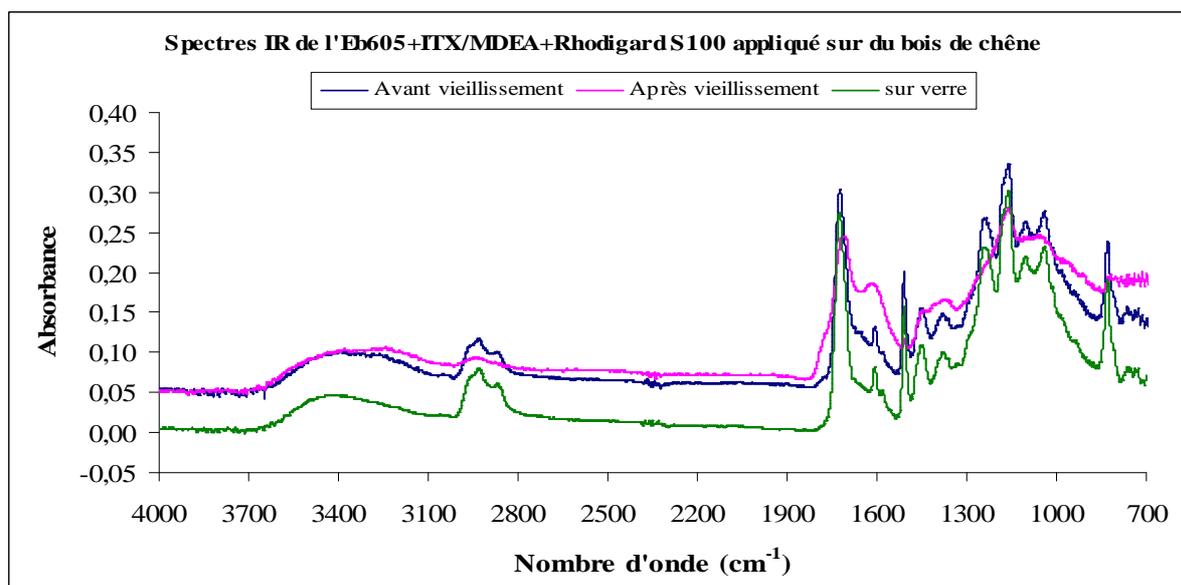
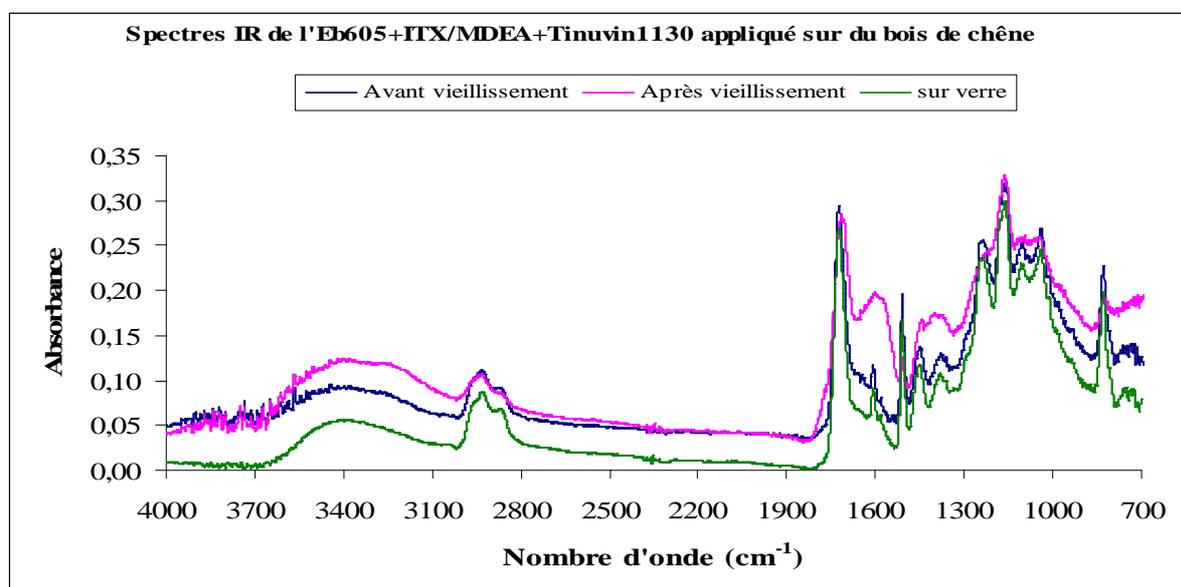
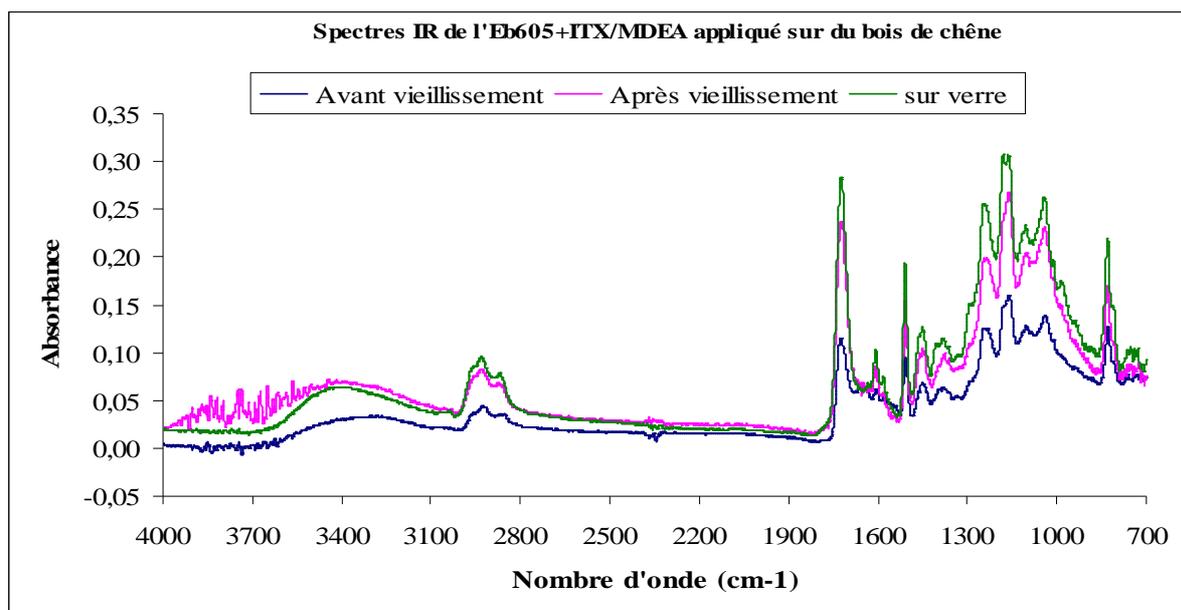
	RM 300 WP	RM 400 WP
Water	37.5	45.2
Hombitec® RM	42.9	31.2
Tego Foamex 825	1.0	1.2
Bk 190	11.1	13.4
Propylene glycol	7.5	9.0
	100	100
total solids approx.	48 %	37 %
density [gr/cm ³]	1.47	1.30

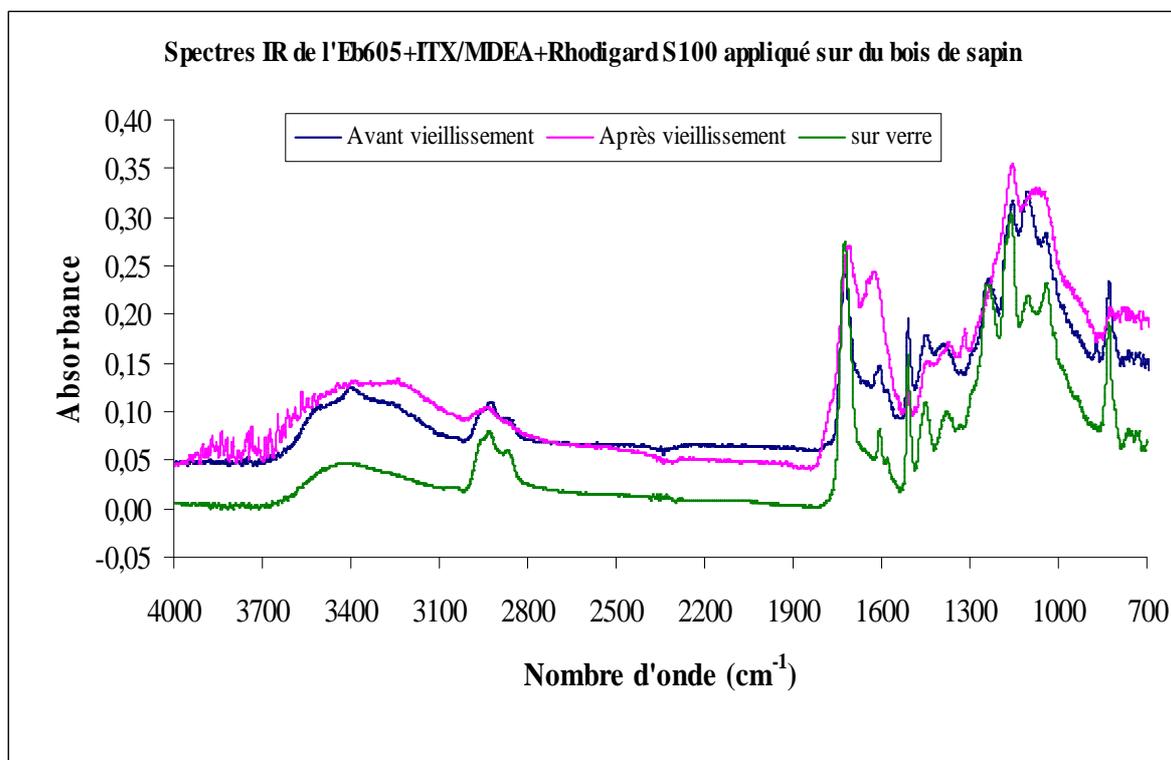
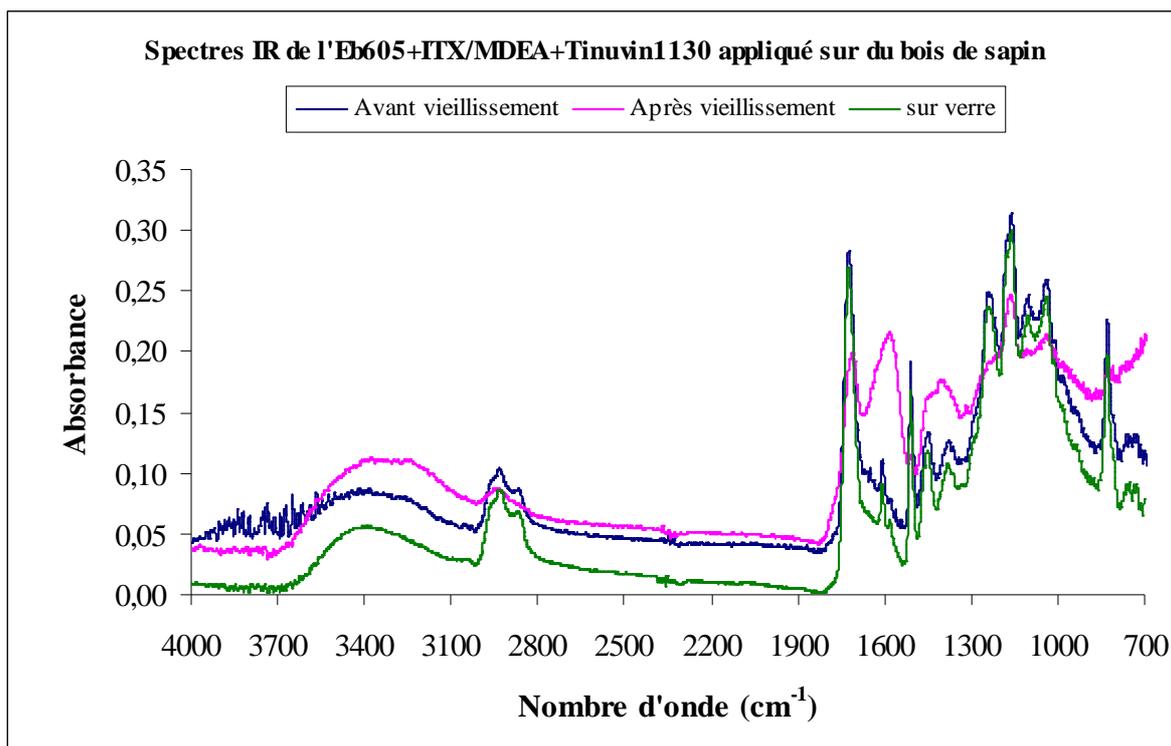
Paste formulations

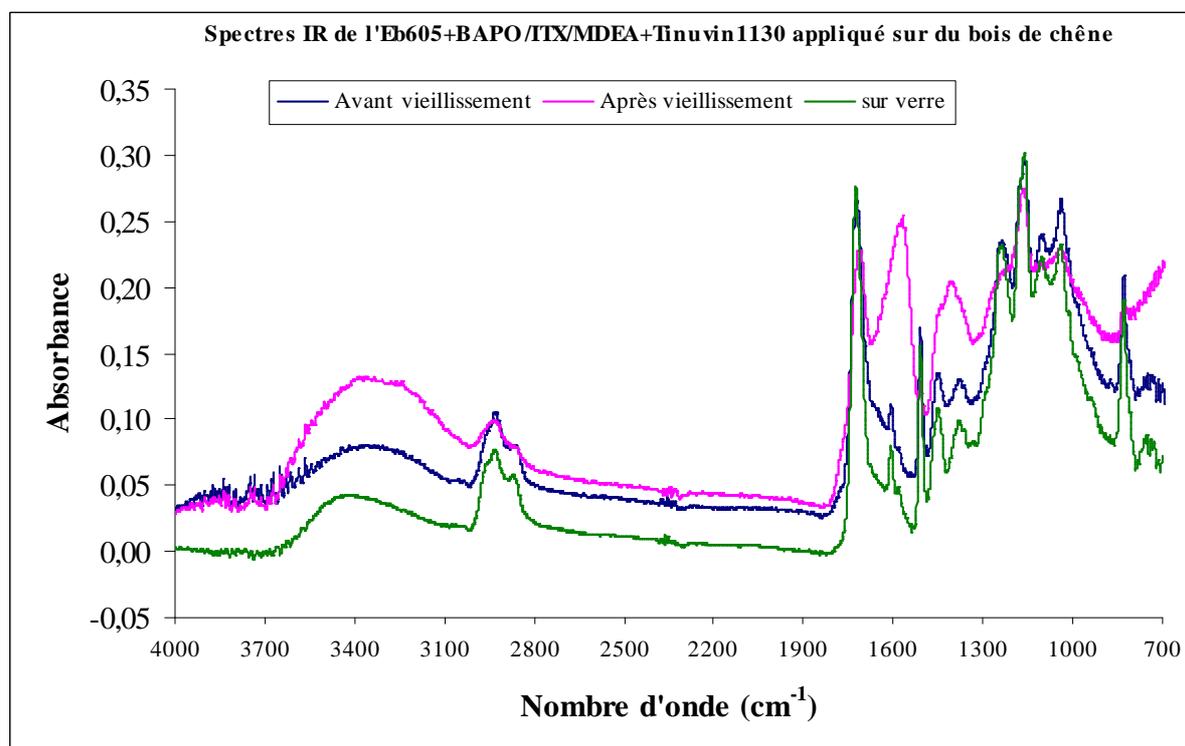
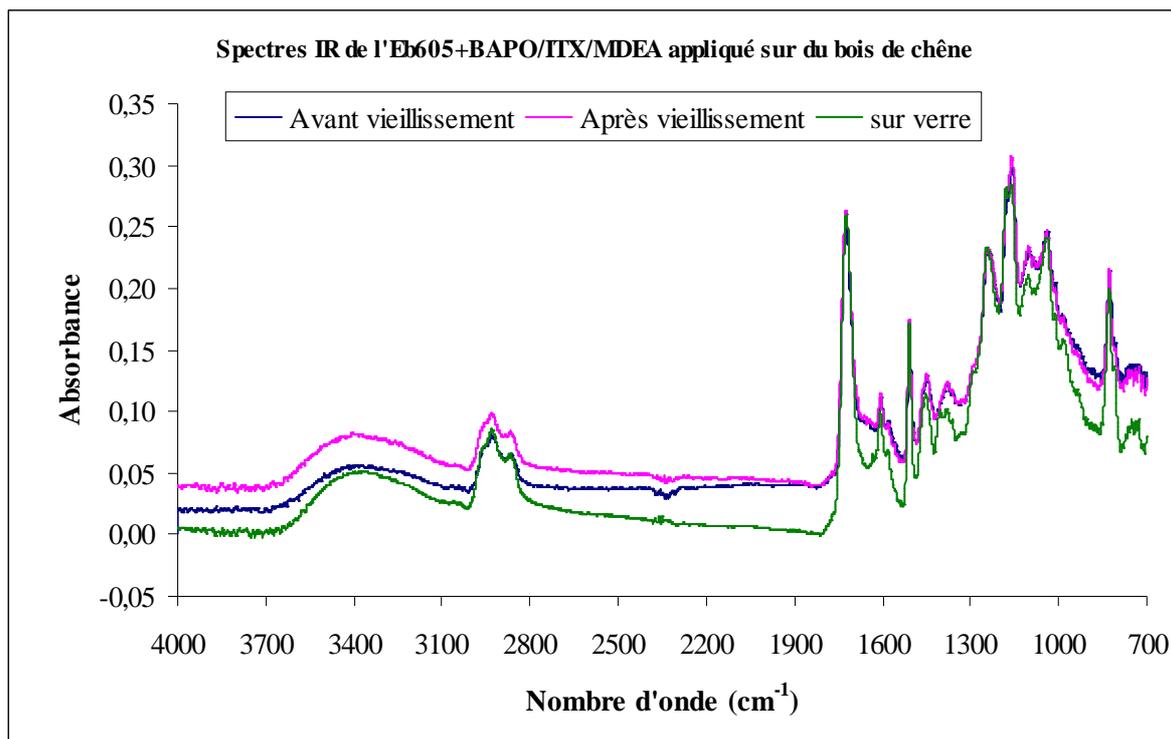
	RM 301 LP	RM 401 LP
Laropal K 80	12.8	13.5
Hombitec® RM	43.0	40.0
Dowanol DPM	38.2	39.5
Butyl glycol	3.0	3.0
Elka 8530	3.0	4.0
	100	100
Total solids approx.	57 %	55 %
Density [gr/cm ³]	1.50	1.45
Flash point	75 °C	75 °C

Annexe 2

Spectres infrarouge des systèmes à base de l'Ebecryl 605

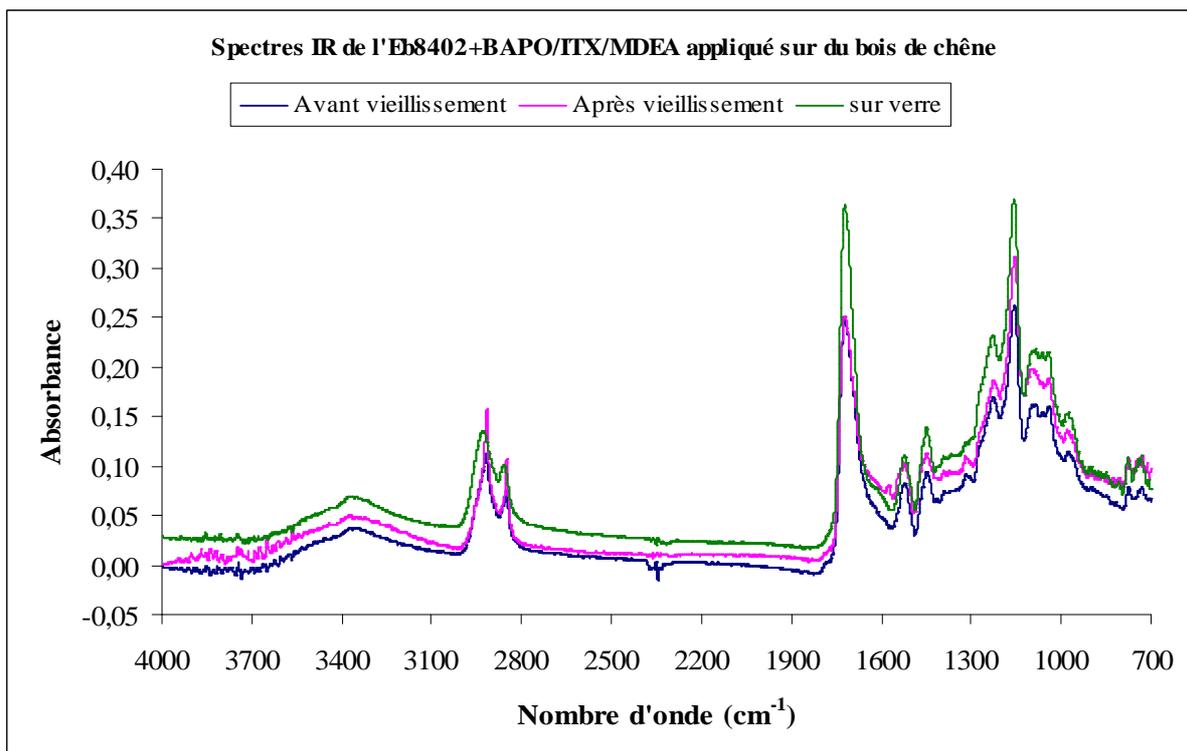
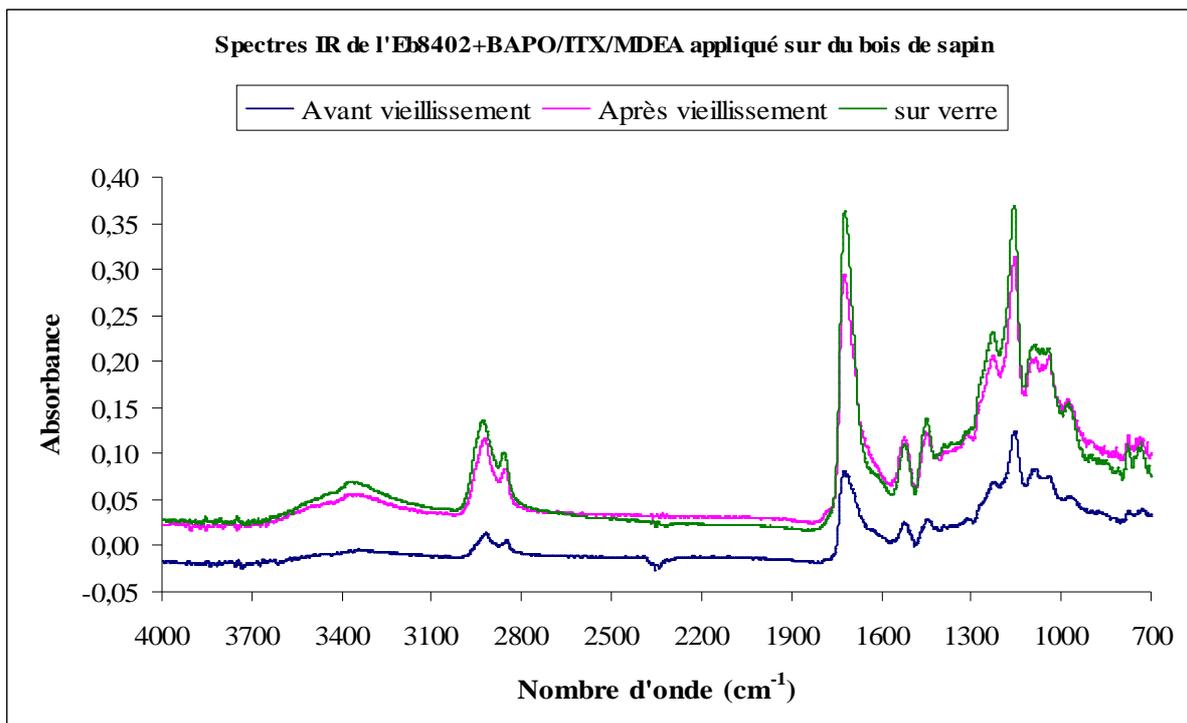


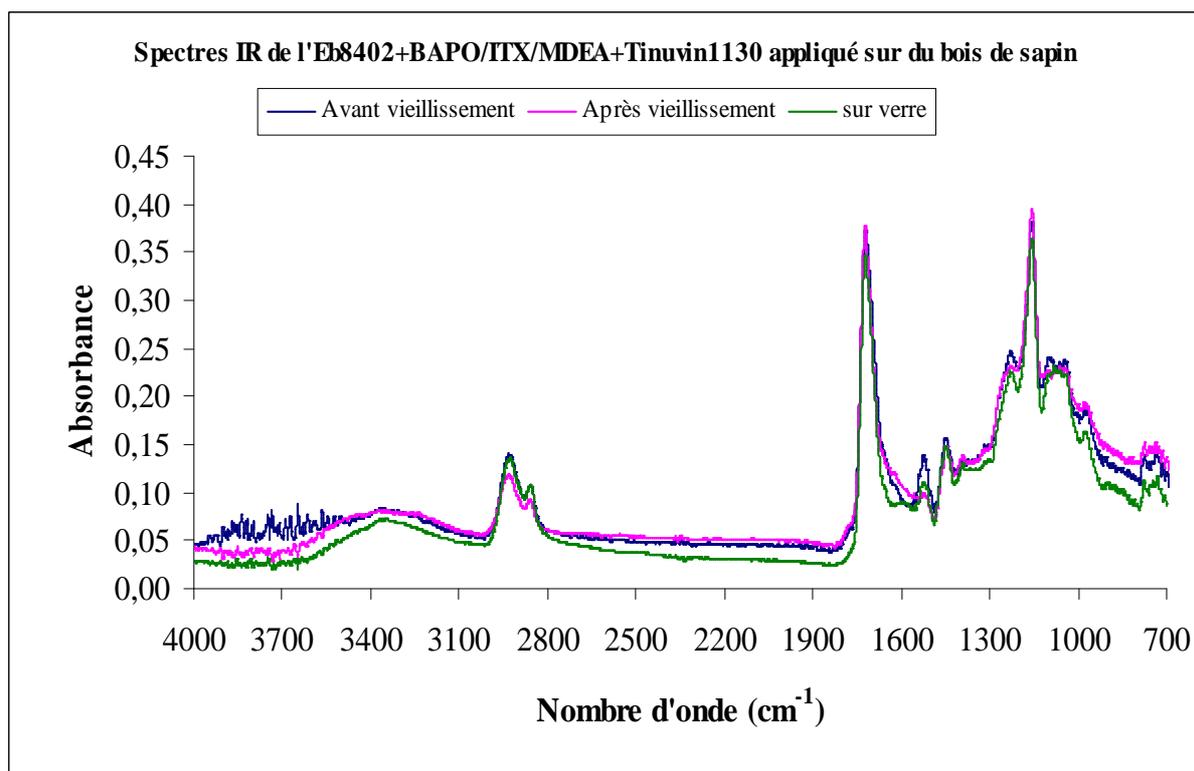
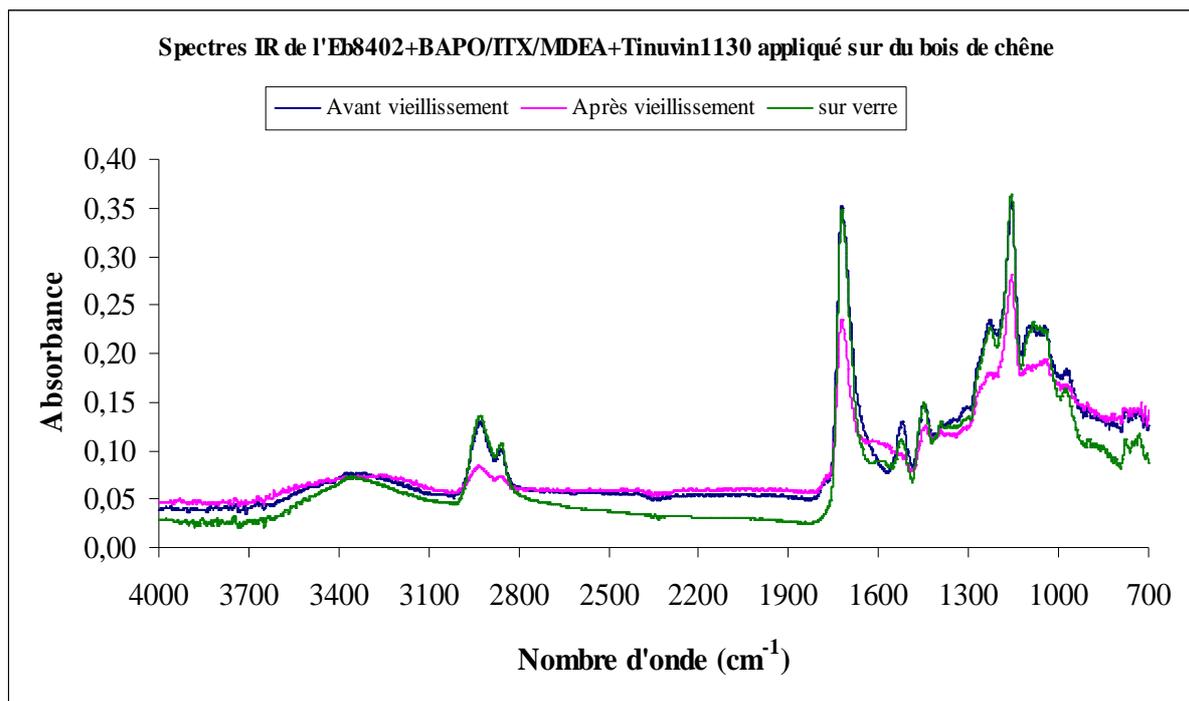


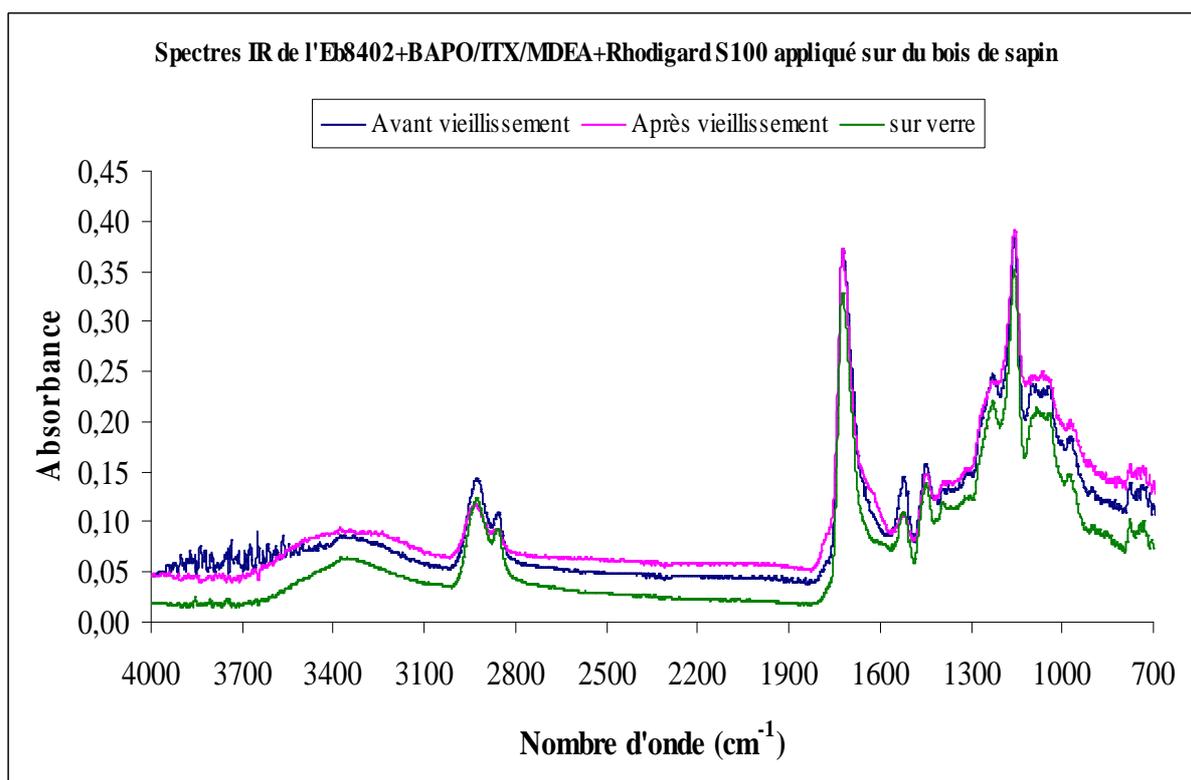
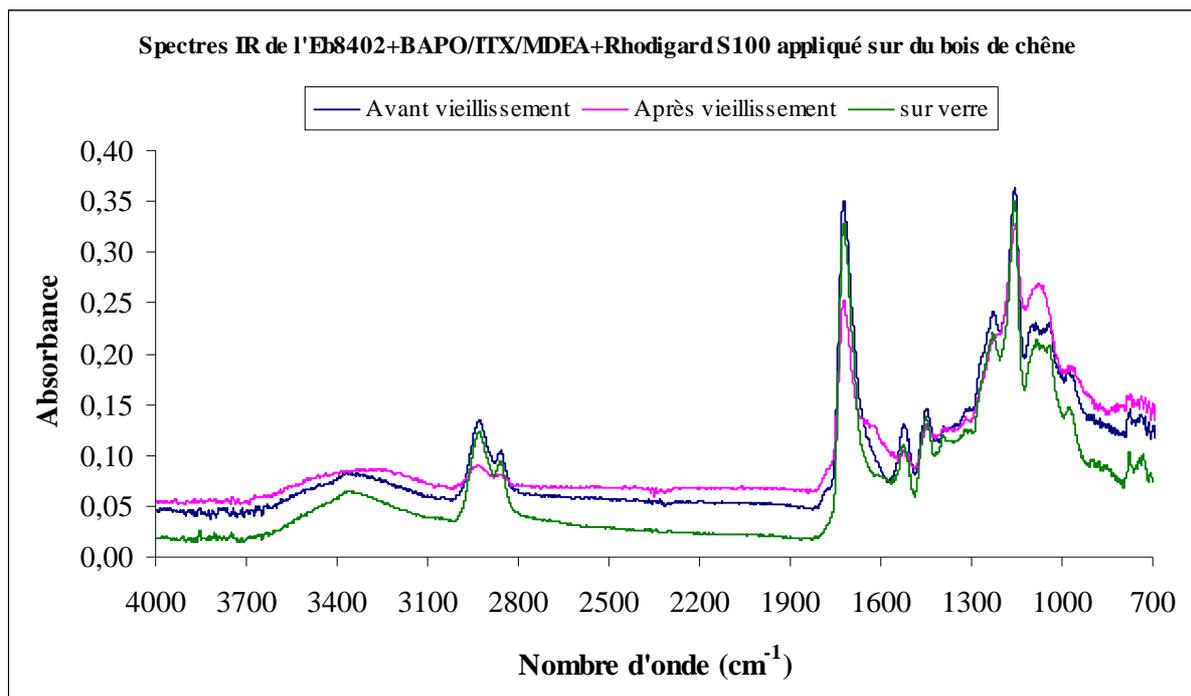


Annexe 3

Spectres infrarouge des systèmes à base de l'Ebecryl 8402







REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abadie M.J.M., Appelt B.K.,** La photocalorimétrie au service des résines odontologiques photopolymérisables, *Journal de biomatériaux dentaires*, , vol.3, N°1, (1987), p.
- Abdellah L., Dinia M.N., Boutevin B., Abadie M.J.M.,** Etude de la réactivité de polydiméthylsiloxanes réticulables par photocalorimétrie, *European polymer journal*, vol. 33, N° 6, (1997), p. 869-876
- Adler E.,** Lignin chemistry: past, present and future, *Wood science and technology*, (1977), vol. 11, p. 169-218
- Allen N.S., Edge M., Ortega A., Liauw C.M., Stratton J., McIntyre R.B.,** Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings, *Polymer degradation and stability*, vol. 78, (2002), p. 467-478
- Aloui F.,** Rôle des absorbeurs UV inorganiques sur la photostabilisation des systèmes bois-finition transparente, *Thèse de 3^e cycle, Université Henri Poincaré Nancy1*, (2006)
- Arnold M., Sell J., Feist W.C.,** Wood weathering in fluorescent ultraviolet and xenon arc chambers, *Forest products*, vol. 41, (1991), p. 40-
- Ávár L., Bechtold K.,** Studies on the interaction of photoreactive light stabilizers and UV-absorbers, *Progress in organic coatings*, vol. 35, (1999), p. 11-17
- Barnoud F.,** La cellulose dans "Les polymères végétaux", Ed. B. Monties, Bordas, (1980), Paris
- Bolla M., St-Georges A.J., Fortin D.,** Photopolymérisation des composites dentaires : quoi de neuf ? *Journal dentaire du Québec*, vol. 39, (2002), p. 149-156
- Brock T., Groteklaes M., Mischke P.,** Manuel de technologie des peintures et vernis, Traduit et adapté de l'allemand par Stanislas Kups, Janine et Jean-Christien Gruninger, *Eurocol éditions*, (2000)
- Charrier B.,** Les discolorations brunes du chêne apparaissant pendant le séchage artificiel: Etude fondamentale et mise en place de techniques de prévention, *Thèse de 3^e cycle, Institut National Polytechnique de Lorraine*, (1992)
- Chrisment A.,** Color by the numbers, *CD ROM DATACOLOR International*, 2000, Ed. 3C – conseil
- Chrisment A.,** Couleur et colorimétrie, *Ed. 3C Conseil - Paris*, 1997, ISBN: 2-9508797-4-8
- Claudy P.,** Analyse calorimétrique différentielle: Théorie et application de la DSC, *Ed. TEC & DOC*, (2005), 390 p. ISBN : 2-7430-0716-8
- Deglise X., Merlin A.,** Comportement photochimique du bois non traité, Chapitre 7 dans "Mécanique et ingénierie des matériaux: Durabilité des bois", *Ed. Hermes science*, (2001), Paris
- Diouf P. N.,** Etude comparative de méthodes de mesure de l'activité antioxydante. Applications aux extractibles de bois. Liens avec la stabilité de la couleur du bois, *Thèse de 3^e cycle, Université Henri Poincaré Nancy1*, 2003
- Dirckx O.,** Etude du comportement photochimique de *Abies grandis* sous irradiation solaire, *Doctorat sciences du bois, Université Nancy 1*, 1988
- Dirckx O., Triboulot M.C., Merlin A., Deglise X.,** Modification de la couleur du bois d'*Abies grandis* exposé à la lumière solaire, *Annales sciences forestières*, vol. 49, (1992), p. 425-477
- Dossot M., Obeid H., Allonas X., Jacques P., Fouassier J.P., Merlin A.,** Photopolymerization of acrylates in the presence of phenolic derivatives: Role of the photoinitiating system, *Journal of applied polymer science*, vol. 92, (2004), p. 1154-1164
- Dossot M., Sylla M., Allonas X., Jacques P., Merlin A., Fouassier J.P.,** Role of phenolic derivatives in the photopolymerisation of an acrylate coating, *Journal of applied polymer science*, , vol. 78, N°12, (2000), p.1939-

Ekeberg D., Flæte P.-O., Eikenes M., Fongen M., Naess-Andersen C.F., Qualitative and quantitative determination of extractives in heartwood of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) by gas chromatography, *Journal of chromatography A*, vol. 1109, N°2, (2009), p. 267-272

El Bakali I., Photodégradation et photostabilisation de l'aspect de surface de différentes essences de bois: durabilité de la couleur naturelle, *Thèse de 3^e cycle, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès*, (2005)

Feist W.C., Hon David N.S., Chemistry of weathering and protection, *American chemical society*, Chapter 11, (1984)

Feist W.C., Weathering and protection of wood, *American wood-preservers' association*, vol. 79, (1983), p. 195-205

Fengel D., Wegener G., Wood chemistry, ultrastructure reaction, de Gruyter Ed. Berlin, NY, 1984

Fouassier J.P., Allonas X., Merlin A., George B., Influence des molécules phénoliques sur le durcissement des résines réticulant par voie radicalaire : application aux interactions à l'interface bois-polymère lors de la formation d'un composite par amorçage photochimique, *rapport final du programme bois-matériau ADEME 0001053*, 2003

Gachter R., Muller H., *Plastics Additive Handbook, Edition Hanser*, (1990)

Gaillard J.M., Photodégradation de systèmes bois-finitions (résines alkydes), *Doctorat sciences du bois, Université Nancy 1*, 1984

George B., El Bakali I., Merlin A., Yin S., Influence des substances extractibles du bois sur la photoréticulation d'une résine acrylique: un frein à l'utilisation des finitions à séchage UV pour le bois, *Double liaison*, , vol. 527, (2002), p. 36-46

Glasser W.G. et Glasser H.R., Evaluation of lignin's chemical structure by experimental and computer simulation techniques, *Paperi ja puu.*, vol. 63, (1981), p. 71-83

Goubin F., Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbants UV inorganiques de deuxième génération, *Thèse de 3^e cycle, université de Nantes*, (2003)

Grossmann D.M., The weather and how to reproduce it in the laboratory, *Surface coatings Australia*, (1988), p: 6-13

Grossmann D.M., Connaissez votre ennemi : le temps et comment le reproduire en laboratoire. *Galvano-organo-traitements de surface*, vol. 607, (1990), p. 563-4, 569-77

Halluk J.P., Le bois matériau d'ingénierie, Ed. ARBOLOR, (1994)

Harroudi Z., Photodégradation et pouvoir antioxydant des substances extractibles du bois. Tannins, Flavonoïdes, *Thèse d'état de l'Université des Sciences Dhar Mehraz, Fès*, (1997)

Hayoz P., Wolfgang P., Rogez D., A new innovative stabilization method for the protection of natural wood, *Progress in organic coatings*, vol.48, (2003), p. 297-309

Hon D.N.S., Weathering and photochemistry of wood, Chapitre 11 dans "wood and cellulosic chemistry", second Ed. , (2004)

Iyengar R., Schellenberg B., Loss rate of UV absorbers in automotive coatings, *Polymer degradation and stability*, vol. 61, (1998), p. 151-159

Jacques L.F.E., Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coatings, *Progress polymer science*, vol. 25, (2000), p. 1337-1362

Jia H., Wang H., Chen W., The combination effect of hindered amine light stabilizers with UV absorbers on the

radiation resistance of polypropylene, *Radiation physics and chemistry*, vol. 76, N° 7, (2007), p. 1179-1188

Katangur P., Patra P.K., Warner S.B., Nanostructured ultraviolet resistant polymer coatings, *Polymer degradation and stability*, vol. 91, (2006), p. 2437-2442

Kiguchi M., Evans P.D., Ekstedt J., Williams R.S., Kataoka Y., Improvement of the durability of clear coatings by grafting of UV-absorbers on to wood, *Surface coatings international Part B: Coatings transactions*, vol. 84,B4, (2001), p. 243-336

Kiguchi M., Evans P.D., Photostabilisation of wood surfaces using a grafted benzophenone UV absorber, *Polymer Degradation and stability*, vol. 61, (1998), p. 33-45

Klumpers J., Le déterminisme de la couleur du bois de chêne. Etudes sur les relations entre couleur et les propriétés physiques, chimiques, anatomiques ainsi que les caractéristiques de croissance, *Thèse ENGREF en sciences du bois*, Nancy, (1994), 195 p

Kögel-Knabner I., The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter, *Soil biology & biochemistry*, vol. 34, (2002), p. 139-162

Kucherov A.V., Gerlock J.L., Matheson Jr R.R., Determination of active HALS in weathered automotive paint systems. I- Development of ESR based analytical techniques, *Polymer degradation and stability*, vol. 69, (2000), p. 1-9

Lambourne R., Paint and surface coatings: theory and practice, *Ellis horwood limited édition*, (1987)

Lemaire J., Arnaud R., Gardette J.L., Ginjac J.M., Tang Ly, Fanton E., Vieillissement des polymères empirisme ou science? *Caoutchoucs et plastiques*, N° 593, (1979), p. 147-152

Luminata L. Ionescu-Vasii, Dimonie M. D. and Abadie M.J.M., Kinetic model of photoinduced polymerization of phenyl glycidyl ether monomer, *Polymer International*, vol. 47, (1998), p. 221-225

Mahlig B., Böttcher H., Rauch K., Dieckmann U., Nitsche R., Fritz T., Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers, *Thin solid films*, vol. 485, (2005), p. 108-114

Mauguiere-Guyonnet F., Photopolymérisation radicalaire sous lumière visible: Application aux revêtements pour bois, *Thèse de 3° cycle, Université de Haute Alsace*, (2004)

Mazet J.F., Couleur et qualité des placages de chêne et étude du comportement photochimique, *Doctorat sciences du bois, Université Nancy 1*, (1988)

Mercier J.P., Maréchal E., "Chimie des polymères - Traité des matériaux", vol. 13, *Presses Polytechniques Universitaires Romandes, Lausanne*, (1993)

Merlin A., Sylla M., Yin S., Allonas X., Dossot M., Fouassier J.P., Role of phenolic extractives of wood in the photopolymerization of an acrylic resin: a brake to the utilization of UV-curable finishes for wood products?, *Entropie*, N°235/236, (2001), p.84-89

Müller B., Poth U., Formulation des peintures et vernis, Traduit et adapté de l'allemand par Stanislas Kups, Janine et Jean-Christien Gruninger, *Eurocol éditions*, (2004)

Nimz H., Beech lignin – proposal of a constitutional scheme, *Chimie international Edition in english*, vol. 13, N° 5, (1974), p. 313-321

Obst J.R., Analytical pyrolysis of hardwood and softwood lignins and its use in lignin-type determination of hardwood vessel elements, *Journal of wood chemistry and technology*, vol. 3, N° 4, (1983), p. 377-397

Odian G., "La polymérisation: Principes et applications", *édition polytechnica Paris*, (1993)

Phinyocheep P., Duangthong S., Ultraviolet-curable liquid natural rubber, *Journal of applied polymer science*,

vol. 78, (2000) ,p. 1478-1485

Piloveloso D., Nascimento E., Morais S.A., *Quimica. nova*, vol. 16, N° 5, (1993), p. 435-

Podgorski L., Martin A., Guido H., Artificial weathering test for wood coatings, *Coatings world*, (2003), p. 39-48

Podgorski L., Merlin A., Deglise X., Analysis of the natural and artificial weathering of wood coating by measurement of the glass transition temperature, *Holzforshung*, vol.50, N° 3, (1996), p.282-287

Podgorski L., Merlin A., Saiter J.M., Natural and artificial ageing of an alkyd based wood finish: Calorimetric investigations, *Journal of thermal analysis*, vol. 41, (1994), p. 1319-1324

Podgorski L., Merlin A., Système bois-finitions extérieures: Vieillissement, comportement, Chapitre 8 dans "Mécanique et ingénierie des matériaux: Durabilité des bois", Ed. *Hermes science*, (2001), Paris

Pogue R.T., Ullett J.S., Chartoff R.P. Determination of the effects of cure conditions on the photopolymerization of liquid crystalline monomers using differential photo-calorimetry, *Thermochimica acta*, , vol. 339, (1999), p. 21-27

Pospisil J., Nespurek S., Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance, *Progress in polymer science*, vol. 25, (2000), p. 1261-1335

Randy R., Rabek J.K., Photodegradation, photooxydation and photostabilization of polymers, Ed. *Wiley interscience publication*, (1975)

Rogez D., New generation of light stabilizers for improved durability of outdoor surface coating, *XIX ème congrès AFPTV*, (1991), Nice, Eurocoat, p:348-383

Rogez D., Protection anti-UV des revêtements de surface par l'utilisation de stabilisants lumière - Derniers développements pour les finitions bois. *Actes des journées techniques AFPTVA*, La Rochelle, (2003)

Roux M.L., Anquetil F., Finitions des ouvrages en bois dans le bâtiment, *CTBA édition*, (1994)

Sakakibada, A., Hydrolysis of lignin dioxane-water, XVIII Isolation of a new lignol from hardwood lignin, *Wood science and technology*, , vol. 14, (1980), p. 89-100

sarkanen K.V., Precursors and their polymerization in lignins: occurrence, formation, structure and reactions, Ed. K.V. Sarkanen, C.H. Ludwig, ch.4, *Wiley Interscience*, 1971

Schmid E.V., Fissuration des peintures extérieures à la lumière de la température de transition vitreuse, *Editeur de la traduction française Gruninger J.C.*, (1999)

Sell J., Feist W.C. U.S. and European finishes for weather exposed wood, a comparison. *Forest Products Journal*, vol. 36, (1986), p.37-41

Sylla M., Rôle des molécules phénoliques dans la photopolymérisation : Application à des résines de finition pour le bois, *Thèse de 3^ocycle, Université Henri Poincaré Nancy1*, 2001

Taton D., Polymérisation radicalaire contrôlée: Etat de l'art, dans *Actualités GFP*, (Mars 2003), Bulletin N°94, p. 8-12

Valet A., Outdoor applications of UV curable clearcoats - a real alternative to thermally cured clearcoats, *Progress in Organic Coatings*, vol. 35 (1997), p. 223-233

Zuppiroli L., Bussac M.L., Traité des couleurs. *Editions presses polytechniques universitaires romandes*, (2001)

Résumé

L'origine naturelle du bois génère des difficultés quant à la durabilité de la finition. Ces difficultés sont liées à son anatomie et aux substances extractibles qu'il contient.

La première partie de ce travail étudie les finitions photosensibles utilisées en menuiserie industrielle pour leurs avantages notamment, la limitation des émissions de COV. Nous avons suivi par photocalorimétrie la réticulation de résines acryliques sous irradiation monochromatique à 366, 420, 440 et 450 nm, avec filtre à 450 nm et en toute lampe. Les résultats obtenus montrent la possibilité de réticuler des finitions photosensibles par la lumière du soleil grâce à l'utilisation de systèmes photoamorceurs puissants dits de seconde génération. L'influence des absorbeurs UV sur la réticulation amorcée par ce système est également abordée. Les performances des systèmes de finition ainsi obtenus ont été évaluées par un vieillissement accéléré au QUV.

La deuxième partie est une étude exploratoire dont l'objectif est le développement d'un anti-UV minéral nanodispersé de deuxième génération de composition et de morphologie optimisées pour une application spécifique d'absorbeur UV. Nous avons testé trois produits: CUB, HTB et RNE. Au cours d'un vieillissement extérieur au QUV, les performances de ces absorbeurs se sont révélées encore insuffisantes.

Mots clés

Photoamorceur, COV, DSC, photocalorimétrie, réticulation, Bois, Vieillissement, Finitions transparentes, absorbeur UV minéraux nanodispersés

Summary

The durability of a finish applied onto wood is generally affected by the natural origin of the material and merely by its anatomy and the presence of extractives.

In the first part of this work, the photocurable finishes used in industrial joinery were studied because of their advantages and especially the reduction of Volatile Organic Compounds (VOC). The reaction of polymerization of acrylic resins was investigated using photocalorimetry under monochromatic radiation at 366, 420, 440 and 450 nm, with a filter at 450 nm and with the overall light spectrum. The results obtained show that solar light allows the curing reaction if some improved photoinitiators are used (2nd generation photoinitiators). The influence of UV absorbers -on the polymerization initiated by these products- was also studied. The performances of complete finishing systems were evaluated in an accelerated weathering test in QUV.

The second part of the work is an exploratory study aiming to develop nanodisperse inorganic UV absorbers with optimized composition and morphology. Three compounds were thus tested namely CUB, HTB and RNE. Nevertheless their performances appeared quite insufficient during an accelerated weathering test simulating outside conditions.

Keywords : photoinitiator, VOC, DSC, photocalorimetry, curing, wood, artificial ageing, clear finishes, nanodisperse inorganicUV absorber, acrylic resins