



**HAL**  
open science

# Caractérisation d'un système bois-finition : étude du support bois, de la résine et du vieillissement du système complet

Laurence Podgorski

► **To cite this version:**

Laurence Podgorski. Caractérisation d'un système bois-finition : étude du support bois, de la résine et du vieillissement du système complet. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1993. Français. NNT : 1993NAN10219 . tel-01747149

**HAL Id: tel-01747149**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747149v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

Laboratoire de Photochimie Appliquée  
Université de Nancy I

U.F.R. : E.S.S.T.I.B  
G.F.D : Sciences du Bois,  
Biologie Végétale et Forestière

*Thèse*

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

en

SCIENCES DU BOIS

par

**Laurence PODGORSKI**

Ingénieur de  
L'ECOLE SUPERIEURE DES SCIENCES ET DES TECHNOLOGIES  
DES INDUSTRIES DU BOIS (EPINAL)

Sujet :

**CARACTERISATION D'UN SYSTEME BOIS-FINITION :  
ETUDE DU SUPPORT BOIS, DE LA RESINE ET DU  
VIEILLISSEMENT DU SYSTEME COMPLET**

Soutenu le 15 Juillet 1993

Devant la Commission d'Examen

Jury :

PRESIDENT :	R. MARTIN
RAPPORTEURS :	J.M. SAITER B. THIBAUT
EXAMINATEURS :	M.L. ROUX C. SALES D. ROGEZ A. MERLIN X. DEGLISE

# PLAN

	pp.
<b>Avant-Propos</b>	
<b><u>INTRODUCTION</u></b>	1
<b><u>PREMIERE PARTIE : LE BOIS</u></b>	4
<b><u>I - Le matériau bois : un support pour les finitions</u></b>	5
1.1. Généralités	5
1.2. Composition chimique	5
1.3. Ultrastructure	9
1.4. Anatomie et plan ligneux	10
1.5. Duramen et aubier	12
1.6. Retrait et gonflement du bois	13
1.7. Noeuds et singularités	14
<b><u>II - Le phénomène de mouillabilité</u></b>	14
2.1. Introduction : les théories de l'adhésion	14
2.2. Théorie de l'adsorption thermodynamique	15
2.2.1. Forces intermoléculaires	15
2.2.1.1. Forces de Van der Waals	15
2.2.1.2. Liaison hydrogène	16
2.2.2. Energie libre et interaction interfaciale	16
2.2.3. La mouillabilité	17
2.2.4. Détermination de l'énergie de surface d'un solide par mouillabilité	19
2.2.4.1. Méthode de Fowkes	19
2.2.4.2. Méthode à deux phases liquides	23
<b><u>III - La mouillabilité appliquée au matériau bois</u></b>	24
3.1. Rugosité des surfaces	24
3.2. Mouillabilité et aptitude au collage	25
3.3. Facteurs influençant la mouillabilité	26
3.3.1. Humidité du support	26
3.3.2. Séchage haute température	26
3.3.3. Extractibles	27
3.3.4. Vieillessement des surfaces	27
<b><u>IV - Matériels et méthodes</u></b>	28
4.1. Le bois	28
4.1.1. Le chêne	28
4.1.2. Le lauan-méranti	29
4.1.3. Le moabi	29
4.2. Les usinages	29
4.3. Vieillessement des surfaces	30
4.3.1. Vieillessement à l'air	30
4.3.2. Vieillessement à la lumière (en présence d'air)	30
4.4. Mesures de mouillabilité	32
4.4.1. Appareillage	32
4.4.2. Liquide de mouillage	33
4.4.3. Volume de goutte	33
4.4.4. Positionnement de la goutte et direction de mesure	33
4.4.5. Instant de mesure	33

<u>V - Résultats - Interprétation</u>	34
5.1. Vieillissement à l'air	34
5.1.1. Influence de l'essence	34
5.1.2. Influence de l'usinage	37
5.2. Vieillissement à la lumière	42
5.3. Conclusion	45

<b>Bibliographie</b>	46
----------------------	----

## DEUXIEME PARTIE : ETUDE D'UNE RESINE DE FINITION 53

<u>I - Généralités</u>	54
1.1. Rôle d'une finition	54
1.2. Lasures, peintures et vernis	54
1.3. Classification des polymères constitutifs des liants	56
1.4. Formation du film	57
1.4.1. Généralités	57
1.4.2. Caractérisation du degré d'avancement de la formation du film	58
1.4.3. Diagramme T.T.T.	62
1.5. Le verre et l'état vitreux	64
1.5.1. Introduction	64
1.5.2. Le verre vu comme un liquide refroidi	65
1.5.3. Le verre : cas d'un thermodurcissable	67
1.5.4. La transition vitreuse	68
1.5.4.1. Définition	68
1.5.4.2. Transition vitreuse et volume libre	70
1.5.4.3. Transition vitreuse et mobilité moléculaire	72
1.5.4.4. Facteurs influençant $T_g$	74
1.6. Cas des alkydes	83
1.6.1. Définition	83
1.6.2. Matières premières	83
1.6.3. Les huiles siccatives	83
1.6.3.1. Généralités	83
1.6.3.2. Obtention du film	85
1.6.3.3. Action des siccatifs	90
<u>II - Matériels et méthodes</u>	91
2.1. Echantillonnage	91
2.1.1 Résine utilisée	
2.1.2. Réalisation de films	93
2.2. Techniques d'analyse	93
2.2.1. Analyse Enthalpique Différentielle	93
2.2.2. Thermogravimétrie	96
<u>III - Résultats</u>	97
3.1. Etudes préliminaires	97
3.1.1. Recherche de la température de transition vitreuse	97
3.1.2. Etude par A.E.D. pour des températures supérieures à $T_g$	99
3.1.3. Reproductibilité des résultats	100
3.1.4. Bilan	101
3.2. Influence de la vitesse de montée en température	102
3.3. Etudes isothermes	103
3.4. Thermogravimétrie	107
3.5. Etude du vieillissement sous oxygène	108
3.5.1. Etude par analyse enthalpique différentielle	108
3.5.2. Etude par thermogravimétrie	111
3.6. Etude du vieillissement sous azote	113
3.7. Conclusion	118
<b>Bibliographie</b>	119

## TROISIEME PARTIE : SYSTEME BOIS-FINITION:VIEILLISSEMENTS 125

<u>I - Généralités</u>	126
1.1. Introduction	126
1.2. Définitions	126
1.2.1. Durée de vie	
1.2.2. Vieillissement naturel	127
1.2.3. Vieillissement accéléré	127
1.2.4. Vieillissement artificiel	127
1.3. Agents du vieillissement climatique des finitions	127
1.3.1. L'eau	127
1.3.2. Le rayonnement solaire	129
1.3.3. L'oxygène	132
1.3.4. La température	134
1.3.5. Autres agents	135
1.4. Effets visibles produits	135
1.4.1. Perte d'adhérence	135
1.4.2. Fissures et craquelures	136
1.4.3. Changement de couleur	137
1.4.4. Perte de brillant et usure	138
<u>II - Matériels et méthodes</u>	138
2.1. Préparation des échantillons	138
2.1.1. Essences	138
2.1.2. Usinage et conditionnement des bois	138
2.1.3. Produits de finition transparents	138
2.1.3.1. Lasure alkyde	138
2.1.3.2. Produits modifiés	139
2.1.4. Application	142
2.2. Vieillissement	143
2.2.1. Vieillissement climatique	143
2.2.2. Vieillissement artificiel	144
2.2.2.1. Généralités	144
2.2.2.2. Appareils de vieillissement utilisés	148
2.3. Analyse	152
2.3.1. Mesure de $T_g$ par A.E.D.	152
2.3.2. Mesure d'adhérence	153
<u>III - Résultats - interprétation</u>	157
3.1. Vieillissement de la lasure $L_1$	157
3.1.1. Vieillissement climatique	157
3.1.1.1. Evolution de $T_g$	157
3.1.1.2. Mesure d'adhérence	158
3.1.1.3. Observation visuelles	160
3.1.2. Vieillissement artificiel - roues de dégradation	161
3.1.2.1. Evolution de $T_g$	161
3.1.2.2. Mesure d'adhérence	162
3.1.2.3. Observation visuelles	164
3.1.3. Analyse des résultats	164
3.2. Vieillissement des produits modifiés	174
3.2.1. Vieillissement climatique	174
3.2.1.1. Evolution de la température de transition vitreuse	174
3.2.1.2. Mesures d'adhérence	176
3.2.1.3. Observations visuelles	177
3.2.2. Vieillissement artificiel à la roue	177
3.2.2.1. Evolution de la température de transition vitreuse	177
3.2.2.2. Mesures d'adhérence	179
3.2.2.3. Observations visuelles	180

3.2.3. Vieillessement artificiel au QUV modifié	180
3.2.3.1. Evolution de la température de transition vitreuse	180
3.2.3.2. Mesures d'adhérence	182
3.2.3.3. Observations visuelles	182
3.2.4. Analyse des résultats	183
3.4. Conclusion	199

<b>Bibliographie</b>	200
----------------------	-----

<b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b>	205
-----------------------------------	-----

<b>ANNEXE</b>	
---------------	--

## ***Avant-Propos***

*Les première et troisième parties de ce travail ont été effectuées au Centre Technique du Bois et de l'Ameublement, en collaboration avec le Laboratoire de Photochimie Appliquée de l'Université de Nancy I.*

*Pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'intégrant à son équipe et également pour l'aide qu'il m'a apportée depuis ma sortie de l'ESSTIB, j'adresse à Monsieur le Professeur Xavier DEGLISE mes plus sincères remerciements.*

*Ma profonde reconnaissance va également à Monsieur André MERLIN, Maître de Conférences à l'Université de Nancy I, qui a accepté la direction de cette thèse et qui m'a fait bénéficier de ses compétences et de ses fructueuses idées.*

*La deuxième partie de ce travail a été menée au Laboratoire d'Etudes et de Caractérisation des Composés Amorphes et des Polymères (LECAP) de l'Université de Rouen.*

*C'est avec un grand plaisir que je remercie Monsieur le Professeur Claude VAUTIER et Monsieur le Professeur Jean GRENET pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont réservé.*

*J'exprime aussi toute ma gratitude à Monsieur Jean-Marc SAITER, Maître de Conférences à l'Université de Rouen, pour les nombreux et précieux conseils qu'il m'a prodigués. Je ne saurais trop le remercier pour l'intérêt qu'il a pu accorder à ce travail et pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury.*

*Monsieur le Professeur René MARTIN, de l'Université de Nancy I, a accepté de présider mon jury de thèse. Je lui en suis profondément reconnaissante.*

*J'ai le plaisir de compter dans mon jury Monsieur Bernard THIBAUT, Directeur de Recherches CNRS à l'Université de Montpellier II. Qu'il trouve ici l'assurance de mes sincères remerciements.*

*Qu'il me soit également permis de remercier Monsieur Christian SALES, Directeur de Recherches associé CNRS et Directeur Scientifique du CTBA, qui a accepté de prendre part à cette commission d'examen.*

*Il m'est également très agréable de remercier Monsieur Daniel ROGEZ, de la Société CIBA GEIGY qui a bien voulu examiner cette thèse. Qu'il soit assuré de mon amicale sympathie.*

*Depuis mon arrivée au CTBA, j'ai toujours eu plaisir à travailler avec Madame Marie-Lise ROUX. Je ne sais comment la remercier pour la confiance qu'elle m'a toujours témoignée et pour les encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de cette étude. Qu'il me soit donné de dire combien j'apprécie ses qualités professionnelles et humaines, son dynamisme et sa disponibilité et combien je lui suis reconnaissante de m'avoir fait bénéficier de ses compétences dans le domaine des finitions.*

*Que soient aussi remerciés Madame Jocelyne DEVIENNE et Monsieur Hubert FRANCOIS qui ont respectivement assuré la frappe de ce mémoire et la réalisation des figures. L'aide très précieuse qu'ils m'ont apportée m'a permis de mener à bien ce travail et je leur en suis vivement reconnaissante.*

*Je remercie également l'ensemble des entreprises qui ont contribué à cette étude et en particulier les sociétés PELLERIN, CROISEES INTER, PASTURAL, ROBBE et CIBA GEIGY.*

*Je tiens aussi à citer les deux sympathiques gardiens du CTBA, Messieurs Manuel DOS SANTOS et José MARQUES que j'ai été amenée à déranger de nombreux week-ends. En particulier, que José MARQUES sache combien je suis désolée d'avoir si souvent interrompu son sommeil le samedi matin.*

*Enfin, sans les nommer individuellement, je remercie mes collègues et camarades du CTBA et du Laboratoire de Photochimie Appliquée pour avoir entretenu une atmosphère propice au travail, ainsi que parents et amis pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté.*

INTRODUCTION

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un programme de recherche dénommé FIBEX (Finitions sur le Bois en emplois EXtérieurs), piloté par le Centre Technique du Bois et de l'Ameublement et concernant l'amélioration de la durabilité des finitions transparentes pour bois en emplois extérieurs.

Financé par le Ministère de la Recherche et de l'Espace sur la période 1989-1991, ce programme répond à une demande des entreprises de menuiseries industrielles regroupées dans le Syndicat National des Fabricants de Menuiseries Industrielles.

En effet, face aux matériaux concurrentiels tels que le PVC ou l'aluminium, le principal handicap technique dont pâtit encore le bois réside dans la durée de vie des finitions et la nécessité de rénovations plus ou moins fréquentes. Si la garantie décennale, tant du point de vue durabilité du bois que du point de vue fonctionnalité de l'ouvrage ne pose pas de problème, l'impossibilité d'assurer en finition, surtout lorsque les produits sont transparents, une telle garantie d'aspect extérieur pénalise considérablement la menuiserie bois.

De nombreux laboratoires en France et à l'étranger travaillent sur la longévité des finitions extérieures. Ces études sont principalement axées sur l'observation du vieillissement des revêtements, les phénomènes régissant l'interface bois-finition restant encore mal connus.

Les travaux montrent que la recherche d'une conservation optimale de l'aspect d'un système bois-finition est tributaire non seulement de la finition et de ses performances propres, mais aussi de support bois sur lequel elle est appliquée.

C'est pourquoi ce travail est axé sur trois parties :

La première concerne le support bois et sa caractérisation par mouillabilité. Il est en effet important de savoir si les conditions de stockage du matériau avant application d'une finition modifient les caractéristiques physicochimiques de sa surface. Nous nous efforcerons donc d'examiner l'influence d'un vieillissement à l'air et d'un vieillissement à la lumière sur la mouillabilité des bois étudiés. La préparation du support en terme d'usinages sera également considérée.

Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons à une résine de type alkyde très largement utilisée dans la formulation des finitions pour bois en emplois extérieurs. La structure et le comportement de cette famille de polymère sont encore mal connus. C'est pourquoi nous nous attacherons à trouver des paramètres susceptibles de caractériser cette résine et son évolution en fonction du temps.

Enfin, la troisième partie de ce travail réunit le support bois et une finition alkyde transparente et étudie le comportement du système complet lors de différents types de vieillissement.

Dans l'état actuel des connaissances, seuls les essais de vieillissement climatique sont susceptibles d'apporter une réponse quant à la durée moyenne de service d'un système bois-finition avant rénovation. Nous examinerons donc un tel vieillissement.

Les méthodes de qualification rapide des systèmes bois-finition, développés à ce jour, consistent en des techniques de vieillissement dits artificiels et accélérés. Les appareils disponibles reproduisent, dans des conditions plus ou moins sévères pour le couple bois-finition, les agressions climatiques auxquelles il est soumis dans la réalité. Des études précédentes, trop souvent basées sur de simples observations visuelles, ont montré qu'il était difficile de corréler vieillissement climatique et vieillissement artificiel. Aussi, nous nous intéresserons à deux appareils de vieillissement artificiel en suivant l'évolution du système bois-finition par des grandeurs physiques quantifiables, indépendantes de l'opérateur. Nous nous efforcerons également de comparer les vieillissements artificiels au vieillissement de référence que constitue l'exposition climatique.

L'influence d'additifs tels que absorbeur UV et antioxydant, connus pour leur contribution à l'amélioration de la durabilité des finitions pour carrosserie automobile, sera examinée quant à l'évolution du système bois-finition lors des divers vieillissements.

PREMIERE PARTIE

LE BOIS

## **I - Le matériau bois : un support pour les finitions**

### **1.1. Généralités**

Le bois, matière naturelle fournie par les arbres, est un produit d'une grande complexité. Il possède des qualités tout à fait particulières et irremplaçables, tant du point de vue technique qu'esthétique.

Les performances d'un système de protection du bois dépendent de l'adéquation sujet - produit - application. Si les formulations des produits font l'objet d'amélioration, si les conditions d'application peuvent être la plupart du temps bien maîtrisées, les caractéristiques du support restent celles d'un matériau naturel. Ce matériau est variable d'une espèce à l'autre, variable à l'intérieur d'une même espèce, variable en fonction des conditions de préparation du support, variable en fonction de son vieillissement.

Ces particularités du support bois doivent être prises en compte pour apprécier la durée de vie d'un revêtement, même s'il est difficile d'évaluer a priori le poids relatif de ces caractéristiques sur les performances d'une finition.

### **1.2. Composition chimique**

Le bois est un matériau composite tant en terme d'éléments structuraux qu'en terme de constituants chimiques.

Les caractéristiques chimiques d'un bois sont définies par sa composition élémentaire et par la nature de ses différents constituants.

Quelle que soit l'espèce, la composition élémentaire varie assez peu. Ainsi, le bois anhydre contient en masse (1) :

- 49 à 50% de carbone
- 6% d'hydrogène
- 43 à 44% d'oxygène
- 0,2 à 0,5% d'azote.

Selon la nature de l'essence ou le milieu de récolte, les bois ont des teneurs variables en matières minérales (calcium, magnésium, sodium, potassium, fer, silice, phosphore, soufre, etc...)

La constitution chimique est loin d'être constante. La cellulose est le constituant majeur du bois. Elle représente 40 à 50% du poids sec. Cet homopolymère à haut poids moléculaire, constitué de la répétition du motif cellobiose, est formé d'unités  $\beta$ -D-glucose (figure 1).

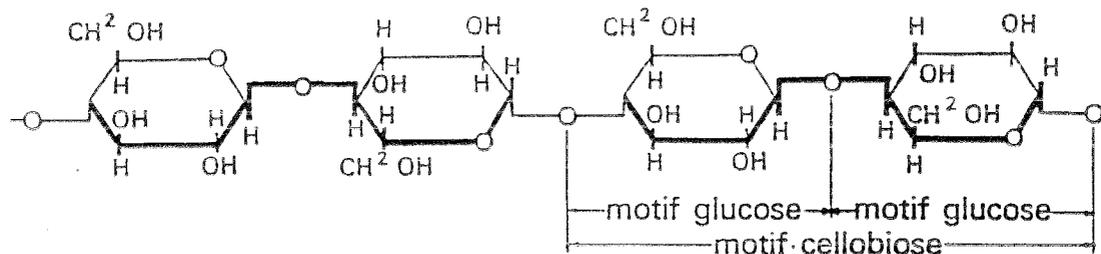


Figure 1 : Structure chimique de la cellulose

La cellulose s'organise en microfibrilles et joue, dans le bois, le rôle de soutien. Dans certaines régions, les fibrilles sont fortement ordonnées et forment une structure présentant une certaine cristallinité (figure 2).

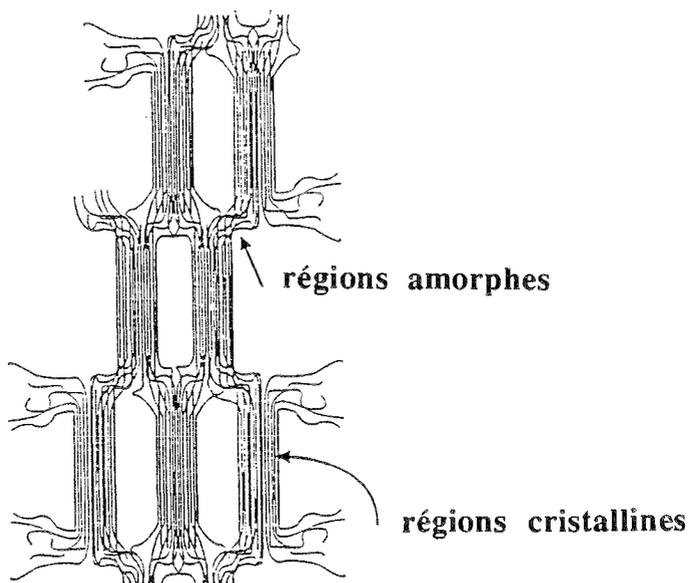


Figure 2 : Organisation microfibrillaire de la cellulose (2)

D'autres zones, moins ordonnées, présentent un caractère amorphe et sont par conséquent plus accessibles aux liquides. Le degré de polymérisation de la cellulose dans le bois est variable : 8 000 à 10 000 unités glucose en moyenne.

Les hémicelluloses ont une importance relative différente selon que nous sommes en présence d'essences feuillues ou résineuses (tableau I). Ce sont des composés polysaccharidiques, principalement à base de pentosanes (polymères de sucres à 5 carbones) et d'hexosanes (polymères de sucres à 6 carbones).

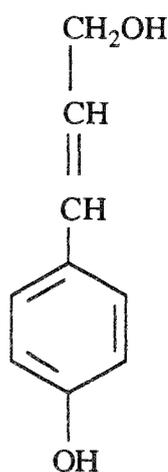
	Résineux	Feuillus
Hémicelluloses	20 - 24%	26 - 35%
Pentosanes	10 - 15%	20 - 35%
Hexosanes	12 - 20%	3 - 4%

Tableau I : Pourcentage d'hémicelluloses et de leurs principaux constituants dans les espèces résineuses et feuillues (3) (4)

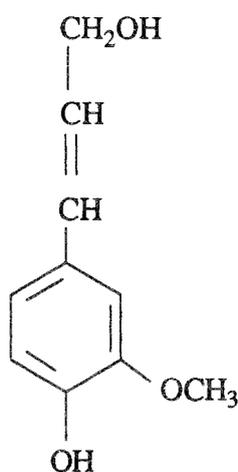
Les hémicelluloses s'organisent en chaînes plus courtes que celles observées pour la cellulose, et de plus, elles sont ramifiées. Elles se présentent sous forme amorphe. Leur degré de polymérisation varie de 100 à 200. Les hémicelluloses ont, dans le bois, un rôle matriciel et s'organisent autour des microfibrilles de cellulose. De par la présence de nombreux groupements hydroxyles, cellulose et hémicelluloses confèrent au bois son caractère hygroscopique.

La lignine représente 24 à 30% du bois chez les conifères et 17 à 24% du bois des essences feuillues (5). Il s'agit d'un polymère de nature phénolique dont la structure tridimensionnelle n'est pas encore connue de façon exacte. Les monomères constitutifs correspondent aux molécules suivantes :

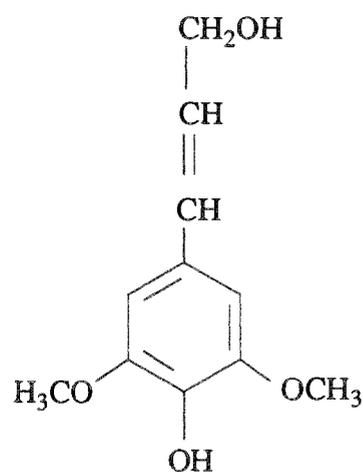
alcool coumarylique (I)



alcool coniférylique (II)



alcool sinapylique (III)



Leurs proportions varient dans les essences feuillues et résineuses et sont reportées dans le tableau II.

I	II	III	
14%	80%	6%	Lignine des résineux
6%	47%	47%	Lignine des feuillus

Tableau II : Composition des lignines (5)

La lignine incruste l'ossature polysaccharidique et la protège de l'attaque des microorganismes. Il est généralement accepté aujourd'hui que la lignine n'est pas simplement déposée entre les polysaccharides mais est liée et associée avec au moins une partie d'entre eux (3). La lignine contribue à la dureté du matériau bois et lui confère sa résistance à la compression.

Les extractibles constituent 4 à 10% du poids sec des essences tempérées. Ce taux peut dépasser 20% dans les essences tropicales. Les extraits sont des composés organiques : graisses, cires, tanins, protéines, sucres, pectines, gommes, résines et oléorésines, terpènes, huiles essentielles, composés phénoliques divers. Certains interviennent dans le métabolisme de l'arbre, d'autres participent aux mécanismes de défenses; d'autres, enfin, confèrent au matériau sa couleur, son odeur.

Ces constituants secondaires peuvent avoir une influence sur l'application et la tenue des finitions. Dans la pratique, ce sont essentiellement les résines et oléorésines qui sont à l'origine des problèmes rencontrés. S'ils sont encore présents dans le bois au moment de l'application du revêtement, ces constituants exsudent sous l'action de la chaleur apportée par le rayonnement solaire. Ils finissent alors par faire cloquer et dégrader les finitions. Pour éviter ce type de problème, il est bon d'utiliser des bois séchés à une température suffisamment élevée (70-80°C) pour neutraliser la résine. Ainsi, les composants volatils s'évaporent et il ne reste dans le bois que les constituants solides de la résine.

Parmi les bois utilisés en extérieur, quelques essences tropicales, et principalement l'iroko, peuvent contenir une oléorésine ayant un effet anti-siccatif sur les finitions qui sèchent par oxydation (6).

La figure 3 schématise la constitution chimique du bois.

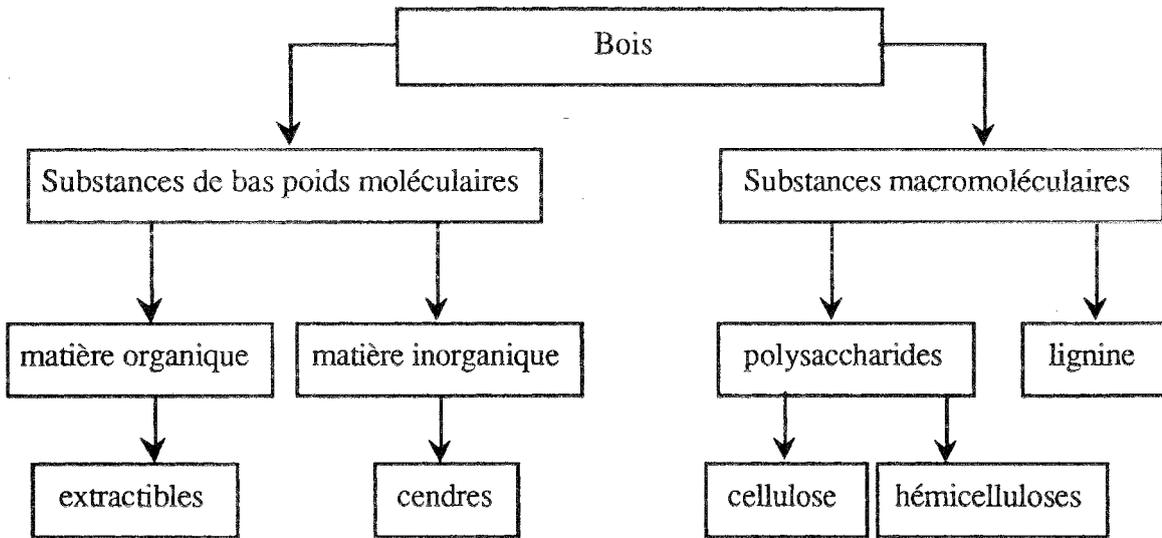
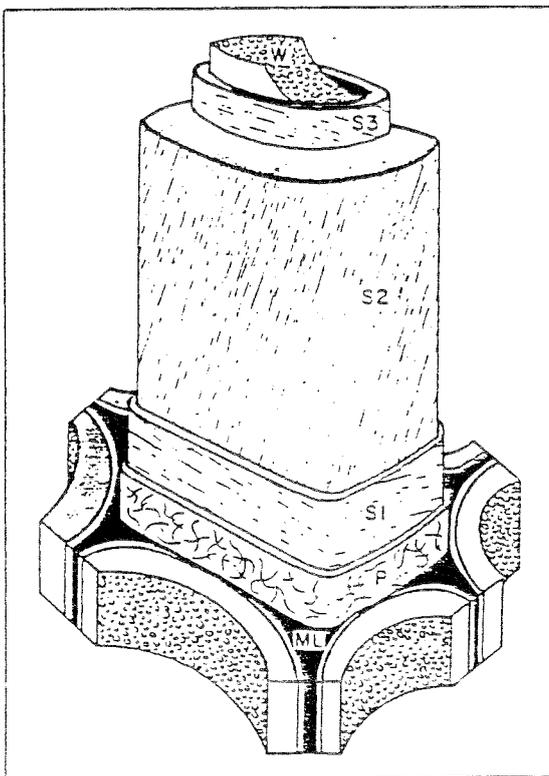


Figure 3 : Constitution chimique du bois

### 1.3. Ultrastructure

La figure 4 décrit l'organisation d'une cellule de bois.



ML = lamelle moyenne

P = paroi primaire

S<sub>1</sub> = couche extérieure de la paroi secondaire

S<sub>2</sub> = couche moyenne de la paroi secondaire

S<sub>3</sub> = couche interne de la paroi cellulaire

W = couche verruqueuse

Figure 4 : Représentation schématique d'une cellule de bois (4)

Chaque cellule de bois est séparée de la voisine par la lamelle moyenne, tissu qui n'appartient pas à la paroi cellulaire elle-même. Elle est essentiellement formée de matières pectiques et de lignine.

Dans la paroi cellulaire, se distinguent la paroi primaire et la paroi secondaire.

La paroi primaire, très mince, est constituée d'un réseau cellulosique sans orientation privilégiée.

La paroi secondaire comporte trois couches  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ . Dans la couche  $S_1$ , les microfibrilles de cellulose font un angle d'environ  $50$  à  $70^\circ$  par rapport à l'axe de la cellule. Dans la couche  $S_2$ , cet angle n'est plus que de  $10$  à  $30^\circ$ . De par son épaisseur importante, la couche  $S_2$  a une grande influence sur les propriétés du bois. Dans la couche  $S_3$ , les microfibrilles ont une orientation parallèle à celles de  $S_1$ .

Une couche verruqueuse peut parfois être présente et souligne la cavité cellulaire ou lumen.

#### **1.4. Anatomie et plan ligneux**

L'anatomie s'intéresse à la distribution et à l'organisation des cellules les unes par rapport aux autres. Des plans d'organisation, encore appelés plans ligneux, se distinguent et permettent l'identification des espèces sous trois sections : transversale, radiale, tangentielle.

Notre étude ayant porté sur les bois de chêne, de lauan et de moabi, nous évoquerons uniquement le plan ligneux des essences feuillues. La figure 5 décrit un tel plan.

Les vaisseaux sont des éléments conducteurs assurant la circulation de la sève. Dans la plupart des cas, leur diamètre diminue du bois initial (ou bois de printemps) au bois final (ou bois d'été). En section transversale, ils apparaissent comme des pores isolés ou diversement groupés. Dans quelques espèces telles le chêne ou le chataîgnier, ils sont particulièrement gros, surtout dans le bois initial. Les cellules ouvertes par une coupe transverse se comportent en capillaires lorsqu'une finition est appliquée. De petits cratères peuvent apparaître dans le revêtement au-dessus des pores larges. Ces orifices sont inesthétiques et, à terme, sont l'amorce d'une rupture de la finition.

Les fibres sont réparties entre les vaisseaux et constituent essentiellement un élément de soutien. Elles peuvent avoir un rôle de sécrétion, accumulation, conduction. Elles constituent  $50$  à  $60\%$  de la masse du bois. La densité du bois dépend de la proportion des fibres et de l'épaisseur de leurs membranes.



Les parenchymes sont des tissus de réserve et de nutrition. Ils sont constitués de cellules cloisonnées transversalement. Selon les essences, ces cellules sont réparties uniformément ou préférentiellement autour des vaisseaux.

Les rayons ligneux sont constitués de cellules allongées et groupées radialement. Ils sont spécialisés dans la communication radiale de l'écorce vers les zones internes de l'arbre (8).

La communication entre les différents éléments est assurée par des perforations (ponctuations et cribles) de formes diverses.

La pénétration du revêtement se limite principalement aux vaisseaux ouverts en surface. Quelques constituants de la finition de bas poids moléculaires peuvent atteindre les cellules adjacentes par passage dans les ponctuations.

De par des états de surface distincts entre le bois initial et le bois final, une finition pourra présenter un vieillissement différent. Comme nous l'avons vu précédemment, le bois de printemps, particulièrement adapté au transport, est riche en vaisseaux de diamètre important. Le bois d'été, par contre, est plus riche en fibres, plus dense, plus lisse. Il est constitué de cellules à parois plus épaisses et à cavités plus étroites que celles du bois initial.

### **1.5. Duramen et aubier**

Le tronc de l'arbre est formé, sous l'écorce, de deux zones distinctes : l'aubier et le duramen.

L'aubier est la partie vivante du tronc formée des cernes d'accroissement les plus récents où circule la sève brute. Au fur et à mesure de la croissance de l'arbre, les accroissements annuels les plus anciens, refoulés vers l'intérieur, meurent et se chargent éventuellement de tanins et de matières colorantes. Ainsi, se distingue une zone centrale de teinte plus foncée appelée duramen ou bois parfait.

Duramen et aubier, de par leurs constitutions chimiques et anatomiques différentes, ne présentent pas des comportements identiques vis-à-vis des produits de finition. L'aubier, plus tendre et plus poreux, offre une capacité d'absorption plus élevée que le duramen. La quantité de produit déposée en surface y est souvent plus faible, ce qui diminue la tenue dans le temps du revêtement.

## 1.6. Retrait et gonflement du bois

Selon le taux d'humidité, le bois a tendance à gonfler et à se rétracter (9).

Quand le bois est séché, aucun retrait significatif n'est observé jusqu'au point de saturation des fibres qui se situe environ à un taux de 30% d'humidité. A ce point, les parois cellulaires sont saturées en eau mais il n'existe plus d'eau libre dans les cavités.

Sous le point de saturation des fibres, le bois présente un phénomène de retrait. Le retrait total est l'écart de dimension constaté entre l'état saturé et l'état anhydre rapporté à la dimension à l'état saturé. Le bois étant un matériau anisotrope, les variations dimensionnelles ne sont pas identiques dans toutes les directions : elles sont importantes dans le sens radial et tangentiel, et sont négligeables dans le sens longitudinal. Le tableau III donne les valeurs de retrait pour les bois de chêne, de lauan et de moabi.

	retrait total	retrait radial	retrait tangentiel
chêne	12 - 18%	3 - 6%	7,5 - 12%
lauan	8 - 11%	3%	5%
moabi	14%	6,5%	8,5%

Tableau III : Retraits total, radial et tangentiel de quelques essences (8,10,11)

Lorsque le bois séché réabsorbe de l'humidité, il se produit un phénomène de gonflement. Cette caractéristique du matériau bois influence fortement la durabilité du film de finition. Celui-ci devra être suffisamment souple pour suivre les variations dimensionnelles et prévenir ainsi les risques de craquèlement dus à des cycles répétés de retrait-gonflement. C'est pourquoi, il est recommandé d'amener le bois à une humidité correspondant à son humidité d'équilibre en service, de manière à minimiser les mouvements du support dus aux variations climatiques. Sous les climats français, on considère que l'humidité du bois la plus favorable pour la tenue d'une finition se situe aux alentours de 12 à 16%.

Notons également qu'un bois trop humide empêche l'accrochage et le durcissement des produits de finition et provoque un relèvement des fibres.

Les valeurs de retrait étant différentes selon les directions de coupe, l'orientation du fil du bois en surface des pièces joue un rôle important sur la durabilité des finitions.

La figure 6 situe les différents débits et visualise les déformations en résultant.

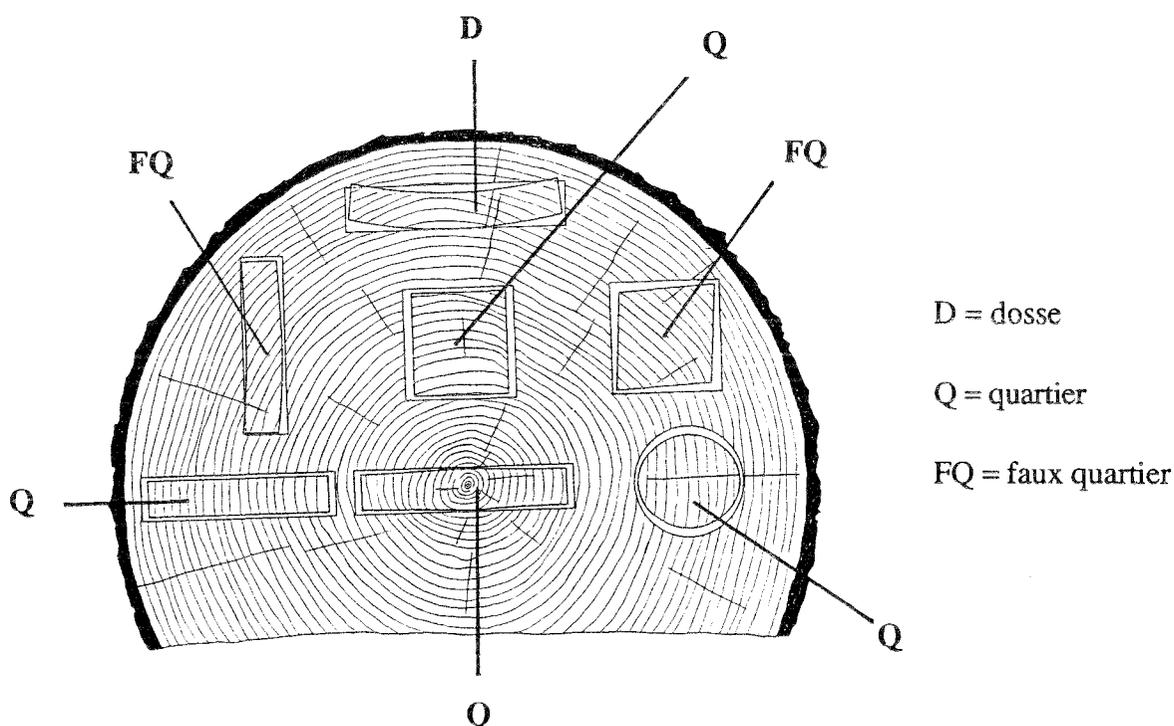


Figure 6 : Variations dimensionnelles du bois associées aux différents modes de débit (12)

Un revêtement sera plus sollicité sur un élément débité sur dosse que sur un élément débité sur quartier. Le retrait et les déformations qui en résultent sont en effet plus importantes sur des supports débités sur dosse.

### **1.7. Noeuds et singularités**

La présence de noeuds et autres défauts (fentes, piqûres d'insectes) ne favorise pas le bon comportement d'une finition.

Les noeuds apparaissent en règle générale sous la forme de zones en bois de bout. Le bois de bout absorbe une quantité plus élevée de produit que le bois de fil, entraînant un aspect hétérogène du revêtement. De plus, dans le cas des bois de pins, ces noeuds contiennent souvent une quantité importante de résine.

En outre, les noeuds de diamètre important ont une forte tendance à se fendre.

## **II - Le phénomène de mouillabilité**

### **2.1. Introduction : les théories de l'adhésion**

Parmi les concepts susceptibles d'expliquer l'adhésion d'un composé sur le matériau bois, trois théories sont souvent avancées :

- la théorie mécanique,
- le modèle de mouillage ou théorie de l'adsorption thermodynamique,
- la théorie de la liaison chimique.

La théorie mécanique repose sur un ancrage de l'"adhésif" dans les pores et aspérités du substrat. Dans le cas du bois, un ancrage peut s'établir dans des structures telles que les lumières cellulaires et les microporosités des parois. Cependant, l'accrochage mécanique ne peut, à lui seul, expliquer l'adhésion (13). La nature des interactions moléculaires entre l'adhésif et le support doit être prise en compte.

La théorie de l'adsorption thermodynamique examine ces interactions. Selon cette théorie, l'adhésion s'obtient par des forces intermoléculaires du type liaisons de Van der Waals ou liaison hydrogène qui se développent à l'interface. La formation d'une interface bois-finitions résulte d'un contact liquide-solide. L'adhésion est, par conséquent, fonction de la mouillabilité des surfaces (14).

La théorie de la liaison chimique repose sur l'existence de liaisons covalentes à l'interface. De nombreux auteurs (15 à 19) ont proposé cette théorie pour expliquer l'adhésion au matériau bois. Ces trois mécanismes de formation de l'interface contribuent à l'adhésion au matériau bois. Cependant, il est extrêmement difficile de quantifier leur contribution respective.

## **2.2. Théorie de l'adsorption thermodynamique**

### **2.2.1. Forces intermoléculaires**

#### **2.2.1.1. Forces de Van der Waals**

Trois types d'interactions entre molécules permettent de rendre compte des forces de cohésion encore appelées forces de Van der Waals (20).

##### *a) Interaction de Keesom*

Une molécule présentant un dipôle permanent crée un champ électrique qui tend à orienter d'autres dipôles. On parle d'effet d'orientation ou de Keesom, ou encore d'interaction dipôle-dipôle.

##### *b) Interaction de Debye*

L'interaction de Keesom ne permet pas d'expliquer l'attraction existante entre molécules polarisées et molécules non polarisées. L'interaction de Debye traduit le fait que les molécules polaires induisent un moment électrique dans les molécules voisines qu'elles soient polaires ou non polaires.

##### *c) Interaction de London*

C'est le terme d'interaction le plus important. Du fait des mouvements des électrons, les atomes et molécules changent continuellement de configuration électronique et possèdent donc à

chaque instant un moment dipolaire non nul. Celui-ci est capable de créer un champ électrique qui fera naître des dipôles induits dans les molécules voisines. C'est la notion de dipôles instantanés développée par London.

### 2.2.1.2. Liaison hydrogène

Lorsqu'un atome est lié par une liaison covalente à un atome très électronégatif, il présente une certaine affinité pour un second atome électronégatif. Cette attraction est appelée liaison hydrogène. C'est un cas particulier d'interaction dipôle-dipôle.

### 2.2.2. Energie libre et interaction interfaciale

A l'intérieur d'un corps, les forces assurant la cohésion ont une résultante nulle. Par contre, à la surface, les molécules subissent une attraction dirigée vers l'intérieur, résultant de l'existence de forces non compensées. Pour un liquide, cette attraction est à l'origine d'une tension superficielle qui tend à réduire au minimum la surface du liquide.

Le travail nécessaire pour modifier la surface par une variation du volume est proportionnel à la variation de la surface du liquide :

$$dW = \gamma dA \quad [1]$$

Le coefficient de proportionnalité  $\gamma$  est appelé tension superficielle. Dans un processus réversible, la tension de surface s'identifie à l'énergie libre de surface, c'est-à-dire au travail qu'il faut fournir pour augmenter la surface d'une unité d'aire à température et volume constants :

$$\gamma = \left( \frac{\partial W}{\partial A} \right)_{T,V} \quad [2]$$

$\gamma$  s'exprime en  $N.m^{-1}$  ou  $J.m^{-2}$ .

Dans le cas des liquides, l'énergie libre de surface est directement mesurable par tensiométrie. Par contre, pour les solides, l'absence de mobilité moléculaire ne permet pas une mesure directe. L'énergie libre de surface est alors définie comme la moitié de l'énergie nécessaire pour cliver réversiblement une surface unité du solide dans un plan parallèle à la surface considérée.

L'énergie libre de surface  $\gamma_s$  d'un solide est une donnée importante. Elle détermine en effet le niveau potentiel des interactions physiques que le solide est capable d'échanger (21).

Lorsque deux matériaux ne peuvent échanger des liaisons primaires, seules les forces intermoléculaires sont responsables de l'adhésion. Les interactions de Keesom, de Debye et les liaisons hydrogène sont regroupées dans un même terme :  $\bar{I}^P$  qui représente les interactions de

nature polaire. Les interactions de dispersion sont alors désignées par  $I^D$ . L'énergie réversible d'adhésion solide-liquide  $W_{SL}$  s'écrit alors :

$$W_{SL} = I^P + I^D \quad [3]$$

De la même façon, l'énergie libre de surface peut s'écrire :

$$\gamma = \gamma^P + \gamma^D \quad [4]$$

FOWKES (22) évalue l'énergie théorique d'une liaison adhésive pour des systèmes modèles ne faisant intervenir que des forces de dispersion. Ainsi, il établit :

$$I_{ij}^D = 2 \sqrt{\gamma_i^D \gamma_j^D} \quad [5]$$

où  $i$  et  $j$  représentent les deux milieux isotropes en contact.

Aucune relation théoriquement fondée relie le terme d'interaction polaire  $I^P$  aux composantes polaire  $\gamma^P$  des énergies libres de surface. Par analogie avec l'équation de FOWKES, une relation empirique est proposée (23,24) :

$$I_{ij}^P = 2 \sqrt{\gamma_i^P \gamma_j^P} \quad [6]$$

Dans le cas du mica, cette équation permet de calculer une énergie superficielle égale à celle déterminée par clivage. WU (25,26) propose une autre relation :

$$I_{ij}^P = 4 \frac{\gamma_i^P \gamma_j^P}{\gamma_i^P + \gamma_j^P} \quad [7]$$

### 2.2.3. La mouillabilité

Le rôle important de la mouillabilité des supports solides sur le processus de l'adhésion est décrit par plusieurs auteurs (27,28). Il existe différentes interprétations du concept de mouillabilité (29). Selon SCHNEBERGER (30), la mouillabilité est le phénomène de dispersion d'un liquide qui se met en contact intime avec une surface solide. Par contre, pour PATTON (31), les phénomènes de dispersion, d'adhésion et de pénétration interviennent comme étant différents types de mouillage.

D'une façon générale, la mouillabilité indique ce qui se passe lorsqu'un liquide vient en contact avec une surface solide. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur la surface parfaitement lisse d'un solide, elle adopte la forme d'une calotte sphérique (figure 7)

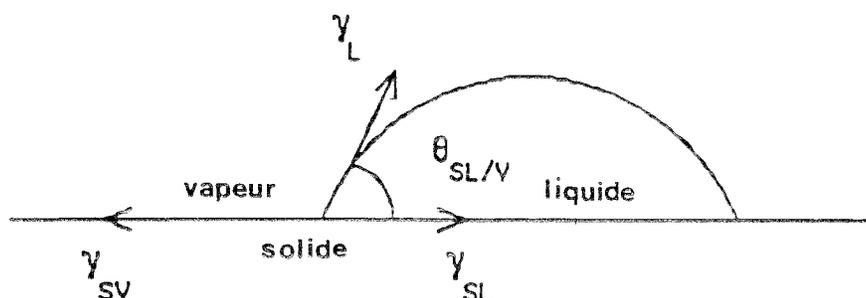


Figure 7 : Le modèle de YOUNG

A l'équilibre, la relation de YOUNG (32) s'applique :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad [8]$$

où :  $\gamma_{SV}$  est l'énergie libre de surface du solide en équilibre avec la vapeur du liquide  
 $\gamma_L$  est l'énergie libre du liquide en équilibre avec sa vapeur  
 $\gamma_{SL}$  est l'énergie libre interfaciale solide-liquide  
 $\theta$  est l'angle de raccordement du liquide sur le solide encore appelé angle de contact

Il constitue la mesure de la mouillabilité des surfaces la plus couramment utilisée. Plus  $\theta$  est petit, meilleure est la mouillabilité.

L'énergie d'adhésion est l'énergie qu'il faut fournir au système pour obtenir une séparation entre le liquide et le solide. Selon DUPRE (33), cette énergie a pour expression :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad [9]$$

où :  $\gamma_S$  est l'énergie libre de surface du solide  
 $\gamma_L$  est l'énergie libre du liquide en équilibre avec sa vapeur  
 $\gamma_{SL}$  est l'énergie libre interfaciale solide-liquide

En combinant les relations [8] et [9], nous obtenons l'équation de YOUNG-DUPRE :

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) + \gamma_S - \gamma_{SV} \quad [10]$$

La différence  $\gamma_S - \gamma_{SV}$  représente la diminution de l'énergie libre de surface du solide due à l'adsorption de vapeur du liquide. Ce terme est appelé pression d'étalement et est généralement noté  $\pi_e$  :

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV} \quad [11]$$

Lorsque le liquide a une énergie libre de surface voisine de celle du solide,  $\pi_e$  est proche de zéro. C'est le cas des solides de faible énergie tels que les polymères (34). Le bois, par sa composition chimique, peut être considéré comme un complexe polymérique et  $\pi_e$  peut donc être négligé.

## **2.2.4. Détermination de l'énergie de surface d'un solide par mouillabilité**

### **2.2.4.1. Méthode de FOWKES**

FOWKES (22) utilise l'équation [10] de YOUNG-DUPRE en négligeant la pression d'étalement :

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad [12]$$

or  $W_{SL} = I_{SL}^D + I_{SL}^P$  d'après [3]

et  $I_{SL}^D = 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D}$  d'après [5]

$$\text{d'où } \cos \theta = 2 \sqrt{\gamma_S^D} \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} + \frac{I_{SL}^P}{\gamma_L} - 1 \quad [13]$$

Lorsque les interactions entre le liquide et le solide sont uniquement de type dispersion, la relation se simplifie :

$$\cos \theta = 2 \sqrt{\gamma_S^D} \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} - 1 \quad [14]$$

La surface des solides de faible énergie peut alors être caractérisée en mesurant les angles de contact d'une série de liquides dont les composantes de l'énergie libre de surface sont connus (tableau IV).

Liquides	$\gamma_L$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_L^D$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_L^P$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
eau	72,6	21,6	51,0
glycérol	63,4	37,0	26,4
formamide	58,2	39,5	18,7
éthylène-glycol	48,3	29,3	19,0
diiodométhane	50,8	48,5	2,3
tricrésyl phosphate	40,9	39,2	1,7
$\alpha$ -bromonaphtalène	44,6	44,6	-
hexadécane	27,1	27,1	-
décane	23,4	23,4	-
octane	21,3	21,3	-
hexane	18,4	18,4	-
pentane	16,2	16,2	-

Tableau IV : Caractéristiques superficielles de quelques liquides (35)

Dans le cas du solide apolaire, la variation de  $\cos \theta$  avec  $\frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L}$  est donc une droite passant par  $\cos \theta = -1$  et dont la pente est égale à  $2\sqrt{\gamma_S^D}$ . Un exemple relatif au polyéthylène est présenté sur la figure 8.

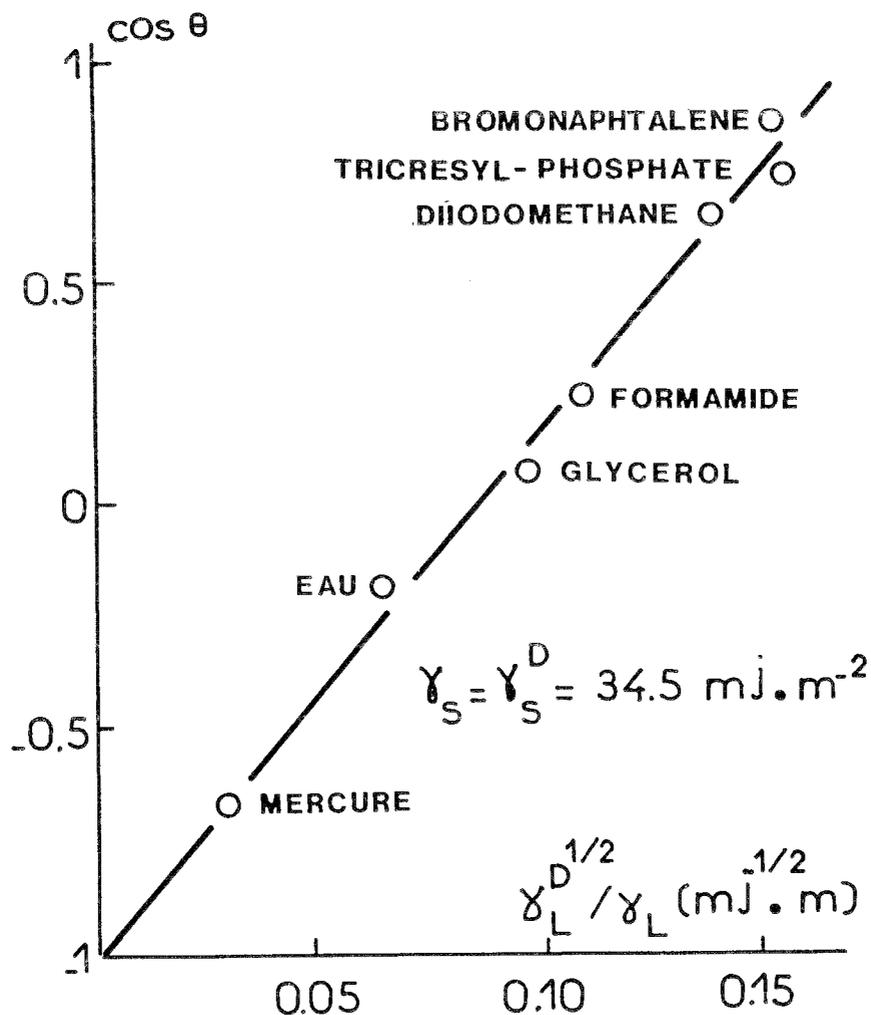


Figure 8 : Détermination de l'énergie superficielle du polyéthylène (35)

Dans le cas d'un solide polaire, le terme  $I_{SL}^P$  n'est plus nul. C'est donc la relation [13] qui s'applique. En portant  $\cos \theta$  en fonction de  $\frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L}$ , on obtient deux courbes distinctes (l'exemple relatif au polyamide 11 est reporté sur la figure 9) :

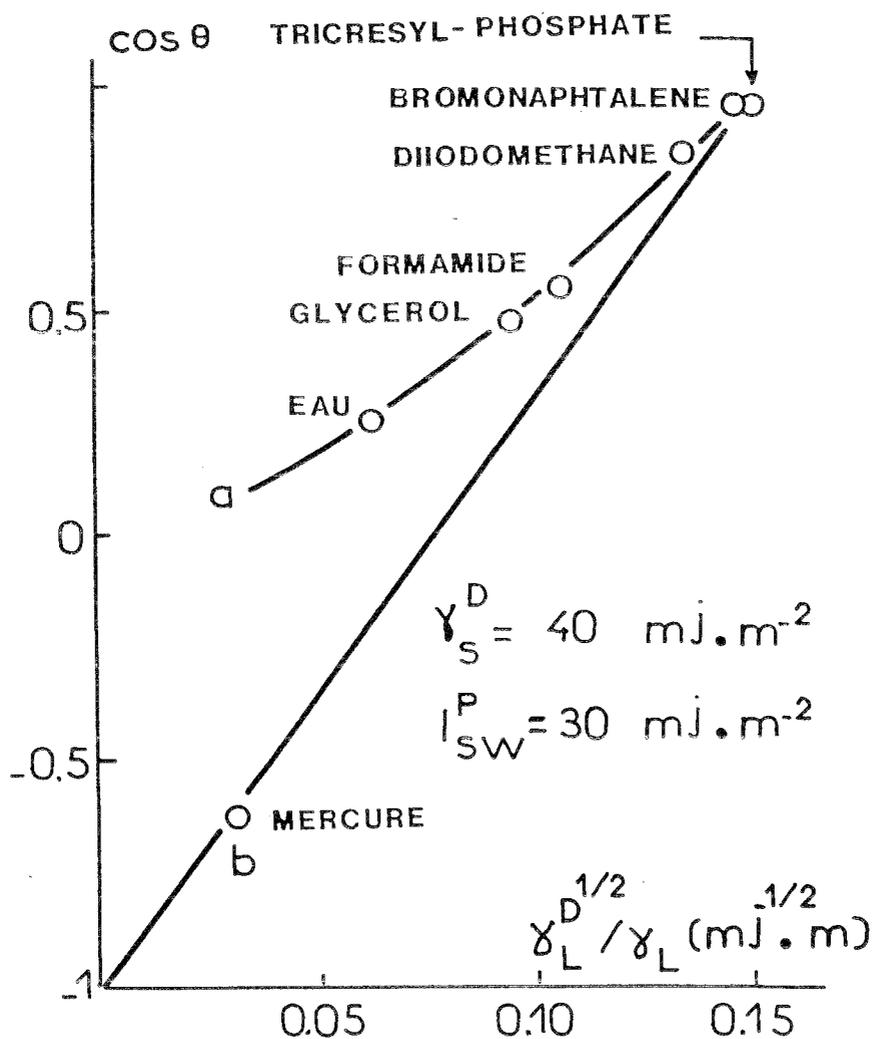


Figure 9 : Détermination de l'énergie superficielle du polyamide 11 (35)

- une courbe (a) qui correspond aux liquides polaires (eau, formamide, glycérol...)
- une droite (b) passant  $\cos \theta_{(b)} = -1$  correspondant aux liquides pour lesquels  $\gamma_L^P = 0$

La valeur de  $\frac{I_{SL}^P}{\gamma_L}$  peut être calculée par différence entre les équations [13] et [14] :

$$I_{SL}^P = \gamma_L (\cos \theta_{(a)} - \cos \theta_{(b)}) \quad [15]$$

Il est alors possible de classer les polymères en fonction de leur polarité superficielle, en comparant la valeur de  $I_{SL}^P$  pour un même liquide. Dans l'exemple de la figure ci-dessus, ce sont les interactions polaires avec l'eau qui sont évaluées.

### 2.2.4.2. Méthode à deux phases liquides

Cette méthode, proposée par SCHULTZ et al. (33), considère l'angle de contact d'un liquide 1 sur le solide s, en présence d'un deuxième liquide 2 non miscible au liquide 1. La figure 10 visualise la situation.

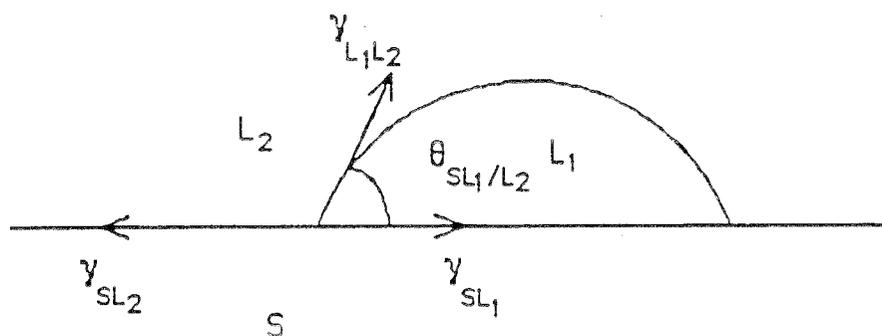


Figure 10 : Méthode à deux phases liquides

Dans ce cas, l'équation de YOUNG s'écrit :

$$\gamma_{SL2} = \gamma_{SL1} + \gamma_{L1L2} \cos \theta_{SL1/L2} \quad [16]$$

où  $\gamma_{SL1}$ ,  $\gamma_{SL2}$ ,  $\gamma_{L1L2}$  sont les énergies interfaciales entre les différentes phases.

A partir des équations [3], [5] et [9],  $\gamma_{SL1}$  et  $\gamma_{SL2}$  peuvent être déterminés :

$$\gamma_{SL1} = \gamma_S + \gamma_{L1} - 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_{L1}^D} - I_{SL1}^P \quad [17]$$

$$\gamma_{SL2} = \gamma_S + \gamma_{L2} - 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_{L2}^D} - I_{SL2}^P \quad [18]$$

La substitution de [17] et [18] dans [16] conduit à :

$$\gamma_{L1} - \gamma_{L2} + \gamma_{L1L2} \cos \theta_{SL1/L2} = 2 \sqrt{\gamma_S^D} \left( \sqrt{\gamma_{L1}^D} - \sqrt{\gamma_{L2}^D} \right) + I_{SL1}^P - I_{SL2}^P \quad [19]$$

En général, le liquide  $L_1$  est l'eau, désignée par l'indice W, et le liquide  $L_2$  est un alcane, désigné par l'indice H. De cette façon,  $I_{SL2}^P$  est nul et la relation [19] devient :

$$\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \theta_{SW/H} = 2 \sqrt{\gamma_S^D} \left( \sqrt{\gamma_W^D} - \sqrt{\gamma_H^D} \right) + I_{SW}^P \quad [20]$$

Pour une série d'alcane, en étudiant les variations du terme  $(\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \theta_{SW/H})$  en fonction de  $(\sqrt{\gamma_W^D} - \sqrt{\gamma_H^D})$ , il est possible de déterminer  $\gamma_S^D$  et  $I_{SW}^P$ , comme le montre la figure 11.

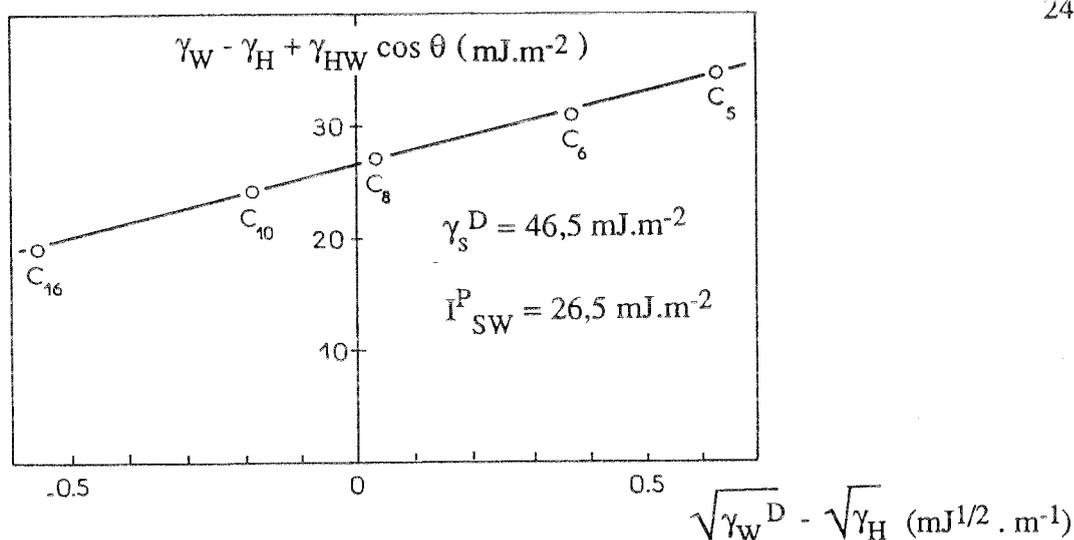


Figure 11 : Détermination de l'énergie superficielle par la méthode à deux phases liquides dans le cas du polyamide 11 (35)

Il est à noter que la méthode de FOWKES et la méthode à deux phases liquides donnent des résultats comparables quant à la détermination de la composante de dispersion de l'énergie libre de surface et de l'énergie d'interaction polaire.

### III - La mouillabilité appliquée au matériau bois

#### 3.1. Rugosité des surfaces

Les surfaces couramment étudiées par mouillabilité ont peu de points communs avec la surface idéale et lisse étudiée par YOUNG (32). En l'occurrence, le bois présente un certain niveau de rugosité, porosité et hétérogénéité

Selon WENZEL (36), dans le cas d'un solide rugueux, l'angle de contact réel  $\theta_r$  du liquide sur le solide est relié à  $\theta_0$ . Ce dernier est l'angle de contact théorique ou intrinsèque qu'adopterait le liquide déposé sur une surface lisse du même solide. Ainsi, il établit la relation :

$$r = \frac{\cos \theta_r}{\cos \theta_0} \quad [21]$$

où  $r$  est le facteur de rugosité ou coefficient de Wenzel.

Pour une surface lisse :  $r = 1$  et pour une surface rugueuse :  $r > 1$ .

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface de bois, un étalement préférentiel selon le fil du matériau est observé. Du fait d'une rugosité orientée, la goutte prend la forme indiquée sur la figure 12.

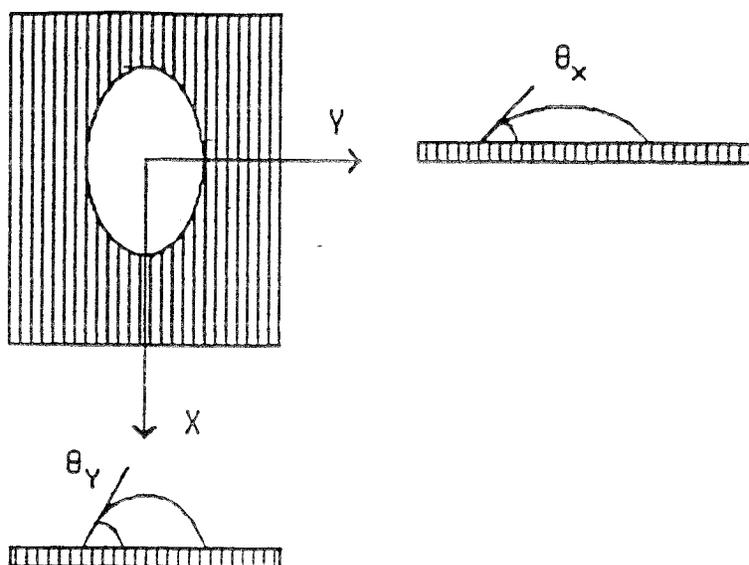


Figure 12 : Anisotropie de l'angle de contact dans le bois

ROZUMEK (37,38) a étudié cette anisotropie de l'angle de contact sur du pin maritime. Il a ainsi montré que  $\theta_x$  est indépendant de la rugosité du support et procure donc une mesure de l'angle intrinsèque liquide-bois.

### 3.2. Mouillabilité et aptitude au collage

Dans la mesure où les résines constitutives des finitions sont parfois identiques à celles des colles, il paraît intéressant de faire état des résultats obtenus dans les études mouillabilité-collage.

Ainsi, WELLONS (39) montre que, pour obtenir une bonne qualité de collage, une bonne mouillabilité est nécessaire. Cependant, cette condition ne semble pas suffisante.

Pour se rapprocher des conditions réelles du collage, la plupart des études font appel directement à la résine de collage en tant que milieu mouillant. D'autres auteurs mettent en évidence des relations entre la mouillabilité et la qualité de collage. CHEN (40) établit une corrélation linéaire entre mouillabilité et aptitude au collage de bois tropicaux avec les résines urée-formol. Ainsi, plus l'angle de contact est petit, meilleure est la résistance des joints de colle au cisaillement. Cette corrélation n'est cependant pas vérifiée par les résines résorcine-formol.

Par ses travaux, ELBEZ (41) montre que l'étude de la mouillabilité des bois par des colles de nature chimique voisine permet une sélection des formulations susceptibles d'optimiser la qualité du collage. Ainsi, la détermination des caractéristiques de mouillage avec une formule de colle donnée permet de connaître l'influence de l'addition d'éléments tensio-actifs sur la qualité du collage.

Pour HSE (42), une mouillabilité excessive du pin maritime par des résines phénol-formaldéhyde nuit à la qualité du collage et produit des joints peu résistants mécaniquement.

Enfin, JORDAN et WELLONS (43) attirent l'attention sur les problèmes d'interprétation des mesures dans le cas des résines phénoliques du fait de leur pouvoir solvant sur les extractibles.

### **3.3. Facteurs influençant la mouillabilité**

La mouillabilité du matériau bois est dépendante d'un grand nombre de facteurs.

#### **3.3.1. Humidité du support**

WELLONS (39) étudie l'influence de l'humidité du support sur la mouillabilité des bois de douglas par une solution aqueuse de soude. Il constate que la mouillabilité augmente avec l'humidité. La diminution de l'angle au cours du temps est plus marquée pour des bois humides (humidité supérieure à 10%) que pour des bois peu humides (humidité inférieure à 3%).

ROZUMEK (37,38) observe une différence de mouillabilité entre le bois d'été et le bois de printemps qui s'atténue lorsque l'humidité s'élève.

#### **3.3.2. Séchage à haute température**

De nombreux auteurs (38, 44, 45) se sont intéressés à l'influence d'un séchage à haute température sur la mouillabilité des bois.

L'inactivation thermique du matériau rend les surfaces plus hydrophobes et moins mouillables. Plusieurs interprétations ont été avancées.

Sous l'action de la chaleur, les groupements hydroxyles de la cellulose situés en surface se condenseraient pour former des ponts éthers. Une diminution de la mouillabilité est observée, les groupements -OH n'étant plus disponibles pour former des liaisons (44).

CHOW (45) étudie la désactivation thermique des bois d'épicéa et conclut à une oxydation des fonctions hydroxyles et aldéhydes du bois par carboxylation.

Dans le cas des bois de pin maritime, ROZUMEK (38) exclut le mécanisme proposé par CHOW (45). Par ESCA, il montre qu'un surséchage abaisse l'état d'oxydation des carbones superficiels. Il conclut à la formation de pont éther au niveau de la fraction lignocellulosique en accord avec l'hypothèse de DE BRUYNE (44). Il attire également l'attention sur le rôle des extractibles et de leur migration sous l'action de la température. En effet, les extractibles solubles dans l'eau sont transportés vers la surface du bois lors de l'opération de séchage et forment des dépôts solides une fois l'eau évaporée.

### 3.3.3. Extractibles

Les extraits du bois ont intéressé plusieurs auteurs. CHEN (40) constate que l'élimination des extractibles de plusieurs essences tropicales par divers solvants permet d'améliorer la mouillabilité.

Pour JORDAN et WELLONS (43), les extraits polaires contribuent à augmenter la mouillabilité tandis que les extractibles non polaires peuvent la diminuer.

GRAY (46) attribue la faible mouillabilité du bois de chêne européen à l'existence d'acides gras de faibles poids moléculaires à la surface du bois.

Enfin, PLOMLEY et HILLIS (47) soulignent que certains constituants des extractibles tels les résines, les tanins hydrolysables, l'acide ellagique, la quercétine, peuvent avoir un caractère hydrophobe. Une diminution de la mouillabilité peut alors être observée.

### 3.3.4. Vieillessement des surfaces

Il est en fait très difficile de séparer les facteurs influençant la mouillabilité puisque ceux-ci sont étroitement liés les uns aux autres. Ainsi, séchage, oxydation de surface, action des extraits contribuent au phénomène général de vieillissement de la surface de bois.

HERCZEG (27) et GRAY (48) montrent que la mouillabilité diminue avec l'âge de la surface. Les effets du vieillissement se produisent durant les premières heures de la "vie" de la surface puis se poursuivent à une vitesse décroissante.

Quatre mécanismes de vieillissement ont été proposés (49) :

- migration d'extractibles vers la surface,
- modification chimique de surface, tant au niveau de la matière ligneuse que des extraits,
- diminution de l'énergie libre de surface due à l'adsorption de gaz, vapeurs ou autres contaminants,
- perte de résistance des fibres à la surface, due à la relaxation des chaînes macromoléculaires dont l'arrangement serait perturbé suite à un usinage.

NGUYEN et JOHNS (50) étudient les effets du vieillissement et de l'extraction dans le cas des bois de douglas et de redwood. A différents temps de vieillissement, ils mesurent l'énergie libre de surface  $\gamma_S$  ainsi que ses composantes polaire  $\gamma_S^P$  et dispersive  $\gamma_S^D$  pour ces deux essences extraites et non extraites. Les rapports  $\gamma_S^D / \gamma_S$  et  $\gamma_S^P / \gamma_S$  sont calculés. Le bois de douglas extrait et le bois de redwood extrait et non extrait présentent des valeurs voisines de  $\gamma_S^D / \gamma_S$  et  $\gamma_S^P / \gamma_S$ . Toutefois, ces dernières sont plus élevées. La contribution des forces polaires à l'énergie libre de surface est donc plus grande. En fonction du temps de vieillissement, ils constatent que

$\gamma_S^D / \gamma_S$  augmente. Par contre, le bois de douglas non extrait présente un rapport  $\gamma_S^D / \gamma_S$  plus élevé que  $\gamma_S^P / \gamma_S$ . Cependant, en fonction du temps de vieillissement,  $\gamma_S^D / \gamma_S$  diminue.

Suite à ces observations, les auteurs concluent à l'existence d'extractibles de faible polarité, voire non polaires. La diminution de l'énergie libre de surface observée avec le vieillissement est attribuée à l'adsorption de contaminants à la surface et non à une variation des propriétés du bois.

ROZUMEK (38) observe une diminution de la polarité des placages de pin maritime en fonction du temps de vieillissement. Une migration d'extrait serait à l'origine du phénomène.

Enfin, HORA DE CARVALHO (51) étudie l'action d'un vieillissement à l'abri de la lumière et d'un vieillissement à la lumière ambiante du laboratoire sur des surfaces de bois de chêne pédonculé. L'auteur constate une diminution considérable de la mouillabilité qu'il observe par la diminution de l'énergie libre de surface totale. Une baisse de la polarité des supports en est à l'origine puisque la composante dispersive ne subit pas de variations. L'exposition à la lumière inhibe fortement la mouillabilité du duramen de bois de chêne. Une accélération de l'oxydation des polyphénols solubles, principaux extractibles de cette essence, due à l'absorption d'énergie lumineuse, semble être une explication logique.

## **IV - Matériels et méthodes**

### **4.1. Le bois**

Nous nous sommes intéressés à trois essences largement utilisées en menuiseries industrielles : le chêne, le lauan-méranti et le moabi.

#### **4.1.1. Le chêne**

La société Pastural (Epernay) nous a fourni du chêne pédonculé (*Quercus robur*). Cette essence européenne présente un duramen jaune brunâtre ou fauve clair et un aubier distinct blanchâtre.

De structure hétérogène, son plan ligneux montre une zone initiale poreuse constituée de gros vaisseaux groupés au début du cerne.

La masse volumique de cette essence à 15% d'humidité varie de 650 à 800 kg/m<sup>3</sup>. Son retrait est moyen à fort (cf. tableau III). La finition de ce bois peut parfois être difficile. La présence de tanins solubles dans l'eau peut provoquer des taches marron à la surface du bois. S'ils se combinent avec du fer, ils donneront des tanates de fer de couleur noire.

#### 4.1.2. Le lauan-méranti

La société Pellerin (Chaumont) nous a fourni un lot de lauan-méranti. Lauan et méranti sont deux essences très proches et difficilement discernables, regroupées dans la famille *Shorea*. Ces bois sont originaires des Philippines, de Malaisie et d'Indonésie.

Le duramen est rose à rouge foncé. L'aubier est peu, voire pas distinct et sa couleur peut varier jusqu'au rose pâle voire blanc.

Le plan ligneux dans sa section transversale présente des vaisseaux peu nombreux, disséminés, isolés ou accolés.

La présence de canaux résinifères forme des lignes blanches typiques, parfois bien visibles à l'oeil nu. De texture grossière, le lauan-méranti est un bois "léger" à "mi-lourd", parfois "lourd" compte tenu de la très grande variabilité de sa masse volumique. Celle-ci, à 15% d'humidité, varie de 500 à 750 kg/m<sup>3</sup> (52). Son retrait est faible à moyen (cf. tableau III).

La finition de ce support est aisée même si quelques exsudations d'extraits colorés peuvent se produire.

#### 4.1.3. Le moabi

Le moabi (*Baillonella toxisperma*) nous a été fourni par la société Croisées Inter (Villers Bocage). Cette essence d'Afrique équatoriale présente un duramen rose brun à brun rougeâtre et un aubier blanc rosé assez bien différencié. Sa texture est fine et régulière. Sa masse volumique à 15% d'humidité varie de 800 à 900 kg/m<sup>3</sup>, ce qui en fait un bois "lourd". Son retrait est moyen (cf. tableau III).

Tout comme les lauans-mérantis, le moabi contient de la silice qui peut gêner les usinages. La finition est aisée. Toutefois la texture dense offre peu de pénétration.

### 4.2. Les usinages

Quatre types d'usinage ont été effectués. Leurs caractéristiques sont les suivantes :

- rabotage artisanal :
  - réalisé au CTBA
  - vitesse de rotation : 2870 trs/min
  - vitesse d'avance : 13 m/min
  - 50 fers hélicoïdaux

- rabotage industriel :
  - réalisé au Lycée Technique de St Maur (94) sur une quatre faces Rotaplan
  - vitesse de rotation : 6000 trs/min
  - vitesse d'avance : 24 m/min
  - 4 couteaux
  
- ponçage grain 80 :
  - réalisé au CTBA
  - vitesse de bande : 25 m/sec
  - patin manuel
  - préconisé par la norme NFT 72-086
  
- ponçage grain 120 :
  - réalisé au CTBA
  - vitesse de bande : 25 m/sec
  - patin manuel
  - proche du grain utilisé en ponçage industriel

### **4.3. Vieillissement des surfaces**

#### **4.3.1. Vieillissement à l'air**

Le vieillissement à l'air des surfaces de bois est réalisé dans une chambre noire climatisée à 20°C et 65% d'humidité relative. L'humidité des bois est donc de 12 %.

La durée minimale est de 3 jours; la durée maximale est de 60 jours. Il s'agit de savoir si des bois stockés dans de telles conditions et sur une telle durée voient leur mouillabilité varier.

#### **4.3.2. Vieillissement à la lumière (en présence d'air)**

Un vieillissement à la lumière est réalisé sous une lampe à vapeur de mercure moyenne pression. Celle-ci émet un spectre de raies compris entre 200 et 600 nm. Les intensités énergétiques relatives figurent dans le tableau V.

Les échantillons soumis aux radiations sont placés dans une enceinte dont la température est régulée par un bain thermostaté. La figure 13 représente le dispositif.

$\lambda$ (longueur d'onde en nm)	I (intensité énergétique relative)	$\lambda$ (longueur d'onde en nm)	I (intensité énergétique relative)
238	3	297	18
240	3	302	37
248	10	313	63
254	40	334	8
265	23	366	100
270	4	405/408	46
280	12	436	69
289	9	546	87
		577/579	78

Tableau V : Intensité énergétique relative de la lampe à vapeur de mercure

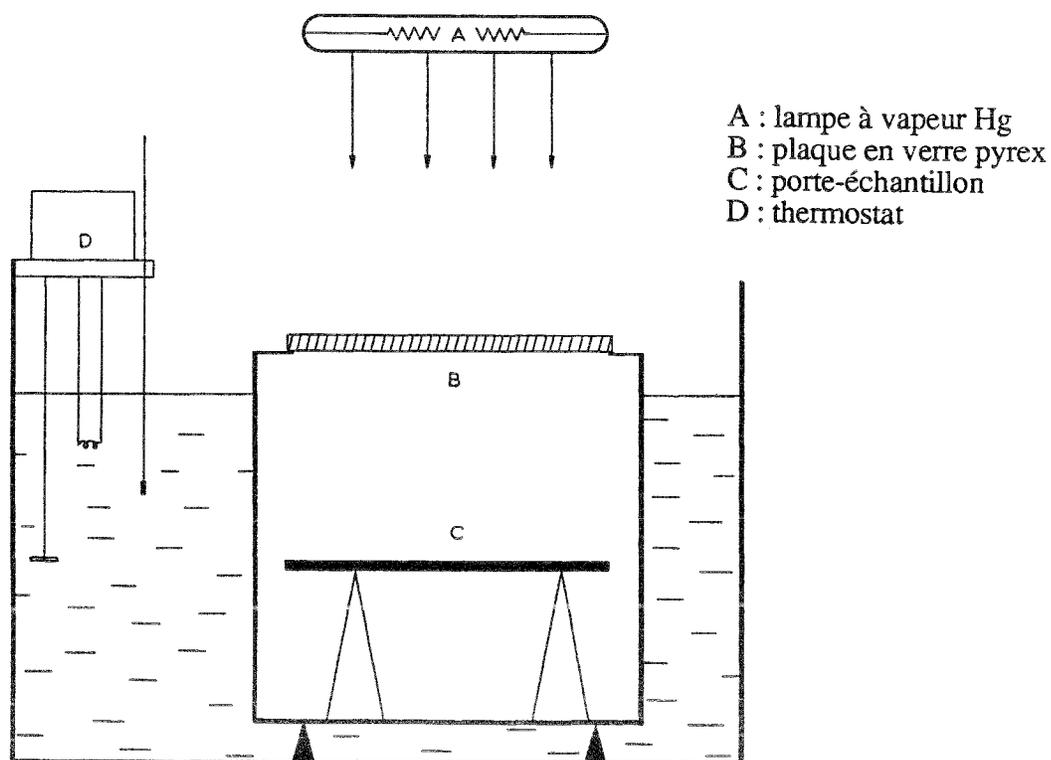


Figure 13 : Dispositif d'irradiation

Une plaque de pyrex polie est disposée entre la lampe et les échantillons afin d'éliminer les raies de longueur d'onde inférieure à 300 nm et de se rapprocher du spectre solaire. La durée d'irradiation varie de 3 à 35 jours. La température de surface du bois durant l'irradiation est d'environ 40°C.

#### 4.4. Mesures de mouillabilité

##### 4.4.1. Appareillage

Les mesures d'angle de contact ont été réalisées avec un goniomètre Ramé-Hart. L'appareil est constitué de trois parties : une lunette, un porte-échantillon et une source lumineuse éclairant la surface à analyser.

ELBEZ (41) fait une description complète de l'appareil et de son mode d'emploi. L'ocilleton du goniomètre comporte deux réticules. L'un est fixe et vient en coïncidence avec la surface du support. Le second est mobile et solidaire d'une couronne graduée en degrés. Il est amené en tangence avec le profil de la goutte à l'endroit où ce dernier intercepte le réticule fixe. L'angle formé par les deux réticules est l'angle de contact du liquide sur le solide (figure 14).

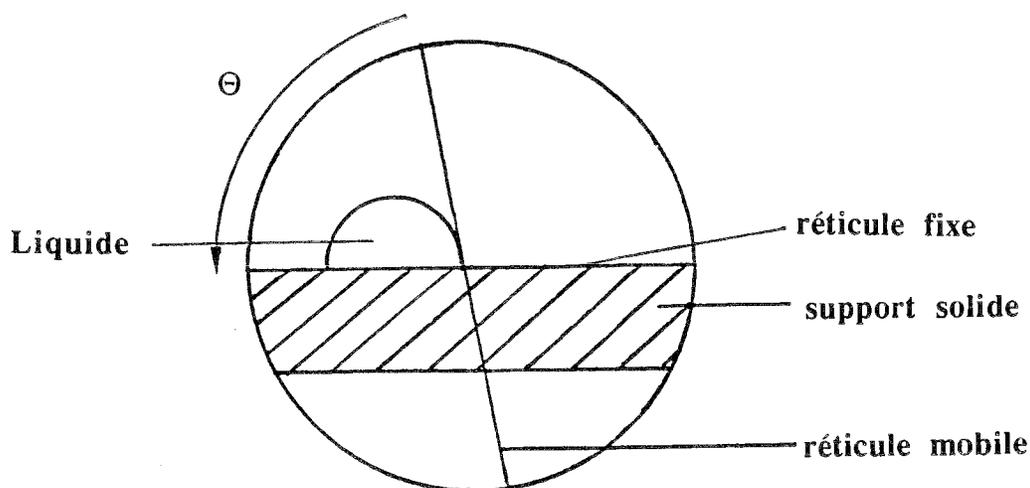


Figure 14 : Image de la goutte dans l'oculaire du goniomètre

Les gouttes de liquide de mouillage sont déposées sur l'échantillon à l'aide d'une seringue, fixée sur un support.

#### **4.4.2. Liquide de mouillage**

Pour se rapprocher des conditions de l'application d'une finition, le milieu mouillant choisi est une lasure alkyde de formulation simplifiée. Cette lasure en phase solvant, d'extrait sec 58%, nous a été fournie par la société Robbe (Compiègne). La résine de base et la formulation complète seront étudiées respectivement dans les parties 2 et 3.

#### **4.4.3. Volume de la goutte**

Dans des limites raisonnables, le volume des dépôts n'a pas d'influence sur la valeur des angles de contact (27, 41).

Nous avons déposé des gouttes de lasure de 7  $\mu$ l.

#### **4.4.4. Positionnement de la goutte et direction de mesure**

Les gouttes sont déposées sur le bois dans un plan tangentiel-longitudinal, et sur le bois final. Un dépôt sur le bois initial, essentiellement dans le cas du bois de chêne, provoque une absorption rapide du produit par le support et rend la mesure difficile. Toutes les mesures sont réalisées dans la direction du fil du bois car, dans cette direction, l'angle de contact subit peu l'influence de la rugosité du support (cf. III.3.1.).

#### **4.4.5. Instant de la mesure**

La valeur de l'angle de contact formé par un liquide sur le bois dépend de l'instant choisi pour réaliser la mesure.

ROZUMEK (38) distingue deux phases :

- une phase d'étalement au cours de laquelle la base du dépôt s'accroît,
- une phase dite de diffusion durant laquelle l'angle de contact diminue alors que la base reste constante.

Pour s'affranchir au mieux de la diffusion, nous relèverons l'angle quand le rayon de la goutte atteindra son maximum, soit 45 secondes après le dépôt.

Pour chaque temps de vieillissement, deux plaquettes de bois sont utilisées, recevant chacune dix gouttes de lasure. Les mesures sont faites dans un laboratoire climatisé à 20°C et 65% d'humidité relative. Les supports sont stabilisés à une humidité de 12 % environ.

Les courbes présentées par la suite sont donc réalisées à partir des angles de contact moyens. Toutes les mesures sont réalisées sur le duramen.

## V - Résultats et interprétation

### 5.1. Vieillessement à l'air

#### 5.1.1. Influence de l'essence

La figure 15 présente l'évolution des angles de contact obtenus sur le bois de chêne, de lauan-méranti et de moabi rabotés artisanalement, en fonction du nombre de jours de vieillissement à l'air.

Rappelons que chaque point de la courbe représente une moyenne de 20 mesures. La reproductibilité est bonne puisque, pour chaque essence et chaque temps de vieillissement, l'écart-type obtenu est généralement inférieur à 1. Dans de rares cas, il atteint 2.

Notons que les angles sont très faibles, conférant aux bois une bonne mouillabilité par le produit étudié. En fonction du vieillissement des surfaces, l'angle n'évolue pas ou très peu et ce, quelle que soit l'essence.

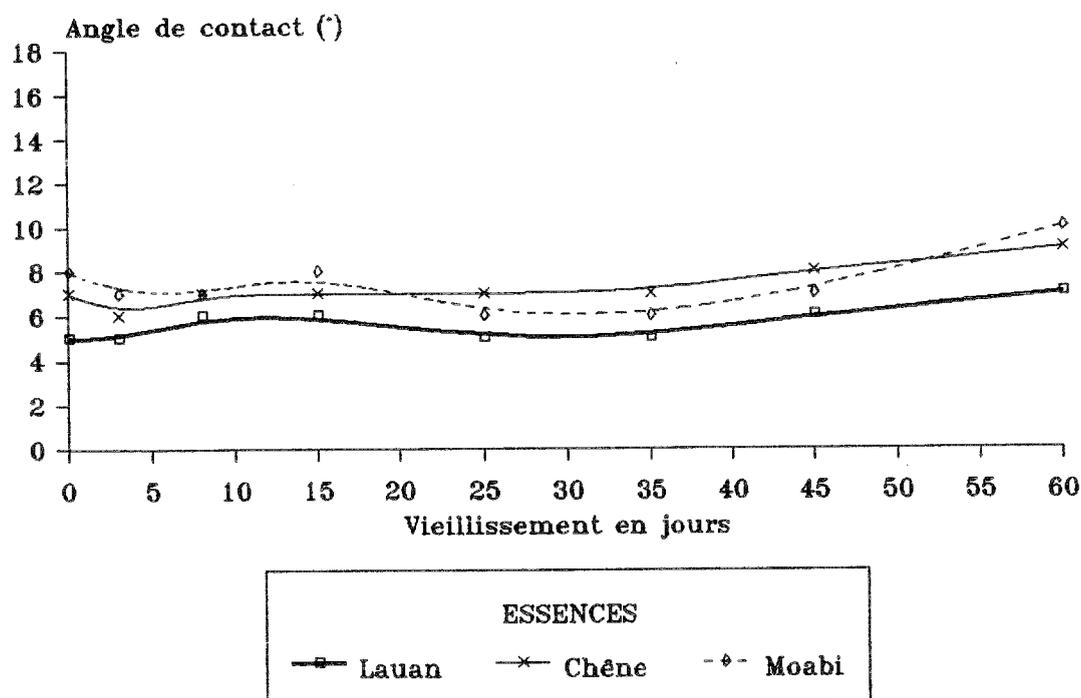


Figure 15 : Evolution des angles de contact sur des bois rabotés artisanalement

La figure 16 rapporte les valeurs des angles de contact sur les bois poncés au grain 80. Seuls les bois de chêne et de moabi ont été pris en compte. En effet, le bois de lauan-méranti poncé génère des états de surface très pelucheux. La mesure d'angle de contact est alors difficile à réaliser et non significative.

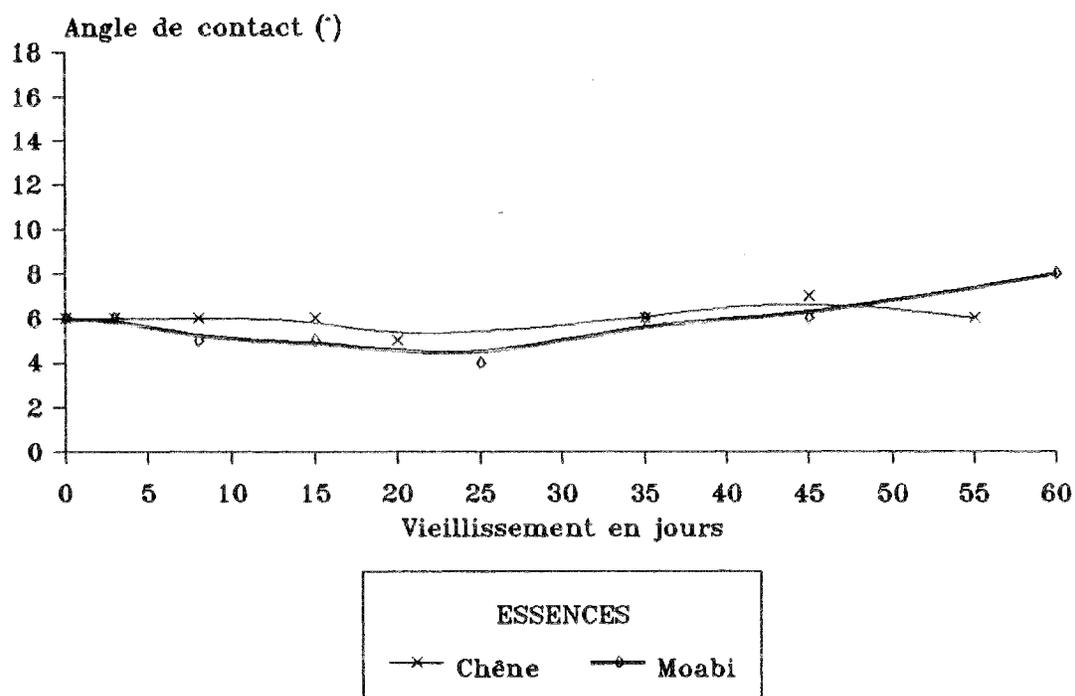


Figure 16 : Evolution des angles de contact sur des bois poncés 80

Comme précédemment, les angles restent stables au cours du temps et l'essence n'a aucune influence sur les valeurs relevées. Les valeurs de  $\theta$  sur le bois de chêne et de lauan-méranti rabotés industriellement sont présentés sur la figure 17. Les valeurs de  $\theta$  sur ces deux supports sont similaires et n'évoluent pas en fonction du temps de vieillissement. Les deux essences ont des comportements identiques

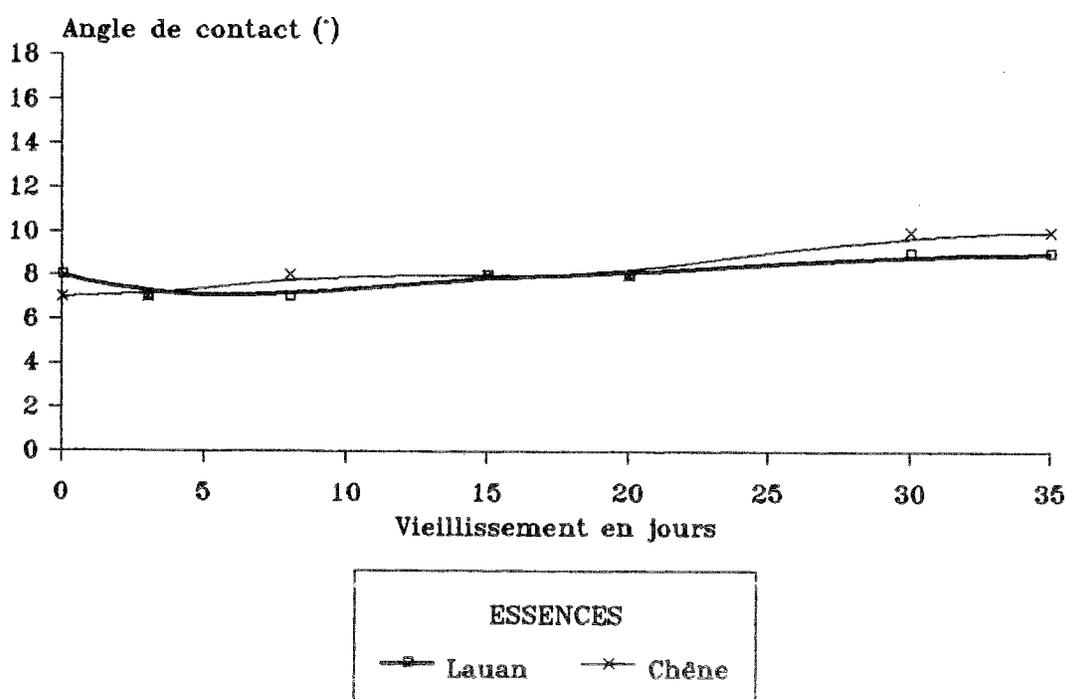


Figure 17 : Evolution des angles de contact sur des bois rabotés industriellement

Pour un même type d'usinage, les courbes montrent que l'essence n'influence ni les valeurs des angles de contact, ni son évolution au cours du temps. Ce résultat est en contradiction avec les résultats d'études précédentes relatives à la mouillabilité du bois par l'eau.

En effet, de nombreux auteurs (40, 50, 51) attribuent les interactions interfaciales aux extractibles présents à la surface. Ceux-ci, selon l'âge du support, migreraient vers la surface (27, 48) et subiraient une éventuelle transformation chimique (51). Ces deux phénomènes seraient responsables de la diminution de mouillabilité par l'eau généralement constatée en fonction du temps de vieillissement.

Pour tenter d'expliquer ces observations, nous avons effectué le même type de mesures à partir, non plus d'une lasure en phase solvant, mais d'une lasure en phase aqueuse. Les résultats, reportés sur la figure 18, montrent effectivement une diminution de la mouillabilité durant les premiers jours de vieillissement.

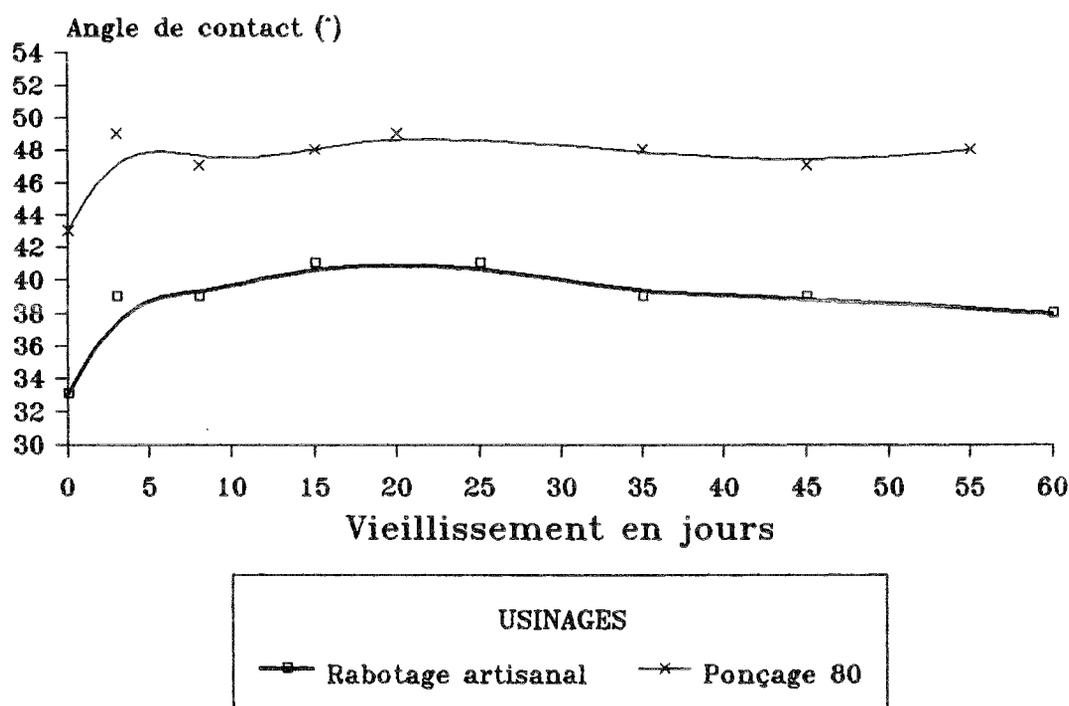


Figure 18 : Evolution des angles de contact d'une lasure en phase aqueuse sur du lauan (53)

Ainsi, il n'y a pas vraiment de contradiction flagrante entre les résultats de NGUYEN et JOHNS (50), de HORA DE CARVALHO (51) et les nôtres lorsque le liquide de mouillage est à base d'eau.

Si les extraits du bois de chêne, du bois de lauan-méranti et du bois de moabi migrent et modifient les surfaces, leur action ne semble en tout cas nullement gêner la mouillabilité par la lasure alkyde.

### 5.1.2. Influence de l'usinage

La figure 19 présente la mouillabilité du bois de chêne pour les quatre types d'usinage.

Les angles de contact sur le bois de chêne raboté artisanalement et sur le bois de chêne poncé au grain 80 varient entre 5 et 8°. Les mouillabilités de ces supports sont voisines. Sur le bois de chêne poncé au grain 120, les angles de contact sont compris entre 9 et 11°. La mouillabilité est donc moins bonne que celle obtenue sur les usinages précédents. Sur les supports rabotés industriellement, la mouillabilité est intermédiaire. Dans ce dernier cas, les valeurs de  $\theta$  à 45 et 60 jours (soit 12° et 14° respectivement) proviennent d'une augmentation de l'extrait sec de la lasure qui s'est modifiée au cours du temps. L'extrait sec du produit a donc une influence sur la mouillabilité.

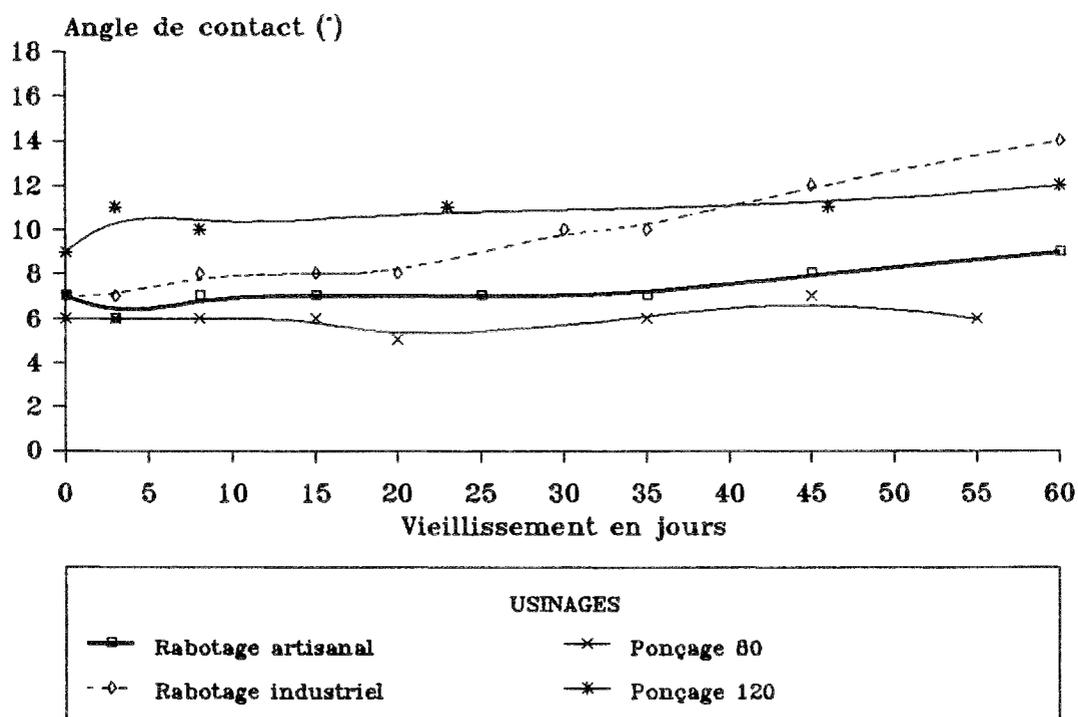


Figure 19 : Mouillabilité du bois de chêne

Les mouillabilités du bois de moabi raboté artisanalement et poncé au grain 80 sont reportées sur la figure 20. On constate que, comme dans le cas du chêne, les deux états de surface génèrent des valeurs de  $\theta$  voisines.

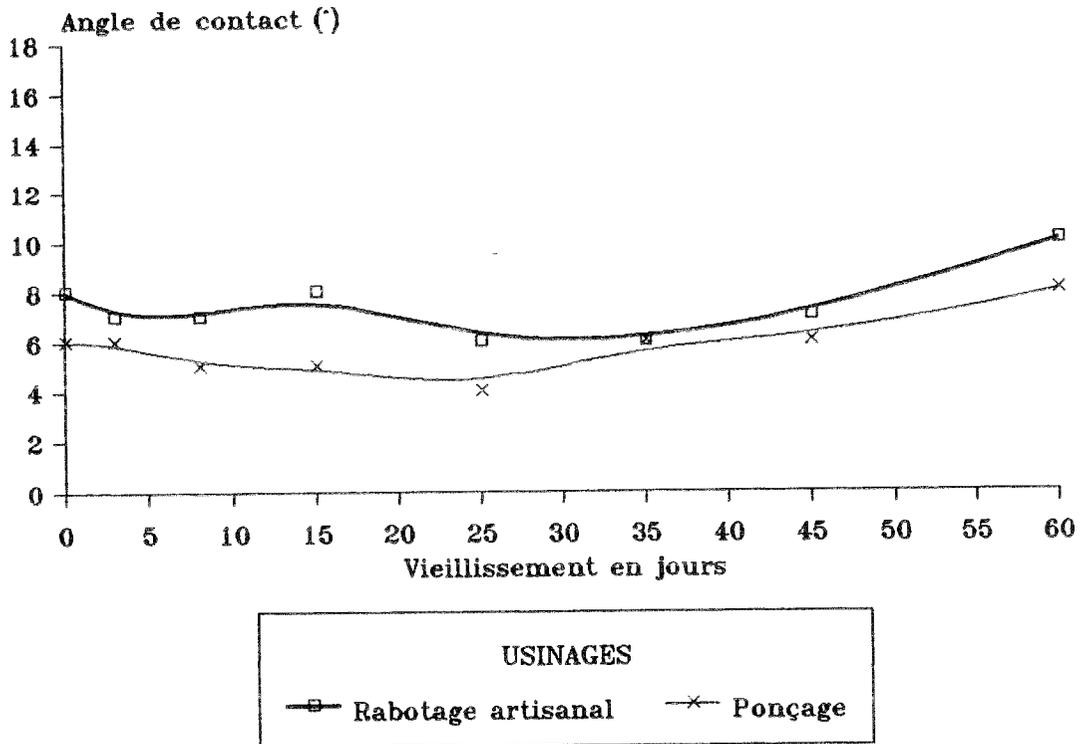


Figure 20 : Mouillabilité du bois de moabi

La figure 21 rassemble les valeurs de  $\theta$  obtenues sur le bois de lauan-méranti ayant subi les deux types de rabotage. L'usinage artisanal produit des angles de contact compris entre 5 et 7° et confère au bois une bonne mouillabilité. Sur rabotage industriel, les valeurs évoluent entre 7 et 9°.

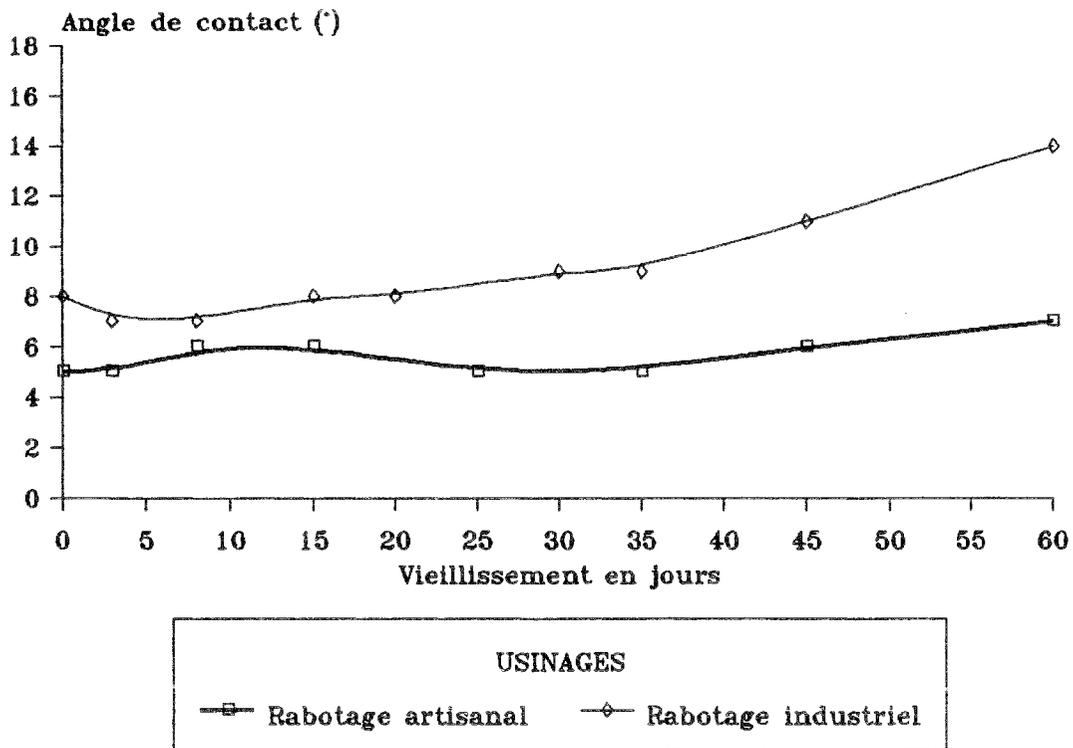


Figure 21 : Mouillabilité du bois de lauan

Comme précédemment, les valeurs relevées à 45 et 60 jours, soit 11 et 14° respectivement, sont attribuables à une modification de l'extrait sec du produit.



Photo 1 : Bois de lauan - Sciage (x 135)

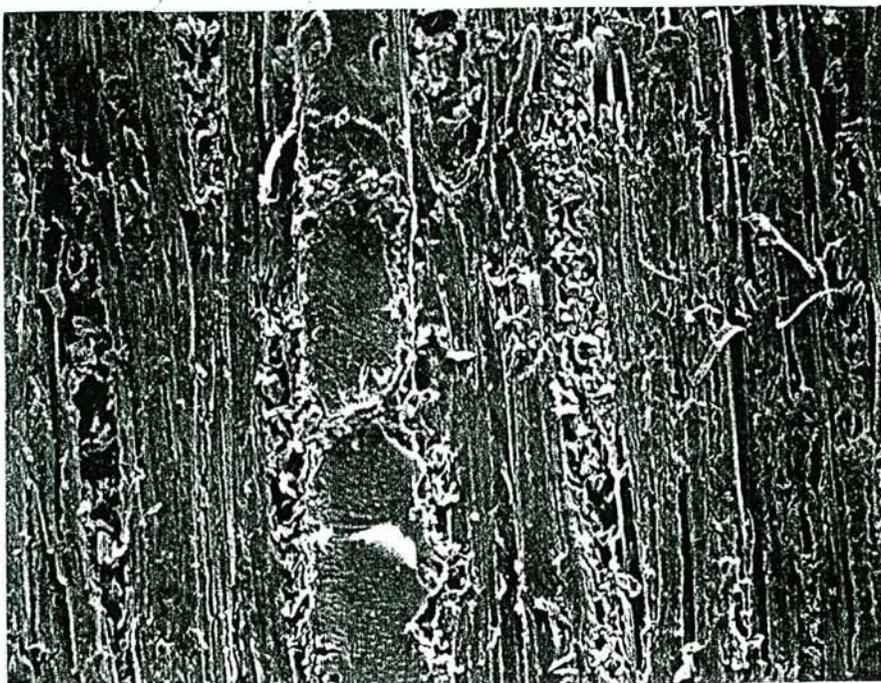


Photo 2 : Bois de lauan - Rabotage (x 140)

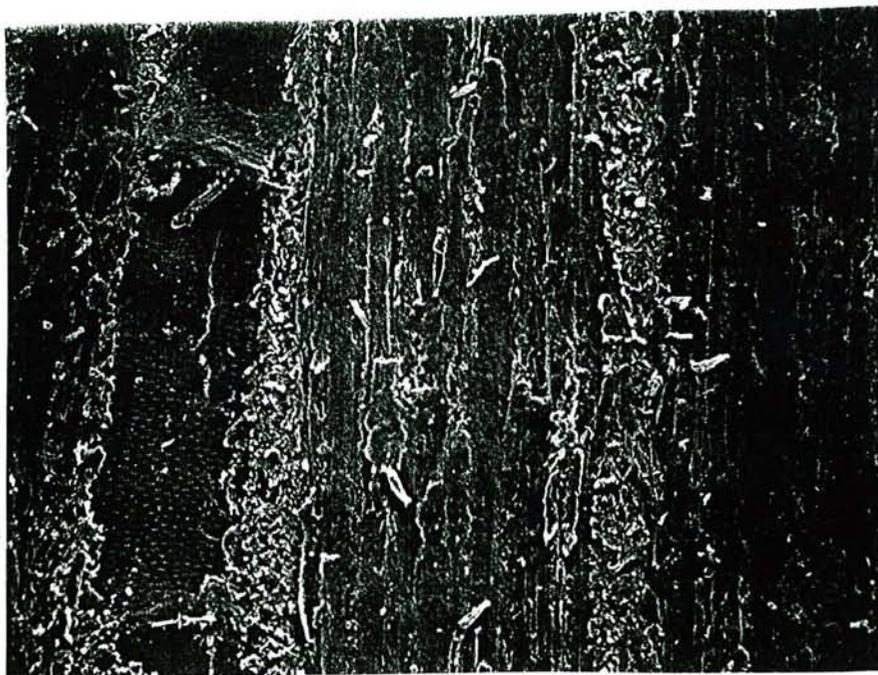


Photo 3 : Bois de lauan - Ponçage 80 (x 140)

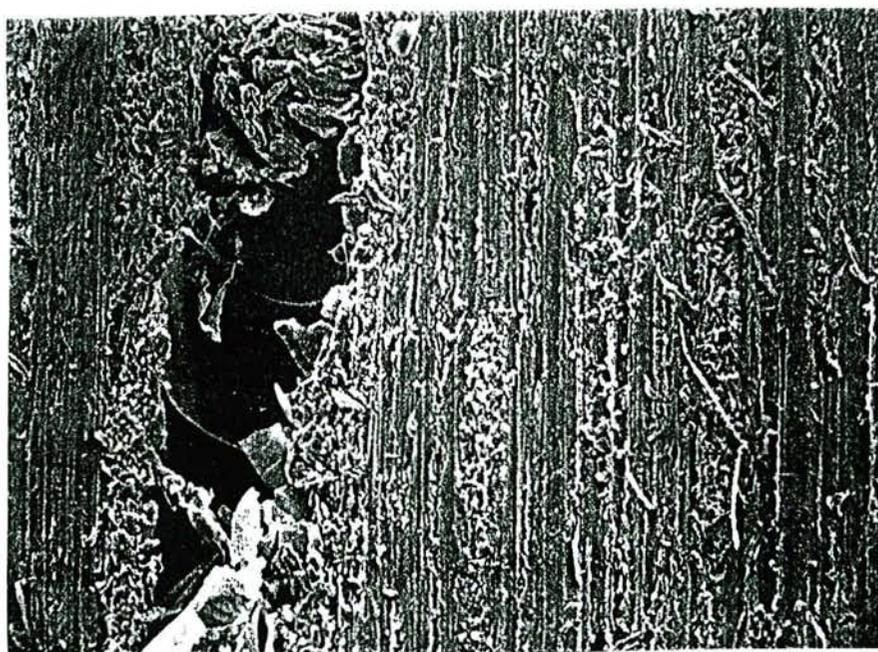


Photo 4 : Bois de lauan - Ponçage 150 (x 120)

Ces photos ont été réalisées par Evelyne COTTEREAU

Des observations de quelques états de surface de bois au microscope électronique à balayage lors d'une étude précédente au CTBA ont été réalisées. Des différences importantes entre usinages apparaissent sur les échantillons de bois de lauan-méranti, de pin et de hêtre utilisés. Les bois bruts de sciage présentent un état de surface très perturbé (photo 1). Le rabotage permet de débarrasser le bois des éléments déchiquetés par le sciage (photo 2). Il nettoie en quelque sorte le support. Il augmente la surface effective du bois qui sera en contact avec les finitions.

Un ponçage au grain 80 bouche certaines ouvertures. Les caractères anatomiques sont parfois difficilement discernables (photo 3).

Un ponçage au grain 150 (voisin de 120) provoque un aspect sillonné dû aux grains abrasifs. Des dépôts de poudres de bois viennent obstruer une grande partie des ouvertures (photo 4).

La recherche d'un bon état de surface généralement effectué dans le cadre d'un rabotage industriel, ne conduit pas forcément aux meilleurs résultats en terme d'adhésion. En effet, le rabotage industriel confère au support une surface très lisse et propre. Cependant, l'adhérence de certains produits usuels appliqués dans le bâtiment est parfois problématique (54). Les bois ainsi usinés ont une mouillabilité réduite. Lors de leur application, les produits de finition seront moins absorbés. La couche résultante sera donc plus faible.

Les usinages pratiqués génèrent donc des états de surface différents.

Le rayon d'action des forces de Van der Waals étant faible, un contact intime doit s'établir entre l'adhéré et l'adhérent (55). Une surface lisse assure un tel contact.

Dans le cas d'un support rugueux, la surface effective est plus importante permettant un ancrage accru de la finition d'où une meilleure adhésion. Par contre, une rugosité importante est constituée de sillons qui ne pourront pas être entièrement comblés par le produit de finition. En d'autres termes, il pourra exister des poches d'air entre le bois et la finition (figure 22).



Figure 22 : Influence de la rugosité sur la pénétration de la finition (27)

Ces poches d'air vont limiter la pénétration des produits et seront source de futures fissurations du revêtement (29).

Ainsi, la rugosité des surfaces est un paramètre très important en terme de mouillabilité et d'adhésion. En fait, un compromis doit être réalisé afin d'obtenir une surface ni trop lisse, ni trop rugueuse.

## 5.2. Vieillissement à la lumière (en présence d'air)

La figure 23 montre les mouillabilités des bois de chêne et de lauan rabotés artisanalement et irradiés. Les angles de contact sont compris entre 5 et 7°. Les mouillabilités des deux supports sont voisines et n'évoluent pas au cours du temps d'irradiation.

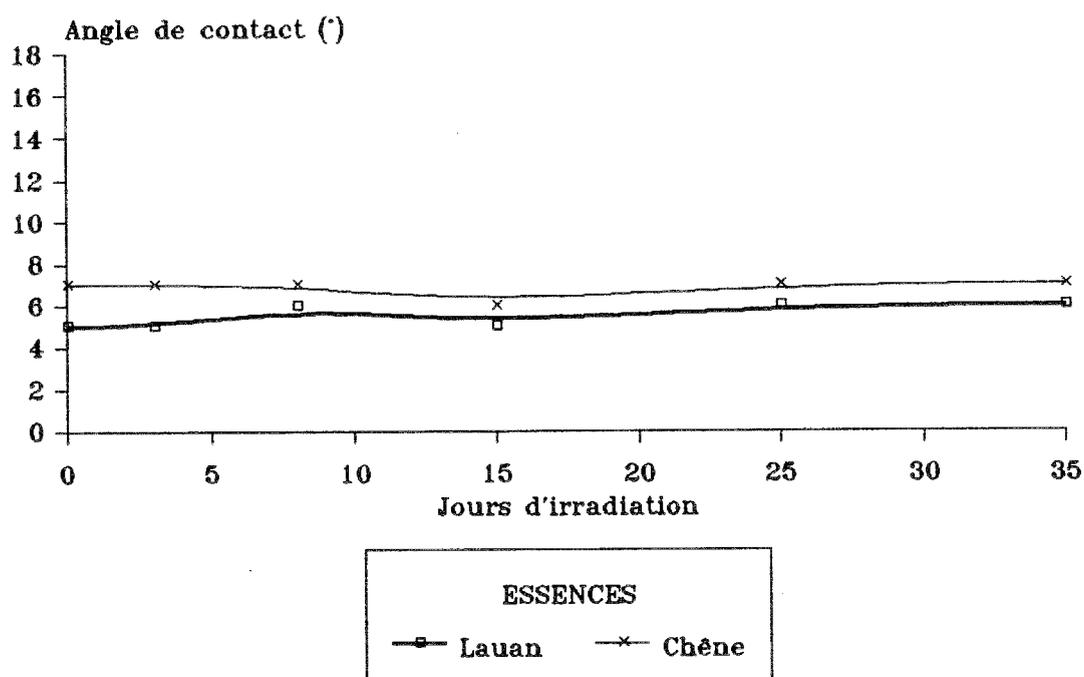


Figure 23 : Mouillabilité des bois rabotés artisanalement et irradiés

La figure 24 rassemble les valeurs mesurées sur le bois de lauan raboté artisanalement et industriellement. Les angles de contact sont plus élevés sur le rabotage industriel que ceux obtenus sur le rabotage artisanal. Au cours des manipulations, nous nous sommes réapprovisionnés en lasure. Un lot à 61% d'extrait sec (contre 58% précédemment) a servi à effectuer les mesures sur le bois raboté industriellement. Ce changement de composition explique les valeurs plus élevées.

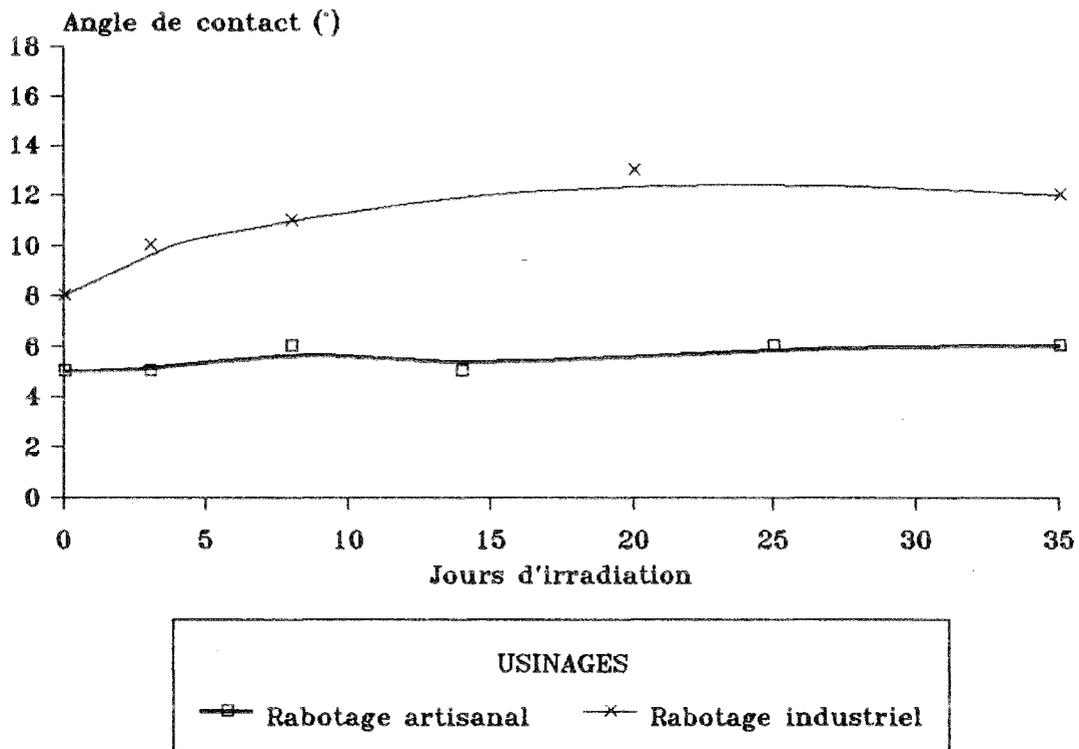


Figure 24 : Mouillabilité des bois de lauan irradiés

Quelle que soit l'essence et l'usinage étudiés, nous n'avons observé aucune variation des angles de contact. Ce résultat semble en contradiction avec ceux obtenus par HORA DE CARVALHO (51). Cet auteur met en évidence une diminution de la mouillabilité par l'eau en fonction du temps de vieillissement à la lumière. Cette diminution est attribuée à la baisse de polarité du support. L'auteur propose comme explication une migration d'extraits polaires, une oxydation de la surface du bois ou des extraits, une adsorption éventuelle de gaz ou de vapeurs contaminantes.

En fonction de ces considérations et comme précédemment, les mêmes manipulations ont été faites à partir d'une lasure en phase aqueuse. Les résultats obtenus sur les bois de chêne et de lauan rabotés industriellement sont présentés sur la figure 25.

Lorsque le liquide de mouillage est à base d'eau, on constate effectivement une diminution de la mouillabilité durant les premiers jours.

La lignine est le constituant principal affecté par la lumière solaire (56). La cellulose est également directement photodégradée à des longueurs d'onde plus faibles ( $\lambda < 300$  nm). Dans le bois, la présence de lignine permet de limiter cette dégradation par la possibilité de transfert d'énergie entre les deux constituants. Les caractéristiques d'absorption des hémicelluloses dans l'UV sont pratiquement identiques à celles de la cellulose.

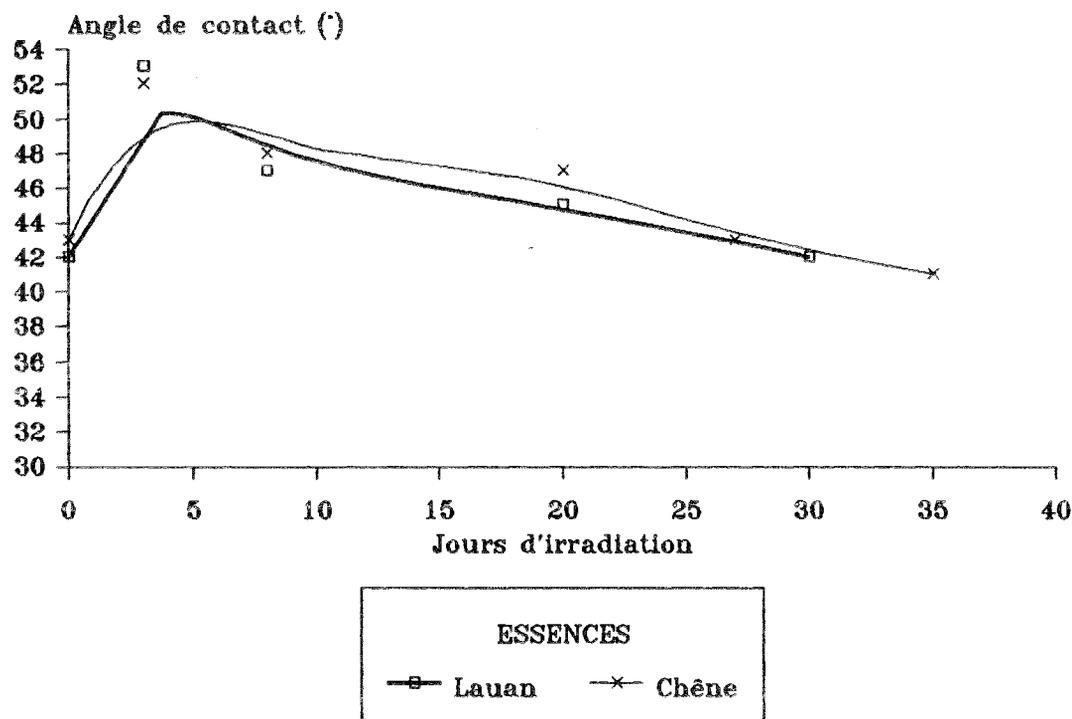


Figure 25 : Evolution des angles de contact d'une lasure en phase aqueuse sur des bois rabotés industriellement (53)

L'examen microscopique de bois irradiés révèle des modifications de la structure du matériau (56,57). Les effets de la photodégradation ne sont pas identiques selon que le bois est irradié en section transversale, radiale ou tangentielle.

En section transversale, les parois cellulaires se séparent au niveau de la lamelle moyenne. Dans la mesure où la lamelle moyenne est riche en lignine, cette observation n'est pas surprenante. Une rugosité apparaît au niveau des surfaces des parois cellulaires. Elle provient d'une détérioration et d'un désenchevêtrement du matériel fibreux constitué par la cellulose et les hémicelluloses. Enfin, les ponctuations sont détruites.

En section radiale, les ponctuations sont fortement endommagées. La formation de fissures et la création de vides peuvent être observées au niveau des parois.

En section tangentielle, le principal changement réside dans la formation de microfissures ayant la même orientation que les fibrilles de cellulose dans S<sub>2</sub>. Les parois cellulaires du bois final présentent des microfissures légèrement plus larges.

Le bois est donc capable d'absorber la lumière ultra-violette et visible qui va initier des réactions photochimiques. Celles-ci conduisent à des modifications de couleur du matériau et à sa photodégradation (58,59).

La stabilité de l'angle de contact de la lasure alkyde sur les bois au cours du temps peut alors s'expliquer à partir de plusieurs hypothèses.

En premier lieu, cette lasure en phase solvant est un liquide de mouillage peu polaire. Ainsi, s'il se produit une baisse de polarité du support, elle sera difficilement perceptible par la lasure. D'autre part, l'irradiation génère des microcavités supplémentaires qui peuvent favoriser le passage de la lasure et contribuer à la valeur finale de l'angle mesuré. Ainsi, les phénomènes de diffusion et de pénétration de la lasure dans le bois ne doivent pas être exclus. Enfin, cette même irradiation crée une certaine rugosité de surface qui ne peut être négligée. Il est alors possible qu'une compétition entre ces différents phénomènes se traduise par des valeurs de  $\theta$  apparemment constantes.

Si des temps prolongés de vieillissement à l'air et de vieillissement à la lumière n'ont pas d'influence sur  $\theta$ , il ne faut pas en conclure que ce type d'exposition n'est pas nuisible aux opérations de finition. En effet, des études précédentes (60, 61) montrent qu'un pré-vieillissement du bois avant application d'une finition peut réduire l'adhésion et la durabilité du revêtement.

Plus récemment, WILLIAMS et al. (62) montrent, au contraire, qu'un pré-vieillissement de quatre semaines à l'extérieur améliore l'adhésion d'un revêtement alkyde.

### **5.3. Conclusion**

Les mouillabilités des bois de chêne, de lauan-méranti et de moabi ont été suivies par des mesures d'angles de contact d'une lasure alkyde.

L'influence de l'usinage a été examinée. Le rabotage artisanal confère au bois une meilleure mouillabilité. Par rapport aux autres usinages, il améliore la surface effective et produit une rugosité favorable à un bon ancrage de la lasure. Les usinages générant des surfaces trop lisses sont à éviter.

Nous avons également suivi l'évolution des angles de contact au cours d'un vieillissement à l'air et d'un vieillissement à la lumière. Aucune variation significative d'angles de contact n'apparaît pour les deux séries de mesures. La lasure alkyde, de tension superficielle faiblement polaire ne ressent pas les modifications chimiques des supports (migration d'extraits) souvent tenues responsables d'une diminution de mouillabilité. L'état de surface du support est un paramètre important. Les microfissures et microcavités résultant d'une irradiation offrent des voies de passages supplémentaires pour la lasure, ce qui se répercute sur la valeur de l'angle mesuré.

Si aucune variation d'angle de contact n'est enregistrée au cours des différents vieillissements étudiés, il ne faut pas en conclure qu'un prévieillissement du bois n'est pas néfaste à la durabilité des finitions.

## **Bibliographie**

- (1) "The Chemistry of solid wood"  
Ed. R.M. ROWELL  
American Chemical Society, Washington, D.C., 1984
- (2) MARRA A.A.  
"Technology of wood bonding-Principles in Practice"  
Ed. Van Nostrand Reinhold, N.Y., 1992
- (3) FENGEL D., WEGENER G.  
"Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions"  
W. de Gruyter Ed., Berlin - N.Y., 1984
- (4) COTE W.A.  
"Wood as a substrate for coatings"  
J.C.T., 55, 699, 25-35, 1983
- (5) GAILLARD J.M.  
"Etude de la photodégradation de résines glycérophtaliques sur support bois"  
Doctorat 3<sup>o</sup> Cycle Sciences du Bois, Université de Nancy I, 1984
- (6) "Iroko"  
Revue Bois et Forêts des Tropiques, n<sup>o</sup> 148, mars-avril, 1-13, 1973
- (7) GUITARD D.  
"Mécanique du matériau bois et composites"  
Cepadues-Editions, 1987
- (8) DINWOODIE J.M.  
"Timber, its nature and behaviour"  
Van Nostrand Reinhold Company, 1981
- (9) "Wood : its structure and properties"  
Ed. F.F. Wangaard  
EMMSE, 1979
- (10) Revue Bois et Forêts des Tropiques, n<sup>o</sup> 214, 1986

- (11) Atlas des Bois Tropicaux, tome II, A.T.I.B.T., 1988
- (12) KOLLMANN F.F.P., COTE W.A.  
"Principles of wood science and technology"  
Springer-Verlag Ed., Berlin-Heidelberg, 1968
- (13) NEARN W.T.  
"Application of the ultrastructure concept in industrial wood products research"  
Wood Science, 6, 3, 285-293, 1974
- (14) SHARPE L.H., SCHONHORN H.  
"Theory gives direction to adhesion work"  
Chem. Eng. News, 15, 67-8, 1963
- (15) RUDKIN A.W.  
"The role of the hydroxyl group in the gluing of wood"  
Aust. J. Appl. Sci., 1, 270, 1950
- (16) TROUGHTON G.E.  
"Accelerated aging of glue-wood bonds"  
Wood Science, 1, 3, 172-176, 1969
- (17) RAMIAH M.V., TROUGHTON G.E.  
"Thermal studies on formaldehyde glues and cellobiose-formaldehyde glue mixtures"  
Wood Science, 3, 2, 120-125, 1970
- (18) ALLAN G.G., NEOGI A.N.  
"Fiber surface modification"  
J. Adhesion, 3, 13-8, 1971
- (19) PIZZI A.  
Wood Adhesives, chemistry and technology, M. Dekker Inc. Ed., N.Y., 289, 1983
- (20) MONTEL G., LATTES A., HEUGHEBAERT J.C. et M.  
Introduction à la Chimie Structurale, Dunod Univ. Ed., 1979
- (21) SCHULTZ J.  
"L'adhésion de polymères; état de connaissance et perspectives"  
Informations chimie, n° 233, décembre 1982

- (22) FOWKES F.M.  
Surfaces and Interfaces 1, Chemical and Physical characteristics, Ed. BURKE J.J.,  
REED N.L., WEISS U., Syracuse Univ. Press Ed., N.Y., 1967
- (23) KAEUBLE D.H., UY K.C.  
"A reinterpretation of organic liquid-polytetrafluoroethylene surface interactions"  
J. Adhesion, 2, 50-60, 1970
- (24) SCHULTZ J., TSUTSUMI K., DONNET J.B.  
"Surface properties of high-energy solids"  
J. Coll. Interf. Sci., 59, 2, 277-282, 1977
- (25) WU S.  
"Surface and interfacial tensions of polymer melts"  
J. Phys. Chem., 74, 632-8, 1970
- (26) WU S.  
"Polar and non polar interactions in adhesion"  
J. Adhesion, 5, 39, 1973
- (27) HERCZEG A.  
"Wettability of wood"  
For. Prod. J., 15, 499-505, 1965
- (28) BRYANT B.S.  
"Interaction of wood surface and adhesive variables"  
For. Prod. J., 18, 6, 58-62, 1968
- (29) COLLETT B.M.  
"A review of surface and interfacial adhesion in wood science and related fields"  
Wood Science, 6, 1-42, 1972
- (30) SCHNEBERGER G.L.  
"Chemical aspects of adhesive bonding"  
Adhesive Age, 13, 3, 28-31, 1970
- (31) PATTON T.C.  
"A simplified review of adhesion theory based on surface energetics"  
TAPPI, 53, 3, 421-429, 1970

- (32) YOUNG T.  
"Cohesion of fluids"  
Philosophical Transactions Roy. Soc. London, 95, 65, 1805
- (33) DUPRE A.  
"Théorie mécanique de la chaleur", Gauthier-Villars Ed., Paris, 369, 1969
- (34) BUSSCHER H.J.  
"Effect of spreading pressure on surface free energy determinations by means of contact angle measurements"  
J. Coll. Interf. Sci., 95, 1, 23, 1983
- (35) SCHULTZ J., CARRE A., SIMON H.  
"Détermination de l'énergie de surface des polymères par mouillabilité"  
Double Liaison, 322, 263-268, 1982
- (36) WENZEL R.N.  
"Resistance of solid surfaces to wetting by water"  
Ind. and Eng. Chem., 28, 8, 988, 1936
- (37) ROZUMEK O.  
"Pin maritime pour contreplaqués : étude de mouillabilité"  
DEA Sciences du Bois, Univ. Nancy I, 1983
- (38) ROZUMEK O.  
"Etude de la mouillabilité d'un matériau cellulosique : le bois. Relations mouillabilité-adhésion"  
Doctorat 3<sup>o</sup> Cycle, Univ. Haute Alsace, 1986
- (39) WELLONS, J.D.  
"Wettability and gluability of Douglas-fir veneer"  
For. Prod. J., 30, 7, 53, 1980
- (40) CHEN C.M.  
"Effect on extractive removal on adhesion and wettability of some tropical woods"  
For. Prod. J., 20, 1, 36-41, 1970

- (41) ELBEZ G.  
"Etude de la mouillabilité du bois"  
Holzforschung, 32, 3, 82-92, 1978
- (42) HSE C.Y.  
"Wettability of southern pine veneer by phenol formaldehyde wood adhesives"  
For. Prod. J., 22, 1, 51, 1972
- (43) JORDAN D.L., WELLONS J.D.  
"Wettability of dipterocarp veneers"  
Wood Science, 10, 1, 22, 1977
- (44) DE BRUYNE N.A.  
"Why does glue stick?"  
Wood, 5, 3, 68, 1940
- (45) CHOW S.Z.  
"Infrared spectral characteristics and surface inactivation of wood at high temperatures"  
Wood Sci. and Technol., 5, 27, 1971
- (46) GRAY V.R.  
"The acidity of wood"  
J. of the Institute of Wood Science, 1, 58, 1958
- (47) PLOMLEY K.F., HILLIS W.E.  
"The influence of wood extractives on the glue-wood bond"  
Holzforschung, 30, 1, 14, 1976
- (48) GRAY V.R.  
"The wettability of wood"  
For. Prod. J., 12, 9, 452-461, 1962
- (49) STUMBO D.A.  
"Influence of surface aging prior to gluing on bond strength of Douglas-fir and redwood"  
For. Prod. J., 14, 582-589, 1964

- (50) NGUYEN T., JOHNS W.E.  
"The effects of aging and extraction on the surface free energy of Douglas-fir and redwood"  
Wood Sci. and Technol., 13, 29-40, 1979
- (51) HORA DE CARVALHO L.M.  
"Caractérisation physicochimique de la surface du chêne pédonculé"  
DEA Sciences du Bois, Université de Nancy I, 1990
- (52) Association Technique Internationale des Bois Tropicaux. Nomenclature générale des bois tropicaux.  
Ed. CTFT, 1979
- (53) PODGORSKI L., NICOLE H., DEPAYS F., MERCIER D., ROUX M.L.  
Rapport final d'étude FIBEX, CTBA, MRT décision d'aide 88.R.0945
- (54) HANTSCHKE B.  
"Wechselwirkung zwischen Holzoberfläche und Anstrich unter Einbeziehung der Dichtstoffe und Dichtprofile"  
Industrie Lackierbetrieb, 51, 7, 254-257, 1983
- (55) PAUL S.  
"Physico-chemical interpretation of paint film adhesion"  
J.C.T., 54, 692, 59-65, 1982
- (56) KUO M.L., HU N.  
"Ultrastructural changes of photodegradation of wood surfaces exposed to UV"  
Holzforschung, 45, 5, 347-353, 1991
- (57) CHANG S.T., HON D.N.S., FEIST W.C.  
"Photodegradation and photoprotection of wood surfaces"  
Wood and Fiber, 14, 2, 104-107, 1982
- (58) DIRCKX O.  
"Etude du comportement photochimique de l'Abies grandis sous irradiation solaire"  
Doctorat Sciences du Bois, Université de Nancy I, 1988

- (59) MAZET J.F.  
"Couleur et qualité des placages de chêne et étude de leur comportement photochimique"  
Doctorat Sciences du Bois, Université de Nancy I, 1988
- (60) WILLIAMS R.S., WINANDY J.E., FEIST W.C.  
"Paint adhesion to weathered Wood"  
J.C.T., 59, 749, 43-49, 1987
- (61) UNDERHAUG A., LUND T.J., KLEIVE K.  
"Wood protection. The interaction between substrate and product and the influence on durability"  
JOCCA, 11, 345-350, 1983
- (62) WILLIAMS R.S., PLANTIGA P.L., FEIST W.C.  
"Photodegradation of wood affects paint adhesion"  
For. Prod. J., 40, 1, 45-49, 1990

DEUXIEME PARTIE

ETUDE D'UNE RESINE  
DE FINITION

## **I - Généralités**

### **1.1. Rôle d'une finition**

Le vieillissement naturel du bois résulte d'une combinaison complexe de divers phénomènes physiques, chimiques et biologiques qui modifient la surface du matériau. En pratique, le bois perd sa couleur d'origine et grisaille progressivement. Ce grisaillement s'accompagne d'une érosion très lente, de l'ordre de quelques millimètres par siècle, des couches superficielles du bois. Cette modification d'aspect est essentiellement due à l'action du rayonnement ultra-violet émis par la lumière solaire.

Parallèlement à cette évolution d'aspect, le bois en ambiance extérieure est soumis à de brusques changements d'humidité dus aux variations climatiques (alternances pluie - temps sec, ombre - soleil). Si le bois n'est pas protégé, ces variations rapides d'humidité créent des tensions importantes dans les ouvrages et sont à l'origine de variations dimensionnelles, déformations, fentes, etc...

L'utilisation d'une finition a donc deux objectifs complémentaires (1):

- protéger le bois du rayonnement solaire et de l'oxygène
- limiter les variations dimensionnelles du bois en réduisant les échanges d'humidité entre le bois et l'atmosphère.

### **1.2. Lasures, vernis et peintures**

Parmi les produits de finition du bois, trois grandes familles se distinguent : les vernis, les lasures et les peintures.

La texture du bois reste apparente lorsqu'il est recouvert de produits transparents, tels les vernis ou les lasures, alors que les peintures masquent totalement le support et lui imposent leur propre coloris.

Si chacun d'entre nous fait bien la différence entre un vernis et une peinture, force est de constater qu'il n'existe pas de frontière bien marquée entre un vernis et une lasure.

Un vernis est une solution ou une dispersion d'un mélange appelé liant. Ce dernier, étalé sur une surface par brossage, trempage ou pulvérisation, laisse, après évaporation des solvants (éventuellement suivie d'une transformation chimique) un film mince, continu, adhérent et résistant (2). Le liant est constitué d'une ou plusieurs résines, polymère qui donne son nom au vernis.

Les vernis sont avant tout transparents et généralement incolores. L'absence de pigments les rend particulièrement vulnérables au rayonnement solaire. Leur dégradation par écaillage rend longues et onéreuses les opérations de préparation du support avant rénovation (3).

Une lasure ne répond pas à une définition précise. Les caractéristiques de ce type de produit apparaissent lorsqu'on les compare aux vernis (4). La différence essentielle entre vernis et lasure est le mode de dégradation. Une lasure est un produit de protection de la surface du bois, le plus souvent teinté, qui se dégrade uniformément par farinage. Il se rénove facilement après un simple brossage ou lavage du support.

Le tableau VI résume les caractéristiques principales des trois grands types de finition.

	Transparence	Pigments	Charges	Dégradation	Entretien
Vernis	oui	non	< 2%	Ecaillage	Décapage Ponçage
Lasure	oui	1 à 5%	< 5%	Farinage voire écaillage	Lavage Brossage
Peinture	non	25%	> 20%	Ecaillage	Décapage Ponçage

Tableau VI : Caractéristiques principales des vernis, lasures et peintures

Parmi les lasures, plusieurs catégories de produits se distinguent :

- les lasures d'imprégnation : elles présentent un pouvoir de pénétration dans le bois important. Après application de deux ou trois couches, elles ne forment pas un film visible à la surface du support. En utilisation à l'extérieur, elles se dégradent rapidement, soit un an à un an et demi après le début de l'exposition (5).

- les lasures à haut extrait sec ou satinées ou à couche épaisse : dès la deuxième couche, elles forment un film à la surface du bois, ce qui les fait appeler semi-filmogènes, voire filmogènes. Elles réduisent davantage les variations dimensionnelles des ouvrages. Elles se dégradent parfois à la limite de l'écaillage, ce qui les apparente souvent aux vernis plutôt qu'aux lasures. Leur durée de vie moyenne est de deux à trois ans en emplois extérieurs. Cette durabilité est réduite dans le cas de systèmes transparents, totalement incolores.

C'est à cette dernière catégorie de produits que nous nous sommes intéressés plus particulièrement lors de ce travail.

### 1.3. Classification des polymères constitutifs des liants

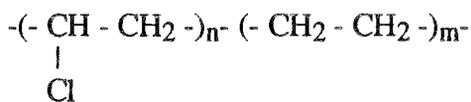
Très généralement, les polymères sont distingués par leurs propriétés thermiques. Deux grandes familles de liants sont ainsi différenciées : les thermoplastiques et les thermodurcissables (6).

Les matières thermoplastiques sont des composés macromoléculaires linéaires préparés par polymérisation, copolymérisation ou polycondensation. La structure chimique des motifs de base permet de diviser les macromolécules en homopolymères et copolymères.

Les homopolymères sont des composés résultant de l'enchaînement de petites molécules appelées monomères ayant toutes la même structure. Le poly(chlorure de vinyle) de formule générale  $(-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-)_n$  appartient à cette catégorie.



Les copolymères sont des macromolécules résultant de la polymérisation de deux monomères A et B appelés comonomères. Un exemple est le poly(chlorure de vinyle/éthylène) dont la formule est la suivante :



Selon la disposition relative des motifs A et B, on distingue :

- les copolymères statistiques :



pour lesquels on a une répartition aléatoire des motifs A et B.

- les copolymères alternés :



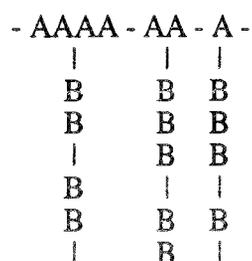
qui présentent une alternance régulière des monomères.

- les copolymères séquencés linéaires :



correspondant à l'alternance de longues séquences de polymères à motif A et de polymères à motif B.

- les copolymères séquencés greffés :



correspondant à la fixation de séquences de polymères à motif B sur un tronc de polymères à motif A.

Il existe également des terpolymères, composés macromoléculaires résultant de l'association de trois comonomères différents.

Par chauffages et refroidissements successifs, l'état et la viscosité des matières thermoplastiques peuvent être modifiés de façon réversible.

Les matières thermodurcissables sont des composés macromoléculaires tridimensionnels obtenus par polycondensation ou polymérisation de molécules dont l'une des espèces possède plus de deux sites réactifs. La transformation chimique conduisant au produit fini est irréversible. Les liaisons formant le réseau sont de nature covalente et il faut, pour les détruire, des énergies très importantes. Par conséquent, un recuit conduira à une fragmentation ou à une destruction des macromolécules. La forme et la rigidité acquises par la matière pendant sa mise en oeuvre ne peuvent donc plus être modifiées.

Il est préférable d'utiliser deux vocables distincts :

- "*thermodurcissable*" fait référence à l'état initial fusible et soluble,

- "*thermodurci*" ou "*thermorigide*" fait référence à l'état final infusible et insoluble, constitué de macromolécules tridimensionnelles d'autant plus rigides que le réseau est plus dense (7).

Outre cette classification fondée sur les propriétés thermiques, d'autres classements peuvent être effectués en fonction de l'origine, du type d'architecture, de la structure chimique des motifs ou du type de polymérisation.

Cependant, chaque classification montre rapidement une limite et c'est généralement en fonction des applications que tel classement sera préféré à tel autre.

## **1.4. Formation du film**

### **1.4.1. Généralités**

C'est le liant qui donne le caractère filmogène du revêtement et qui, pour une large part, est responsable de ses caractéristiques physiques et chimiques.

Dans la pratique, le terme de résine est donné à un grand nombre de liants mais il doit être considéré dans un sens très général. Une résine est définie comme une substance organique solide

ou semi-fluide, en général insoluble dans l'eau, mais soluble dans certains solvants organiques (8). Effectivement, de nombreux liants peuvent répondre à cette définition.

Pour être filmogène, un liant doit être, ou devenir après séchage, un composé macromoléculaire. Le séchage des liants est le passage de l'état fluide à l'état d'un film dur et résistant. Le séchage peut se faire à température ambiante ou au cours d'un recuit. Dans le premier cas, il sera dit "*à l'air*". Il peut alors se produire par simple évaporation de solvant ou par intervention d'un facteur externe tel que l'air, l'humidité, des catalyseurs ou des agents durcisseurs. Dans le deuxième cas, il sera dit "*au four*".

GRANDOU (9) propose d'ailleurs une classification des liants selon que le séchage se fait à l'air ou au four. Ce classement est aussi arbitraire que les précédents dans la mesure où certains liants se prêtent à diverses utilisations et le durcissement d'un produit séchant à l'air peut toujours être activé par une élévation de température.

#### **1.4.2. Caractérisation du degré d'avancement de la formation du film**

Nombreuses sont les études portant sur la mise en oeuvre des résines thermodurcissables. Ces résines peuvent être considérées comme un liquide polymère (absence d'ordre à grande distance) dont les propriétés rhéologiques, telle la viscoélasticité par exemple, dépendent de la composition et qui, dans certaines conditions de température, pression et temps, deviennent solides. Ces liquides polymères de viscosité élevée sont difficiles, voire, pour certaines résines, impossibles à cristalliser.

Le durcissement qui décrit la transformation des liquides polymères de bas poids moléculaires en solides amorphes (structure peu ordonnée) de hauts poids moléculaires est complexe (10).

Les résines époxydes ont été le plus souvent utilisées comme modèle pour développer les études fondamentales nécessaires à la compréhension à l'échelle moléculaire, des processus intervenant lors de la cuisson d'une résine thermodurcissable (11, 12, 13).

En suivant, à température constante, l'évolution cinétique d'une propriété viscoélastique, par exemple la raideur  $K$ , dans le cas de la figure 26, lors du durcissement de la résine, on peut distinguer plusieurs étapes. Celles-ci correspondent à des modifications de la structure moléculaire du matériau polymère.

Log K (raideur en N/m)

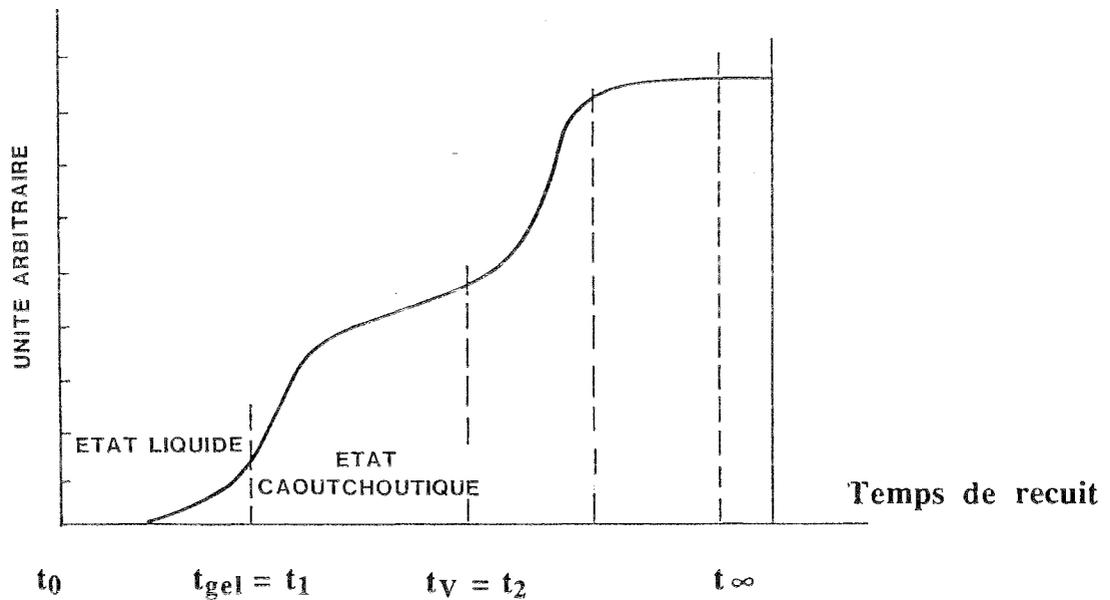


Figure 26 : Evolution des propriétés viscoélastiques lors du durcissement de la résine

La réaction chimique de polycondensation débute par la croissance linéaire des chaînes macromoléculaires. Il se produit ensuite des ramifications qui entraînent une diminution de la flexibilité et de la mobilité des chaînes. L'étape suivante conduit à la formation d'un gel dans lequel coexistent un enchevêtrement tridimensionnel infini et de nombreuses chaînes libres. Dans cet état, le matériau présente des propriétés d'élastomères caractérisées par une grande capacité de déformation élastique.

A des temps plus élevés, le degré de réticulation augmente jusqu'à ce que la réaction chimique n'évolue plus. Le matériau devient dur et cassant. Son analyse structurale révèle un état vitreux caractérisé par une absence d'ordre à grande distance.

Les structures macromoléculaires correspondant à chaque étape sont schématisées sur la figure 27.

Lors de la formation du réseau, deux transformations structurales peuvent se produire : la gélification et la vitrification caractérisées, sur une courbe isotherme (figure 26), par le temps de gélification  $t_{gel}$  et le temps de vitrification  $t_v$ . Ces deux paramètres sont très importants pour l'optimisation du processus de cuisson des résines thermodurcissables. En effet, la gélification est soudaine et irréversible et constitue une étape critique. Au-delà de ce point, le polymère ne s'écoule plus et n'est plus transformable. Le temps de gel varie exponentiellement avec la température de cuisson isotherme (14,15). Macroscopiquement, la gélification s'accompagne d'une croissance importante de la viscosité et de façon concomitante d'une décroissance des processus diffusionnels dans la phase condensée.

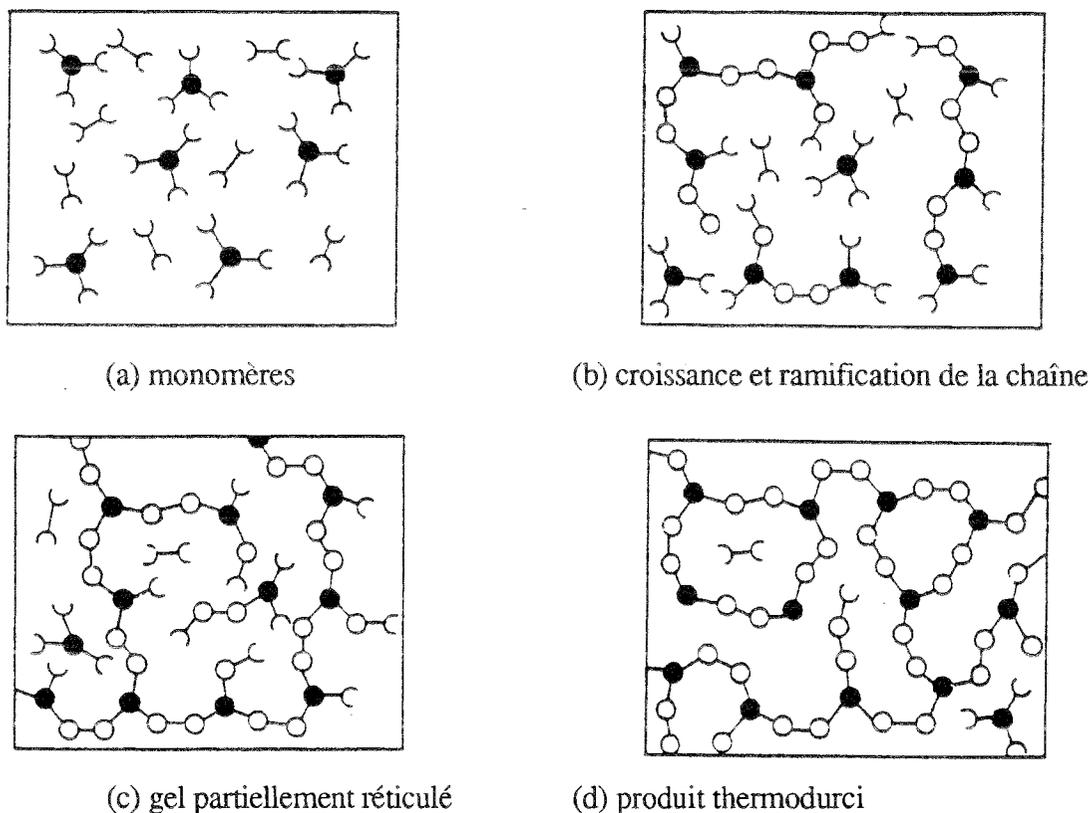


Figure 27 : Représentation schématique du durcissement d'un thermodurcissable (10)

Au point de gel, on a simultanément en présence le réseau tridimensionnel, de nombreuses chaînes libres susceptibles de former des enchevêtrements et des chaînes pendantes liées à un noeud de réticulation mais dont l'extrémité est libre.

Au-delà du point de gel, la réaction conduit à la densification du réseau par augmentation du degré de réticulation et à la croissance de la masse molaire. Ces deux facteurs sont responsables du ralentissement des processus diffusionnels dans cette solution gelée.

La vitrification, qui correspond au passage de l'état liquide ou caoutchoutique à l'état vitreux, est une des conséquences de cette densification et de la croissance de la masse moléculaire du réseau. A l'état gelé, les segments entre les points de réticulation sont suffisamment flexibles pour conférer au matériau des propriétés élastomériques. Par contre, avec la poursuite de la réaction chimique, ces segments vont devenir immobiles. La structure, en diminuant ses degrés de liberté, va présenter un comportement vitreux. La vitrification commence lorsque la température de transition vitreuse des chaînes en croissance ou du réseau coïncide avec la température de réaction. Du fait de l'importante réduction de mobilité des espèces réactives en présence, la vitrification peut ralentir et même empêcher la complète transformation du système (10). Ainsi, l'arrêt de réaction n'indique pas nécessairement que la réaction est complète. Un traitement ultérieur à une température de recuit donnée peut conduire à un degré d'avancement de la réaction de polycondensation plus important.

Il faut noter que gélification et vitrification ne sont pas des transitions de phase au sens thermodynamique du terme. Elles correspondent, dans une même phase, à des transitions caractérisées par le blocage de certains degrés de liberté. En fait, on a figé la structure de l'état liquide en bloquant les mouvements de translation (16).

La figure 28 résume les évolutions des propriétés viscoélastiques et des structures macromoléculaires lors du durcissement d'une résine thermodurcissable.

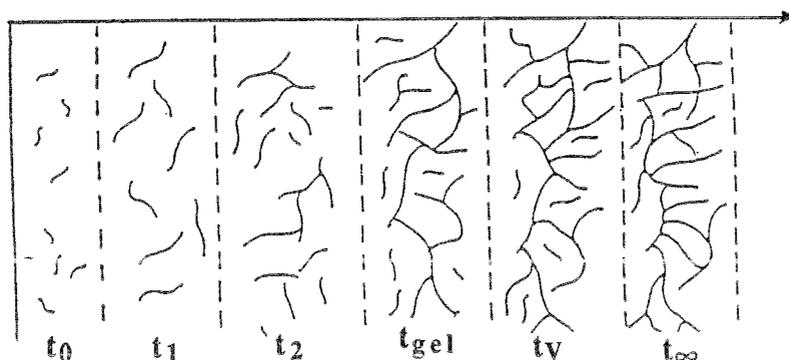
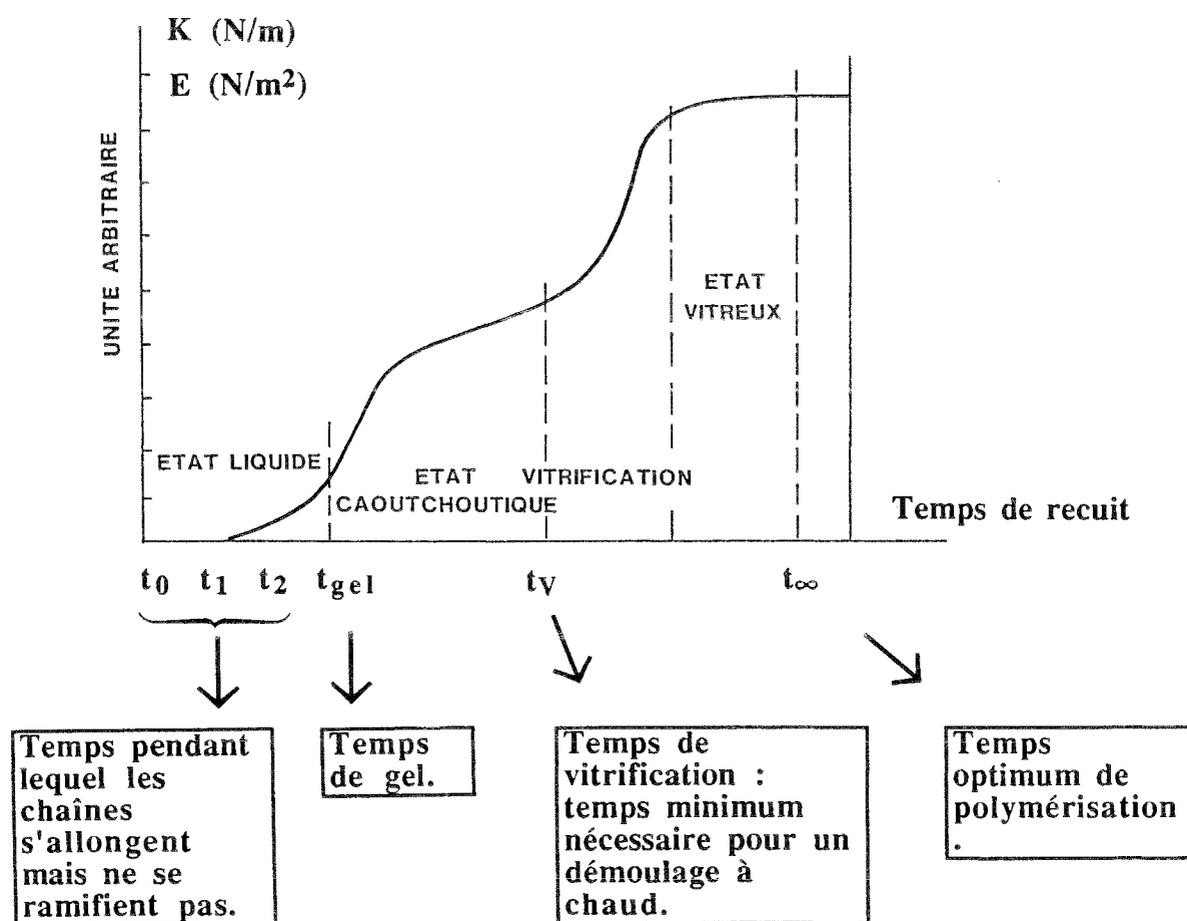


Figure 28 : Evolution des propriétés viscoélastiques et des structures moléculaires au cours du temps (17)

### 1.4.3. Diagramme Temps - Température - Transformation

Pour la compréhension du comportement d'un système thermodurcissable et pour l'analyse des modifications de l'état du matériau au cours d'un durcissement, on peut, connaissant les isothermes de transformation, calculer les courbes de transformation des phases en fonction du temps (14, 15, 18 à 22).

Le diagramme TTT (Temps - Température - Transformation), visualisé sur la figure 29, décrit en fonction du temps de recuit, les états du matériau et le passage d'un état à l'autre durant un durcissement isotherme (23, 24, 25).

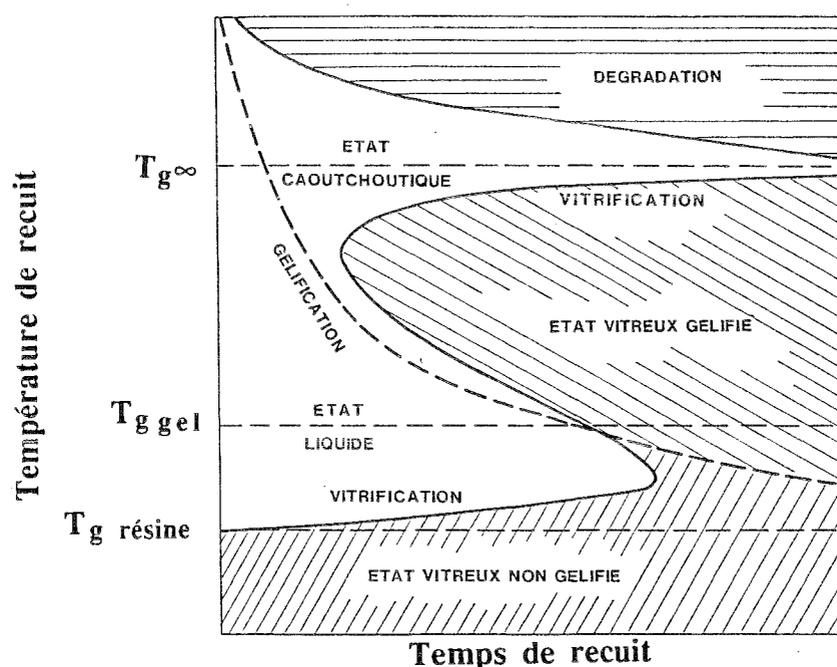


Figure 29 : Diagramme T.T.T. (Temps - Température - Transformation) d'une résine thermodurcissable (22)

Un tel diagramme TTT peut théoriquement être construit pour toute transformation de phases mais il n'est facilement obtenu que pour des transformations relativement lentes comme, par exemple, les transformations de phases des métaux à l'état solide ou la vitrification et la cristallisation des matériaux polymères organiques (16). La connaissance de ces diagrammes TTT a joué un rôle important dans le contrôle des propriétés des métaux en permettant de sélectionner des étapes thermiques de transformation conduisant à la microstructure désirée.

La possibilité d'obtenir un diagramme équivalent pour une résine thermodurcissable doit permettre de choisir les paramètres temps - température de recuit de telle sorte que la gélification et la vitrification soient contrôlées pour donner au matériau, après réaction, des propriétés choisies par avance (17).

Au cours d'un recuit de la résine, le diagramme TTT (figure 29) montre que le matériau peut passer par quatre états principaux : état liquide, état caoutchoutique, état vitreux non gélifié, état vitreux gélifié.

Pour un système donné, trois températures critiques délimitent les différentes zones du diagramme TTT (figure 29) :

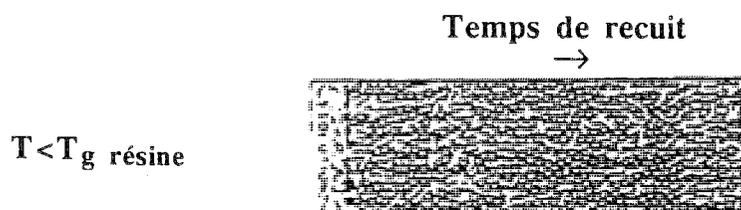
$T_{g\text{résine}}$  : température de transition vitreuse de la résine au moment du mélange des réactifs

$T_{g\text{gel}}$  : température de recuit pour laquelle la gélification et la vitrification apparaissent simultanément

$T_{g\infty}$  : température de transition vitreuse de la résine totalement réticulée. A cette température, la vitrification n'aura pas lieu quelle que soit la durée du traitement.

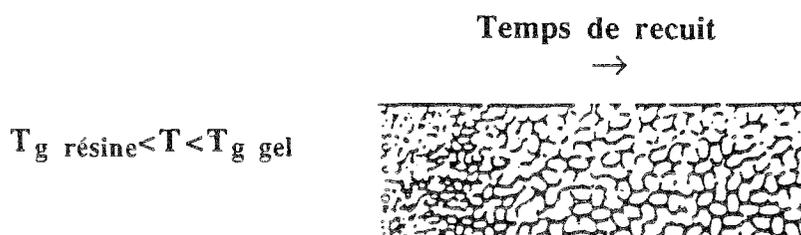
On peut analyser la structure macromoléculaire correspondant aux différents domaines délimités par ces trois températures :

- à des températures inférieures à  $T_{g\text{résine}}$ , les réactifs sont figés dans un état vitreux. Le manque de mobilité interdit la réaction de polycondensation. Le milieu est donc composé d'un mélange de molécules de masse molaire faible qui n'interagissent pas :



Mélange de molécules de petites masses n'interagissant pas

- Pour des températures comprises entre  $T_{g\text{résine}}$  et  $T_{g\text{gel}}$ , la résine, d'abord à l'état liquide, vitrifie avant de gélifier. Si la température de recuit est proche de  $T_{g\text{résine}}$ , le phénomène de gélification n'aura pas lieu quelle que soit la durée du traitement. Le système sera composé de chaînes linéaires ou ramifiées de bas poids moléculaires :



Chaînes linéaires ou ramifiées de bas poids moléculaires

L'augmentation de la température de recuit favorise la mobilité des réactifs et la réactivité du système.

L'accroissement de la masse molaire va provoquer le passage à l'état vitreux du liquide polymère visqueux. A ces températures de recuit, au moment de la vitrification, le taux de réticulation qui permettrait la gélification n'est pas atteint. Dans ce domaine de température, le temps de vitrification passe par un maximum dû à deux effets antagonistes de la température sur la viscosité du milieu et sur la vitesse de réaction.

- A  $T_{g_{gel}}$ , on atteint un taux de réticulation suffisant pour obtenir en même temps, d'une part la gélification et d'autre part la vitrification. L'augmentation de la masse molaire rend la température de transition vitreuse égale à la température de recuit.

- Pour des températures comprises entre  $T_{g_{gel}}$  et  $T_{g_{\infty}}$ , la gélification précède la vitrification. Dans cette zone de température, le système est sans doute très hétérogène et les processus réactionnels deviennent très complexes (17). Le temps de vitrification passe par un minimum qui traduit la compétition entre la cinétique de la réaction et la concentration décroissante de réactifs lorsque l'on approche de  $T_{g_{\infty}}$ .

- Pour des températures supérieures à  $T_{g_{\infty}}$ , température minimale nécessaire pour atteindre un durcissement complet, la vitrification ne se produit pas. Par contre, le système peut se dégrader lorsqu'il atteindra la température de décomposition qui peut être supérieure, égale ou inférieure à  $T_{g_{\infty}}$ .

Ces considérations montrent que la mesure de la température de transition vitreuse peut être utilisée comme indicateur du degré d'avancement de la formation d'un polymère thermodurci.

## **1.5. Le verre et l'état vitreux**

### **1.5.1. Introduction**

L'American Society for Testing and Materials (26) définit le verre de la manière suivante : *"Le verre est un produit de fusion (ou procédés équivalents) des composés chimiques inorganiques; la solidification apparaît sans intervention de la cristallisation"*.

Une définition selon TAMMAN (27) considère le verre comme un nouvel état de la matière et le décrit à partir de ses propriétés intrinsèques plutôt qu'à partir de son mode d'obtention. Les verres conservent la structure désordonnée des liquides et, comme les liquides, ils sont optiquement isotropes et transparents. Ils possèdent toutefois un certain nombre de propriétés de l'état solide cristallin. Par exemple, ils ont un module élastique élevé.

En réalité, un verre est-il un liquide gelé en l'état ou bien un solide désordonné? Aujourd'hui encore, la réponse à cette question n'est pas claire. Lorsque les verres sont obtenus

par refroidissement depuis l'état liquide, il est généralement admis que la structure résultante est celle d'un liquide gelé.

### 1.5.2. Le verre : vu comme un liquide refroidi

En étudiant les évolutions de variables thermodynamiques telles que le volume spécifique ( $V$ ), l'enthalpie ( $H$ ) ou encore la capacité thermique ( $C_p$ ) en fonction de la température, il est possible de visualiser les processus de changement de phase.

Au cours d'un refroidissement, l'état liquide se conserve jusqu'à la température de solidification  $T_s$ . S'il existe des "nucléi" de la nouvelle phase et si la vitesse de refroidissement est inférieure à la vitesse de cristallisation, alors le cristal se formera (figure 30).

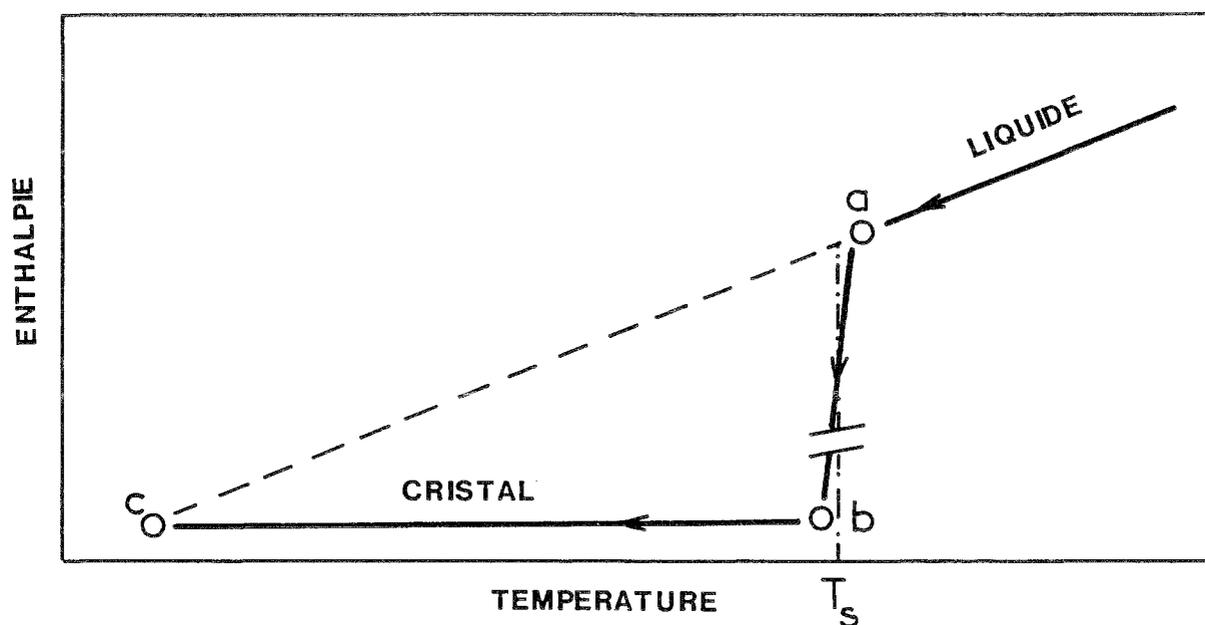


Figure 30 : Variations de l'enthalpie  $\Delta H$  en fonction de la température  $T$   
(trajet a-b-c : formation d'un cristal)

Par contre, si la vitesse de refroidissement est supérieure à la vitesse de cristallisation, le cristal n'a pas le temps de se former et le système reste dans l'état de liquide surfondu (figure 31, trajet a-b).

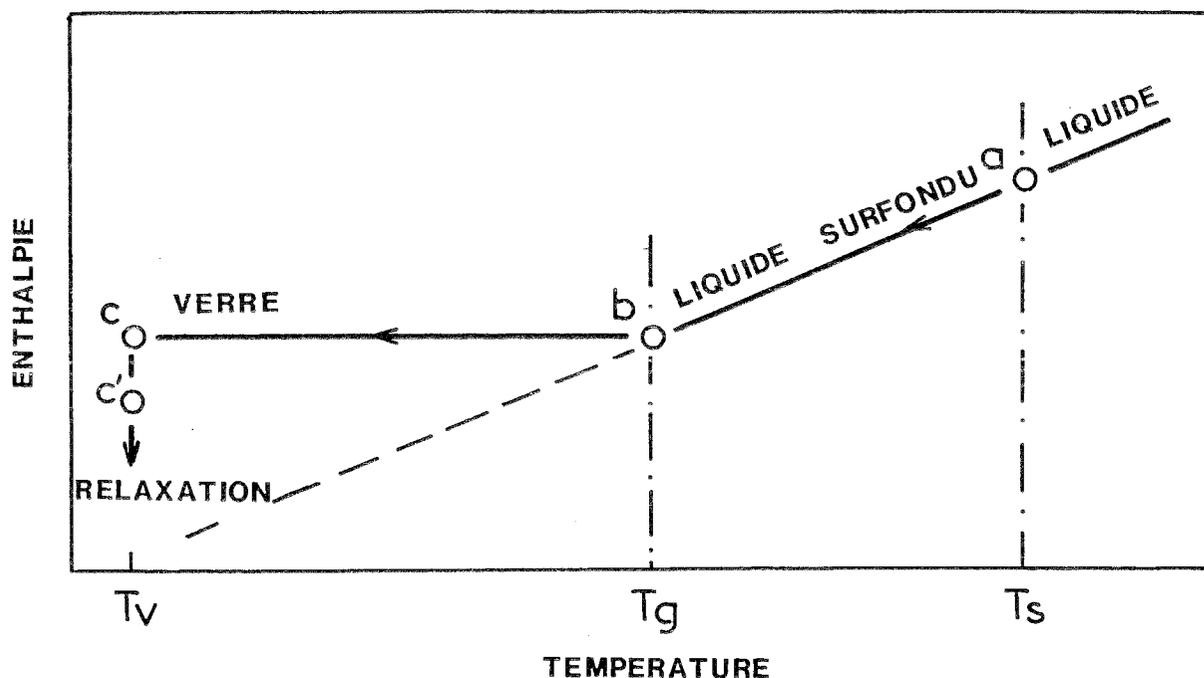


Figure 31 : Variations de l'enthalpie  $\Delta H$  en fonction de la température  $T$   
(trajet a-b : formation d'un verre, c-c' : relaxation)

Lorsque la température continue à baisser, la viscosité s'accroît. On est alors dans la zone de transition vitreuse caractérisée par  $T_g$ . Le liquide se trouve "gelé dans l'état".

Pour une température  $T_v$  inférieure à  $T_g$ , le matériau forme un verre. Ce dernier se trouve dans un état d'équilibre métastable car il possède un surplus d'énergie. Il va donc tendre au cours du temps à perdre cet excès d'énergie pour atteindre un état thermodynamique plus stable (trajet c-c' : relaxation). La position de c' dépend du temps de vieillissement pendant lequel le matériau est maintenu à  $T_v$ .

Lors d'une dévitrification par chauffage à partir d'un état de vieillissement (figure 32), le verre se trouvant alors dans un nouvel état structural du fait de la relaxation passera respectivement :

- au point (d) : zone de transition vitreuse; réaction endothermique
- au point (e) où pourra apparaître la cristallisation; réaction exothermique
- au point (a') correspondant à la fusion; réaction endothermique.

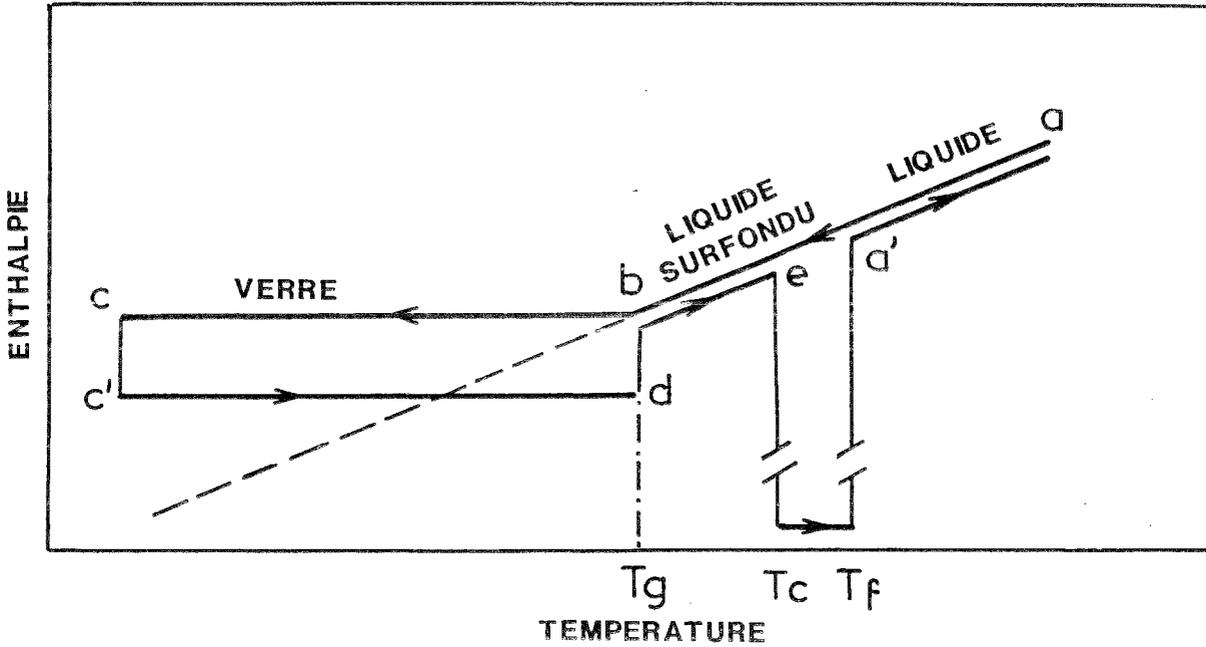


Figure 32 : Variations de l'enthalpie  $\Delta H$  en fonction de la température  $T$  lors d'une dévitrification (trajet  $c' \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow a'$ )

### 1.5.3. Le verre : cas d'un thermodurcissable

Dans le cas d'un thermodurcissable, on obtient un schéma légèrement différent. En effet, ce type de matériau ne peut ni cristalliser, ni recristalliser, ni fondre. La figure 33 montre ce qu'il advient.

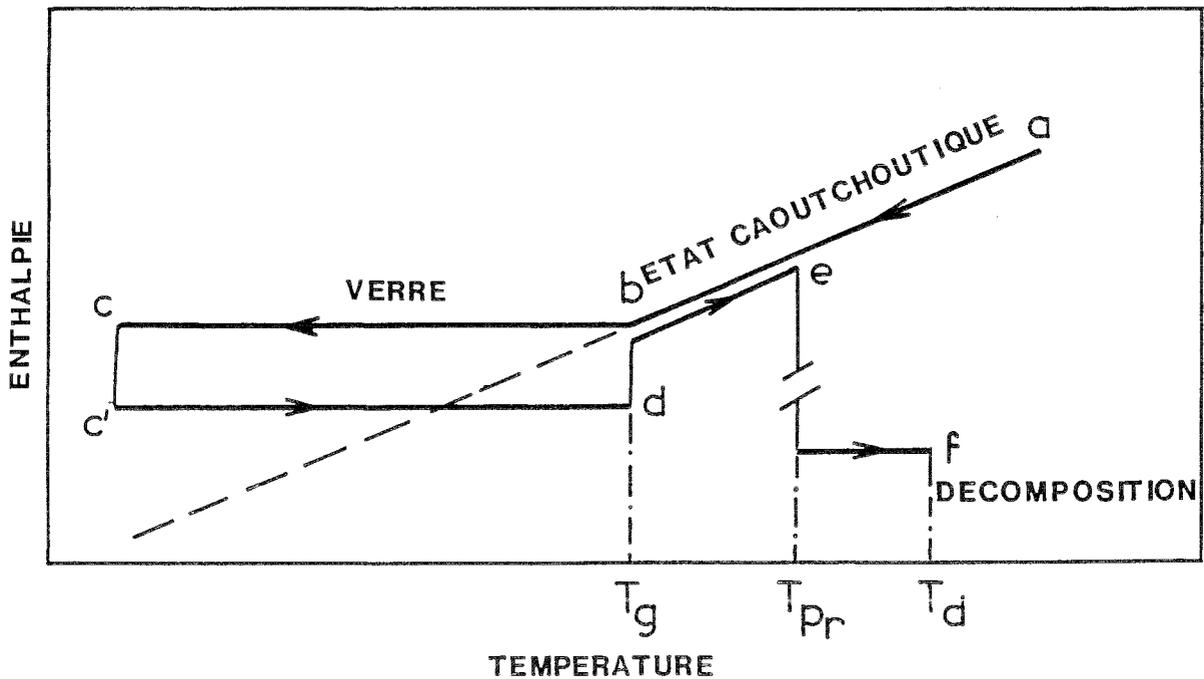


Figure 33 : Variations de l'enthalpie  $\Delta H$  en fonction de la température  $T$  dans le cas d'un thermodurcissable

Lors d'un recuit à partir d'un état de vieillissement (trajet c-c'), le verre passera :

- au point (d) : zone de transition vitreuse; réaction endothermique
- au point (e) où peut apparaître, dans le cas d'échantillons non complètement réticulés, un exotherme qui correspond à la réaction entre groupements n'ayant pas encore réagi
- au point (f) correspondant à la décomposition; réaction exothermique.

Ainsi, différentes transitions thermodynamiques peuvent être observées, dont au moins une est caractéristique de l'état vitreux : la transition vitreuse.

#### **1.5.4. La transition vitreuse**

##### **1.5.4.1. Définition**

Le passage de l'état solide cristallin à l'état liquide (fusion) est marqué par une variation importante et discontinue du volume et de l'enthalpie du système. Cette transformation du solide cristallin pur en liquide se produit à une température bien déterminée et caractéristique du composé étudié.

Dans le cas des verres, la transition solide-liquide (transition vitreuse) est beaucoup moins bien marquée. La mobilité des liquides, mesurée par leur viscosité, résulte d'une concentration élevée de volumes vides. La mobilité extrêmement grande de ces volumes vides permet aux liquides de s'écouler sous l'action de contraintes de cisaillement très faibles. La diminution de volume qui accompagne le refroidissement des liquides peut être décomposé en un terme vibrationnel et un terme configurationnel. La contribution vibrationnelle a pour origine la variation faible de la distance interatomique moyenne en raison du caractère anharmonique des vibrations des liaisons. Le changement de la distance interatomique moyenne est un ajustement instantané.

L'ajustement configurationnel de la structure des liquides qui se produit lors d'un changement de température est lié à une variation des volumes vides et n'est pas instantané. Il est caractérisé par un temps de réajustement (temps de relaxation) qui varie avec la température de manière exponentielle.

Lorsqu'on abaisse la température d'un liquide polymère, le temps de réajustement configurationnel devient très grand et la viscosité de ces liquides peut atteindre des valeurs très élevées. Cet allongement du temps de réajustement est accompagné d'une diminution du coefficient d'expansion volumique, ce qui permet de définir un point de transition vitreuse  $T_g$ .

NARAYANASWAMY (28) définit la zone de transition vitreuse comme un domaine de température où le rééquilibrage structural entre l'état liquide et l'état vitreux prend un temps fini et

expérimentalement mesurable. En effet, le passage de l'état de liquide surfondu à l'état vitreux est lié aux conditions permettant le réarrangement et la redistribution des molécules de la structure vitreuse vers un état d'équilibre défini par la température. Tant que la température demeure supérieure à celle du début de la zone de transition vitreuse, l'équilibre structural correspondant à chaque température est atteint instantanément, du moins à l'échelle du temps expérimental. Quand la viscosité atteint des valeurs élevées, le temps mis pour atteindre le nouvel équilibre n'est plus négligeable.

La position et la largeur de la zone de transition vitreuse sont essentiellement fonction des conditions expérimentales de préparation du verre et du phénomène physique observé. Sur la figure 34, nous avons représenté de façon schématique les variations de grandeurs thermodynamiques telles que l'enthalpie libre  $G$ , l'enthalpie  $H$ , le volume  $V$ , l'entropie  $S$ , la capacité thermique  $C_p$ , le coefficient d'expansion  $\alpha$  et la compressibilité isothermique  $K$  d'un système vitreux en fonction de la température.

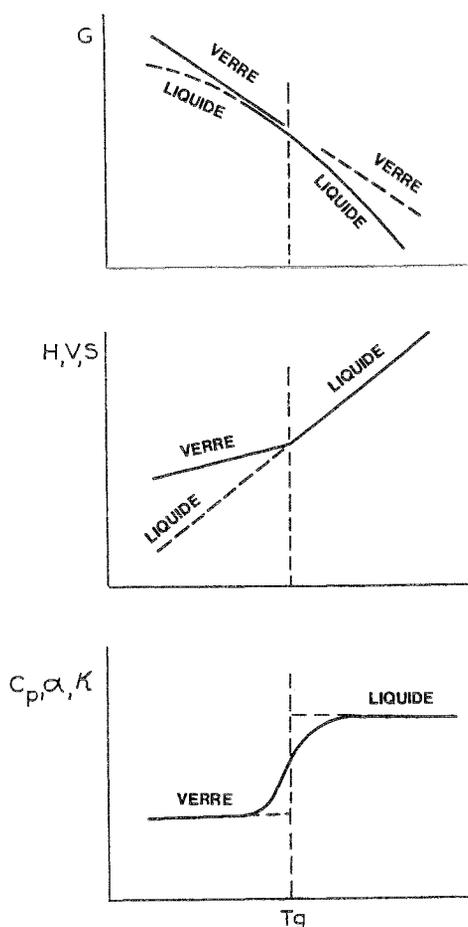


Figure 34 : Variations de  $G$ ,  $H$ ,  $V$ ,  $S$ ,  $C_p$ ,  $\alpha$  et  $K$  en fonction de la température

Il apparaît sur chacune des courbes une transition caractérisant le changement de phase verre  $\leftrightarrow$  liquide surfondu. Cette transition apparaît pour une température ou un domaine de température appelés température ou zone de transition vitreuse. C'est dans cette zone que de

nombreuses propriétés physiques du matériau peuvent changer. C'est le cas du coefficient d'expansion  $\alpha$ , de la capacité thermique massique  $C_p$ , du volume spécifique  $V$ , etc... La mesure de la température de transition vitreuse, généralement représentée par  $T_g$ , pourra donc se faire en suivant les variations d'une de ces grandeurs.

#### 1.5.4.2. Transition vitreuse et volume libre

Le phénomène de transition vitreuse a donné lieu à de nombreuses théories moléculaires descriptives ou thermodynamiques. La théorie développée par FERRY (29) puis BUECHE (30) fait appel au concept de volume libre.

La plupart des propriétés des liquides, qu'il s'agisse ou non de polymères, peuvent être interprétées par la présence d'une proportion de volume libre constitué par des espaces vides dont la taille peut atteindre les dimensions d'un atome. On peut alors considérer que le volume total  $V$  occupé par une molécule est la somme du volume libre  $V_0$  et du volume réellement occupé  $V_1$ . Le volume  $V_1$  comprend non seulement le volume propre occupé par la matrice mais également le volume associé aux mouvements vibratoires. Le volume libre, quant à lui, correspond à l'espace dans lequel les molécules peuvent apparemment se mouvoir. Si on suppose le volume libre réparti dans le volume total, il peut se produire localement des fluctuations instantanées du volume libre correspondant à des fluctuations locales de densité. La théorie de FERRY étudie les mouvements moléculaires en faisant l'hypothèse que, pour "sauter" d'une position à l'autre, un segment de polymère doit posséder dans son voisinage immédiat, un certain volume libre minimum à l'instant du "saut".

Les fractions de volume libre et de volume occupé sont respectivement définies par :

$$f_0 = \frac{V_0}{V} \text{ et } f_1 = \frac{V_1}{V} \quad [22]$$

La fraction de volume libre est supposée constante à la transition vitreuse, quel que soit le polymère considéré.

Lorsqu'une agitation thermique est créée à une température  $T$  inférieure à la température de transition vitreuse, la très grande viscosité gêne les mouvements moléculaires. Les macromolécules sont figées et les espaces libres restent inchangés. Le volume libre est donc pratiquement constant. L'augmentation de volume constatée est due à la partie occupée (vibration des molécules, mouvements browniens). Le volume total à la température  $T$  peut donc s'écrire :

$$V = V_1 + V_0 + \left(\frac{dV}{dT}\right)_g T \quad [23]$$

avec  $\left(\frac{dV}{dT}\right)_g = \beta_g =$  coefficient d'expansion volumique du verre.

A une température supérieure à  $T_g$ , il s'ajoute, à cet effet d'expansion volumique, un excès de volume libre  $\Delta V$ . En effet, l'enthalpie libre totale du composé dépend du volume libre par l'intermédiaire de l'entropie. Pour obtenir un état d'équilibre thermodynamique correspondant à un minimum de l'enthalpie libre, il est nécessaire que le volume libre diminue lorsque la température décroît. Lors de l'évolution de température ( $T > T_g$ ), les macromolécules s'ajustent de telle sorte que le volume libre corresponde au minimum d'enthalpie libre à la température considérée. Si l'évolution de la température est suffisamment lente, le polymère est véritablement dans un état d'équilibre thermodynamique.

Cette variation du volume libre et du volume spécifique du polymère avec la température est reportée sur la figure 35.

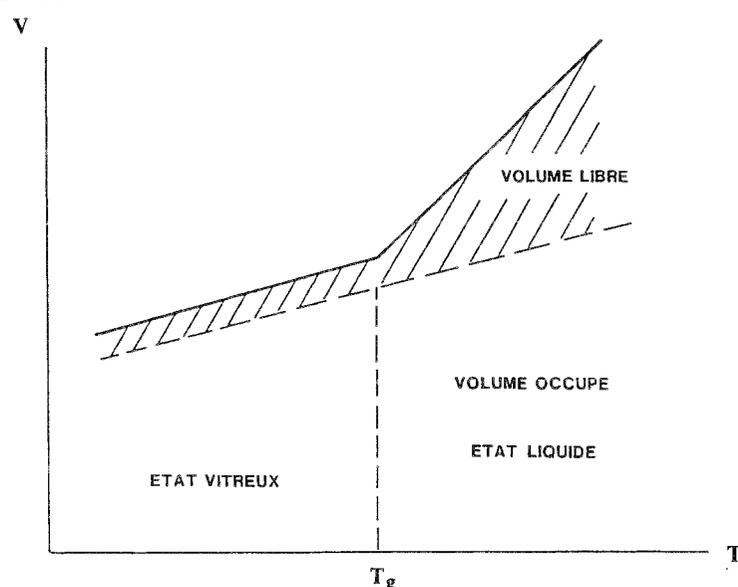


Figure 35 : Variations du volume spécifique avec la température

On peut évaluer l'excès de volume libre  $\Delta V$  à la température  $T$  à partir de la figure 36.

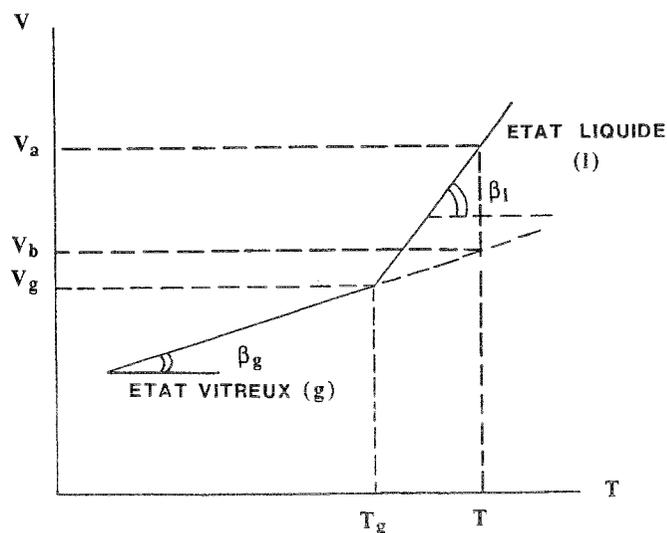


Figure 36 : Variations du volume spécifique avec la température - Représentation de l'excès de volume libre  $\Delta V = V_a - V_b$

$$\Delta V = V_b - V_a = [V_g + \beta_l (T - T_g)] - [V_g - \beta_g (T - T_g)] \quad [24]$$

$$\Delta V = (\beta_l - \beta_g) (T - T_g) \quad [25]$$

On peut alors définir la fraction de volume libre par la relation :

$$f_0 = \frac{V_0 + \Delta V}{V} \quad [26]$$

Dans le voisinage de la température de transition vitreuse,  $V \approx V_g$  et la fraction de volume libre peut être approximée par la relation :

$$f_0 \approx \frac{V_0 + \Delta V}{V_g} = \frac{V_0}{V_g} + \frac{\beta_l - \beta_g}{V_g} (T - T_g) \quad [27]$$

Soit :  $f_0 \approx f_g + \Delta\alpha (T - T_g) \quad [28]$

avec :  $f_g = \frac{V_0}{V_g}$  et  $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g = (\beta_l - \beta_g) \frac{1}{V_g}$

$f_g$  est la fraction de volume libre à  $T_g$ . Pour un grand nombre de verres organiques, c'est une constante :  $f_g = 0,025$  (31).

#### 1.5.4.3. Transition vitreuse et mobilité moléculaire

La connaissance de la température de transition vitreuse présente, outre un intérêt scientifique, une importance technique car elle intervient directement dans la mise en oeuvre et le façonnage des matières plastiques du fait des modifications des propriétés mécaniques de la substance au passage de cette température.

Cette notion de  $T_g$  est directement liée à la notion de mobilité dans la molécule et de mouvement des chaînes polymériques. Ainsi, à basse température, les molécules font preuve d'un minimum de mobilité. Le polymère tend donc à être dur, transparent, cassant et ressemble à un verre.

Lors d'une élévation de température, les molécules recevant un apport d'énergie thermique vont devenir plus mobiles. Cette mobilité nécessite des espaces libres supplémentaires, ce qui provoque une dilatation du corps. Le polymère se transforme en un liquide visqueux, ou, pour des poids moléculaires plus élevés, passent de l'état de verre à l'état de caoutchouc. Ce domaine transitoire est souvent assimilé à un état viscoélastique (32,33,34).

En augmentant encore la température, le polymère passe de l'état de caoutchouc à l'état de liquide visqueux.

Ces évolutions sont représentées schématiquement sur la figure 37 où est reporté le module élastique  $E$  du polymère en fonction de la température  $T$ .

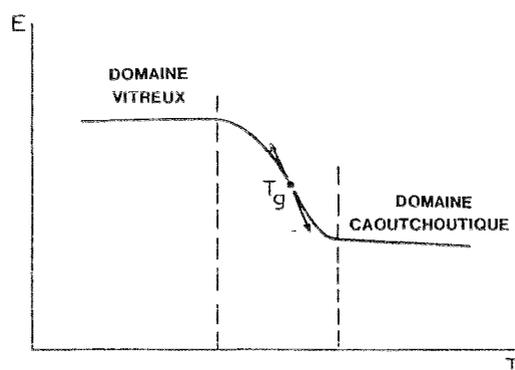


Figure 37 : Evolution du module élastique en fonction de la température

TROTIGNON et al. (35) fournissent une interprétation moléculaire de la transition vitreuse. L'acte élémentaire de tout mouvement est une rotation autour d'une liaison simple, les liaisons multiples et les noyaux aromatiques étant rigides. Cette rotation conserve l'angle de valence, comme le montre la figure 38.

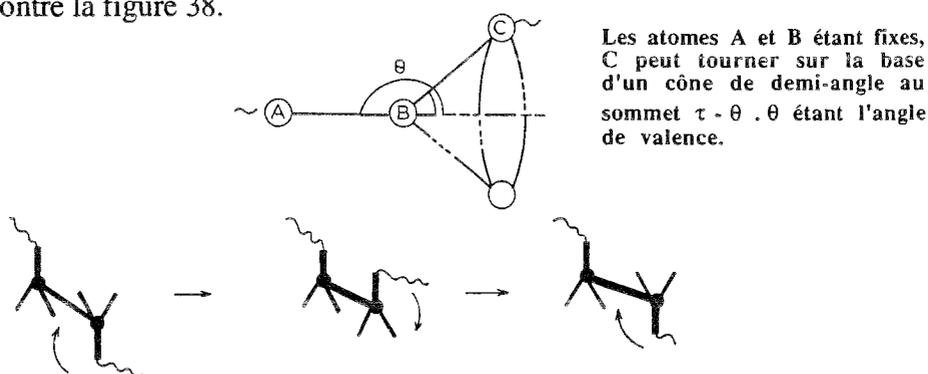


Figure 38 : Rotations possibles autour d'une liaison covalente de deux carbones  $sp^3$

Cette rotation est favorisée par une élévation de température et est défavorisée par la rigidité du squelette, l'encombrement des groupements latéraux, les liaisons covalentes entre ces groupements et des molécules voisines.

Dans les polymères, les rotations peuvent être isolées ou coordonnées sur des segments plus ou moins longs du squelette macromoléculaire.

Dans une molécule, quatre types de mouvements peuvent être distingués (ils sont ici classés par ordre croissant d'énergie) :

- 1 - vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre. Elles permettent de garder constants les distances et angles de liaison (figure 39, 1)
- 2 - mouvements limités à quelques atomes de carbone. Ils entraînent une rotation de courts segments de chaînes (quelques unités monomères) (figure 39, 2)

- 3 - mouvements d'enroulements et de déroulements des chaînes. Ils entraînent des rotations coordonnées sur des longs segments (plusieurs dizaines d'unités monomères (figure 39, 3))
- 4 - mouvements des chaînes entières les unes par rapport aux autres (figure 39, 4).

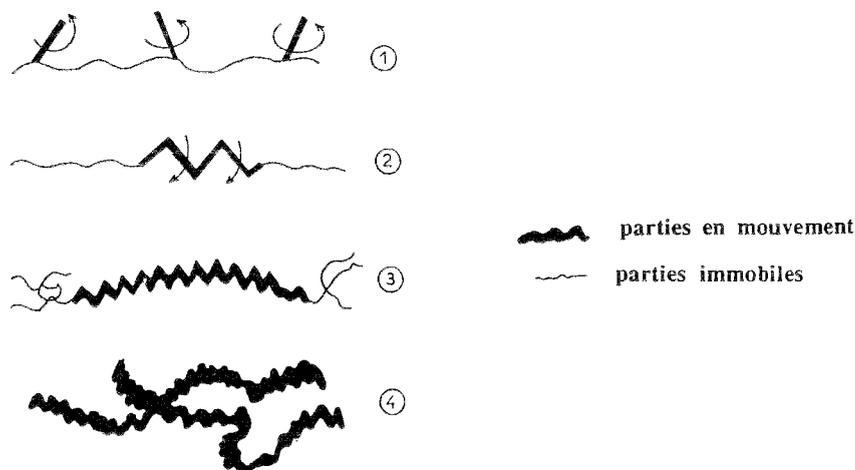


Figure 39 : Mouvements moléculaires observables

D'une façon générale, les mouvements de type 1 et 2 sont d'origine enthalpique, c'est à dire qu'ils utilisent uniquement l'énergie interne de la molécule. Ils sont présents quelle que soit la température envisagée. En revanche, les mouvements de type 3 ou 4 nécessitent une énergie thermique suffisante pour écarter les chaînes les unes des autres. Ils n'apparaissent qu'à partir d'une température caractéristique : la température de transition vitreuse.

#### 1.5.4.4. Facteurs influençant la température de transition vitreuse

##### ✦ masse moléculaire

FOX et FLORY (36) ont établi expérimentalement que  $T_g$  varie linéairement avec l'inverse de la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$ , tout du moins pour des polymères de masses supérieures à 5 000.

Ainsi, la formule suivante a été proposée :

$$T_g = T_{g_\infty} - \frac{K}{M_n} \quad [29]$$

où  $T_g$  est la température de transition vitreuse à une masse  $M_n$   
 $T_{g_\infty}$  est la température de transition vitreuse à masse  $M_n$  infinie

$K$  est la constante expérimentale déterminée par la pente de la droite représentant  $T_g$  en fonction de  $1/M_n$ .

Pour le polystyrène, il a été noté que  $T_g$  augmente avec la masse moléculaire moyenne en poids  $M_p$  (figure 40). A partir d'une masse de l'ordre de 20 000,  $T_g$  reste sensiblement constante.

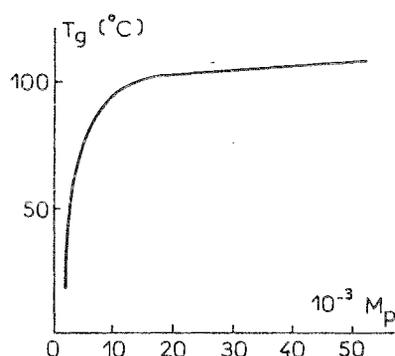


Figure 40 : Variations de la température de transition vitreuse du polystyrène avec sa masse moléculaire (37)

COWIE (38), ainsi que CLAUDY et al. (39) proposent pour le polystyrène un autre modèle qui définit deux zones dans lesquelles  $T_g$  varie linéairement avec le logarithme népérien de la masse moléculaire :

- la première pour  $1 < DP_p < 25$
- la seconde, avec une pente plus faible, pour  $25 < DP_p < 450$

$DP_p$  étant le degré de polymérisation moyen en poids, égal au rapport de la masse moléculaire en poids  $M_p$  sur la masse moléculaire  $M_0$  de l'unité structurale.

Pour  $DP_p > 450$ ,  $T_g$  est pratiquement constante et égale à 110°C.

#### ✦ Degré de ramification

La théorie du volume libre peut être utilisée pour comprendre de quelle manière la ramification induit une diminution de la température de transition vitreuse. En effet, un polymère linéaire possède deux extrémités. La ramification introduit plus de terminaisons de chaînes et produit un apport de volume libre. En l'occurrence, s'il y a  $m$  branchements, il y aura  $(m+2)$  terminaisons et  $T_g$  sera alors décrit par la relation suivante (40) :

$$T_g = T_{g_{\infty}} - \frac{k(m+2)}{2M_n} \quad [30]$$

- où  $T_g$  est la température de transition vitreuse à une masse  $M_n$   
 $T_{g_{\infty}}$  est la température de transition vitreuse à masse  $M_n$  infinie  
 $K$  est une constante  
 $m$  est le nombre de branchements

En réalité, il faut être prudent quant aux effets de la ramification sur la valeur de  $T_g$  et tenir compte en particulier de l'encombrement stérique des groupes latéraux.

#### ✦ Degré de réticulation

La température de transition vitreuse est d'autant plus élevée que le degré de réticulation est important. Cela se conçoit aisément dans la mesure où la réticulation crée des liaisons entre les chaînes polymériques. Par conséquent, le volume libre diminue, donc  $T_g$  augmente.

#### ✦ Polarité des constituants

Plus les constituants du squelette ou des chaînes latérales sont polaires, plus les interactions inter et intramoléculaires sont nombreuses (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals), et plus les mouvements moléculaires sont réduits. Une énergie plus importante est donc nécessaire pour vaincre les limites à la mobilité. Par conséquent, la valeur de la température de transition vitreuse est plus importante (40).

On peut comparer à ce propos les transitions vitreuses attribuées respectivement au polypropylène (apolaire) et au poly(chlorure de vinyle) (polaire) (voir tableau VII).

Symbole normalisé	Nom chimique	Formule	$T_g$ (°C)
PP	Polypropylène	$\begin{array}{c} -(-\text{CH}_2 - \text{CH}-)_n- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0
PVC	Poly(chlorure de vinyle)	$\begin{array}{c} -(-\text{CH}_2 - \text{CH}-)_n- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	87

Tableau VII : Influence des groupements polaires sur  $T_g$

#### ✦ Encombrement des substituants

Prédire l'influence de la forme ou de la taille des substituants du polymère sur la valeur de  $T_g$  est difficile dans la mesure où les effets impliqués sont multiples. Les facteurs stériques dus au remplacement d'un groupe par un plus petit ou un plus volumineux font adopter à la chaîne polymérique une configuration différente. Le volume libre est donc affecté. Augmenter le volume libre diminue  $T_g$ , mais réduire la libre rotation autour de la chaîne carbonée principale en augmentant l'encombrement des substituants amène une élévation de  $T_g$ .

Ainsi, de longues chaînes latérales vont écarter les chaînes principales les unes des autres et augmenter le volume libre en jouant le rôle de plastifiant. Le tableau VIII illustre le phénomène en rassemblant les valeurs de  $T_g$  pour quelques polyacrylates d'alkyle.

Symbole normalisé	Nom chimique	Formule	$T_g$ (°C)
PMA	Poly(acrylate de méthyle)	$\begin{array}{c} -(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n- \\   \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	9
PBA	Poly(acrylate de butyle)	$\begin{array}{c} -(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n- \\   \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O}-\text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	- 22
POA	Poly(acrylate d'octyle)	$\begin{array}{c} -(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n- \\   \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$	- 65

Tableau VIII : Influence de  $T_g$  pour quelques polyacrylates d'alkyles

Par contre, si les groupes latéraux sont massifs, rigides et proches de la chaîne principale, une résistance considérable à la rotation apparaît correspondant à une augmentation de  $T_g$  (37). Des exemples sont donnés dans le tableau IX.

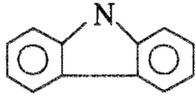
Symbole normalisé	Nom chimique	Formule	T <sub>g</sub> (°C)
PP	Polypropylène	$\text{-( - CH}_2\text{ - CH - )}_n\text{-}$ $\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0
PS	Polystyrène	$\text{-( - CH}_2\text{ - CH - )}_n\text{-}$ 	100
PVP	Poly(pyrrolidone de vinyle)	$\text{-( - CH}_2\text{ - CH - )}_n\text{-}$ $\begin{array}{c}   \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$	175
PVK	Poly(carbazone de vinyle)	$\text{-( - CH}_2\text{ - CH - )}_n\text{-}$ 	211

Tableau IX : Effet de l'encombrement stérique sur les valeurs de T<sub>g</sub>

#### ✿ Plastification

Les plastifiants sont des substances de poids moléculaires relativement bas et de faible volatilité. Lorsqu'ils sont ajoutés à un polymère, ils agissent comme les solvants et diminuent la température de transition vitreuse.

Ce type de plastification, appelé plastification externe, n'a pas un effet constant. Après un certain temps, le plastifiant va migrer vers la surface du film et le fragiliser. Ce phénomène n'est pas surprenant puisque les plastifiants sont des molécules relativement petites et mobiles comparées à celles du polymère. Leur perte va créer une augmentation de T<sub>g</sub>.

Une plastification interne peut se produire, comme nous l'avons vu dans le précédent paragraphe, lorsque le polymère comprend de longues chaînes latérales, contribuant à une diminution de T<sub>g</sub>.

### \* Copolymérisation

- *Cas des polymères statistiques* : par différentes approches théoriques, certains auteurs (41,42) ont montré une variation linéaire de  $T_g$  en fonction de la composition en monomères A et B. Si  $T_{g_a}$  et  $T_{g_b}$  sont les températures de transition vitreuse théoriques de A et B respectivement, la température de transition vitreuse du polymère final sera alors intermédiaire entre  $T_{g_a}$  et  $T_{g_b}$ . L'expression théorique donnée par GORDON et TAYLOR (29,30) est de la forme :

$$T_g = (W_a T_{g_a} + K W_b T_{g_b}) \left( \frac{1}{(W_a + K W_b)} \right) \quad [31]$$

où :  $W_a, W_b$  : fractions en poids de A et B

$K$  : rapport constant des coefficients d'expansion de A et B

$$K = \frac{\Delta\beta_b}{\Delta\beta_a} \quad [32]$$

Cette relation conduit à une loi d'additivité simple des volumes libres :

$$V = W_a V_a + W_b V_b \quad [33]$$

$V, V_a, V_b$  : volumes spécifiques respectivement du copolymère et des monomères A et B.

Cette dernière relation permet d'accéder facilement à la valeur  $V$  par des mesures de  $T_g$  sur les monomères correspondants A et B.

- *cas des polymères greffés ou séquencés* : la situation est alors tout à fait différente, comme le montre la figure 41.

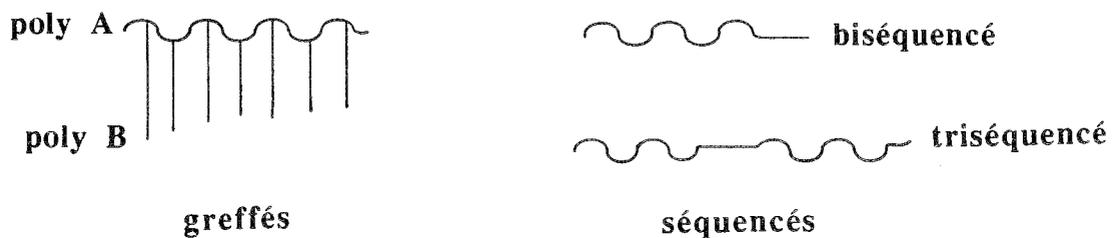


Figure 41 : Représentation schématique de polymères greffés et séquencés

En effet, les copolymères sont formés de successions d'unités de même nature, poly A et poly B, dans la majorité non miscibles entre elles. On obtient alors une ségrégation de phase qui se traduit par la présence de deux  $T_g$ . En fonction de la température, plusieurs situations sont envisageables :

- des températures de transition vitreuse du même ordre de grandeur que celles des homopolymères respectifs,

- un déplacement vers une température intermédiaire des deux  $T_g$  puisqu'il est très difficile d'obtenir une ségrégation de phase complète,

- enfin, un troisième  $T_g$  qui, lui, reflète l'existence d'une interface entre les deux phases de diverses compositions. Cette situation reste un cas rare.

#### ✿ Paramètres expérimentaux

Pour un matériau donné, la valeur de la température de transition vitreuse dépend de plusieurs paramètres expérimentaux tels que l'âge du matériau, la vitesse de montée en température.

La durée et la température de vieillissement (sous  $T_g$ ) peuvent avoir une influence sur la position de la zone de transition vitreuse (45).

La figure 42 montre les variations de  $T_g$  en fonction du temps de vieillissement et pour différentes températures de vieillissement, dans le cas du poly(éthylène téréphtalate) (PET). D'une part on observe un déplacement de  $T_g$  vers les hautes températures lorsque la durée de vieillissement augmente. D'autre part, on constate que  $T_g$  augmente également lorsque la température de vieillissement s'accroît.

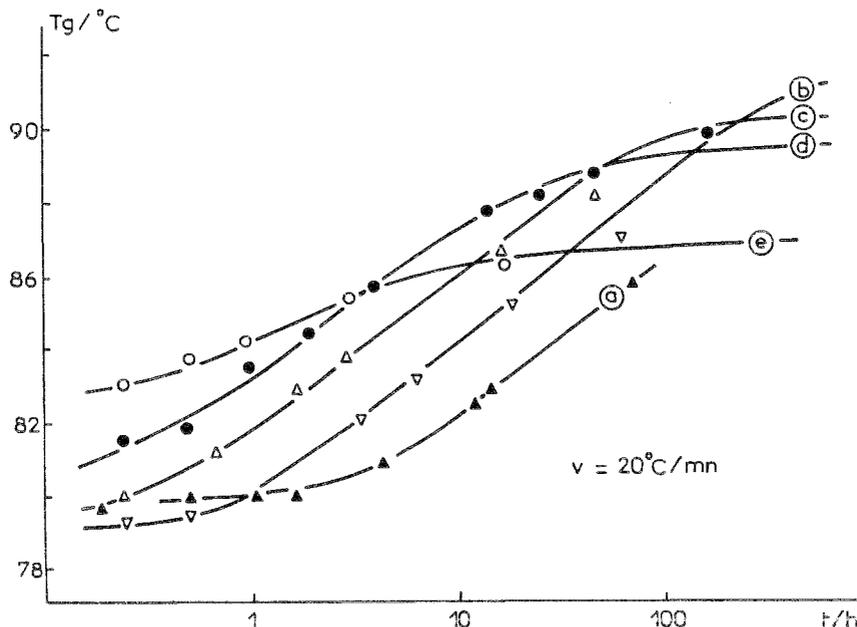


Figure 42 : Déplacements de  $T_g$  avec le temps de vieillissement et pour différentes températures de vieillissement et une vitesse de montée en température de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  (46) :

a)  $T = 50^\circ\text{C}$ ; b)  $T = 55^\circ\text{C}$ ; c)  $T = 60^\circ\text{C}$ ; d)  $T = 65^\circ\text{C}$ ; e) :  $T = 70^\circ\text{C}$

Le point de transition vitreuse dépend aussi de la vitesse de refroidissement. En refroidissant le polymère à une vitesse lente, on permet au réajustement configurationnel de se produire à plus basse température et la transition vitreuse est déplacée à une température plus faible. Le phénomène est représenté sur la figure 43.

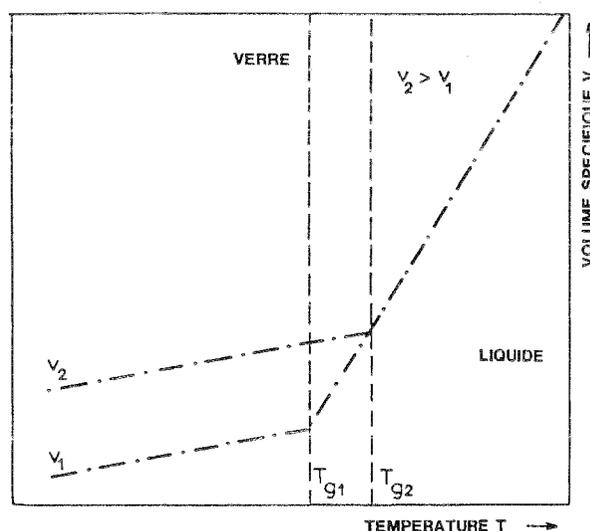


Figure 43 : Variation du volume spécifique  $V$  en fonction de la température pour deux vitesses de refroidissement  $v_1$  et  $v_2$  (46)

La vitesse de montée en température de l'analyseur enthalpique différentiel a également une importance. La figure 44 décrit l'évolution de l'endotherme de transition vitreuse en fonction de la température dans le cas du PET. On constate que le pic endothermique est déplacé vers les hautes températures lorsque la vitesse de montée en température s'accroît.

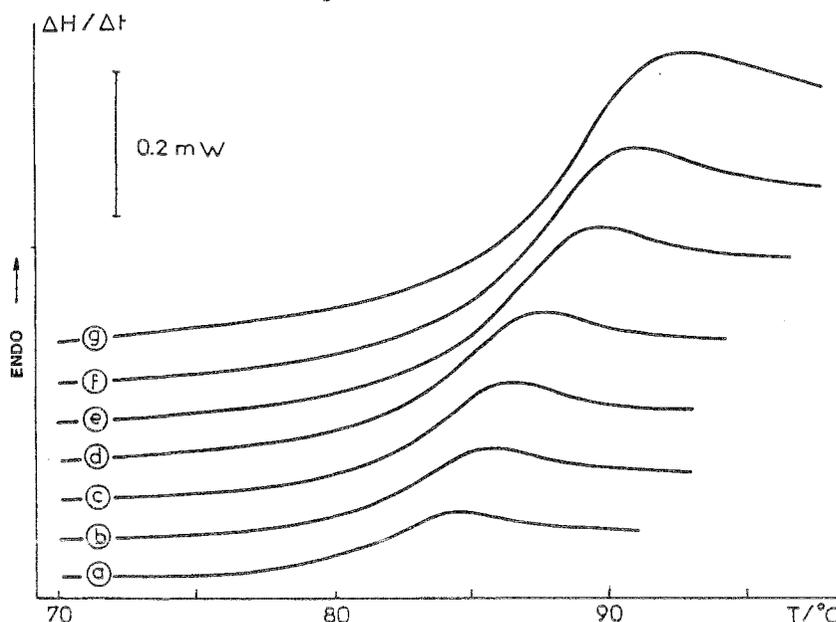


Figure 44 : Evolution du pic de transition vitreuse pour différentes vitesses de montée en température (46) a)  $v = 15^\circ\text{C}/\text{min}$ ; b)  $v = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ ; c)  $v = 25^\circ\text{C}/\text{min}$ ; d)  $v = 30^\circ\text{C}/\text{min}$ ; e)  $v = 40^\circ\text{C}/\text{min}$ ; f)  $v = 50^\circ\text{C}/\text{min}$ ; g)  $v = 60^\circ\text{C}/\text{min}$

Les résultats d'analyse enthalpique différentielle ne seront donc comparables que s'ils ont été définis dans des conditions similaires, avec des paramètres expérimentaux rigoureusement définis.

✦ Bilan

Le tableau X regroupe les différents facteurs influençant la valeur de la température de transition vitreuse et décrit leur effet lorsque leur valeur s'accroît.

		Effet sur $T_g$	
		$T_g \uparrow$	$T_g \downarrow$
Paramètres structuraux	Masse moléculaire	X	
	Degré de ramification		X
	Degré de réticulation	X	
	Polarité constituants	X	
	Encombrement des substituants	X	X
	Plastification		X
	Copolymérisation	variable selon la composition	
Paramètres expérimentaux	Durée de vieillissement (sous $T_g$ )	X	
	Température de vieillissement (sous $T_g$ )	X	
	Vitesse de refroidissement	X	
	Vitesse de montée en température	X	

Tableau X : Bilan de l'influence des paramètres structuraux et expérimentaux sur les valeurs de  $T_g$

La température de transition vitreuse n'est pas une constante et elle peut devenir un indicateur de l'état structural du matériau.

## **1.6. Cas des alkydes**

### **1.6.1. Définition**

Le terme alkyde s'applique à un groupe de résines synthétiques polyesters modifiées à l'huile.

Tandis qu'au début de leur fabrication, "alkyde" ne désignait que des polyesters non modifiés, le terme aujourd'hui est élargi et concerne les dérivés d'esters polymérisés avec des acides gras. Il en résulte que le terme "résine oléoglycérophtalique" ou "résine glycérophtalique" est souvent mieux adapté. Nous verrons toutefois que le polyol peut être autre chose que de la glycérine et le polyacide autre chose que de l'anhydride phtalique (47,48).

### **1.6.2. Matières premières**

Les résines alkydes sont obtenues par polycondensation d'alcools polyhydroxylés et d'acides polyfonctionnels en présence d'huile glycéride ou d'huiles d'acides gras dérivés.

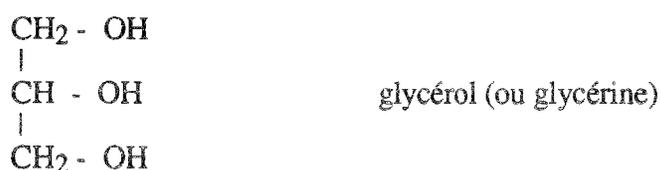
Selon la nature et la quantité de ces trois composants, une variété importante de résines et liants est obtenue. Si la glycérine a longtemps été le polyol le plus employé, d'autres alcools tels le pentaérythritol s'utilisent de plus en plus.

Parmi les acides polyfonctionnels ou leurs anhydrides, l'anhydride phtalique est le plus largement utilisé. La nature de l'huile ainsi que ses proportions dans la résine affectent les propriétés du revêtement telles que le séchage, la brillance, la couleur, la durabilité, la flexibilité des chaînes, la résistance aux intempéries, la dureté et la résistance à la chaleur (47).

### **1.6.3. Les huiles siccatives**

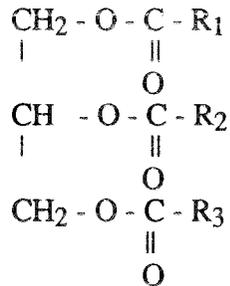
#### **1.6.3.1. Généralités**

Les huiles siccatives sont des esters insaturés. Le cas le plus étudié est représenté par les triesters du glycérol de formule générale :



Dans ce cas, les trois fonctions -OH de l'alcool sont estérifiées par trois acides gras. Ces acides peuvent être identiques ou différents, saturés ou insaturés. C'est cette différence dans les substituants acides qui confère aux huiles leurs propriétés. Ces acides présentent habituellement une chaîne carbonée linéaire à nombre pair d'atomes de carbone.

La structure générale des huiles glycérides est :



où R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> sont les résidus d'acides gras.

Les principaux acides gras utilisés sont :

acide palmitique (saturé)      C<sub>15</sub> H<sub>31</sub> COOH

acide stéarique (saturé)      C<sub>17</sub> H<sub>35</sub> COOH

acide arachidique (saturé)    C<sub>19</sub> H<sub>39</sub> COOH

acide oléique (monoéthylénique en C<sub>18</sub>)



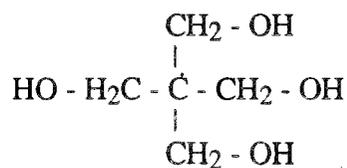
acide linoléique (diéthylénique en C<sub>18</sub>)



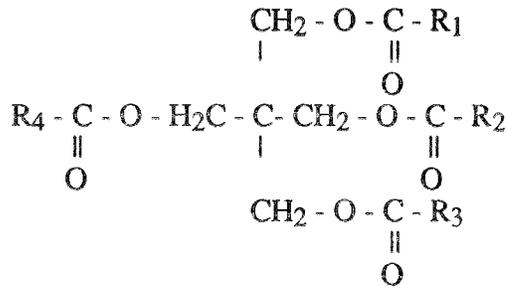
acide linoléique (triéthylénique en C<sub>18</sub>)



Si les triglycérides sont largement utilisés dans l'industrie, les tétraglycérides les remplacent de plus en plus. Ainsi, le glycérol est remplacé par le pentaérythritol dont la formule chimique est la suivante :



L'huile glycéride correspondante aura donc la structure générale représentée ci-dessous :



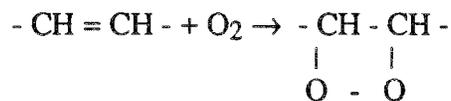
où R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> sont les résidus d'acides gras

### 1.6.3.2. Obtention du film

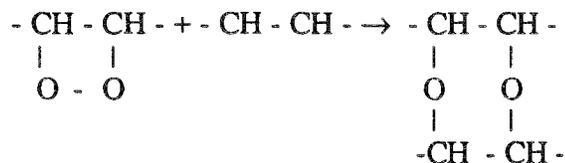
La siccativité est la propriété que possède une huile étalée en couche mince de donner, par une suite de transformations chimiques, un film solide, adhérent au support et ne présentant plus les propriétés de l'huile initiale (2).

Comment s'opère cette transformation? Le film est obtenu par séchage à l'air et plus précisément par oxydation du liant par l'oxygène de l'air. En effet, d'une manière générale, une double liaison carbone-carbone est une fonction très vulnérable. Ainsi les huiles siccatives, insaturées de par leurs acides gras constitutifs, sont sensibles à l'oxydation par l'air.

Le mécanisme de la formation du feuil a fait l'objet de plusieurs hypothèses, le phénomène restant encore mal connu. Selon ENGLER et al. (49), l'oxygène de l'air se fixerait sur la liaison éthylénique et conduit à la formation de groupes peroxydiques cycliques :



Le feuil se produirait de la manière suivante :

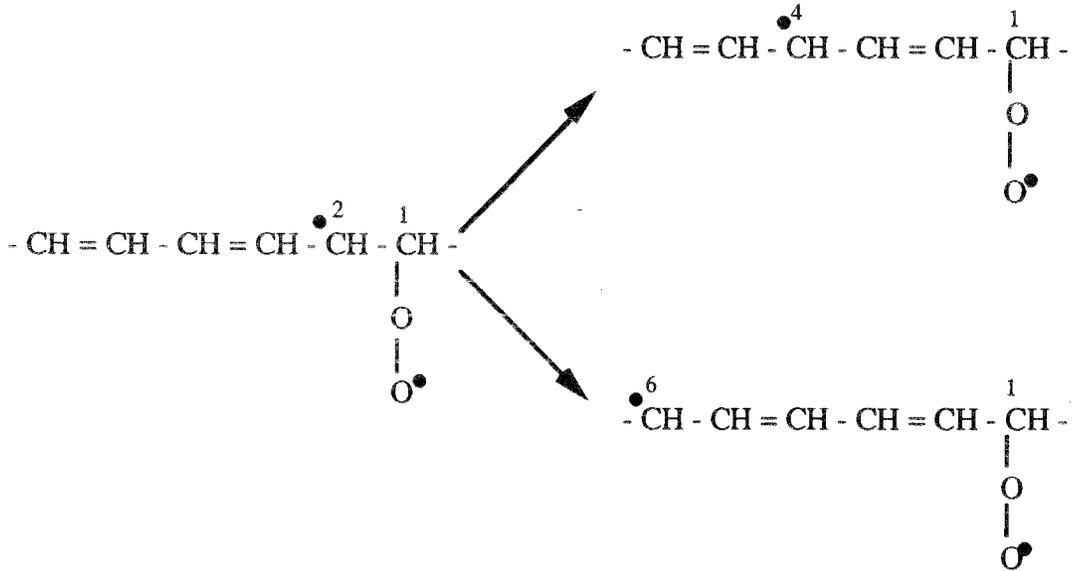


Deux molécules s'accrocheraient par ce processus et la réaction pourrait se produire de proche en proche jusqu'à formation du film.

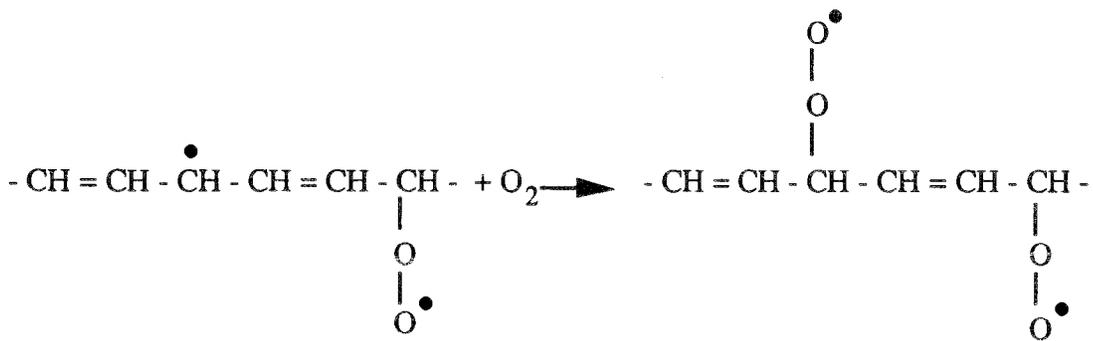
Le mécanisme proposé par ENGLER (49) a été le seul admis pendant 40 ans, sans qu'il ait été possible de lui donner une preuve expérimentale absolue.

Selon CRIEGEE et al. (50), l'action de l'oxygène conduit à l'apparition d'hydroperoxydes en  $\alpha$  de la double liaison plutôt qu'à la formation de peroxydes cycliques. Dans ce cas :

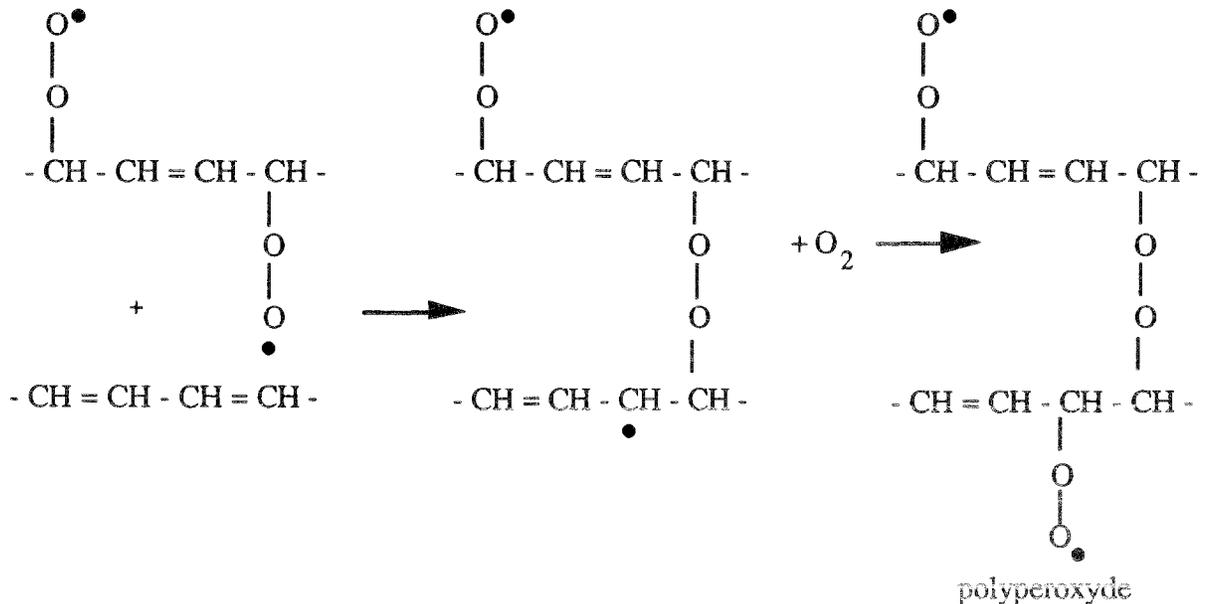




L'oxygène peut à nouveau réagir avec les carbones radicalaires :



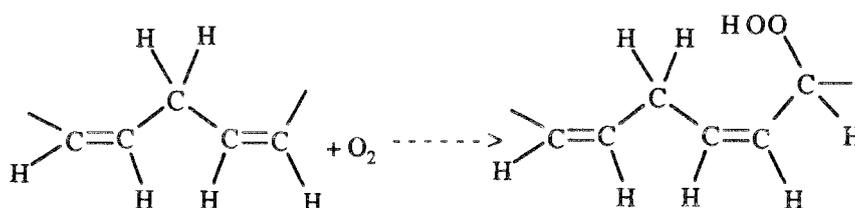
La réticulation se produit lorsqu'un double radical attaque des doubles liaisons de molécules voisines. Des polyperoxydes sont alors formés.



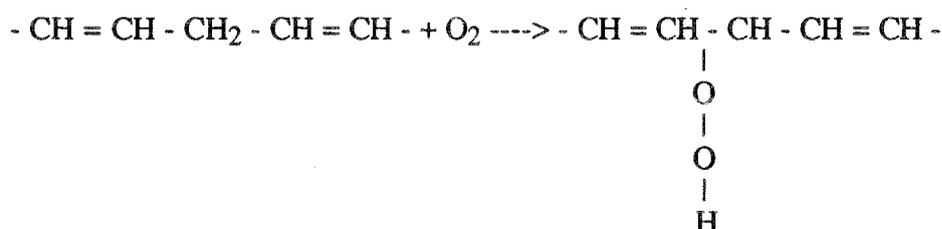
Les polyperoxydes, généralement stables, peuvent être décomposés sous l'action de la lumière et de la chaleur, pour former des radicaux alkoxy  $RC - O^\bullet$ . Ceux-ci, à leur tour, peuvent réagir avec des doubles liaisons pour créer des liaisons éther  $RC - O - CR$ .

✿ Cas des systèmes non conjugués

Deux hypothèses ont été émises : la première considère que l'attaque des doubles liaisons par l'oxygène conduit simultanément à la formation d'hydroperoxydes et au réarrangement des doubles liaisons. Ainsi aucune insaturation ne disparaît :



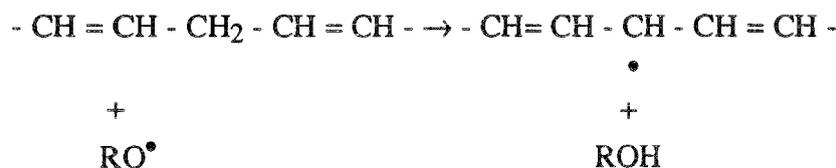
La seconde propose la formation d'hydroperoxyde sur le carbone en  $\alpha$  de la double liaison :



Sous l'action des siccatifs ou de la lumière et de la chaleur, l'hydroperoxyde se décompose :

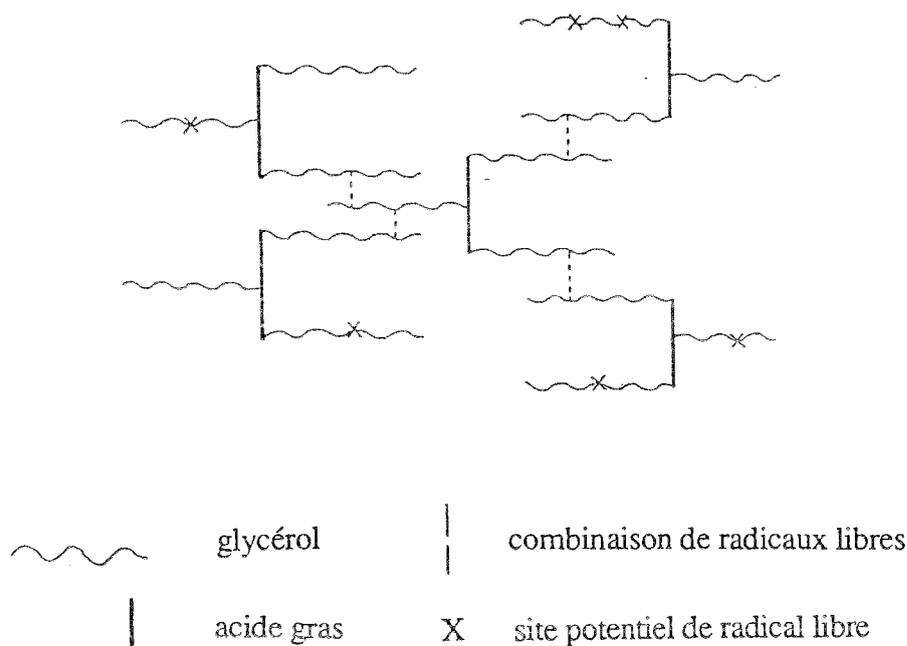


Le radical libre  $RO^\bullet$  formé peut arracher un atome d'hydrogène à un second groupe méthylénique entre deux doubles liaisons. Il se produit alors un transfert de radical :



Le nouveau radical ainsi formé peut se réorganiser pour conduire à des formes conjuguées :

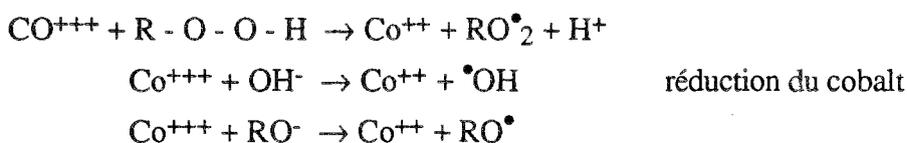
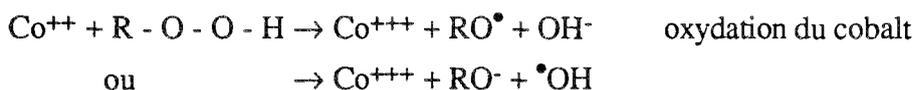




### 1.6.3.3. Action des siccatifs

La transformation de l'huile liquide en film solide requiert un temps long, inacceptable commercialement, en particulier avec les systèmes non-conjugués. Si l'on veut réduire ce temps au maximum, il faut aider cette transformation avec l'aide d'un catalyseur d'oxydation encore appelé siccatif. Les siccatifs sont des combinaisons avec un acide organique de certains métaux de transition dont le caractère commun est d'être polyvalents et de présenter plusieurs degrés d'oxydation.

Cobalt et manganèse sont les métaux siccatifs les plus utilisés. Ces métaux augmentent la probabilité de décomposition des hydroperoxydes par formation d'un système rédox. Dans le cas du cobalt, on obtient :



Les solutions de dérivés organiques du cobalt présentent un certain pouvoir colorant. Au degré inférieur d'oxydation du métal, la solution est violette. Au degré supérieur, elle est verte. Cette coloration peut être gênante dans les formulations de certaines finitions.

Il est possible de réduire la dose de cobalt nécessaire et donc d'obtenir une coloration moindre, en lui associant d'autres métaux. Ainsi, le zirconium ou le cérium augmentent l'activité du cobalt par action synergétique. Ces métaux sont très souvent considérés comme siccatifs mais n'en sont pas réellement. On les y assimile parce qu'ils sont également introduits sous forme de dérivés organiques solubles pour obtenir certains résultats particuliers. Calcium, zinc et aluminium appartiennent à cette catégorie de métaux.

## **II - Matériels et méthodes**

### **2.1. Echantillonnage**

#### **2.1.1. Résine utilisée**

Il s'agit d'une résine alkyde modifiée par une huile siccative de soja qui nous a été fournie par la société Robbe (Compiègne).

Les principaux constituants sont l'anhydride phtalique, le pentaérythritol et l'huile de soja. La composition en acide gras de cette huile est donnée dans le tableau XI.

Acide gras	%
Palmitique	11,5
Stéarique	3,8
Oléique	22,9
Linoléique	55,3
Linoléinique	4,5
Arachidique	2,0

Tableau XI : Composition en acide gras de l'huile de soja

La distribution macromoléculaire nous a été donnée par la société Robbe et figure dans le tableau XII

Masse moléculaire en nombre $\overline{M}_n$	4570
Masse moléculaire en poids $\overline{M}_p$	16000
Polydispersité I	3,5
Masse moyenne en z $\overline{M}_z$	44000

Tableau XII : Distribution macromoléculaire de la résine

Pour compléter ce tableau, nous rappelons quelques définitions :

- Masse moléculaire en nombre  $\overline{M}_n$  :

S'il existe  $i$  espèces de macromolécules et si  $M_i$  est la masse moléculaire de l'espèce  $i$ , alors la masse moléculaire moyenne en nombre est égale à la somme des masses moléculaires de chaque espèce  $i$  présente, affectées d'un coefficient. Celui-ci est égal au rapport du nombre de macromolécules de l'espèce  $i$  au nombre total de macromolécules. On a alors :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i M_i \left( \frac{N_i}{\sum_i N_i} \right) \quad [34]$$

- Masse moléculaire en poids  $\overline{M}_p$  :

Si  $p_i$  est le poids de l'espèce  $i$ , alors :

$$\overline{M}_p = \sum_i M_i \left( \frac{p_i}{\sum_i p_i} \right) = \sum_i M_i \left( \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} \right) = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad [35]$$

- Masse moyenne en z  $\overline{M}_z$  :

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad [36]$$

Ces moyennes se classent dans l'ordre suivant :

$$\overline{M}_n < \overline{M}_p < \overline{M}_z$$

Elles s'écartent d'autant plus les unes des autres que l'hétérogénéité du polymère est grande. L'hétérogénéité de l'échantillon est également évaluée par l'indice de polydispersité ou indice de polymolécularité I. Celui-ci est défini par :

$$I = \frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n} \quad [37]$$

### 2.1.2. Réalisation de films

Cette résine est déposée sur des supports plans en acier inoxydable. Un applicateur permet d'obtenir une épaisseur constante tout le long des plaques d'acier. En effet, cet outil est constitué d'une barre métallique filetée en acier inoxydable calibrée pour produire une épaisseur de film humide donnée. Dans notre cas, nous avons choisi de réaliser des films humides de 60 µm d'épaisseur. Les plaques revêtues ont été placées sous une hotte pendant toute la durée de séchage à la température ambiante. Précisons que, pour faciliter la compréhension des phénomènes, nous avons choisi une résine la plus "simple" possible, c'est-à-dire sans siccatifs. Le temps de séchage est, de ce fait, important.

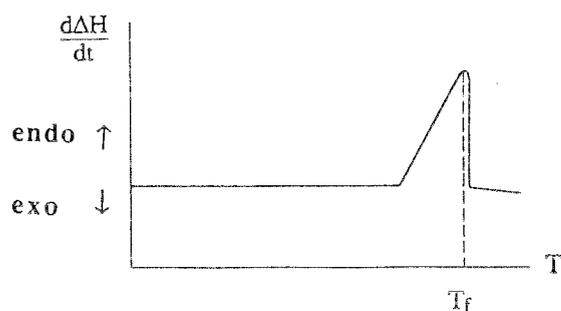
## 2.2. Techniques d'analyse

### 2.2.1. Analyse Enthalpique Différentielle

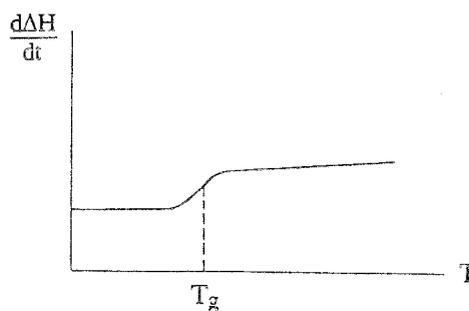
L'A.E.D., Analyse Enthalpique Différentielle (en anglais D.S.C. : Differential Scanning Calorimetry) est une technique qui consiste à mesurer la différence de puissance de chauffe entre la substance à étudier et un matériau de référence. Ce dernier ne doit pas présenter de transition ou de changement d'état dans le domaine de température étudié. Cette méthode d'analyse permet la détermination de grandeurs calorimétriques telles que l'enthalpie de fusion, la température de fusion, de cristallisation, etc...

Selon la nature de la substance étudiée, les enregistrements diffèrent. Les principaux types de courbes obtenues sont présentés sur la figure 45.

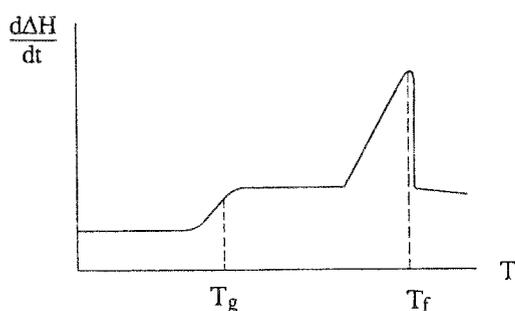
La résine alkyde étudiée est un thermodurcissable. Il faut donc s'attendre à obtenir des courbes type e), f) et g) de la figure 45.



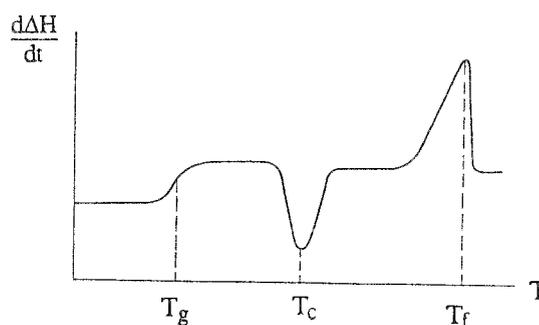
a) Fusion d'un polymère cristallisé  
( $T_f$ =température de fusion)



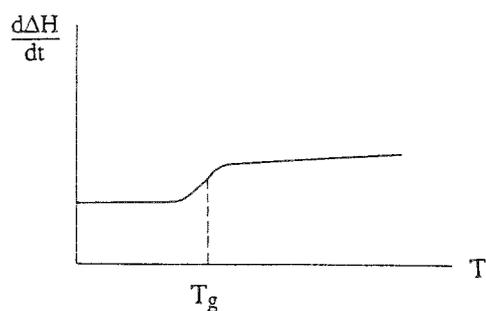
b) Transition vitreuse d'un verre  
( $T_g$ =température de transition vitreuse)



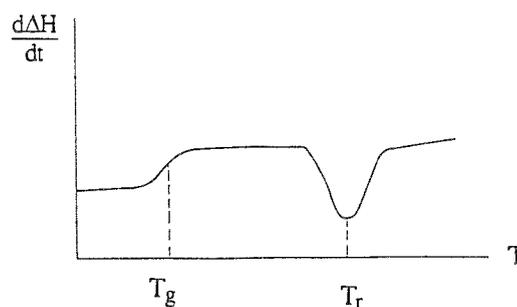
c) Système biphasé : verre/cristal  
(sans recristallisation du verre)



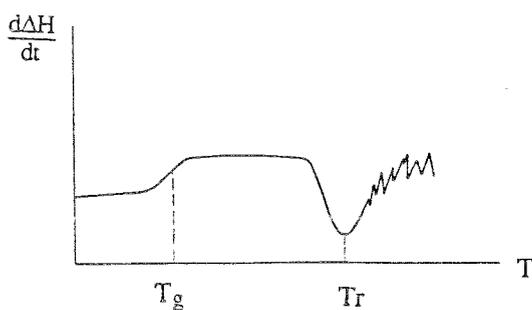
d) Transition verre/cristal  
( $T_c$ =Température de cristallisation)



e) Thermodurcissable à son taux  
maximum de transformation



f) Thermodurcissable en cours de  
réticulation ( $T_r$ = Température du pic  
exothermique de polymérisation résiduelle)



g) Thermodurcissable en cours de  
réticulation et présentant une dégradation

Figure 45 : Courbes enthalpiques pour différents types de matériaux

L'appareil utilisé est un D.S.C. 4 Perkin Elmer dont le schéma de principe est représenté sur la figure 46.

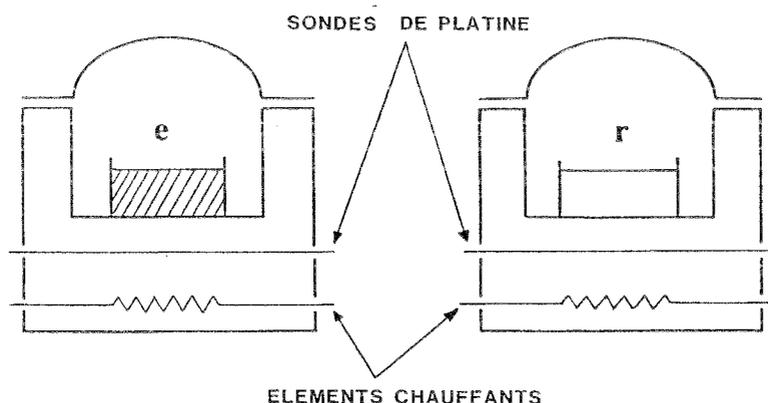


Figure 46 : Fours du DSC 4

e = échantillon

r = référence

Cet appareil est constitué de deux fours. L'un contient l'échantillon, l'autre la référence. L'échantillon est placé dans un creuset d'aluminium. La référence est constituée par un creuset vide.

Du fait de la présence d'éléments chauffants spécifiques à la référence et à l'échantillon, un système de compensation de puissance fonctionne sur ce type d'appareil. Le système est divisé en deux boucles de contrôle. L'une sert au contrôle de la température. Ainsi, la température de l'échantillon et de la référence peut augmenter à une vitesse prédéterminée qui est enregistrée.

La seconde boucle permet, lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence (à cause d'une réaction endothermique ou exothermique dans l'échantillon), d'ajuster la puissance d'entrée de manière à annuler cette différence. C'est le principe de la compensation de puissance. Ainsi, la température 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.

Un signal proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence est enregistré en fonction de la température.

Avant toute mesure quantitative, le calorimètre doit être étalonné en énergie et en température. Pour ce faire, nous avons utilisé l'Indium dont l'enthalpie de fusion et la température de fusion sont connues. Sur les calorimètres à compensation de puissance, le calibrage en température est dépendant de la vitesse. En conséquence, il est préférable d'effectuer cette

calibration à une vitesse d'utilisation courante telle que 10 K/min. Lorsque l'on travaille à une vitesse différente, une correction doit être apportée et la température réelle est alors donnée par :

$$T_r = T_0 - C \frac{dT}{dt} + D \quad [38]$$

où :  $T_r$  = température réelle de la transition

$T_0$  = température observée

$\frac{dT}{dt}$  = vitesse de montée en température

$C = 0,085$  (donné par le constructeur)

$D = 0,85$  pour une vitesse d'étalonnage de 10 K/min ( $D$  est à déterminer par l'expérimentateur)

### **2.2.2. Thermogravimétrie**

La méthode thermogravimétrique permet d'évaluer très rapidement la stabilité thermique d'un matériau et de définir avec précision le domaine de températures dans lequel le matériau peut être utilisé. Il est en effet important de vérifier si des dégradations peuvent intervenir au cours du recuit. Nous appellerons dégradation thermique tout phénomène d'évolution de la structure chimique lié à l'exposition du matériau à des températures élevées.

La thermogravimétrie mesure la variation de masse d'un échantillon lorsque celui-ci est chauffé, refroidi ou maintenu à température constante. Cette variation peut être une perte de masse (émission de gaz par l'échantillon) ou un gain de masse (fixation de gaz sur l'échantillon).

L'appareil utilisé est une thermobalance Sétaram TGA 92. La TGA 92 est principalement composée d'un four en graphite et d'une microbalance. Cette balance à fléau utilise un dispositif à détection optique et électronique assurant une grande sensibilité. En effet, des variations de masse de l'ordre du microgramme sont mesurables. Après avoir déposé l'échantillon dans un creuset, son positionnement dans le four est entièrement automatisé.

L'étalonnage en température est obtenu par la mesure des températures de fusion de l'Indium et du Bismuth qui valent respectivement 156,4°C et 271,3°C. L'étalonnage de la balance a été effectué à partir de la courbe de dégradation d'un PVC.

### III - Résultats

#### 3.1. Etudes préliminaires

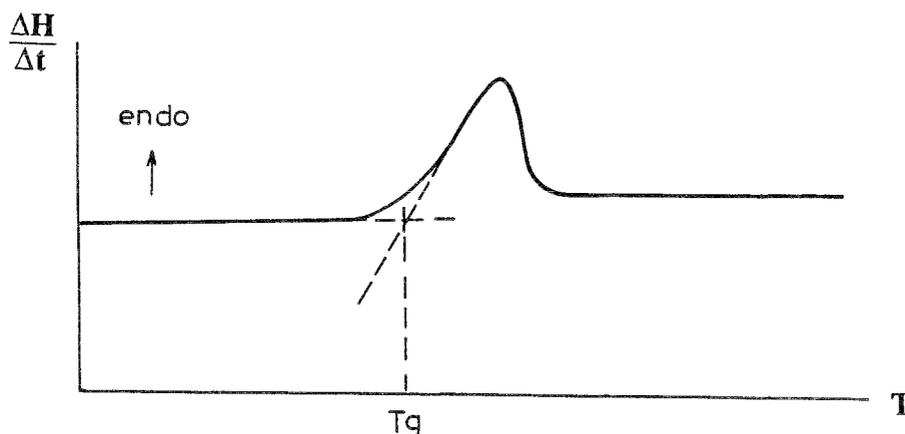
Cette première étude a pour but de déterminer les protocoles expérimentaux devant permettre la mesure de paramètres physiques caractéristiques de l'état structural du matériau lors du processus de vieillissement.

Nous avons vu précédemment (cf. § I - 1.5.4.) que la température de transition vitreuse était susceptible de remplir cette fonction. Aussi, allons-nous, dans un premier temps, essayer de mettre en évidence cette transition sur les films de résine dont nous disposons.

##### 3.1.1. Recherche de la température de transition vitreuse

Les premières courbes enthalpiques obtenues sont présentées sur les figures 47 et 48. Pour ces mesures, l'azote est utilisé comme gaz de balayage dans le four de l'analyseur enthalpique différentiel.

Pour toutes les courbes, la température de transition vitreuse sera déterminée par l'intersection de la ligne de base avec la ligne de plus grande pente du pic :



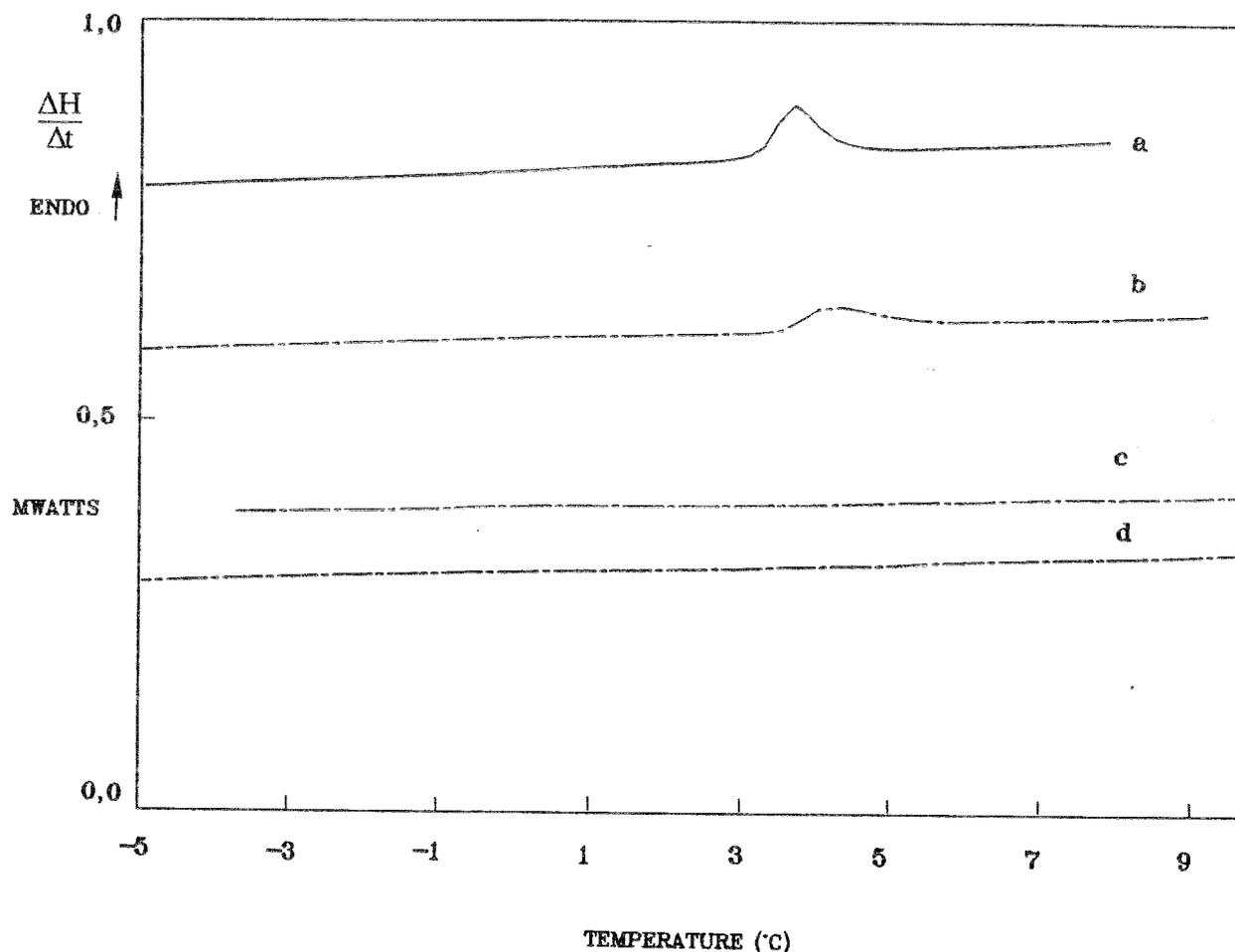


Figure 47 : Recherche de  $T_g$  après :

- a) un séjour du film de 4 mois à température ambiante  $V = 10^\circ\text{C}/\text{min}$
- b) rajeunissement,  $T_V = -15^\circ\text{C}$ ,  $\Delta t_V = 15 \text{ min}$ ,  $V = 20^\circ\text{C}/\text{min}$
- c) rajeunissement,  $T_V = -15^\circ\text{C}$ ,  $\Delta t_V = 15 \text{ min}$ ,  $V = 7^\circ\text{C}/\text{min}$
- d) rajeunissement,  $T_V = -15^\circ\text{C}$ ,  $\Delta t_V = 15 \text{ min}$ ,  $V = 10^\circ\text{C}/\text{min}$

Sur la courbe 47, la courbe a est obtenue à partir d'un échantillon de 10 mg prélevé dans le film de résine ayant séjourné 4 mois à température ambiante. Nous observons, pour une vitesse de recuit (vitesse de montée en température dans l'A.E.D.) de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , un pic endothermique vers  $3^\circ\text{C}$ .

Sur cet échantillon, nous procédons à un rajeunissement. Cela consiste à amener l'échantillon à une température légèrement supérieure à celle de sa transition vitreuse puis à la refroidir brutalement jusqu'à une température inférieure à  $T_g$ . Nous enregistrons alors la courbe b obtenue après un rajeunissement effectué à une vitesse de  $320^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à une température de vieillissement de  $-15^\circ\text{C}$  et pendant un temps de vieillissement de 15 min, puis un recuit à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Un pic endothermique est observable vers  $3,6^\circ\text{C}$ .

La courbe c est obtenue, toujours sur le même échantillon, après le même cycle thermique mais pour une vitesse de recuit de  $7^\circ\text{C}/\text{min}$ . Aucun signal n'est observable.

Enfin, la courbe d est obtenue à partir du même protocole pour une vitesse de recuit de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Aucun signal n'est observable.

La figure 48 montre les résultats obtenus, toujours sur le même échantillon, pour une durée de vieillissement de 2 heures et pour une vitesse de recuit de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

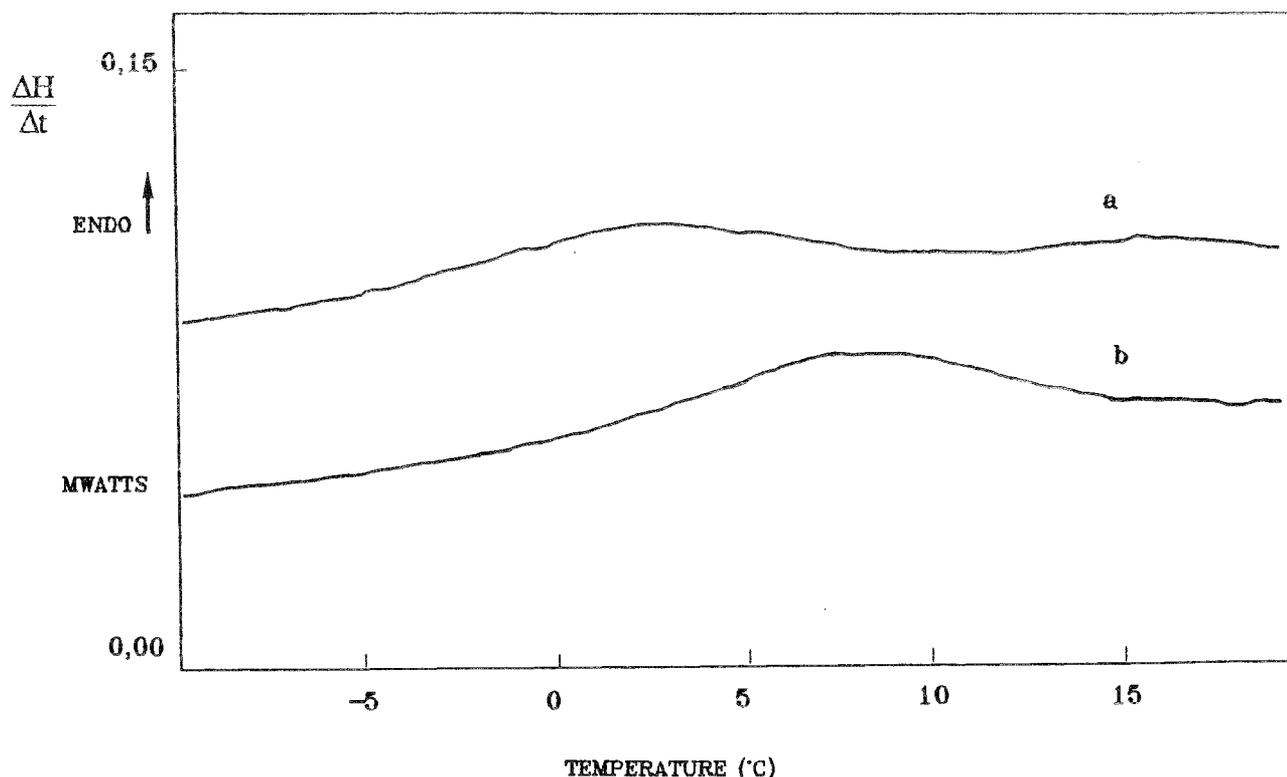


Figure 48 : Recherche de  $T_g$  après :

- a) rajeunissement,  $T_V = -15^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta t_V = 2 \text{ h}$ ,  $V = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- b) rajeunissement,  $T_V = -7^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta t_V = 2 \text{ h}$ ,  $V = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

La courbe a, pour une température de vieillissement de  $-15^{\circ}\text{C}$ , présente un pic endothermique très étalé vers  $-5^{\circ}\text{C}$ .

La courbe b, pour une température de vieillissement de  $-7^{\circ}\text{C}$ , présente également une transition endothermique mais pour une température de  $2^{\circ}\text{C}$ .

### 3.1.2. Etude par A.E.D. pour des températures supérieures à $T_g$

Il faut vérifier que les recuits au-dessus de la transition vitreuse ne produisent pas de transformation du produit étudié. La figure 49 montre l'enregistrement obtenu sur la gamme  $-10^{\circ}\text{C} < T < 200^{\circ}\text{C}$ , toujours sur le même échantillon, pour une vitesse de recuit de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , après un vieillissement à  $-7^{\circ}\text{C}$  pendant 18 h.

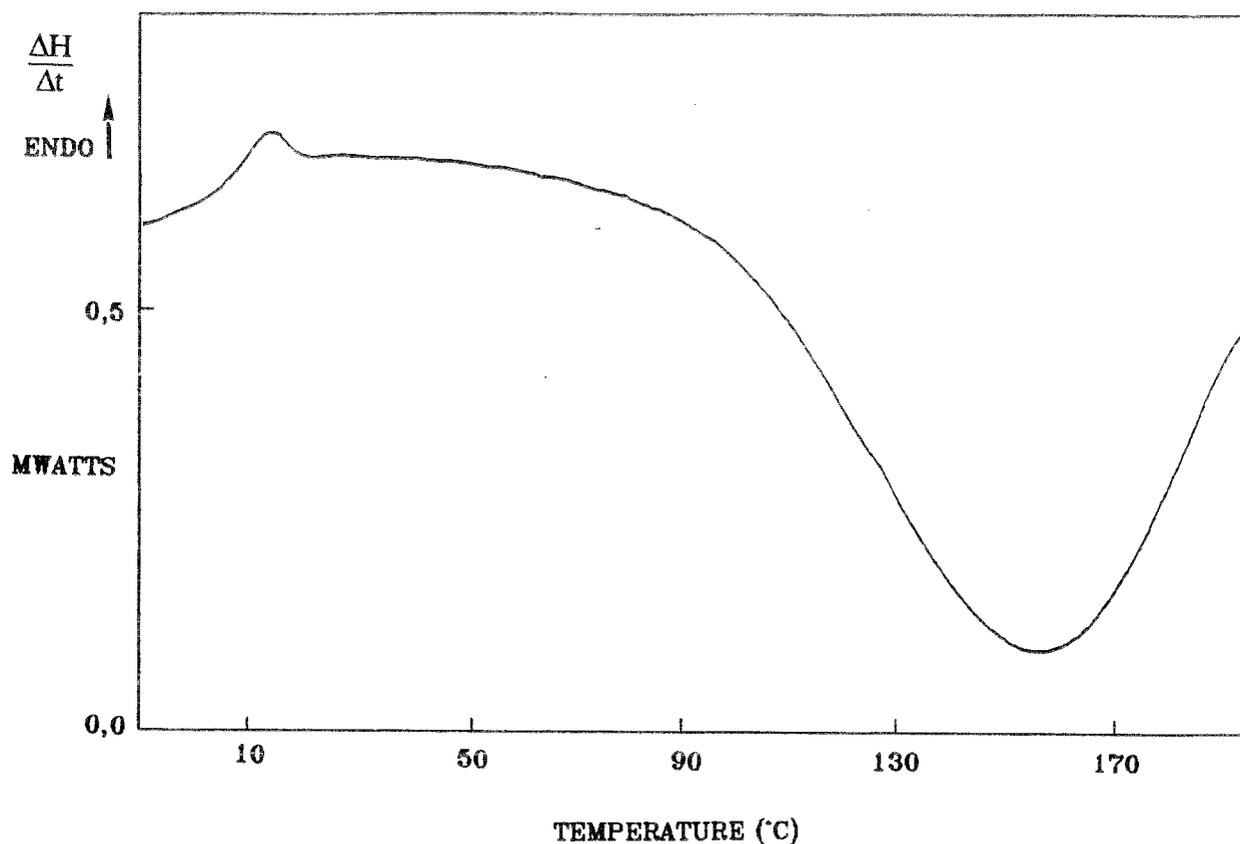


Figure 49 : Courbe enthalpique obtenue sur un film de résine

$V = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $T_V = -7^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta t_V = 18 \text{ h}$

Nous obtenons une courbe typique d'un thermodurcissable en cours de réticulation (cf. figure 45 f). Nous observons un premier pic endothermique vers  $10^{\circ}\text{C}$  qui correspond à la transition vitreuse, suivi d'un second pic exothermique à partir de  $90^{\circ}\text{C}$  qui correspond à l'exotherme de polymérisation résiduelle.

### 3.1.3. Reproductibilité des résultats

Il faut vérifier s'il existe une dispersion des résultats due à la prise d'échantillon sur le film de résine. La figure 50 présente les résultats obtenus à partir de 5 échantillons du film ayant séjourné 4 mois à température ambiante.

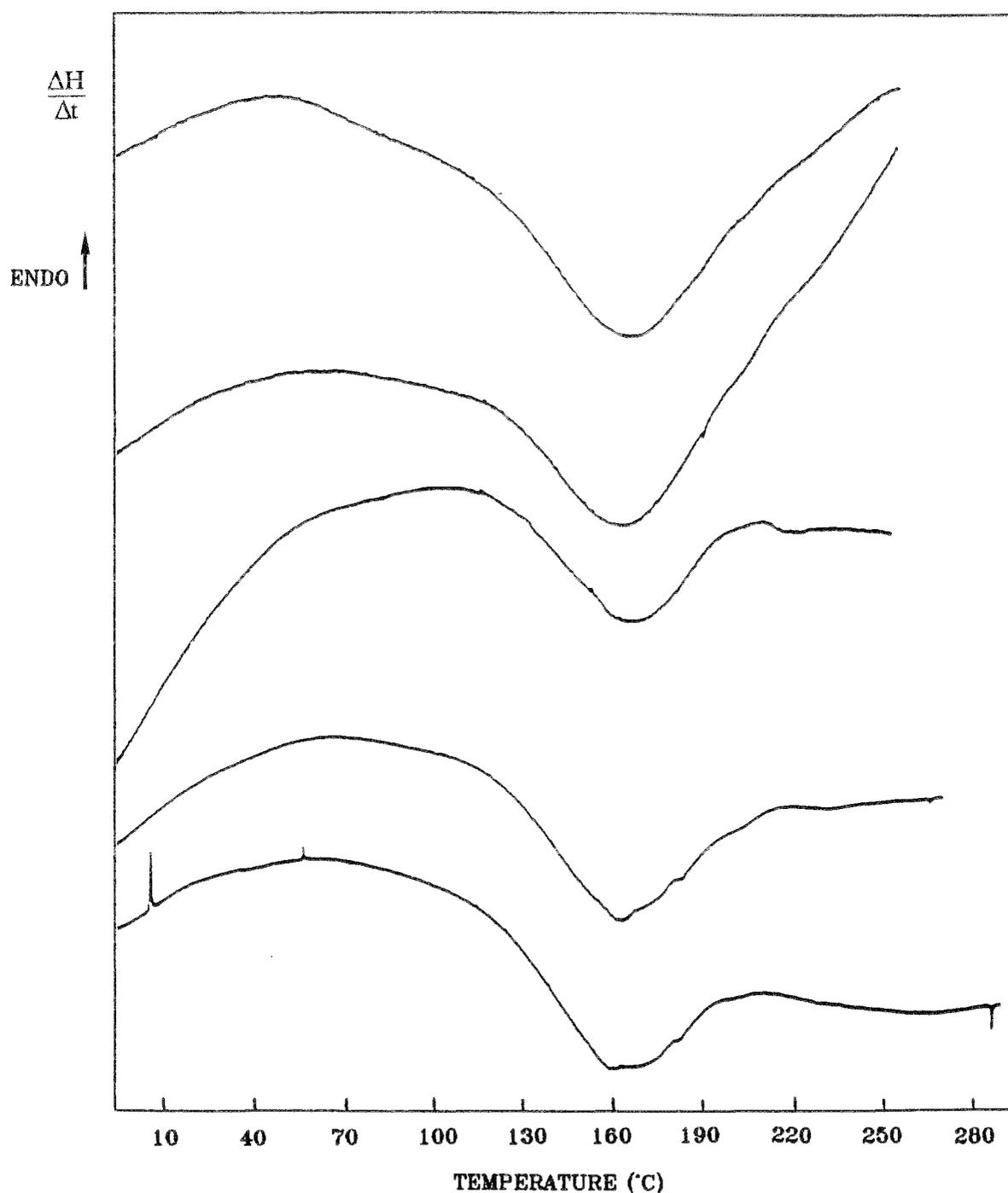


Figure 50 : Reproductibilité sur le pic exothermique

Les exothermes présentent des valeurs de leur maximum voisines. Cependant, la transition vitreuse n'apparaît pas clairement. D'autre part, les fins de pics exothermiques montrent des allures classiques d'une réaction de dégradation (cf. figure 45 g).

### 3.1.4. Bilan

Il existe bien une transition observable par analyse enthalpique différentielle et la vitesse inférieure limite conduisant à un pic mesurable est de l'ordre de 7°C/min.

D'autre part, les cycles de rajeunissement conduisent à des phénomènes non reproductibles. En d'autres termes, le passage au-dessus de  $T_g$  semble modifier le matériau. Enfin, les variations de  $T_g$  ( $T_g$  augmente lorsque la vitesse augmente) en fonction de la vitesse de recuit à durée et température de vieillissement sous  $T_g$  constantes, ainsi que les variations de  $T_g$  ( $T_g$  augmente pour des durées plus grandes) en fonction de la durée de vieillissement à vitesse et température de vieillissement constantes, correspondent à des comportements classiques de la température de transition vitreuse (cf. tableau X).

### **3.2. Influence de la vitesse de montée en température**

Le tableau XIII regroupe les valeurs de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de la température du maximum de l'exotherme de réticulation ( $T_r$ ) en fonction de différentes vitesses de recuit pour des échantillons ayant séjourné 4 mois à l'ambiante, refroidis rapidement (- 320°C/min) jusqu'à - 30°C puis chauffés jusqu'à 250°C.

vitesse de recuit (°C/min)	$T_g$ (°C)	$T_r$ (°C)
10	1,25	151
20	8,74	163
30	3,38	170
40	10,73	180
50	3,81	182
60	8,08	188

Tableau XIII : Influence de la vitesse de recuit sur  $T_g$  et  $T_r$

Ce tableau met en évidence une dispersion des valeurs de  $T_g$  trop importante pour pouvoir en déduire une loi de comportement.

Sur le pic exothermique, des mesures enthalpiques (surface du pic) sont difficiles à réaliser du fait qu'une réaction de dégradation est couplée à l'exotherme (cf. figure 50). Aussi, seules les températures du maximum  $T_r$  sont utilisables.

Nous avons alors choisi une représentation classique donnée par le modèle de KISSINGER (56,57). Ainsi, sur le figure 51, nous avons représenté les variations de  $\ln(V/T_r^2)$  en fonction de  $1000/T_r$ .

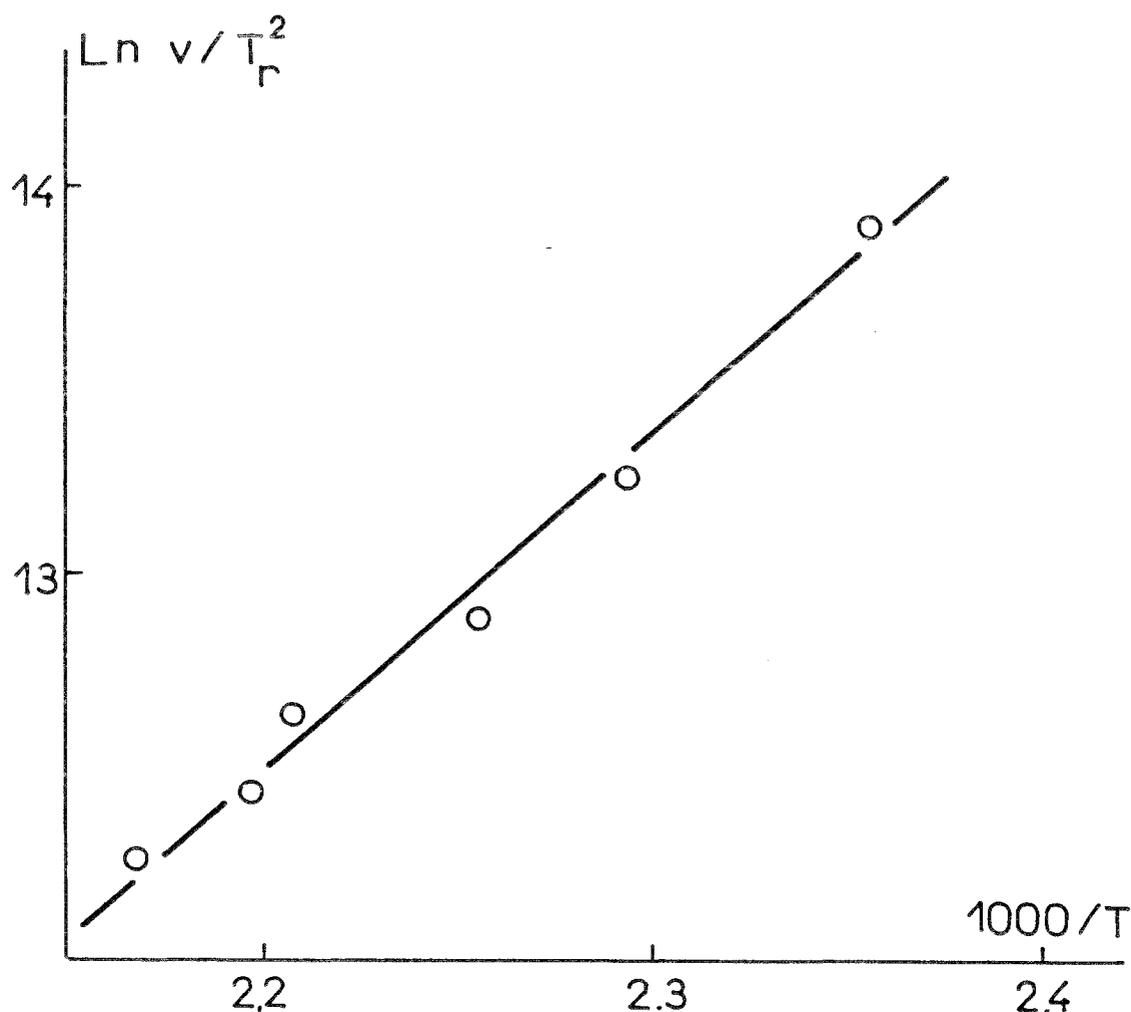


Figure 51 : Variations du pic exothermique - Utilisation de la représentation de KISSINGER

Nous obtenons une droite avec un coefficient de corrélation de 0,993. La pente de la droite est liée à l'énergie d'activation apparente par la relation :

$$E_a = p.R \quad [39]$$

où :  $E_a$  est l'énergie d'activation

$p$  est la pente de la droite

$R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J/K.mol}$ )

Dans notre cas :  $p = 8,48.10^3 \text{ K}$  d'où  $E_a = 70,5 \text{ kJ/mol}$ .

### 3.3. Etudes isothermes

Les échantillons étudiés sont toujours des films de résine ayant séjourné 4 mois à l'ambiante. Le gaz de balayage est toujours d'azote. La vitesse de recuit choisie vaut  $40^\circ\text{C/min}$ . Nous utiliserons des cycles de rajeunissement destinés à limiter la dispersion des résultats. Nous prendrons également soin de maintenir l'échantillon à  $T > T_g$  en fin d'enregistrement le moins longtemps possible pour limiter d'éventuelles transformations du matériau.

Le vieillissement physique se fera pour des températures  $T_V$  inférieures à celles de la transition vitreuse. Les figures 52 et 53 montrent les enregistrements obtenus pour  $T_V = 3^\circ\text{C}$  et  $5^\circ\text{C}$  en fonction de la durée de vieillissement  $D_i$ .

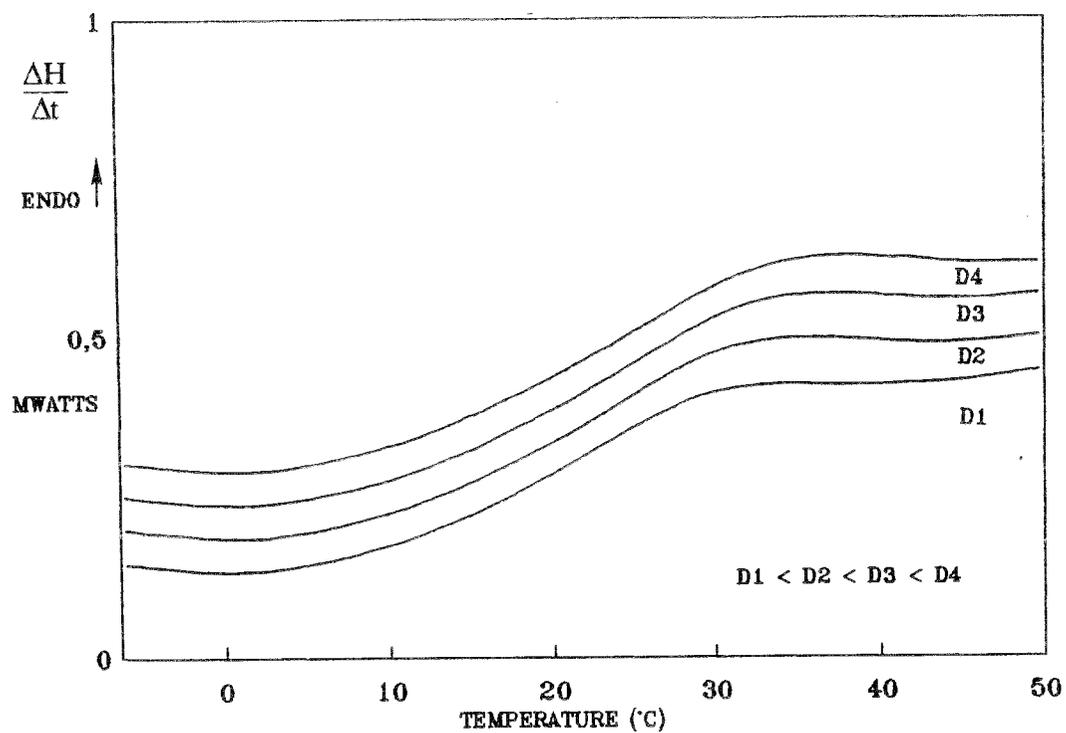


Figure 52 : Courbes enthalpiques portant sur  $T_g$ , obtenues en vieillissement isotherme,  $T_V = 3^\circ\text{C}$ ,  $V = 40^\circ\text{C}/\text{min}$

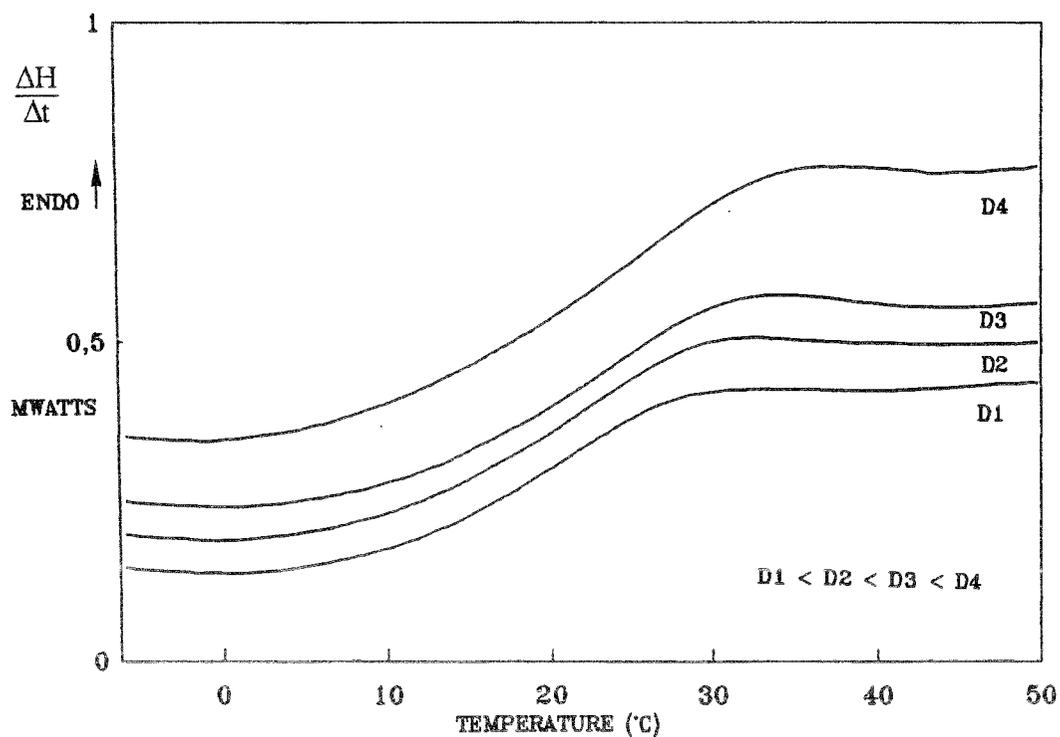


Figure 53 : Courbes enthalpiques portant sur  $T_g$ , obtenues en vieillissement isotherme,  $T_V = 5^\circ\text{C}$

La figure 54 rassemble les variations de  $T_g$  en fonction de la durée de vieillissement pour différentes températures de vieillissement.

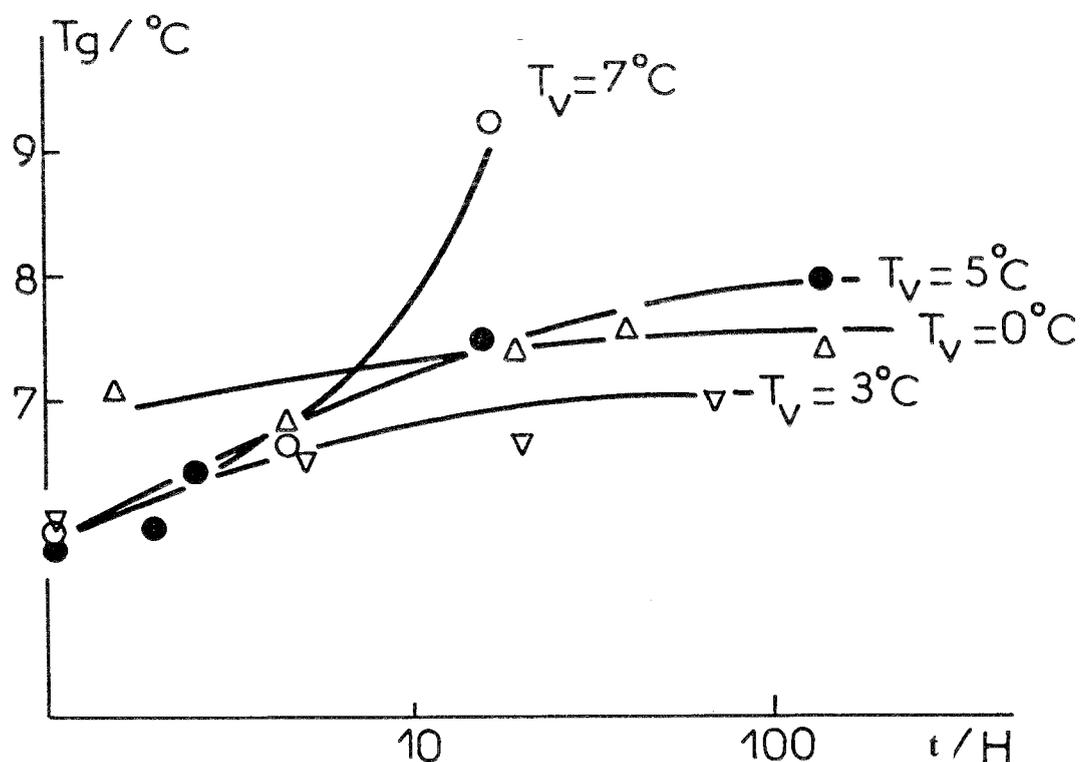


Figure 54 : Variations de  $T_g$  en fonction de la durée de vieillissement pour différentes températures de vieillissement

Nous constatons que, même pour des températures de vieillissement proches de  $T_g$  et des durées de vieillissement de l'ordre de 100 heures, il n'apparaît pas de variations importantes de  $T_g$ . Par ailleurs, les figures 52 et 53 nous montrent qu'il n'apparaît pas non plus de dépassement enthalpique caractéristique d'une relaxation.

Les variations attendues de  $T_g$  en fonction de la durée de vieillissement  $D$ , pour une vitesse de recuit constante et pour différentes températures de vieillissement sont représentées sur la figure 55.

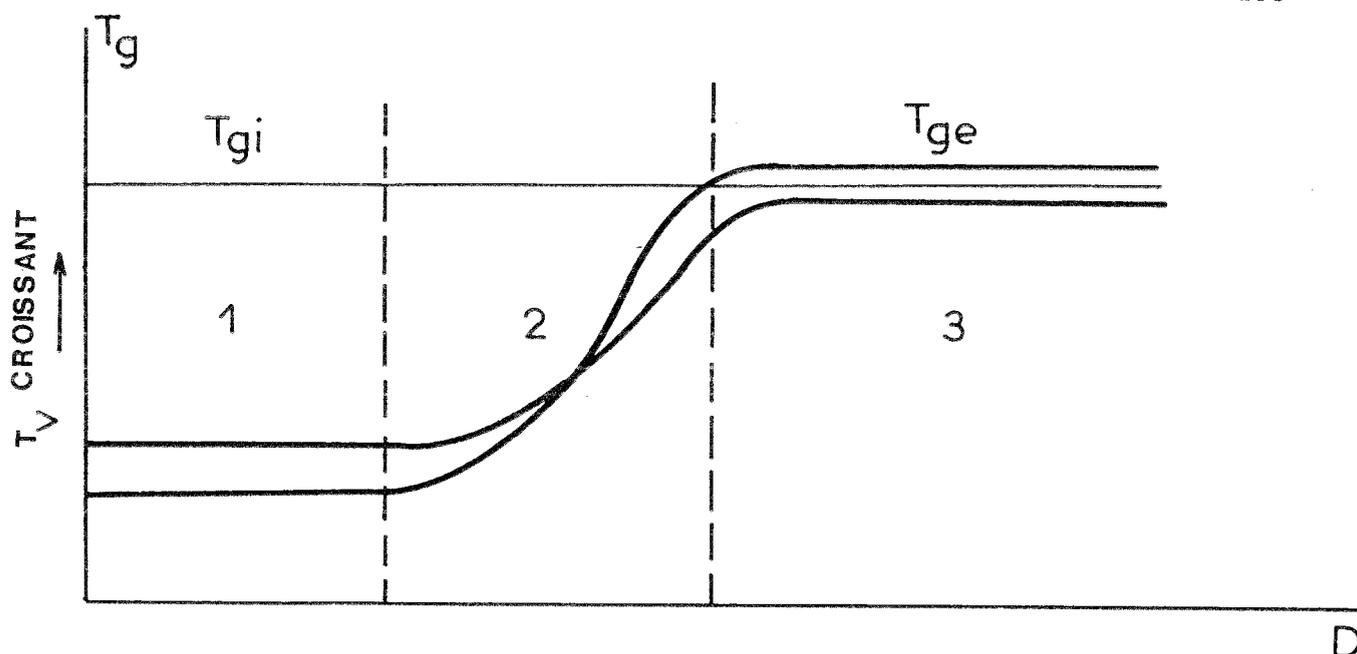


Figure 55 : Variations de  $T_g$  en fonction de la durée et de la température de vieillissement (58)

On observe trois zones :

- dans la zone 1, caractérisée par  $T_{gi}$ , la température de transition vitreuse ne varie pratiquement pas.
- dans la zone 2,  $T_g$  varie de façon non linéaire avec le temps.
- dans la zone 3, caractérisée par  $T_{ge}$ , le matériau a atteint son état d'équilibre;  $T_g$  ne varie plus.

La première et la dernière zone peuvent se différencier à l'aide des courbes enthalpiques. En effet, lorsque l'on se trouve dans la première zone,  $T_g$  ne s'observe que grâce aux variations de chaleur spécifique (figure 56 courbe a). Par contre, lorsque l'on se trouve dans la troisième zone, un déplacement enthalpique est observé (figure 56 courbe b).

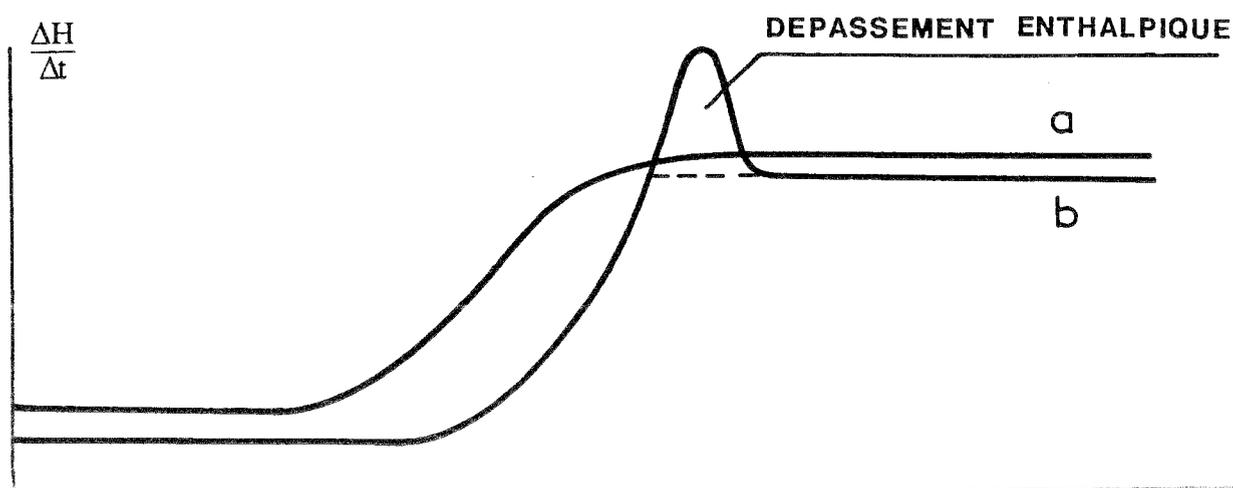


Figure 56 : Allure des courbes enthalpiques suivant l'état de vieillissement (58)

Nous pouvons donc admettre que, dans notre cas, les variations de  $T_g$  observées sont celles correspondant à la première zone. Par conséquent, il faudrait attendre des durées beaucoup plus importantes pour tenter de quantifier le vieillissement physique. Le problème majeur qui risque d'apparaître est que, pour des durées longues, les variations de  $T_g$  ne soient pas dues uniquement au vieillissement physique mais aussi à un vieillissement chimique dû à une poursuite des processus de réticulation et/ou une dégradation des chaînes polymériques.

### 3.4. Thermogravimétrie

Les résultats obtenus par analyse enthalpique différentielle ont montré qu'il existait une réaction exothermique dans un domaine de température allant de  $80^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$  environ, suivie d'une dégradation.

Par analyse thermogravimétrique, à une vitesse de montée en température de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , nous allons suivre les variations de masse d'un échantillon de film de résine. La figure 57 montre l'enregistrement obtenu.

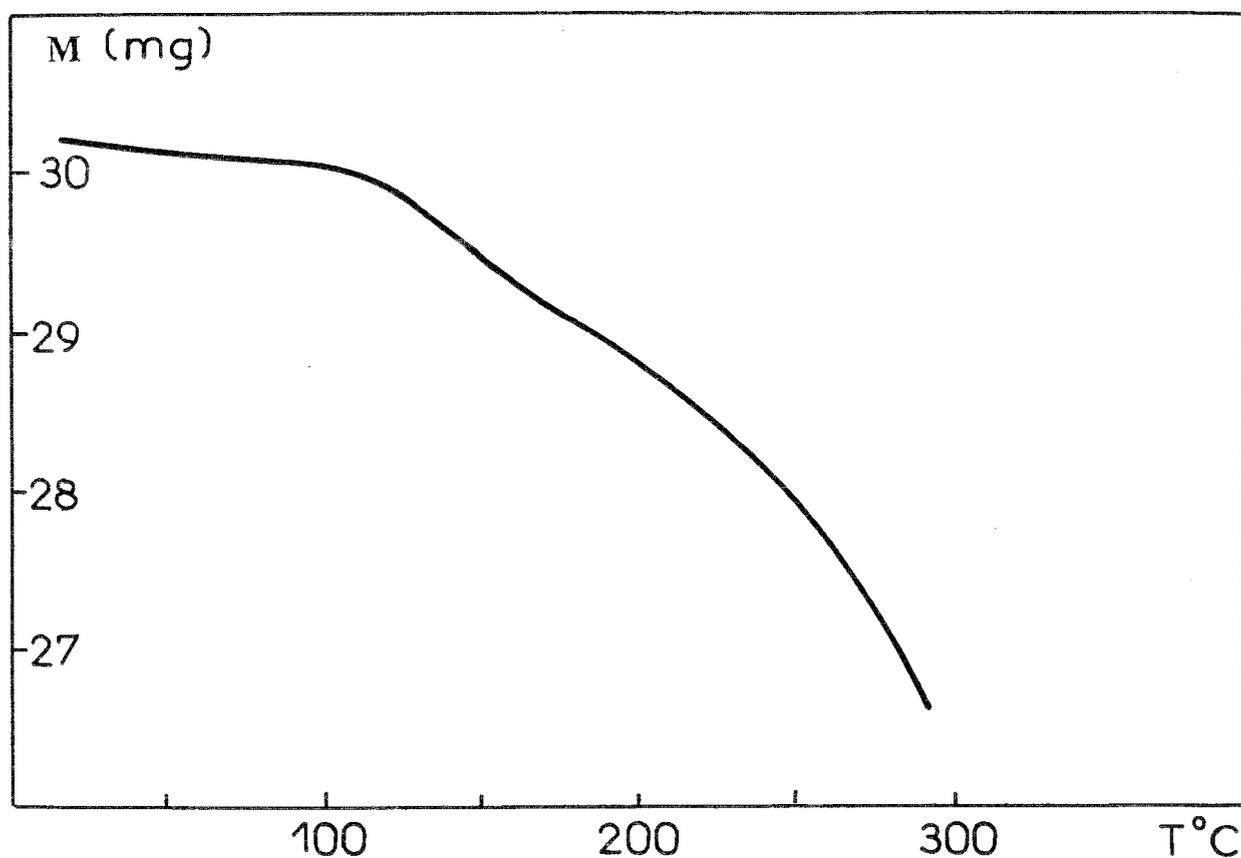


Figure 57 : Courbe obtenue par thermogravimétrie.  $V = 2^\circ\text{C}/\text{min}$

Une perte de masse se produit à partir de  $100^\circ\text{C}$  environ. Les pics exothermiques observés par A.E.D. sont donc accompagnés d'une perte de masse. Par conséquent, des mesures des énergies (surface des pics) n'ont pas de sens.

### 3.5. Etude du vieillissement sous oxygène

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. § I-1.6.3.2.), l'oxygène de l'air permet la siccation de la résine et son durcissement. Dans le but d'accélérer ce phénomène, nous avons effectué le vieillissement et la mesure en utilisant l'oxygène comme gaz de balayage dans le four de l'A.E.D.

#### 3.5.1. Etudes par analyse enthalpique différentielle

Les mesures portant sur le pic exothermique sont obtenues avec une vitesse de recuit de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les mesures sur  $T_g$  sont, quant à elles, obtenues avec une vitesse de recuit de  $40^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ .

La figure 58 donne un exemple de courbe enthalpique obtenue.

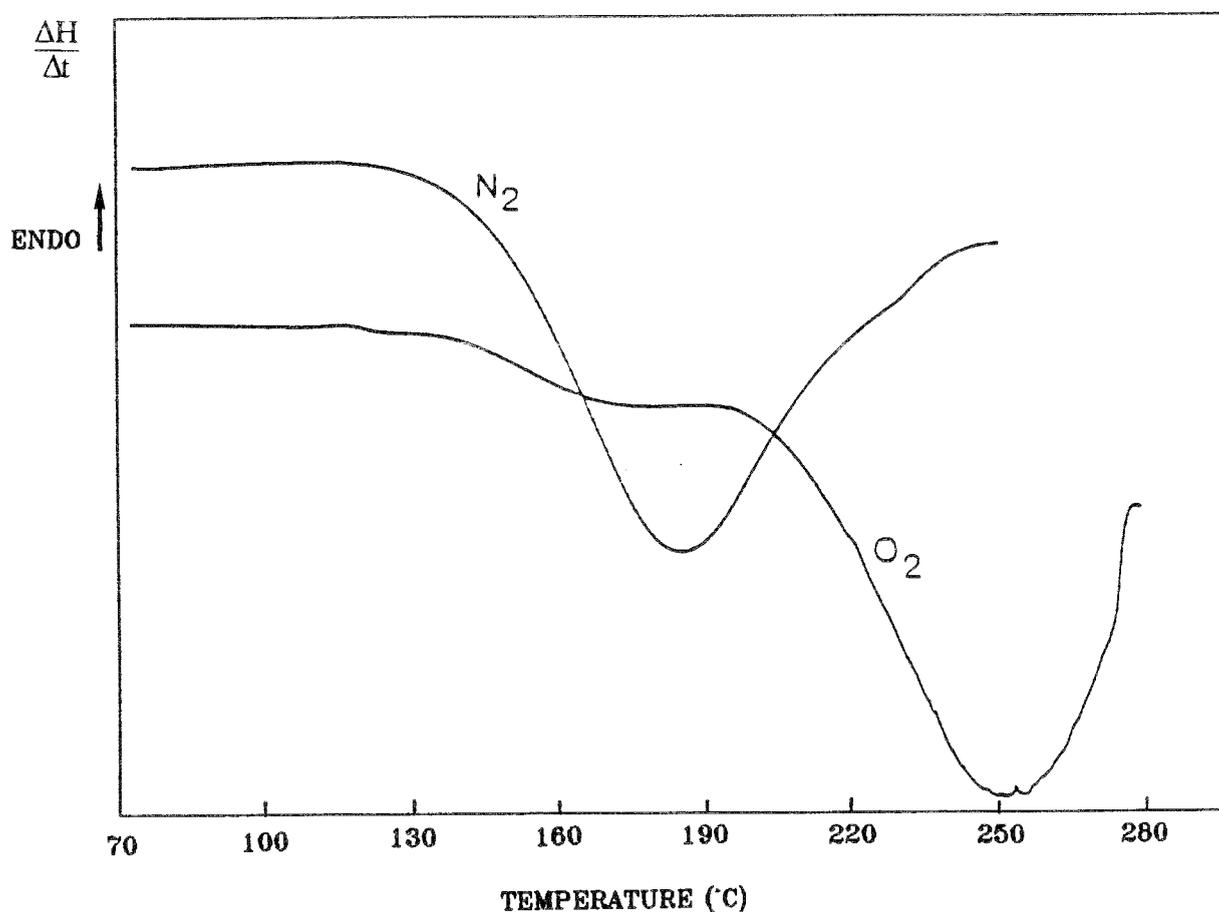


Figure 58 : Courbes enthalpiques obtenues sous  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$

Nous observons que le pic exothermique est dédoublé lorsque l'oxygène est utilisé comme gaz de balayage. Nous avons, par la suite, mesuré la température  $T_1$  de début du premier pic et non plus la température maximale  $T_r$ .

Les variations de  $T_1$  en fonction du temps pour différentes températures de vieillissement sont reportées sur la figure 59.

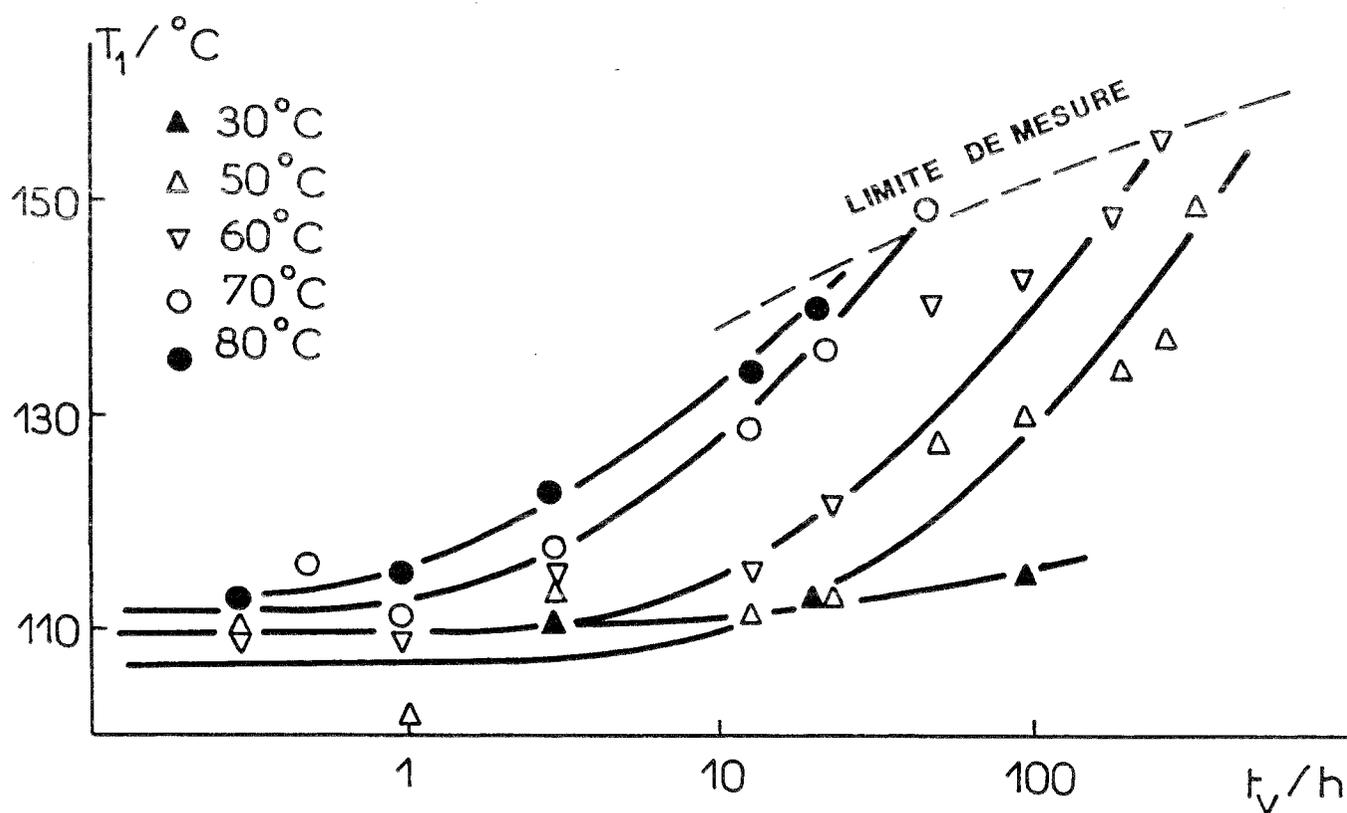


Figure 59 : Variations de  $T_1$  en fonction du temps pour différentes températures de vieillissement sous  $O_2$

Au cours du temps, le premier pic exothermique évolue vers les hautes températures et diminue en intensité. L'intensité nulle, qui correspond à la disparition du pic, se traduit sur la figure 59 par la courbe appelée limite de mesure Lm. Pour des températures de vieillissement différentes, la limite Lm est atteinte à des temps différents, d'autant plus élevés que la température de vieillissement est faible.

Les résultats portant sur les variations de  $T_g$  en fonction du temps et pour différentes températures de vieillissement sont portés sur la figure 60.

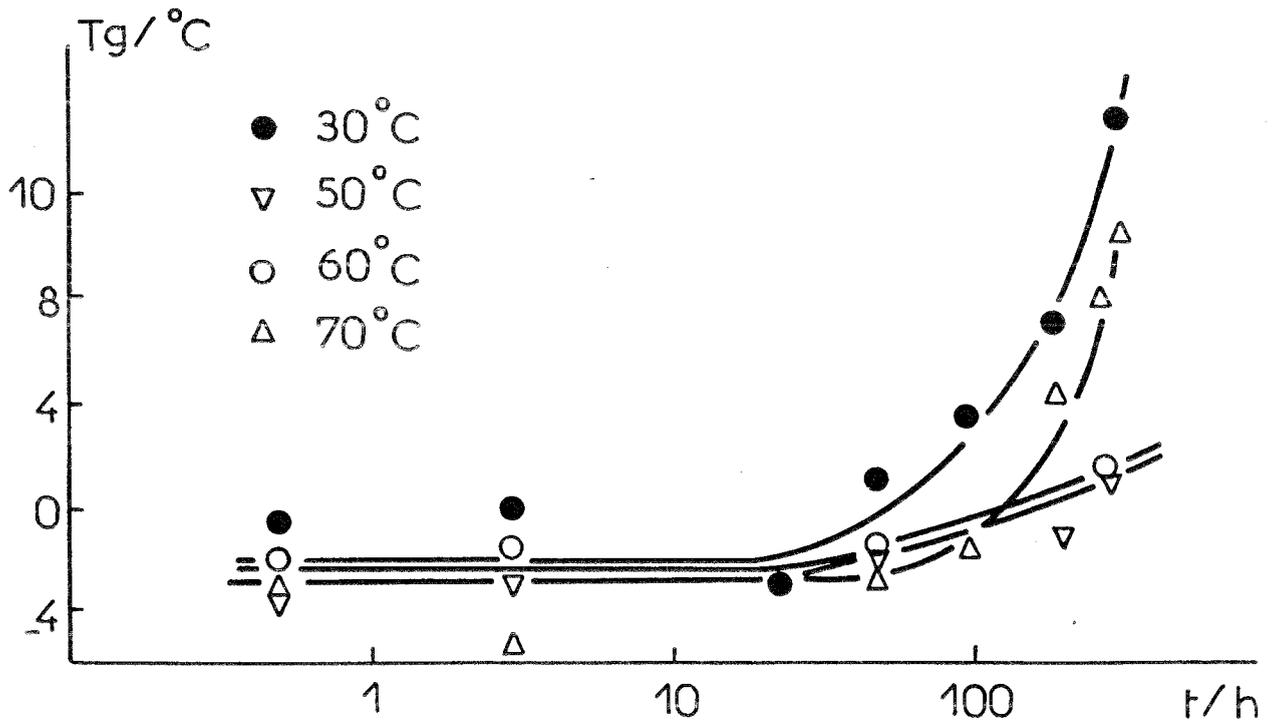


Figure 60 : Variations de  $T_g$  en fonction du temps et pour différentes températures de vieillissement sous  $O_2$

Pour des durées de vieillissement inférieures à 30 heures et quelle que soit la température de vieillissement, les valeurs de  $T_g$  sont pratiquement constantes et identiques. Par contre, pour les durées supérieures à 30 heures, des variations importantes s'observent. Pour  $T_V = 30$  et  $70^\circ\text{C}$ ,  $T_g$  augmente rapidement sans tendre vers une valeur limite. Par contre, pour  $T_V = 50$  et  $60^\circ\text{C}$ ,  $T_g$  augmente lentement.

Les variations de  $T_g$  observées peuvent être dues à une augmentation du degré de réticulation. Dans ce cas, la courbe que l'on devrait obtenir est du type de celle donnée sur la figure 61.

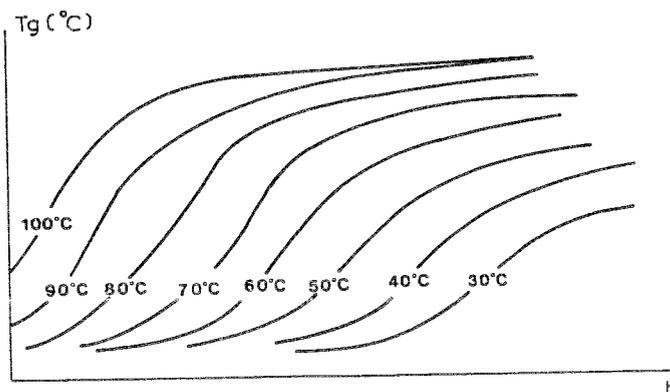


Figure 61 : Variations attendues de  $T_g$  en fonction du temps pour différentes températures de vieillissement

En fonction de ces considérations, il semblerait que le processus de réticulation en soit à sa première étape. Il faudra attendre des temps beaucoup plus importants pour atteindre un taux maximum de réticulation.

Les variations de  $T_g$  en fonction de la température de vieillissement pour une durée de vieillissement constante et supérieure à 100 heures sont portées sur la figure 62. Sur cette figure, sont également reportées les variations classiquement observées au cours d'une réticulation.

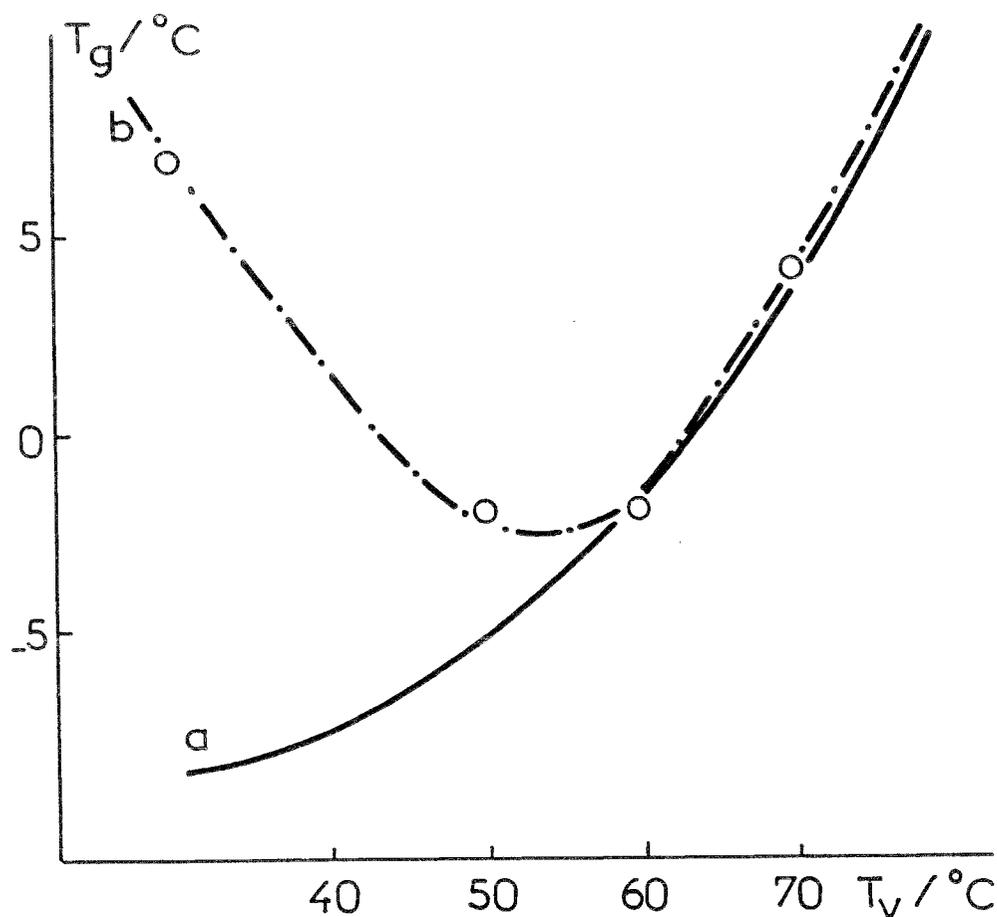


Figure 62 : Variations de  $T_g$  en fonction de la température de vieillissement  
a : attendues ; b : obtenues

La courbe b obtenue n'est pas conforme à une évolution de  $T_g$  due uniquement à un processus de réticulation.

### 3.5.2. Etude par thermogravimétrie

La figure 63 présente les courbes obtenues pour différents échantillons vieillis à  $60^\circ\text{C}$  pendant des durées variant de 1 à 100 heures. Le gaz de balayage est l'oxygène, la vitesse de recuit est de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ainsi, les conditions expérimentales utilisées lors des mesures thermogravimétriques sont identiques à celles utilisées lors des mesures enthalpiques.

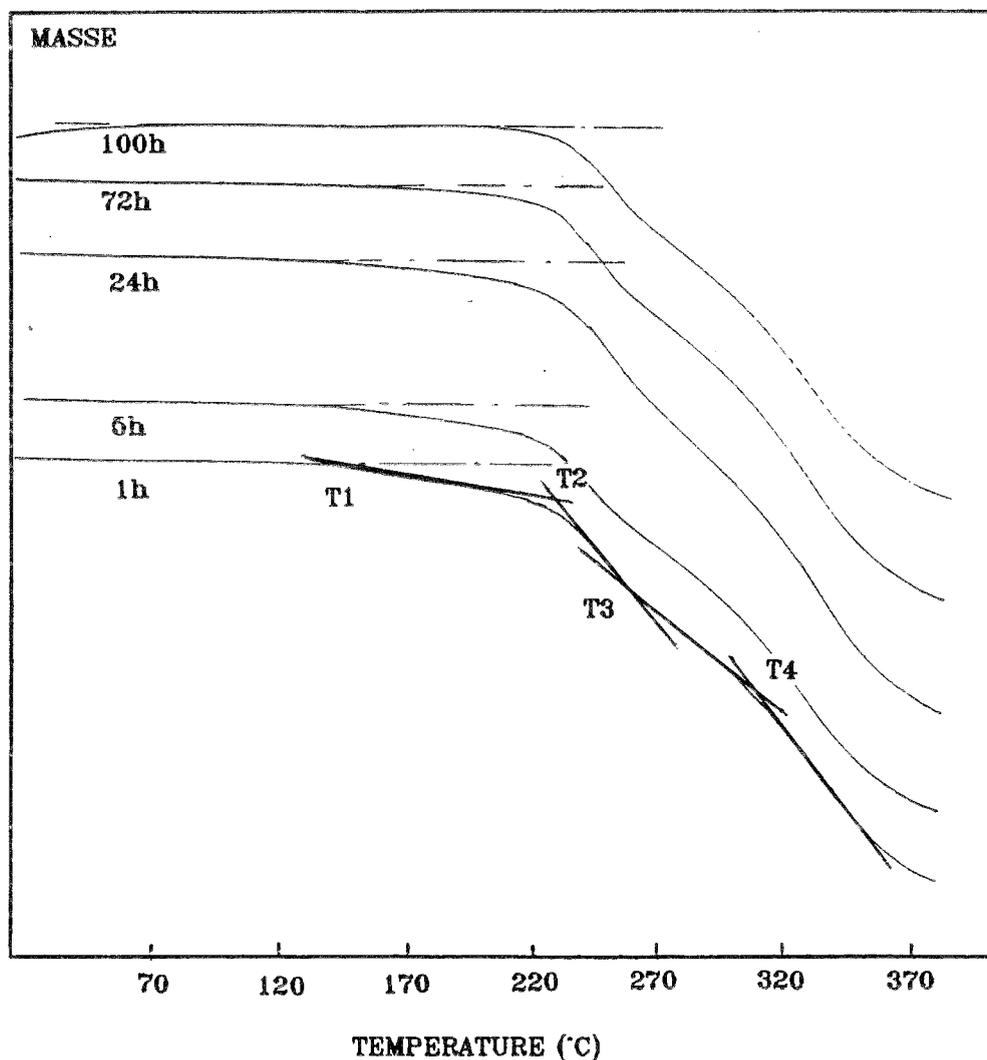


Figure 63 : Courbes thermogravimétriques obtenues pour différentes durées de vieillissement

Quatre domaines de températures apparaissent correspondant à des cinétiques de pertes de masse différentes. Le tableau XIV regroupe, en fonction de la durée de vieillissement, les quatre températures de début des quatre pertes de masse.

Durée de vieillissement (h)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)
1	142	230	253	304
5	152	227	250	301
24	139	230	259	311
72	157	228	257	303
100	-	229	259	306

Tableau XIV : Evolution des températures des débuts de perte de masse en fonction de la durée de vieillissement

Pour des durées de vieillissement inférieures à 100 h, ces quatre températures semblent être constantes. De plus, la température  $T_1$  obtenue en thermogravimétrie ( $T_{1TH}$ ) peut être comparée à la température  $T_1$  obtenue en A.E.D. ( $T_{1AED}$ ) (cf. § 3.5.1). D'une manière générale  $T_{1AED}$  est toujours inférieure à  $T_{1TH}$  (cf. figure 59). En d'autres termes, le premier pic exothermique obtenu en A.E.D. (cf. figure 58) sous oxygène ne semble pas accompagné d'une perte de masse. Il est donc probable que les pertes de masse se manifestent en A.E.D. par le deuxième pic exothermique. Ce résultat tend à montrer que le processus de réticulation est bien responsable du premier pic exothermique, tandis que le second serait dû à une dégradation.

### 3.6. Etude du vieillissement sous azote

Les échantillons proviennent toujours d'un film de résine ayant séjourné à température ambiante. Les vieillissements sont ensuite effectués à l'air et pour des températures  $T_V$  supérieures à  $T_g$ . Le gaz de balayage dans le four de l'A.E.D. est maintenant l'azote. La figure 64 montre les résultats obtenus pour une température de vieillissement de  $70^\circ\text{C}$  et pour des durées de vieillissement de 1 h et 3 h. Un seul pic exothermique est observable et des signes caractéristiques d'une dégradation apparaissent en fin de pic.

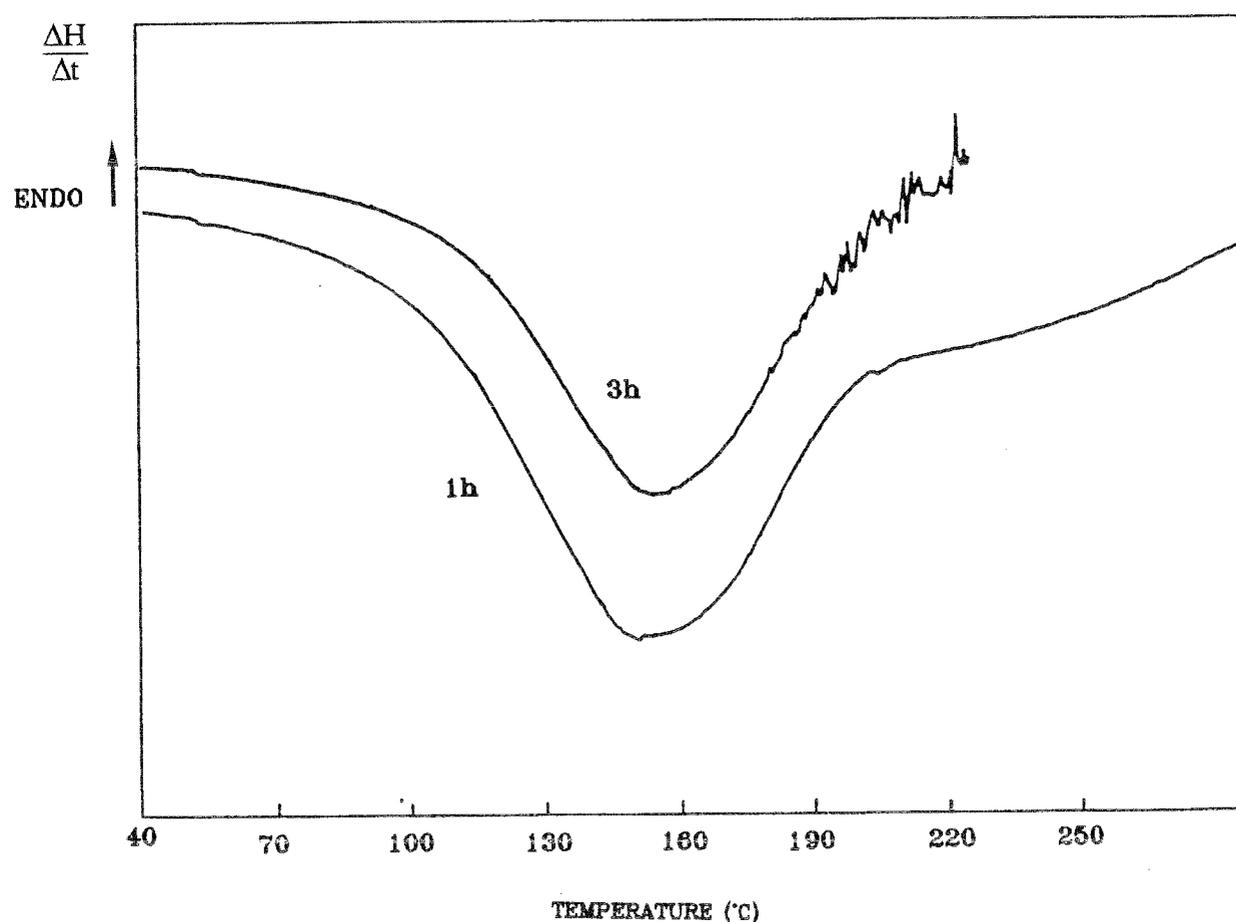


Figure 64 : Courbes enthalpiques obtenues sous  $\text{N}_2$  -  $T_V = 70^\circ\text{C}$

Sur la figure 65, nous avons reporté les variations de la température  $T_1$  de début de ce pic en fonction du temps et de la température de vieillissement.

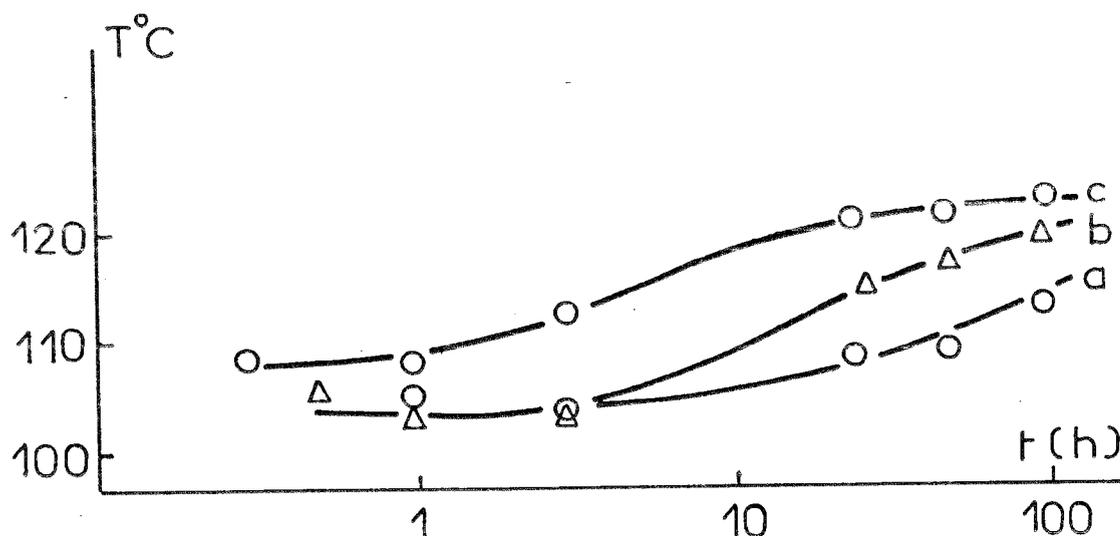


Figure 65 : Variations de  $T_1$  en fonction du temps pour différentes températures de vieillissement  
a :  $T_V = 30^\circ\text{C}$ , b :  $T_V = 50^\circ\text{C}$ , c :  $T_V = 70^\circ\text{C}$

Ces variations montrent, pour la température de vieillissement la plus élevée, une sigmoïde classique attribuable à un processus de réticulation (cf. figure 61).

Comme précédemment, les phénomènes observés sont très lents et ne semblent pas terminés après des durées supérieures à 100 heures.

Enfin, bien que la mesure des surfaces de pic ne soit pas possible, nous pouvons tout de même remarquer (figure 64) que la surface du pic a tendance à diminuer au cours du temps. Ceci indique, qu'au cours de recuit, la quantité de matière restant à réticuler est de plus en plus faible.

Nous nous sommes également intéressés aux variations de  $T_g$  en fonction de la vitesse de recuit  $V$  pour des matériaux ayant subi des vieillissements à différentes températures  $T_V$  (30, 50 et  $70^\circ\text{C}$ ). Les échantillons sont maintenus à ces températures  $T_V$  pendant des durées d'environ 3000 heures puis sont rajeunis à une température constante et inférieure à  $T_g$  pendant une durée également constante ( $0^\circ\text{C}$  pendant 1h). Les résultats sont portés dans les tableaux XV, XVI, XVII pour les températures de vieillissement de 30, 50 et  $70^\circ\text{C}$  respectivement.

V (°C/min)	T <sub>g</sub> (°C)
20	9,10
30	10,20
40	10,60
50	11,30

Tableau XV : Variations de T<sub>g</sub> avec la vitesse de recuit pour des échantillons vieillis à 30°C

V (°C/min)	T <sub>g</sub> (°C)
10	8,00
20	9,5
30	10,70
40	10,80
50	11,20

Tableau XVI : Variations de T<sub>g</sub> avec la vitesse de recuit pour des échantillons vieillis à 50°C

V (°C/min)	T <sub>g</sub> (°C)
20	20,00
30	20,20
40	21,30
50	21,50

Tableau XVII : Variations de T<sub>g</sub> avec la vitesse de recuit pour des échantillons vieillis à 70°C

Les résultats sont ensuite tracés selon une représentation du type  $\ln V = f(T_g)$  et sont portés sur les figures 66 à 68 pour les trois températures de vieillissement.

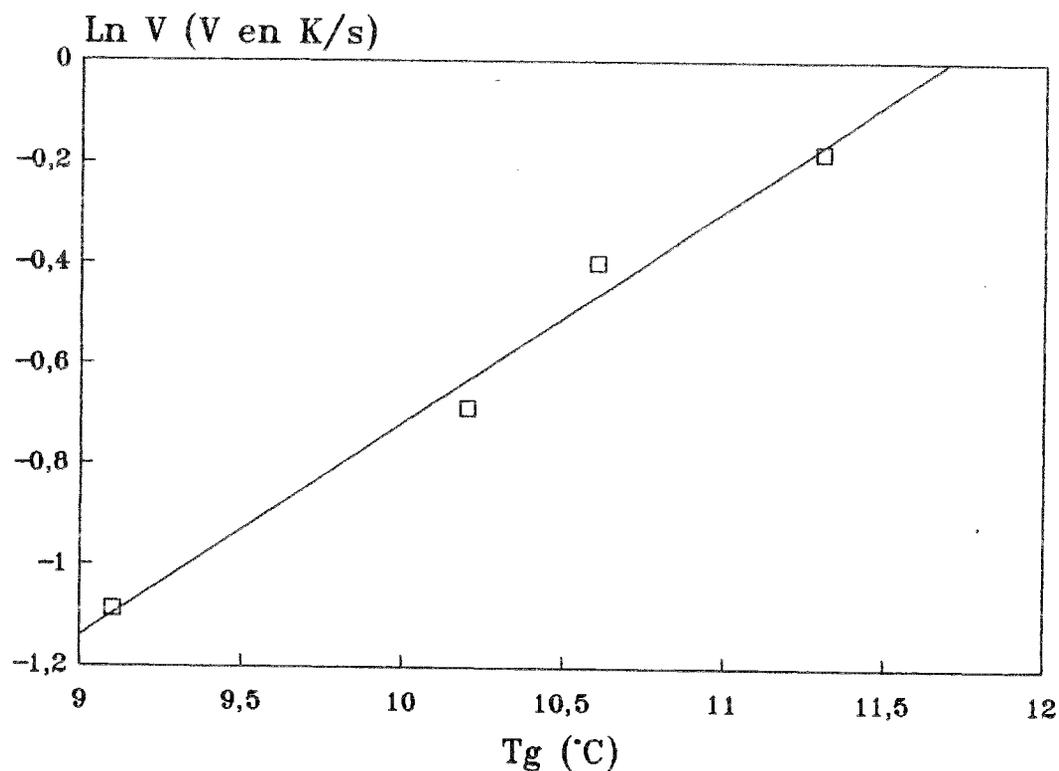


Figure 66 : Variations de  $T_g$  en fonction de la vitesse de recuit,  $T_V = 30^\circ\text{C}$

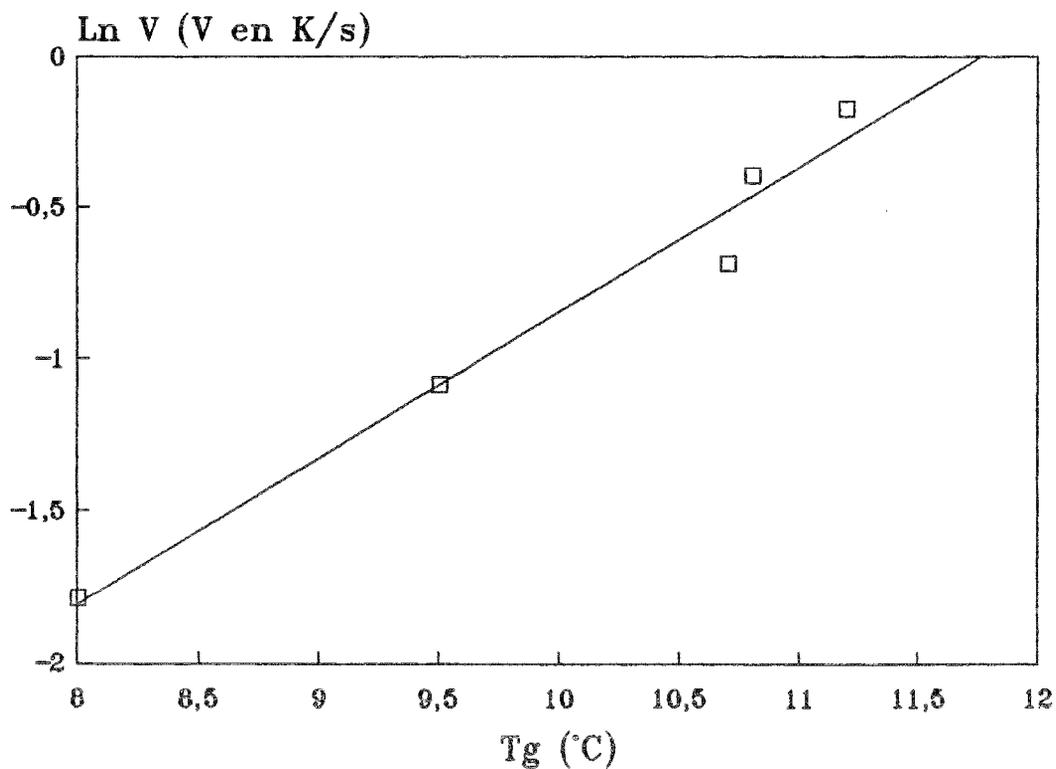


Figure 67 : Variations de  $T_g$  en fonction de la vitesse de recuit,  $T_V = 50^\circ\text{C}$

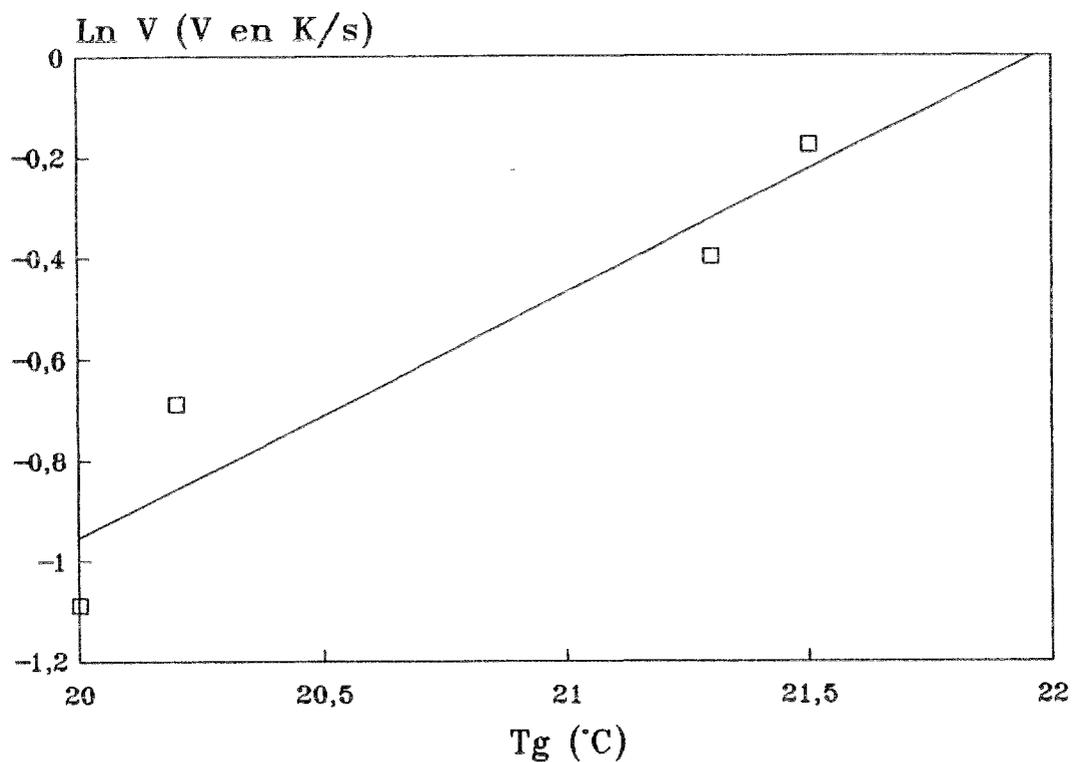


Figure 68 : Variations de  $T_g$  en fonction de la vitesse de recuit,  $T_V = 70^\circ\text{C}$

Les valeurs des pentes  $b$  sont reportées dans le tableau XVIII.

$T_V$ (°C)	30	50	70
$b$	0,42	0,48	0,49

Tableau XVIII : Variations de la pente des droites  $\ln V = f(T_g)$

Nous pouvons alors tracer les variations de la pente en fonction de la température de vieillissement (figure 69).

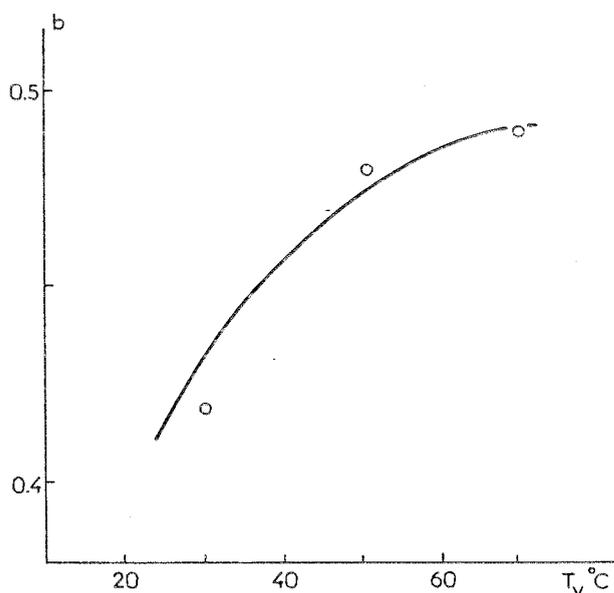


Figure 69 : Variations de  $b$  en fonction de la température de vieillissement

Nous constatons que  $b$  augmente exponentiellement avec la température de vieillissement. Nous savons également que, plus la température de vieillissement est importante, plus le taux de réticulation et la température de transition vitreuse sont élevés (cf. figure 61). En conséquence, ces résultats indiquent que  $b$  peut être relié au taux de réticulation du matériau et donc à sa structure.

### 3.7. Conclusion

Cette étude a permis de caractériser une résine alkyde par analyse thermique et plus précisément par analyse enthalpique différentielle et thermogravimétrie.

Deux phénomènes sont observables : la transition vitreuse et un exotherme de réticulation suivi d'une réaction de dégradation.

Les mesures de température de transition vitreuse en fonction de la durée de vieillissement ne sont pas toujours faciles à mettre en place et sont sujettes à des dispersions. Par contre, cette résine peut également être caractérisée par la température de l'exotherme de réticulation. Le phénomène de réticulation est accéléré par voie thermique et les cinétiques peuvent être modélisées à partir d'une représentation de type KISSINGER.

Le comportement de la résine n'est pas le même selon que l'on est ou non en présence d'oxygène lors des mesures. L'oxygène intervient dans la poursuite des réactions de réticulation mais favorise également la dégradation de la résine au cours du recuit.

## **Bibliographie**

- (1) ROUX M.L.  
"Produits et méthodes de revêtement"  
Revue du Bois, 8, 22-26, 1991
- (2) CHAMPETIER G., RABATE H.  
"Chimie des peintures, vernis et pigments"  
Tome 1, Dunod Ed., 1956
- (3) ROUX M.L.  
"Finitions des ouvrages extérieurs en bois"  
CTBA Info, 15, 22-25, 1987
- (4) BACLET C.  
"Les lasures"  
Revue du Bois, 4, 29-32, 1983
- (5) ROUX M.L.  
"Les produits de revêtements du bois utilisés à l'extérieur"  
Revue Technique du Bâtiment et des Constructions Industrielles, 121, 45-52, 1987
- (6) CHRETIEN G., HATAT D.  
"Initiation aux plastiques et composites", Lavoisier Ed., 1990
- (7) NAUDIN C.A.  
Techniques de l'Ingénieur - Traité Plastiques, 1983
- (8) GRANDOU P.  
"Connaissance et application des peintures et vernis", Ed. BPI, 1974
- (9) GRANDOU P., PASTOUR P.  
"Peintures et vernis - Constituants", Hermann Ed., 1966
- (10) PRIME R.B.  
"Thermal characterization of polymeric materials"  
Ed. E.A. Turi - Academic Press Inc., 1981

- (11) BRETT C.L.  
"The effect of state of cure on bond performance for an epoxy resin system"  
J. Appl. Poly. Sci., 20, 1431-40, 1976
- (12) BRUCE R.  
"DSC of the epoxy cure reactions"  
Poly. Eng. and Sci., 13, 5, 365-71, 1973
- (13) PENG X., GILLHAM J.K.  
"TTT Cure diagram : relationship between  $T_g$  and temperature and time of cure for epoxy system"  
J. Appl. Poly. Sci., 30, 4685-96, 1985
- (14) CHAN L.C., NAE H.N., GILLHAM J.K.  
"TTT diagram of high  $T_g$  epoxy systems : competition between cure and thermal degradation"  
J. Appl. Poly. Sci., 29, 3307-27, 1984
- (15) ARONHIME M.T., GILLHAM J.K.  
"TTT cure diagram of thermosetting polymeric systems"  
Advances in Polymer Science, 78, 83-113, 1986
- (16) KURZ W., MERCIER J.P., ZAMBELLI G.  
"Introduction à la science des matériaux"  
Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, 1989
- (17) LINA C., FESQUET F.  
"Viscoélasticité et composites"  
Journées d'études sur les matériaux composites. Metravib INSCIR Rouen, mars 1985
- (18) PANG K.P., GILLHAM J.K.  
"Competition between cure and thermal degradation in a high  $T_g$  epoxy system : methodology for obtaining the maximum glass transition temperature"  
Polymeric Materials Science and Engineering, 55, 64-68, 1986
- (19) WISANRAKKIT G., GILLHAM J.K., ENNS J.B.  
"Modeling reaction kinetics of an amine-cured epoxy system at constant heating rates from isothermal kinetic data"  
Polymeric Materials Science and Engineering, 57, 87-91, 1987

- (20) GILLHAM J.K.  
"Formation and properties of thermosetting and high  $T_g$  polymeric materials"  
Polymer Engineering and Science, 26, 20, 1429-33, 1986
- (21) PENG X., GILLHAM J.K.  
"TTT cure diagrams relationship between  $T_g$  and the temperature and time of cure for epoxy systems"  
J. Appl. Poly. Sci., 30, 4685-96, 1985
- (22) TRENY C.  
"La spectrométrie micromécanique : application dans le domaine du collage"  
Ingénieurs de l'automobile, 125-129, juin 1987
- (23) PASCAULT J.P., WILLIAMS R.J.J.  
"Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers"  
J. Polymer Sci., Pt.B : Polymer Phys., 28, 85-95, 1990
- (24) WISANRAKKIT G., GILLHAM J.K.  
"The glass transition temperature ( $T_g$ ) as an index of chemical conversion for a high- $T_g$  amine/epoxy system : chemical and diffusion controlled reactions kinetics"  
J. Coatings Technol., 62, 783, 35-50, 1990
- (25) ENNS J.B., GILLHAM J.K.  
"TTT Cure diagram : modeling the cure behavior of thermosets"  
J. Appl. Polym. Sci., 28, 2567-91, 1983
- (26) A.S.T.M.  
Conférence de la confédération des Industries Céramiques de France, Paris, le 29 Nov.  
1954
- (27) TAMMAN G.  
Verres Refract. 9, 147, 1955
- (28) NARAYANASWAMY O.S.  
"A model of structural relaxation in glass"  
J. am. Ceram., Soc., 54, 491, 1971

- (29) FERRY J.D.  
"Viscoelastic properties of polymers" - Third Edition - Wiley Ed., New York, 1980
- (30) BUECHE F.  
"Segmental mobility of polymer near their glass temperature"  
J. Chem. Phys., 21, 10, 1850-55, 1953
- (31) FOX T.G., LOSHAEK S.  
"Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass-temperature of polymers"  
J. Polym. Sci., 15, 37-90 (1955)
- (32) SCHMID E.V.  
"Holzaussenanstriche und Glasumwandlungs-Temperatur"  
Farbe und Lack, 12, 980-3, 1987
- (33) SCHMID E.V.  
"Exterior wood-coatings and the glass transition temperature"  
Polym. Paint Colour J., 178, 4216, 460-8, 1988
- (34) SCHMID E.V.  
"Past experience in assessing the durability of exterior coatings"  
Polym. Paint Colour J., 179, 4234, 208-20, 1989
- (35) TROTIGNON J.P., PIPERAUD M., VERDU J., DOBRACZYNSKI A.  
Précis de matières plastiques, Nathan Ed., Paris, 1985
- (36) FOX T.G., FLORY P.J.  
"Second-order transition temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight"  
J. Appl. Phys., 21, 581-90, 1950
- (37) CHATAIN M.  
Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques, 1991
- (38) COWIE J.M.G.  
"Some general features of Tg-M relations for oligomers and amorphous polymers"  
Eur. Polym. Journ., 3, 11, 297-300, 1975

- (39) CLAUDY P., LETOFFE J.M., CAMBERLIN Y., PASCAULT J.P.  
"Glass transition of polystyrene versus molecular weight"  
Polym. Bull., 9, 208-15, 1983
- (40) Resins for surface coatings  
Ed. Dr. P. OLDRING Ph.D BA., G. Hayward C. Chem. M.R.S.C., 1987
- (41) BELL J.P.  
"Structure of a typical amine-cured epoxy resin"  
J. Polym. Sci., A-2, 8, 6, 417-36, 1970
- (42) LEE G., HARTMANN B.  
"Glass transition temperature predictions in some epoxy polymers"  
J. Appl. Polym. Sci., 28, 823-30, 1983
- (43) GORDON M., TAYLOR J.S.  
"Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers"  
J. Appl. Chem., 2, 493-500, 1952
- (44) GORDON M., TAYLOR J.S.  
"Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers"  
Rubber Chem. and Technol., 26, 323-35, 1953
- (45) ASSOU A.  
"Vieillissement physique des alliages SeGe et SeAs amorphes : relation entre la transition vitreuse, la connectivité et la dimensionnalité"  
Doctorat de Physique, Université de Rouen, 1991
- (46) GRENET J., SAITER J.M., VAUTIER C., BAYARD J.  
"The  $T_g$  displacement measurements : a way to foresee the physical behaviour and the use of glassy polymers"  
J. Thermal Anal., 38, 557-65, 1992
- (47) GRANDOU P., PASTOUR P.  
"Peintures et vernis - Les constituants"  
Hermann Ed., 1982

- (48) HELME J.P., PETIT J., BOSSHARD G.  
"Les aspects lipochimiques de l'industrie des revêtements"  
Editions Techniques des Industries de Corps Gras, 1976
- (49) ENGLER C., WILD W.  
"Über die sogenannte Activirung des Sauerstoffs und über Superoxydbildung"  
Ber., 30, 1669-80, 1897
- (50) CRIEGEE R., PILZ H., FLYGARE H.  
"Zur Kenntniss der Olefinperoxyde"  
Ber., 72, 1799-1804, 1939
- (51) FARMER E.H., SUNDRALINGAM A.  
"The course of autoxidation reactions in polyisoprenes and allied compounds"  
J. Chem. Soc., 121-39, 1942
- (52) VESPER D.E., HEDDEN K.  
"Thermal degradation of paint resins"  
EuroCoat, 1, 34-43, 1990
- (53) HARTSHORN J.H.  
"Time-Lapse Infrared Spectroscopic investigation of alkyd and linseed oil cure"  
J. Coatings Technol., 54, 687, 53-61, 1982
- (54) FISHER W.  
"Struktur und reaktivität bei ungesättigten Polyesterharzen"  
Farbe und Lack, 11, 962-7, 1991
- (55) TURNER G.P.A.  
"Introduction to paint chemistry and principles of paint technology - Third Edition,  
Chapman and Hall Ed., N.Y., 1988
- (56) KISSINGER H.E.  
"Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis"  
Journal of Research of the National Bureau of Standards, 57, 4, 217-21, 1956
- (57) KISSINGER H.E.  
"Reaction kinetics in differential thermal analysis"  
Analytical Chemistry, 29, 11, 1702-06, 1957
- (58) LETELLIER L.  
"Vieillissement d'une résine epoxy : la D.G.E.B.D."  
DEA Sciences des Matériaux, Université de Rouen, 1991

**TROISIEME PARTIE****SYSTEME BOIS-FINITION :****VIEILLISSEMENTS**

## **I - Généralités**

### **1.1. Introduction**

On utilise les peintures et revêtements en vue de protéger ou de décorer, et très souvent protéger et décorer à la fois, les supports sur lesquels on les applique.

Mais au cours de leurs services, les finitions sont soumises à des épreuves de tous ordres : chimiques, physiques, mécaniques qui tendent à modifier leurs propriétés initiales. Le processus de modification est souvent appelé "vieillessement".

D'une façon générale, on appelle vieillissement toute altération lente et irréversible d'une ou plusieurs propriétés du matériau considéré, résultant de sa propre instabilité et/ou d'effets de son environnement (1).

Le vieillissement est un phénomène extrêmement complexe. En effet, plusieurs processus élémentaires différents se superposent et sont éventuellement liés par un réseau d'interactions (2). En fait, un revêtement commence à vieillir dès sa naissance d'une façon inéluctable jusqu'à sa destruction.

### **1.2. Définitions**

#### **1.2.1. Durée de vie**

La durée de vie est la période définie par  $\Delta t = t_f - t_i$  où :

- en utilisation,  $t_i$  est la date de mise en service, ou éventuellement la date de fabrication;  $t_f$  est la date à laquelle une propriété du matériau atteint un seuil au-delà duquel le matériau n'est plus apte à l'emploi;

- en essai de vieillissement,  $t_i$  est la date de début d'exposition;  $t_f$  est la date à laquelle une propriété donnée atteint un seuil (critère de fin de vie) défini conventionnellement.

En toute rigueur, il serait préférable de parler de durée de vie d'une propriété plutôt que de durée de vie du matériau, expression qui n'a pas de signification physique précise.

Il faut également souligner le caractère conventionnel du terme "durée de vie" : durabilité, durée de vie utile, durée de service ou durée de vie sont indifféremment employés par les praticiens pour désigner la même notion.

### **1.2.2. Vieillessement naturel**

Le terme de vieillissement naturel est abusivement employé. En effet, ce terme à double sens peut référer soit à un vieillissement d'un matériau soumis à l'influence des éléments naturels (intempéries, radiations solaires), soit à un vieillissement d'un matériau dans ses conditions d'utilisation (3).

Il est donc important d'employer ce terme en précisant les conditions d'exposition. Il faut lui préférer une formulation plus précise telle que vieillissement climatique, vieillissement en milieu marin, etc...

### **1.2.3. Vieillessement accéléré**

Il s'agit d'un vieillissement réalisé dans des conditions telles que les durées de vie sont raccourcies. Pour un utilisateur européen, l'exposition en climat tropical constitue un vieillissement accéléré. Ainsi, HELMEN et HESS (4), dans le cas de peintures, montrent qu'une exposition extérieure de 6 mois en Floride est équivalente à un an à Bâle en Suisse.

De la même façon, une exposition en site naturel tempéré avec un dispositif de concentration du rayonnement solaire appartient à cette catégorie de vieillissement.

### **1.2.4. Vieillessement artificiel**

Il constitue un cas particulier du vieillissement accéléré où l'expérimentateur contrôle les conditions d'exposition. Il est réalisé dans des appareils de vieillissement simulant de façon plus ou moins fidèle un climat naturel.

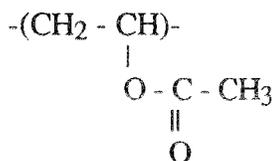
## **1.3. Agents du vieillissement climatique des finitions**

### **1.3.1. L'eau**

L'eau est un facteur important de destruction des revêtements. La plupart des liants utilisés dans les peintures, vernis et lasures présentent une sensibilité à l'eau plus ou moins marquée. Certains constituants organiques des revêtements risquent d'être hydrolysés selon la réaction :



Le groupement - X - Y - peut être latéral. C'est le cas par exemple des groupements ester dans le poly(acétate de vinyle) de formule générale :



ou les polymères acryliques et méthacryliques.

Le groupement - X - Y - peut également se trouver dans le squelette de la macromolécule. Dans ce cas, l'hydrolyse provoque une coupure de la chaîne, donc une diminution de la masse moléculaire, du taux de réticulation et, à terme, une perte des propriétés mécaniques.

Les phénomènes d'hydrolyse sont généralement lents à température ambiante. D'une part, la vitesse elle-même de la réaction est faible; d'autre part, le processus est souvent contrôlé par la diffusion également lente de l'eau dans le matériau.

Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme. Pour réduire ces phénomènes, on s'oriente de plus en plus vers l'utilisation de résines synthétiques peu saponifiables, formant des réseaux macromoléculaires de plus en plus denses et comportant le moins possible de groupements fonctionnels libres.

Outre les réactions d'hydrolyse, l'eau peut provoquer une augmentation de volume et de poids par gonflement du polymère, conduisant à des problèmes d'instabilité dimensionnelle et au développement de contraintes internes.

Si le revêtement est peu sensible au gonflement, l'eau peut traverser le film et atteindre le support. Elle peut alors dissoudre les substances solubles entre le revêtement et le substrat. Un système osmotique peut alors fonctionner, le revêtement faisant office de membrane. L'eau à la surface de la finition constitue la solution diluée; celle présente à l'interface support-revêtement forme la solution concentrée. La figure 70 schématise ce système.

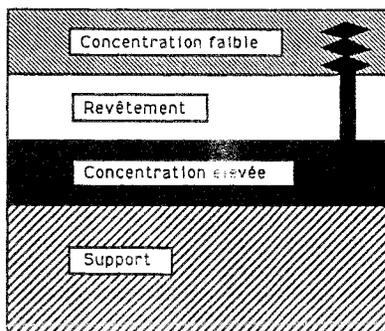
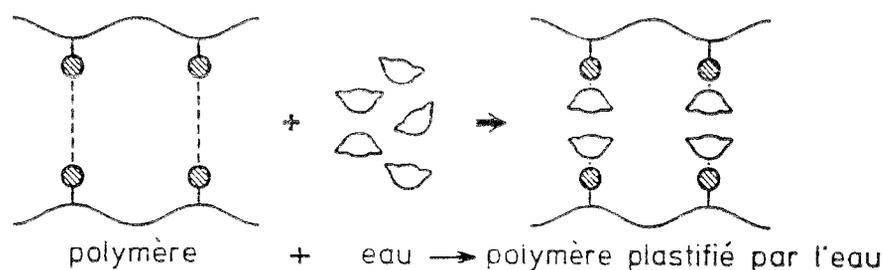


Figure 70 : Etablissement d'un système osmotique

La pression osmotique résultante va pomper l'eau à travers le revêtement vers le support. Ce phénomène est responsable de la formation de cloques et, à terme, du décollement de la finition (5, 6, 7).

La présence d'eau dans le réseau macromoléculaire peut provoquer une plastification du polymère. Ainsi, l'eau brise les liaisons intramoléculaires établies entre les groupes polaires de deux chaînes voisines et forme des liaisons préférentielles avec ces groupes. Le phénomène est représenté sur la figure 71.



Zones hachurées : groupements polaires.

Figure 71 : Effets de plastification dans une macromolécule (1)

En cas d'immersion ou d'aspersion, on peut observer l'extraction de stabilisants, de plastifiants et autres adjuvants du revêtement. L'extraction sera d'autant plus facile que les molécules seront de petite taille. Le phénomène peut contribuer à raccourcir les durées de vie, particulièrement si les adjuvants en cause sont des stabilisants.

### 1.3.2. Le rayonnement solaire

Le spectre de la lumière solaire à la surface de la Terre est proche de celui présenté sur la figure 72. Il est susceptible de présenter des variations selon la hauteur du soleil sur l'horizon, la latitude, l'altitude, la couverture nuageuse, les saisons, la pollution atmosphérique.

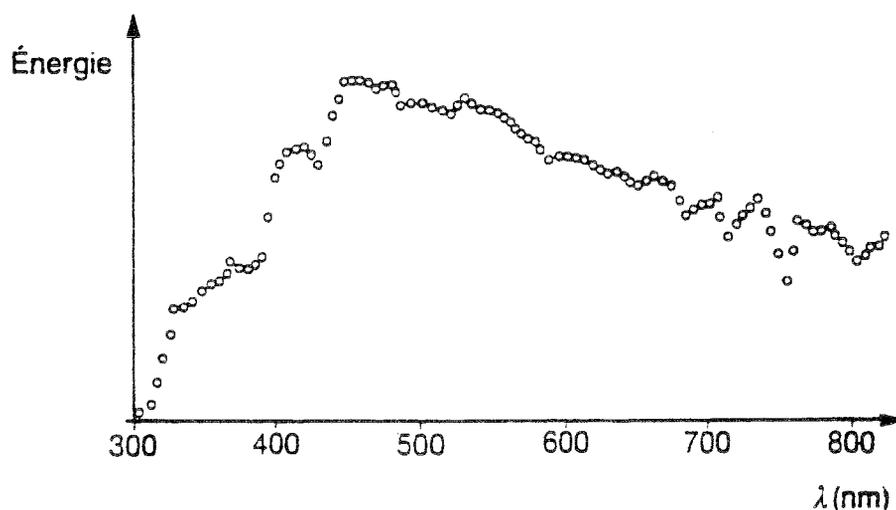


Figure 72 : Répartition spectrale du rayonnement solaire à la surface de la Terre (1)

La partie proche ultraviolette, située entre 290 nm et 400 nm, représente seulement 5% du total de l'énergie des radiations émises par le soleil (7). En France, la fraction d'UV est de l'ordre de 2% en hiver et peut atteindre 7% en été (1).

C'est dans ce domaine spectral qu'apparaissent les processus photochimiques auxquels sont sensibles la plupart des polymères (8, 9).

Cette zone du spectre est soumise à de fortes variations. Ainsi, la limite inférieure peut osciller entre 285 et 315 nm engendrant des variations d'intensité allant jusqu'à 600% (10). Ces écarts sont dus à l'absorption plus ou moins régulière des radiations de faible longueur d'onde par la couche d'ozone de l'atmosphère.

La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) définit trois zones dans le spectre UV : UV-A, UV-B, UV-C. Les propriétés de ces différentes régions sont résumées dans le tableau XIX.

Région UV	Propriétés
UV-A 400 - 315 nm	Responsables de quelques dégradations des polymères. Sont transmis par les vitres. Interviennent dans les expositions intérieures.
UV - B 315 - 280 nm	Responsables de la plupart des dégradations des polymères. Longueurs d'onde les plus basses rencontrées dans le spectre solaire atteignant la Terre.
UV - C sous 280 nm	N'atteignent pas la surface terrestre. Caused des dégradations qui ne sont pas rencontrées en vieillissement climatique.

Tableau XIX : Propriétés des UV-A, B et C (6)

Le rayonnement UV-B est très utilisé pour les vieillissements réalisés en laboratoire. Les longueurs d'onde UV-A provoquent des dégradations plus lentes et sont incapables de produire certains types de dommage que causent les UV-B (6).

Le rayonnement UV est susceptible d'être absorbé par des milieux tels que l'air ou le verre. Plus le chemin optique est grand, plus l'absorption est grande. Le taux de rayonnement UV filtré par l'air est directement relié à la position du soleil par rapport à la Terre comme le schématise la figure 73.

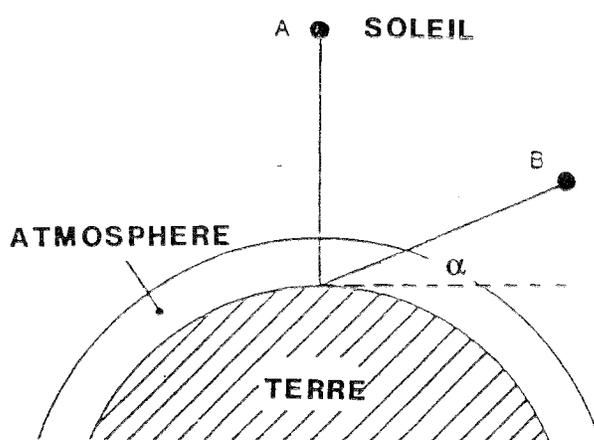


Figure 73 : Relation entre l'angle solaire et la masse d'air

Lorsque le soleil est à la verticale (position A), l'angle  $\alpha$  que fait le soleil avec la tangente à la Terre est grand et un taux minimal d'UV est filtré par l'atmosphère.

Lorsque le soleil est plus bas dans le ciel (position B),  $\alpha$  est plus faible et la lumière solaire doit traverser une plus grande masse d'air. L'absorption atmosphérique des UV est donc plus grande.

Ainsi, plusieurs heures d'exposition sous un soleil éclatant, mais pour lequel  $\alpha$  est petit, provoqueront peu de photodégradaions. Par contre, quelques heures d'exposition solaire à  $\alpha$  grand causeront des dégradations plus importantes.

De même, en hiver, l'intensité du rayonnement UV, et plus particulièrement du rayonnement UV-B, est plus faible, comme le montre la figure 74. Les détériorations sont donc ralenties.

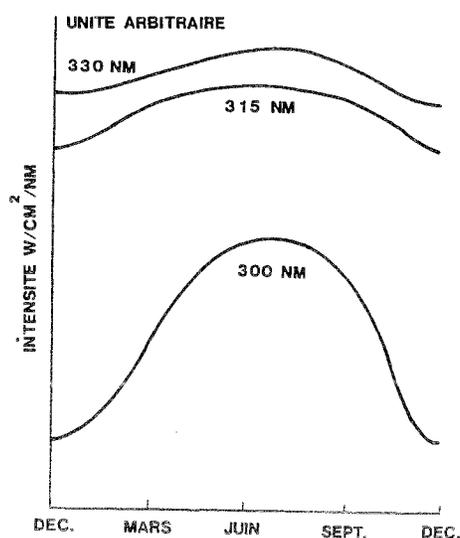


Figure 74 : Variations saisonnières des UV. Mesures faites à Davos (Suisse) (7)

Ainsi, à même énergie solaire globale reçue, des films polyoléfinés exposés en été présentent une dégradation sept fois plus importante que des échantillons exposés en hiver (7).

Bien que le rayonnement ultra-violet soit responsable de la plupart des dégradations, la lumière visible apporte également sa contribution à la détérioration, du matériau bois notamment (11 à 13). Ceci revêt une importance particulière dans le cas où une finition transparente, telle les lasure, est appliquée sur ce support. L'interface sera alors sujette à la photodégradation aboutissant à l'endommagement de la lasure (14).

### 1.3.3. L'oxygène

Les réactions d'oxydation jouent un rôle très important dans les processus de vieillissement et de dégradation des polymères organiques. Les processus d'oxydation sont des processus radicalaires en chaîne et on peut leur appliquer le schéma cinétique traditionnel des réactions en chaîne en distinguant trois phases (15) :

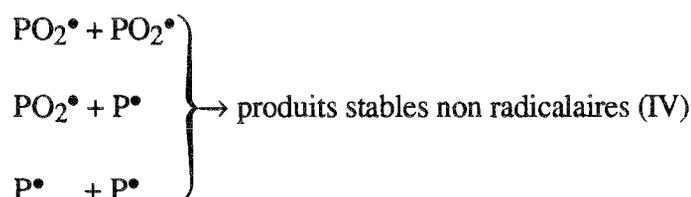
\* l'amorçage : création des radicaux



\* propagation :  $\text{P}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{PO}_2^\bullet$  (II)



\* terminaison : recombinaison bimoléculaire



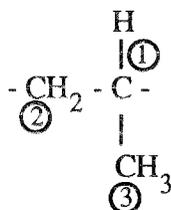
\* L'amorçage peut être réalisé par voies :

- thermique (thermolyse des liaisons les plus faibles du matériau)
- photochimique (photolyse des espèces photoréactives)
- radiochimique (radiolyse du polymère)
- chimique (mise en contact avec un réactif oxydant)

\* La réaction (II) qui transforme les radicaux primaires  $\text{P}^\bullet$  en radicaux peroxyde ( $\text{PO}_2^\bullet$ ) est extrêmement rapide et ne contrôle pas la cinétique globale.

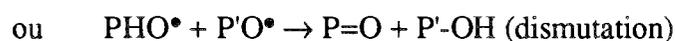
\* La réaction (III) gouverne la vitesse de propagation du processus. Un atome d'hydrogène est arraché sur le polymère. Ce sont les énergies de dissociation des liaisons C-H les plus faibles qui déterminent le site d'attaque préférentiel de l'oxydation.

Par exemple, dans le cas du propylène :



la grande majorité des actes chimiques impliqueront l'hydrogène du carbone tertiaire ① plutôt que celui du groupe méthylène ②; pratiquement aucun arrachement d'hydrogène ne sera observé sur le groupe méthyle ③.

\* Divers mécanismes de terminaisons sont possibles :



On peut donc s'attendre à ce que des hydroperoxydes ( $\text{PO}_2\text{H}$ ), des peroxydes ( $\text{POOP}$ ), des cétones ou des aldéhydes ( $\text{P}=\text{O}$ ) et des alcools ( $\text{P}'\text{-OH}$ ) soient formés.

De façon générale, les réactions d'oxydation sont ralenties à l'état vitreux. A ce stade, une faible mobilité moléculaire défavorise la propagation de l'oxydation. Ainsi, le processus reste confiné autour du site d'amorçage et les réactions de terminaison deviennent plus probables.

L'imperméabilité du polymère à l'oxygène est également à prendre en compte. Elle est totale dans les parties cristallines, élevée dans les parties vitreuses et faible dans les zones caoutchoutiques. La particularité des réactions d'oxydation est de produire des espèces instables : les peroxydes mais surtout les hydroperoxydes. Ceux-ci sont capables de se décomposer facilement pour donner des espèces radicalaires très réactives : les radicaux alkoxy ( $\text{RO}^\bullet$ ) ou hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ). Ces radicaux vont réamorcer des oxydations en chaînes et conduire à des processus de ramification et pontage des chaînes (figure 75).

### Oxydation de polymères comportant des doubles liaisons dans la chaîne :

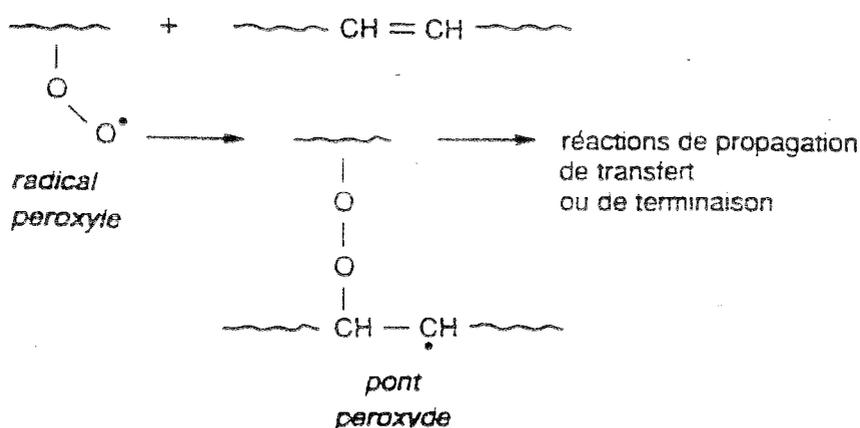


Figure 75 : Mécanisme de réticulation lié au vieillissement

Outre le mécanisme réactionnel présenté sur la figure 75, d'autres processus de réticulation liés au vieillissement peuvent avoir lieu. C'est le cas des réactions de terminaison entre deux radicaux alkoxydes :



Dans les polymères thermodurcissables, il semble que généralement la réticulation prédomine seulement dans l'étape initiale du vieillissement. Au terme de cette postréticulation, les coupures de chaînes prévalent (1).

L'oxydation est généralement limitée aux couches superficielles des polymères, tout comme la dégradation par rayonnements. Toutefois, en présence de couches minces, telles les lasures, elle prend une plus grande importance (16).

#### 1.3.4. La température

La température agit sur les irrégularités structurales des polymères. Celles-ci constituent des points faibles des macromolécules et sont sensibles à une élévation de température. Parmi elles, on peut noter les extrémités de chaînes, les peroxydes internes, les doubles liaisons. Dans le cas de polymères subissant des réactions de chaîne, ces irrégularités vont contribuer à augmenter la vitesse d'amorçage.

Sur le plan pratique, une élévation de température provoque un durcissement de revêtement accompagné d'une perte de souplesse. La finition est alors moins apte à résister aux sollicitations mécaniques même les plus faibles.

D'autre part, les variations périodiques ou accidentelles de température ont également un effet destructeur très net et cela d'autant plus qu'elles sont plus rapides et plus nombreuses. La

température influence non seulement la finition, mais aussi le support, en l'occurrence le bois. Celui-ci subit des dilatations et contractions auxquelles le revêtement est également soumis. En plein été, selon la teinte du revêtement, la température de surface peut varier entre 40 et 70°C et provoque, là encore, des retraits du support.

Sur des essences résineuses, des températures élevées peuvent provoquer une exsudation de la résine du bois, phénomène qui accélère la dégradation du film.

Enfin, la température peut engendrer une évaporation des additifs de stabilisation de polymère.

### **1.3.5. Autres agents**

Outre les agents cités précédemment, d'autres facteurs peuvent avoir une influence non négligeable. C'est le cas par exemple des gaz nocifs tels que le sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S, le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>, les différents oxydes d'azote, présents dans l'air ambiant des régions industrialisées. Il ne faut pas non plus oublier l'attaque par les organismes vivants, qu'ils soient végétaux ou animaux, mais cela n'est pas l'objet du présent propos.

## **1.4. Effets visibles produits**

Les revêtements soumis aux différents agents du vieillissement subissent des modifications dans leur aspect comme dans leurs propriétés.

Ces modifications sont plus ou moins rapides et plus ou moins sévères selon les circonstances, mais elles appartiennent toutes aux catégories suivantes : perte d'adhérence, fissurations, craquèlements, changement de couleur, perte de brillant, usure.

### **1.4.1. Perte d'adhérence**

L'adhérence est une caractéristique essentielle des finitions. Il est en effet sans intérêt de savoir qu'un revêtement peut résister très longtemps à une sollicitation chimique ou mécanique si, par ailleurs, un décollement rapide intervient dans les conditions de service.

La perte d'adhérence sous l'action des agents de vieillissement peut prendre plusieurs formes suivant les conditions de service imposées au revêtement et suivant le type de support. Elle peut être partielle : le revêtement présente alors des cloques, ou totale et c'est le décollement du film. L'eau, sous toutes ses formes, doit être considérée comme la principale cause de décollement. Il peut s'agir de décollement entre couches ou de décollement du support. Les particularités du matériau bois apportent des causes supplémentaires de décollement dans la mesure où ce support travaille, se contracte et se dilate, et impose, au revêtement, des sollicitations

supplémentaires. Le décollement se présente fréquemment sous forme d'un écaillage. Il est donc précédé d'un autre défaut : le craquellement.

#### 1.4.2. Fissures et craquelures

La formation de craquelures se manifeste par une rupture qui s'étend à travers l'épaisseur de la finition et peut progresser jusqu'à la surface du support. En général, le défaut commence par de fines craquelures sur la surface exposée et s'étend ensuite progressivement dans l'épaisseur du revêtement. Les anglo-saxons qualifient de "cheking" les craquelures superficielles ne pénétrant pas jusqu'au support et utilisent le terme de "cracking" pour désigner les craquelures atteignant le support.

Des observations, réalisées en particulier par microscopie électronique, ont permis d'établir la structure des craquelures schématisée sur la figure 76.

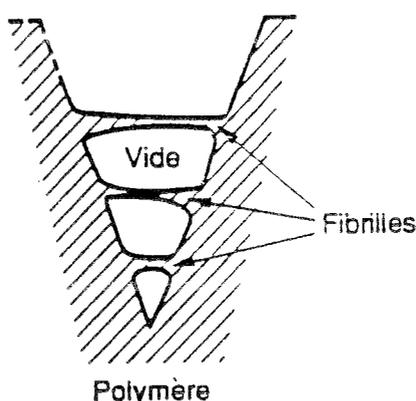


Figure 76 : Structure du fond d'une craquelure (1)

Il s'agit d'une sorte de fissure dont les bords seraient reliés par des fibrilles caractérisées par une très forte orientation macromoléculaire. Dans un stade ultérieur, les fibrilles peuvent se rompre, les chaînes moléculaires étirées se désolidarisent des bords du défaut par désenchevêtrement. On est alors en présence d'une vraie fissure.

La notion de fissuration est directement liée à celle de contrainte interne. Les travaux de PERERA et OOSTERBROEK (17,18) conduisent à une meilleure connaissance de cette caractéristique. Au cours de la formation du film, tant qu'il reste suffisamment de solvant, aucune contrainte n'apparaît. Mais dès que la mobilité des macromolécules est réduite, la contrainte interne apparaît, ce qui correspond également à une augmentation de  $T_g$ . Une relation existe donc entre la température de transition vitreuse et la contrainte interne.

Plus une finition vieillit, particulièrement en cas d'exposition aux intempéries, et plus sa contrainte interne est élevée (19). Aujourd'hui, on considère comme certain que l'augmentation de

la contrainte interne est la cause du craquellement et de la fissuration et donc de l'écaillage qui s'ensuit. Ainsi, les liants dont les valeurs de température de transition vitreuse sont supérieures à la température ambiante ont une tendance accrue à former des contraintes internes puisque la mobilité des macromolécules en est fortement réduite.

Les fissures permettent à l'eau et à l'humidité de pénétrer la finition et d'atteindre le support bois qui, par ses variations dimensionnelles, accentue le phénomène.

### 1.4.3. Changements de couleur

Les résines alkydes ont une tendance plus ou moins marquée au jaunissement. Au cours du temps, cette coloration jaune peut virer à une teinte rougeâtre. Des spectres d'absorption dans le visible d'huiles siccatives oxydées sont présentés sur la figure 77 et rendent compte du phénomène, dû à une oxydation.

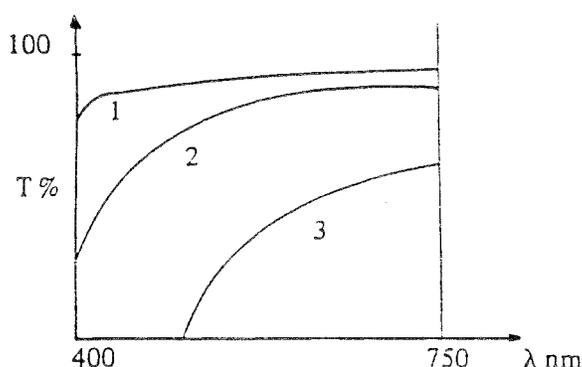


Figure 77 : Spectres visibles d'huiles siccatives oxydées (20)

- 1 - huile légèrement oxydée
- 2 - huile moyennement oxydée
- 3 - huile très fortement oxydée

Le spectre n°3 explique l'aspect rougeâtre qui peut parfois apparaître.

Le jaunissement proviendrait des réactions secondaires d'évolution des peroxydes dont certaines sont génératrices de groupements chromophores.

Le jaunissement d'un système bois-finition transparente est dû non seulement au jaunissement de la finition alkyde mais également à celui du bois (14). Cette modification d'aspect du support est liée au rayonnement solaire, à l'oxygène de l'air et imputable à la lignine (12,13). A des temps de vieillissement prolongés et sous l'action de l'eau, un grisaillement du support apparaît.

#### **1.4.4. Perte de brillant et usure**

Le brillant de tout revêtement tend à s'affaiblir lors d'une exposition aux agents atmosphériques. Même si cette perte ne semble avoir aucun effet sur la durabilité de la finition, elle peut être gênante d'un point de vue esthétique. La perte de brillant s'accompagne d'un poudroisement à la surface, connu sous le nom de farinage. Les causes du farinage ne sont pas clairement connues.

L'usure des finitions est provoquée par abrasion et érosion. Ce phénomène est fréquent pour les revêtements à proximité de la mer où l'action abrasive des grains de sable transportés par le vent est importante.

## **II - Matériels et méthodes**

### **2.1. Préparation des échantillons**

#### **2.1.1. Essences**

Il s'agit des mêmes essences feuillues que celles utilisées dans la première partie de ce travail, à savoir : bois de chêne, de lauan-méranti et de moabi.

#### **2.1.2. Usinage et conditionnement des bois**

A partir de ces essences, des éprouvettes de 300 x 150 x 15 mm sont découpées, rabotées puis poncées au grain 80 selon la norme NF-T 72-086 (21). Les éprouvettes sont purgées d'aubier. Elles sont ensuite conditionnées à l'obscurité dans une chambre climatisée à 20°C et 65% d'humidité relative, afin d'amener l'humidité des bois à 12%.

#### **2.1.3. Produits de finition transparents**

##### **2.1.3.1. Lasure alkyde**

A partir de la résine alkyde de base étudiée dans la deuxième partie de ce travail, la société Robbe nous a préparé une lasure transparente de formulation simplifiée.

Les constituants sont donc en nombre limité dans le but de faciliter la compréhension des phénomènes. La composition de cette lasure est détaillée dans le tableau XX.

Constituants	%
Résine alkyde de base	70,71
Gel de bentone 38 à 10% dans du white spirit à 5% d'aromatiques	5,05
Préventol A4	1,65
Huile de Pin	8,25
Cobalt à 10%	0,24
Solvant aliphatique	14,10

Tableau XX : Composition de la lasure transparente

Précisons que :

- le gel de bentone est un agent gélifiant. Il permet le réglage de la consistance des peintures, améliore la brossabilité (application au pinceau ou brosse), réduit les coulures.

- le préventol A4 est un agent fongique

- l'huile de pin est un solvant terpénique et joue également le rôle d'agent mouillant.

L'extrait sec de cette lasure est de 58%.

### **2.1.3.2. Produits modifiés**

A l'aide de cette lasure, nous avons formulé deux systèmes modifiés en ajoutant deux composés fournis par la société Ciba Geigy: un absorbeur UV et un antioxydant. Le choix de ces deux composés fait suite à un travail développé au laboratoire de Photochimie Appliquée de l'Université de Nancy I sur la photostabilisation de la couleur du bois (22).

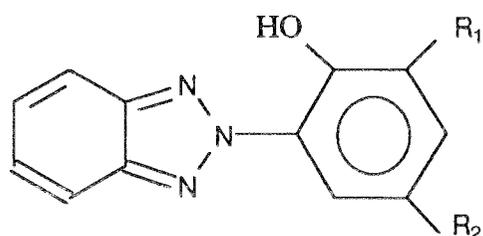
Une étude systématique d'additifs a permis de sélectionner des composés présentant des performances intéressantes sur la stabilisation de la couleur du bois d'*Abies grandis* (sapin de Vancouver) exposé à une lumière de type solaire. Les additifs que nous avons testés ne sont pas spécifiques au matériau bois. Ils ont été synthétisés pour la protection des polymères synthétiques et particulièrement utilisés pour améliorer la durabilité des finitions appliquées lors du vernissage des carrosseries automobiles (absorbeur UV) ou la stabilisation des couleurs des épreuves photographiques (antioxydant).

\* Absorbeur UV

Un absorbeur UV est un composé qui doit présenter une forte absorption dans le proche UV et une très faible absorption dans le domaine visible pour ne pas induire une coloration du système.

La molécule doit revenir à son état initial en dissipant son énergie par des processus d'isomérisation réversibles ou des processus vibrationnels non radiatifs (chaleur) (1).

Le composé étudié est de la famille des hydroxyphénylbenzotriazoles de formule :

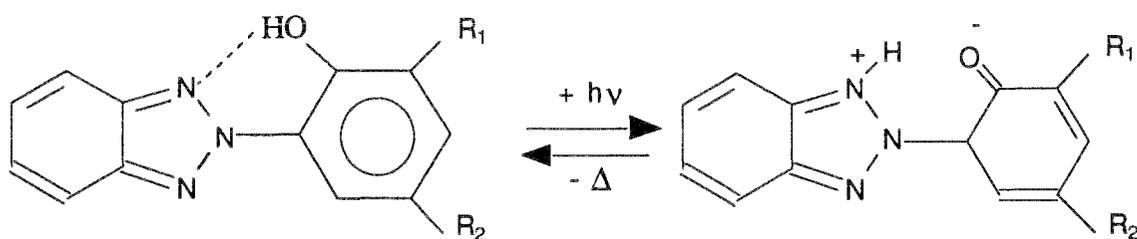


avec :  $R_1 = -C(CH_3)_3$

$R_2 = -C_2H_4CO-(OC_2H_4)_7-OH$

$M = 620 \text{ g/mol}$ .

Il se présente sous forme liquide. Sa longueur d'onde maximale d'absorption dans le proche UV est de 342 nm. Les hydroxyphénylbenzotriazoles présentent deux formes tautomères en équilibre:



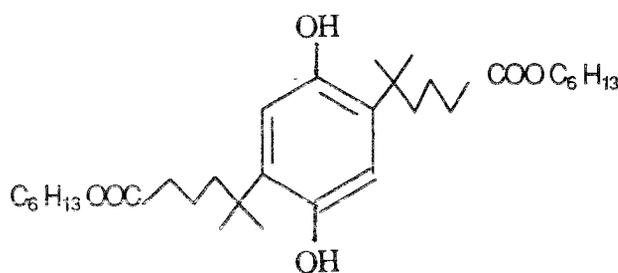
La liaison hydrogène permet une désactivation rapide de l'état excité de la molécule. L'effet stabilisant d'un absorbeur UV réside donc dans la transformation du rayonnement UV nuisible en ~~une~~ énergie thermique facilement dissipée (23 à 27).

Le mécanisme de fonctionnement de ces composés montre que la molécule n'est pas photodégradée et est donc capable de subir de nombreux cycles d'activation-désactivation.

L'absorbeur UV a été ajouté dans la lasure à raison de 3% par rapport à l'extrait sec.

\* Antioxydant

Le composé étudié possède une structure hydroquinonique :



$$M = 535 \text{ g.mol}^{-1}$$

Il se présente sous la forme d'une poudre blanche à jaune pâle.

Les antioxydants sont des composés organiques susceptibles de prévenir ou de stopper les processus oxydatifs en réagissant avec les radicaux formés pour donner des produits stables ou en décomposant les peroxydes. Ils interviennent en bloquant les réactions de propagation et terminaison des processus d'oxydation :

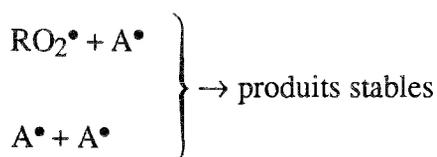
- réaction de propagation :



AH = antioxydant



- réaction de terminaison :



Afin d'éviter tout effet anti-siccatif de la lasure et pour assurer une meilleure protection au bois vis-à-vis des phénomènes oxydatifs, un produit d'imprégnation a été réalisé. Ainsi la lasure alkyde a été diluée au white spirit pour obtenir un produit à 10% d'extrait sec. On lui incorpore ensuite l'antioxydant dissous dans du toluène. L'additif a été ajouté à raison de 0,2% sur la formule totale.

Le tableau XXI récapitule les produits transparents étudiés. Pour faciliter la lecture par la suite, nous avons choisi de désigner respectivement par :

L<sub>1</sub> = lasure alkyde

L<sub>2</sub> = lasure alkyde modifiée par l'absorbeur UV

I = lasure d'imprégnation modifiée par l'antioxydant

Produits transparents	Extrait sec	Notation
Lasure alkyde	58%	L <sub>1</sub>
Lasure alkyde modifiée par l'absorbant UV	58%	L <sub>2</sub>
Lasure d'imprégnation modifiée par l'antioxydant	10%	I

Tableau XXI : Produits transparents utilisés

#### 2.1.4. **Application**

A partir de L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> et I, plusieurs combinaisons sont possibles afin d'étudier le comportement des produits avec ou sans additifs.

Ainsi, L<sub>1</sub> constitue le produit de référence. Il a été appliqué sur une série d'éprouvettes, à la brosse, en trois couches, à 24 heures d'intervalle chacune. Le grammage sec moyen est de 130 g/m<sup>2</sup>.

Une deuxième série d'échantillons est recouverte, toujours en trois couches, du produit L<sub>2</sub>. Le grammage sec moyen est également de 130 g/m<sup>2</sup>.

Un troisième lot d'éprouvettes est imprégné à la brosse du produit I en une couche à raison de 6 g sec/m<sup>2</sup>. Après 24 h, L<sub>1</sub> est appliqué en trois couches avec un grammage sec moyen de 130 g/m<sup>2</sup>.

Enfin, une dernière série est également recouverte de I dans les mêmes conditions que précédemment. L<sub>2</sub> est ensuite appliqué en trois couches, toujours avec le même grammage sec.

Cette dernière combinaison permet donc d'étudier simultanément le comportement des deux additifs, sachant que des synergies peuvent s'établir entre absorbant UV et antioxydant (22, 28).

Le tableau XXII récapitule les systèmes appliqués.

Produit ou combinaison	Domaine d'étude
L <sub>1</sub>	Témoin
L <sub>2</sub>	Influence de l'absorbeur UV
I + L <sub>1</sub>	Influence de l'antioxydant
I + L <sub>2</sub>	Influence de l'antioxydant et de l'absorbeur UV

Tableau XXII : Récapitulation des applications de produits

Les éprouvettes revêtues sont stabilisées dans la chambre climatisée à 65% d'humidité relative et 20°C avant d'être exposées en vieillissement. Pour chaque produit ou combinaison et pour chaque essence, une éprouvette est gardée pour témoin.

## **2.2. Vieillissement**

### **2.2.1. Vieillissement climatique**

Il constitue la référence puisque les échantillons sont exposés dans leurs conditions réelles d'emploi. Il a été réalisé sur le site d'exposition du CTBA, à Fontainebleau.

Les éprouvettes sont fixées à un mètre du sol sur des chassis orientés au Sud-Ouest, inclinés à 45°C, comme le prévoit la norme NF-T 72-086 (21). La figure 78 visualise le dispositif utilisé.

Il s'agit de réunir les conditions les plus défavorables : le maximum d'ensoleillement, le maximum de pluie et l'inclinaison correspondant aux parties des menuiseries les plus sujettes aux dégradations (jets d'eau et pièces d'appui des fenêtres).

Notons que les châssis constituent des supports dits ouverts, c'est-à-dire sans recouvrement de l'envers des éprouvettes. Ces essais sont conçus pour permettre la circulation de l'air ambiant sur tous les côtés de l'échantillon. Ainsi, le refroidissement de l'arrière des éprouvettes par l'air ou le vent ne permet pas au système testé d'atteindre des températures dépassant celles qui se présentent dans son environnement d'utilisation habituel (29).

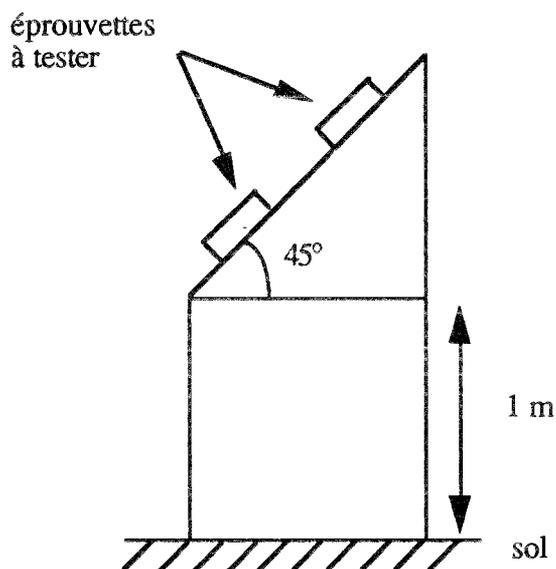


Figure 78 : Châssis d'exposition

Une première série d'échantillons recouvertes de L<sub>1</sub> a été installée fin avril 1990. Elles ont été retirées après 1, 2, 3, 6, 9 puis 12 mois d'exposition.

Une deuxième série recouverte de L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, I+L<sub>1</sub>, I+L<sub>2</sub> a été installée en décembre 1990. Elles ont également été retirées après 1, 2, 3, 6, 9 puis 12 mois d'exposition.

## 2.2.2. Vieillessement artificiel

### 2.2.2.1. Généralités

En vieillissement climatique, deux à trois ans d'exposition sont nécessaires pour évaluer la durabilité de lasures pigmentées. Ce temps est réduit à un an, voire un an et demi, dans le cas de lasures transparentes. Cette échelle de temps est encore inacceptable pour les organisations de vente.

Aujourd'hui, le formulateur ne peut plus se permettre d'attendre un an ou deux que des essais climatiques lui montrent si sa dernière formulation "améliorée" présente des performances intéressantes. Economiquement, les données de résistance aux intempéries doivent être obtenues dans un délai en semaines et non plus en années.

C'est pourquoi des appareils de vieillissement artificiel ont été développés et mis sur le marché. Le but est d'accélérer les processus de dégradation des revêtements en simulant les effets du rayonnement solaire, de la pluie et de l'humidité, et de la température.

Les sources lumineuses qui permettent de reproduire plus ou moins fidèlement le rayonnement solaire sont nombreuses. Les lampes les plus couramment utilisées sont :

- les arcs xénon
- les arcs carbone
- les arcs mercure
- les tubes fluorescents

L'utilisation d'appareils de vieillissement artificiel munis de lampes à arc xénon est très fréquente dans l'industrie. En effet, cette source lumineuse émet un spectre voisin de celui du soleil (figure 79).

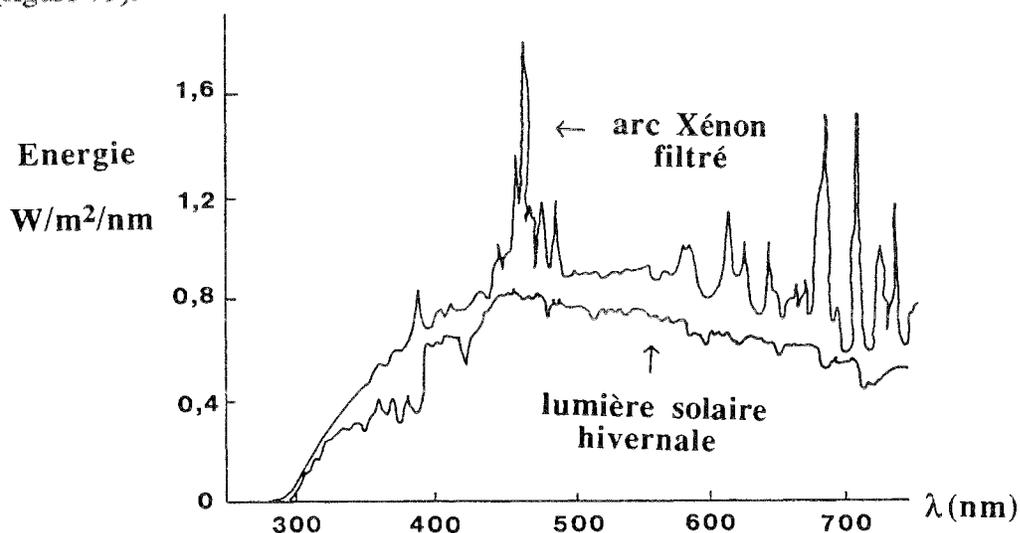


Figure 79 : Comparaison de la distribution de l'énergie spectrale de la lumière solaire et de l'arc xénon (9)

Les basses longueurs d'onde indésirables sont atténuées ou éliminées par l'utilisation de différents systèmes de filtres (30).

Les lampes à arc carbone sont utilisées malgré leur spectre d'émission assez différent de celui du soleil. Leur principal inconvénient réside dans le fait qu'elles peuvent produire des radiations du type UV-C (31). Comme nous l'avons vu précédemment (cf. tableau XIX), ces basses longueurs d'onde n'atteignent pas la surface de la Terre.

Les lampes à vapeur de mercure produisent des spectres de raies compris, en général, entre 200 et 700 nm. Un filtrage des basses longueurs d'onde est nécessaire pour se rapprocher au mieux du spectre solaire. Selon la pression de mercure dans la lampe, on distingue les arcs à vapeur de mercure basse, moyenne et haute pression. Les lampes à vapeur de mercure à basse pression émettent essentiellement à 253,7 nm, comme le montre la figure 80.

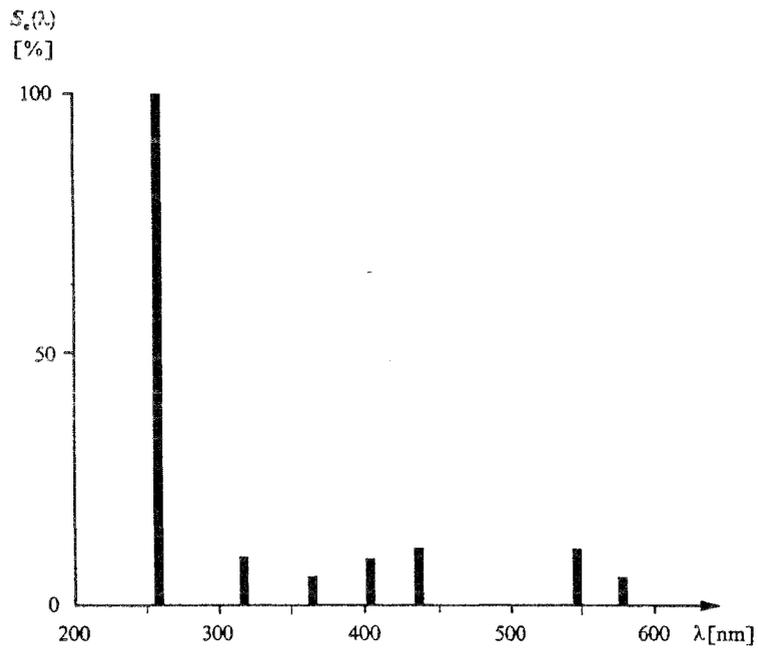


Figure 80 : Distribution spectrale relative caractéristique de l'émission de lampes à vapeur de mercure à basse pression (32)

Les spectres d'émission des lampes à vapeur de mercure à moyenne et à haute pression (figures 81 et 82) présentent de nombreuses raies de forte intensité dans le proche ultraviolet et le visible.

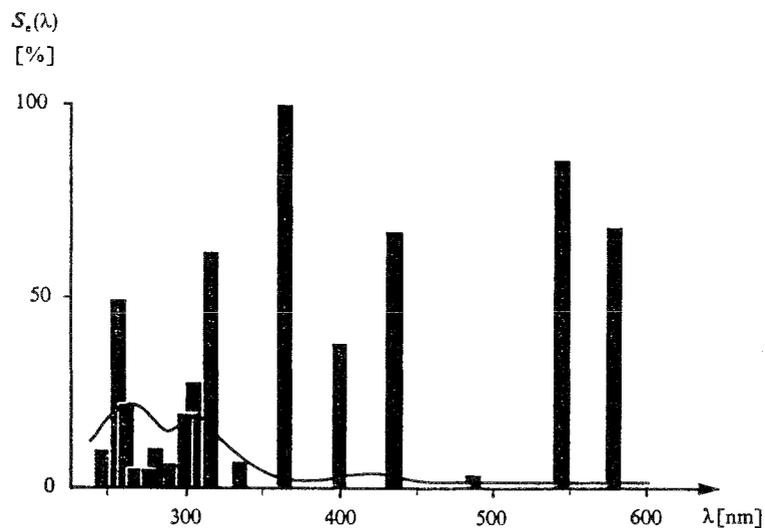


Figure 81 : Distribution spectrale relative caractéristique de l'émission de lampes à vapeur de mercure à moyenne pression (32)

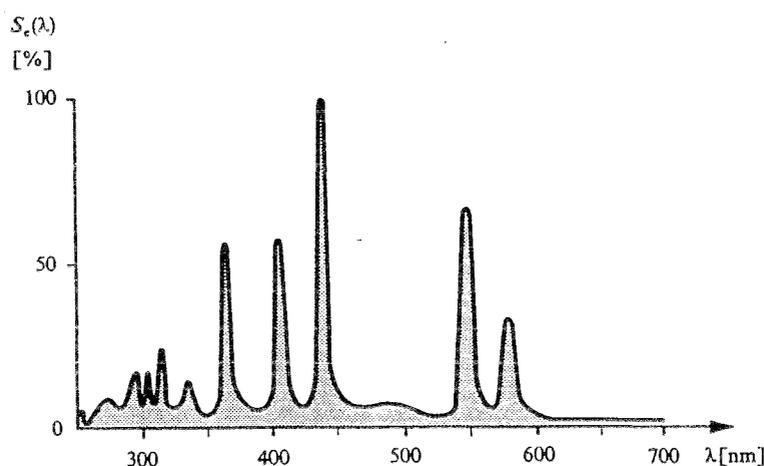


Figure 82 : Distribution spectrale relative caractéristique de l'émission de lampes à vapeur de mercure à haute pression (32)

Remarquons que, plus la pression de mercure est élevée, plus le spectre d'émission présente des raies élargies. La classification des lampes en "moyenne pression" et "haute pression" est relativement arbitraire. Cependant, l'intensité relative des raies variant avec la pression de mercure, les lampes à moyenne pression sont caractérisées par une raie dominante à 366 nm. Les lampes à haute pression présentent deux raies intenses à 436 et 546 nm.

Dans les appareils de vieillissement artificiel, la tendance actuelle est à l'utilisation de tubes UV fluorescents. La lumière est produite par une décharge en présence de vapeur de mercure basse pression. L'intérieur des tubes est recouvert de composés fluorescents qui permettent d'obtenir diverses distributions spectrales. En fonction de la région dans laquelle se trouve la majeure partie de leur énergie, on distingue les lampes UV-A ou UV-B.

Tout comme il existe de nombreuses sources lumineuses censées reproduire le rayonnement solaire, variés sont les dispositifs permettant de simuler la pluie et l'humidité.

Si certains appareils prévoient d'immerger les échantillons dans l'eau, d'autres les conditionnent à une humidité élevée, à un brouillard salin ou encore à une pulvérisation.

Pour BIRCHENOUGH (33), ces méthodes ne sont pas réalistes et seule la condensation serait apte à simuler les effets de l'humidité à l'extérieur. Des études (6), menées en Amérique du Nord, montrent que des échantillons exposés à l'extérieur sont humides pendant une moyenne de huit heures par jour. La fréquence de la pluie est telle qu'elle ne peut être responsable que d'une faible portion de ces heures d'humidité. La source d'humidité principale est attribuée à la rosée, autrement dit la condensation. De plus, GROSSMANN (6, 7) préconise de mener les expositions à la condensation à des températures élevées afin d'accélérer le vieillissement.

### 2.2.2.2. Appareils de vieillissement utilisés

Le CTBA dispose de plusieurs appareils de vieillissement artificiel. Nous en avons utilisé deux : la roue de dégradation et le QUV modifié.

#### - Roue de dégradation

Cette roue est inspirée de celle mise au point par Gardner en 1925 (30). La figure 83 schématise la roue mise au point au CTBA. Les éprouvettes revêtues sont fixées sur la roue et subissent des cycles de 1h30 décomposés de la manière suivante :

- 12 minutes dans l'eau distillée
- 27 minutes à l'air ambiant
- 24 minutes sous 6 lampes
- 27 minutes à l'air ambiant

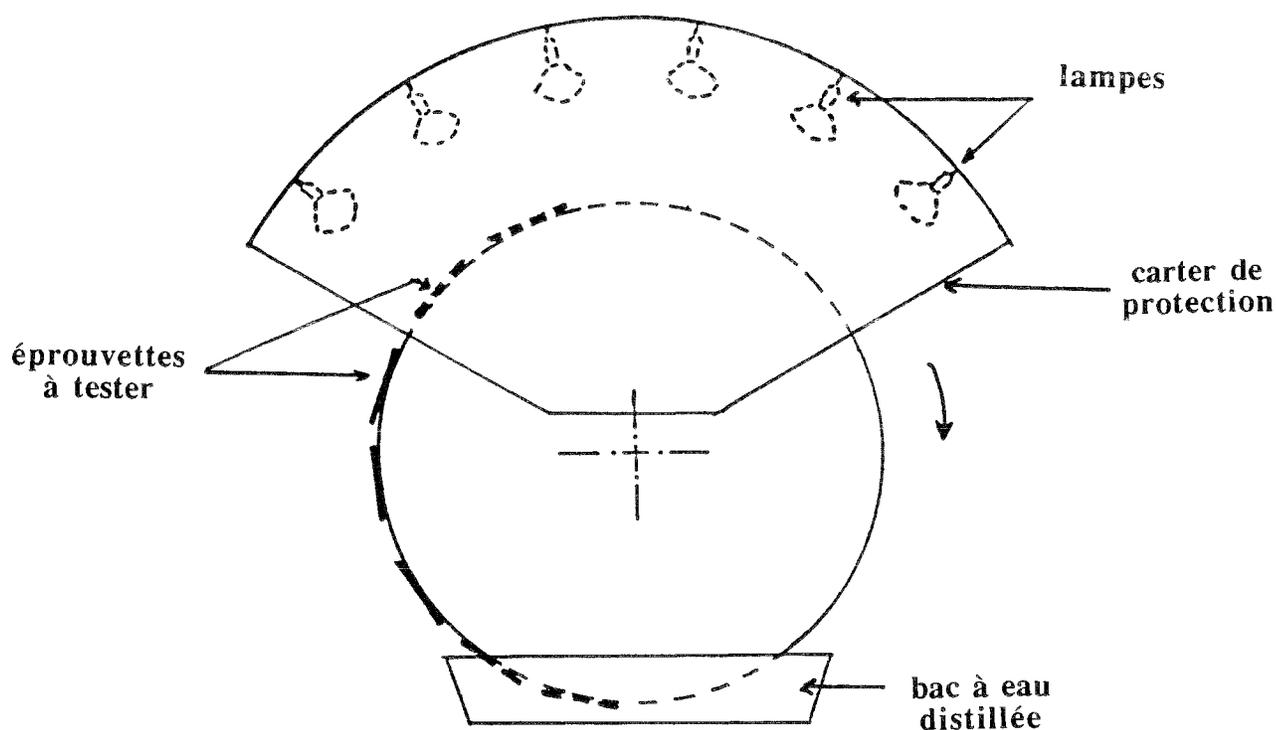


Figure 83 : Représentation schématique de la roue de dégradation

Les lampes utilisées sont des lampes UV Ultra-vitalux commercialisées par OSRAM. Il s'agit de lampes mixtes à vapeur de mercure haute pression produisant un rayonnement composite ultraviolet et infra-rouge. Le spectre d'émission de ces lampes est représenté sur la figure 84.

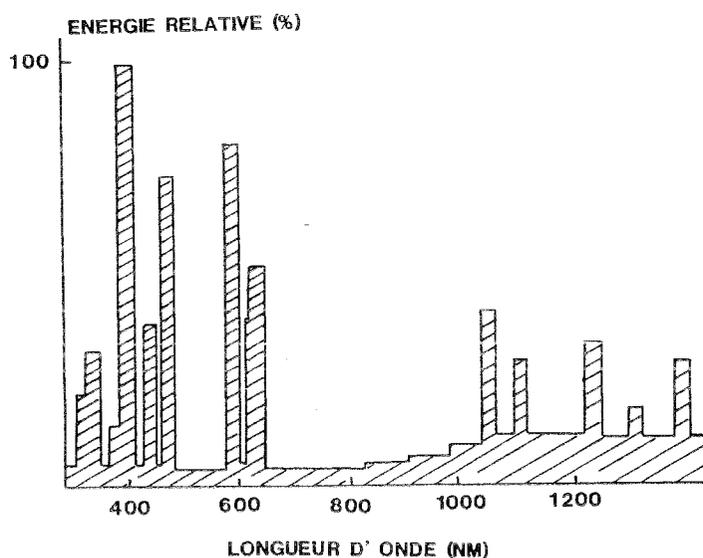


Figure 84 : Spectre d'émission des lampes utilisées sur la roue

Nos échantillons ont été prélevés à différents temps de vieillissement sur une période maximale de 56 jours et sont stabilisés dans une pièce climatisée à 20°C et 65% d'humidité relative avant toute analyse.

#### - Le QUV modifié

Il existe sur le marché un appareil commercial : le QUV de la société Q-Panel Corporation à Cleveland (USA), principalement utilisé pour tester les revêtements de carrosserie automobile. La figure 85 schématise l'appareil.

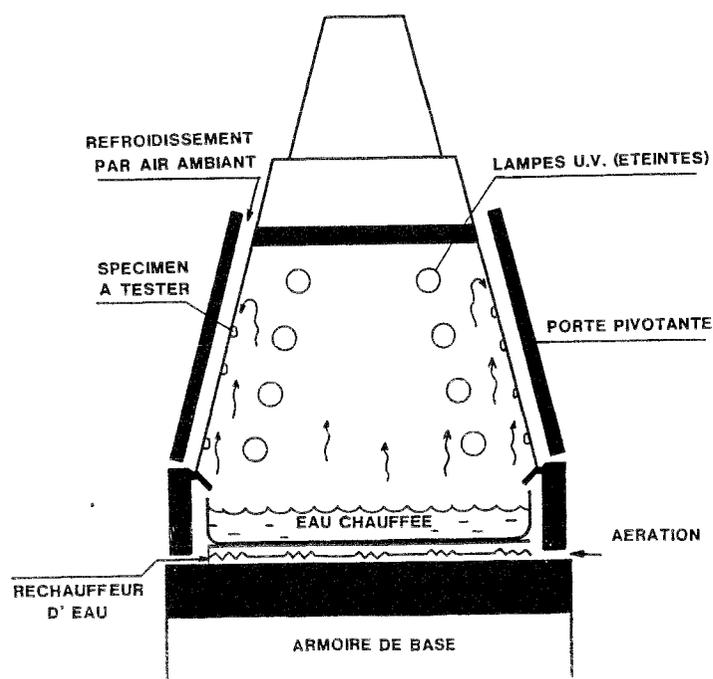


Figure 85 : Représentation schématique du QUV-cycle de condensation

Le châssis trapézoïdal présente deux faces d'exposition sur lesquelles les éprouvettes sont disposées. A l'intérieur, deux rangées de 4 tubes UV fluorescents assurent le rayonnement.

Dans notre cas, nous avons utilisé des lampes UV-B 313 nm dont le spectre d'émission est représenté sur la figure 86.

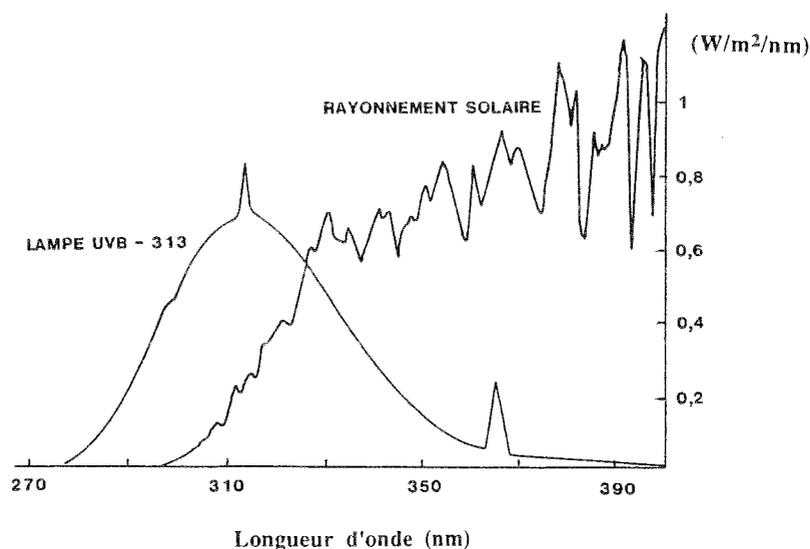


Figure 86 : Distribution de l'excitance lumineuse des lampes du QUV

Le QUV condense l'eau liquide directement sur l'échantillon à tester. En effet, l'eau au fond de la chambre d'essais est chauffée. La chambre est alors remplie de vapeur chaude. Un taux d'humidité de 100% est créé à une température de 40 à 50°C. L'air refroidit la face extérieure des échantillons de quelques degrés en-dessous de la température de la vapeur. Ce refroidissement provoque une condensation sur la face interne des éprouvettes.

Il est important de rappeler que, lorsque la rosée se condense, c'est de l'eau distillée pure, sans aucun solide dissous. Dans le QUV, le principe de condensation directement sur l'échantillon permet de reproduire cette pureté. Cela n'est pas le cas lors d'une immersion par exemple.

De plus, l'eau condensée, tout comme la rosée naturelle, est saturée d'oxygène dissous, facteur important de dégradation.

SELL et WEISS (34) proposent une modification de cet appareil qu'ils considèrent inadapté pour tester le matériau bois et ses systèmes de finition. Selon ces auteurs, les phénomènes de lessivage et d'érosion par la pluie et le ruissellement jouent un rôle important dans les phénomènes de vieillissement du bois. Or, cette érosion caractéristique ne se produit pas lorsque le bois est simplement soumis à l'action de l'eau sous forme de condensat dans le QUV.

Dans le cas des finitions, le ruissellement accélère également la dégradation des constituants du liant. Par ailleurs, la pénétration de l'humidité sous la couche de finition par les défauts du film est plus importante lorsque le bois est soumis à l'aspersion plutôt qu'à l'eau de condensation. Aussi, la modification de l'appareil réside dans l'installation d'un dispositif d'aspersion. La figure 87 représente ce dispositif. Deux rampes ont été installées entre les tubes fluorescents centraux. Sur chaque rampe, six buses coniques assurent une pulvérisation assimilable à une fine bruine.

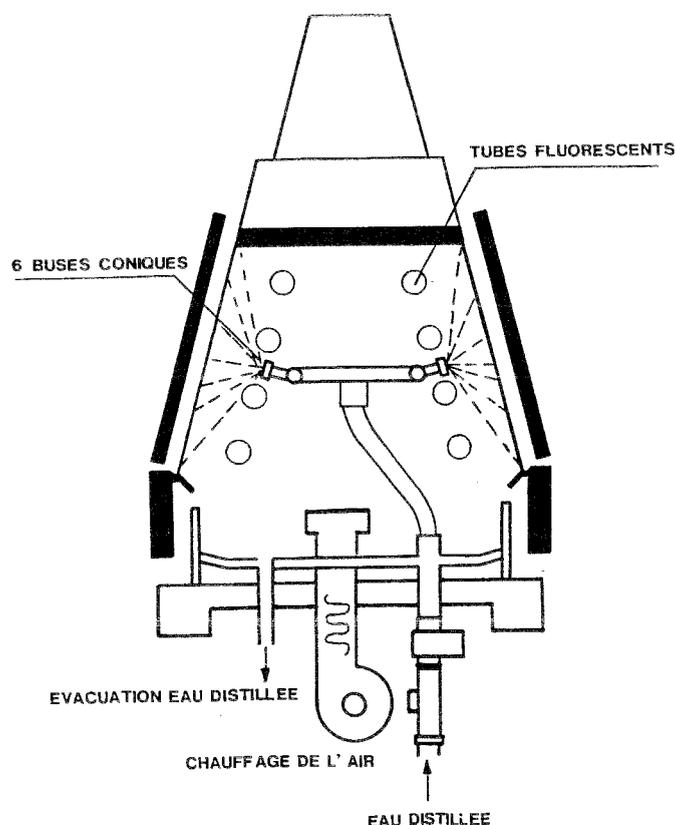


Figure 87 : Dispositif d'aspersion dans le QUV modifié

Les essais d'exposition menés par SELL et WEISS (34) dans le QUV modifié ont donné des résultats qualitativement comparables à ceux obtenus lors d'une exposition aux intempéries naturelles. Nous avons donc adopté cet appareil dans lequel les éprouvettes ont été disposées.

Le cycle de vieillissement nous a été également conseillé par SELL. Il s'agit de :

- 5 heures de rayonnement UV
- 1 heure de pulvérisation

Les échantillons ont été retirés à différents temps de vieillissement sur une période de 21 jours et sont stabilisés dans une pièce climatisée à 20°C et 65% d'humidité relative avant analyse.

## **2.3. Analyse**

Dans les essais climatiques et artificiels menés à travers le monde, l'analyse du vieillissement se limite trop souvent à une évaluation visuelle des éprouvettes. L'appréciation porte sur trois niveaux d'altérations :

- changement d'aspect du film (couleur, brillant, tâchage)
- dégradation du film (farinage, cloquage, craquelage, écaillage)
- destruction du film avec attaque du support.

Selon l'aspect général, une notation de "bon", "passable" ou "mauvais" est attribuée à l'éprouvette, notation purement subjective.

Un système de cotation de 0 à 5 est parfois utilisé pour estimer le degré de cloquage, le degré de craquelage et d'écaillage. Le niveau 0 correspond à un état inaltéré; le niveau 5 fait référence à un fort endommagement. Là encore, les évaluations varient d'un observateur à un autre.

Nos résultats préliminaires (cf. deuxième partie) montrent qu'il existe deux caractéristiques de la résine alkyde constitutive de la finition étudiée. Il s'agit d'une part de l'exotherme de réticulation. L'énergie de celui-ci n'est pas quantifiable car des pertes de masse se produisent et un phénomène de dégradation apparaît. D'autre part, il existe une température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Celle-ci semble difficile à mesurer dans le cas de la résine pure. Mais qu'advient-il de  $T_g$  dans le cas d'une formulation complète de finition? C'est ce que nous nous proposons d'étudier dans cette partie.

De plus, des travaux précédents (35, 36) ont montré que la mesure de la température de transition vitreuse par Analyse Enthalpique Différentielle semblait être une technique intéressante pour suivre le vieillissement des produits de finition.

Les performances d'un système bois-finition sont tributaires de l'adhésion entre le substrat et l'adhérent. Des mesures d'adhérence constituent donc des données importantes.

C'est pourquoi, dans le souci de déterminer des grandeurs expérimentales, reproductibles et caractéristiques de l'état physicochimique de la finition, nous avons procédé à des mesures de température de transition vitreuse et à des mesures d'adhérence. Des observations visuelles sont également menées.

### **2.3.1. Mesure de température de transition vitreuse par A.E.D.**

L'appareil disponible au CTBA est un analyseur enthalpique différentiel DSC 101 Setaram. A la différence du DSC 4 Perkin Elmer, le DSC 101 n'est pas un analyseur enthalpique différentiel à compensation de puissance mais à flux de chaleur.

Si la catégorie des A.E.D. à compensation de puissance est assez bien définie, celle concernant les A.E.D. à flux de chaleur l'est beaucoup moins, étant donné la diversité des systèmes de mesures.

Le DSC 101 est un fluxmètre de type plan. Dans ce mode de mesure, l'échantillon et la référence sont placés sur un disque plat disposé dans un four thermostaté. La différence de température entre les deux creusets, mesurée sous les disques, représente la différence des flux thermiques. Les flux sont provoqués par l'échange de chaleur entre les creusets et l'enceinte thermostatée.

L'étalonnage en puissance du DSC 101 est réalisé par la mesure de la chaleur de fusion de métaux purs (Indium, Etain, Plomb, Zinc).

Pour chaque éprouvette et chaque temps de vieillissement, deux mesures de  $T_g$  sont réalisées à une vitesse de recuit de 5°C/min.

### **2.3.2. Mesure d'adhérence**

Pour caractériser l'adhérence d'une finition sur le bois, l'utilisateur dispose de méthodes peu nombreuses et subjectives puisque basées sur des appréciations visuelles. La technique la plus simple et la plus rapide consiste à appliquer manuellement un ruban adhésif sur le bois revêtu de finition puis à l'arracher brutalement. L'appréciation de l'adhérence porte sur une évaluation visuelle de la quantité de matière arrachée par l'adhésif. Si peu ou pas de finition est arrachée, l'adhérence est qualifiée de bonne. Dans le cas inverse, elle sera mauvaise.

Un test normalisé existe. Il s'agit de la méthode dite "du quadrillage" relative à la norme NFT 30-038 (37). L'essai consiste à inciser le film de finition jusqu'au substrat au moyen d'un instrument tranchant en réalisant un quadrillage. On examine ensuite l'aspect de l'incision et le comportement des carrés formés par le quadrillage afin d'aboutir à la classification décrite dans le tableau XXIII.

Un essai complémentaire peut être réalisé en appliquant progressivement un morceau de ruban adhésif sur la surface quadrillée. Après un arrachement rapide, un examen visuel est réalisé. Le classement se fait également par rapport au tableau XXIII.

Si cet essai est plus élaboré que le simple arrachement manuel, il possède également des limites. Il est en effet applicable pour des finitions bien filmogènes tels les vernis et peintures. Avec des finitions peu filmogènes telles certaines lasures, il devient inadapté.

Obtenir des données chiffrées sur la qualité de l'adhérence et donner une appréciation sur cette caractéristique est difficile. Ce problème n'a pas encore été résolu de façon satisfaisante.

Classification	Description	Surface de la partie quadrillée pour laquelle un écaillage s'est produit (Exemple pour six incisions parallèles)
0	Les bords des incisions sont parfaitement lisses : aucun des carrés du quadrillage ne s'est détaché.	
1	Détachement de petites écailles du revêtement aux intersections des incisions, qui affecte environ 5 % de la partie quadrillée.	
2	Le revêtement s'est détaché le long des bords ou aux intersections des incisions, et représente nettement plus de 5 % jusqu'à environ 15 % de la partie quadrillée.	
3	Le revêtement s'est détaché le long des bords des incisions en partie ou en totalité en larges bandes ou s'est détaché en partie ou en totalité en divers endroits des quadrillages. La surface détachée représente nettement plus de 15 % jusqu'à environ 35 % de la partie quadrillée.	
4	Le revêtement s'est détaché le long des bords des incisions en larges bandes ou quelques carrés se sont détachés en partie ou en totalité. La surface détachée représente nettement plus de 35 % jusqu'à environ 65 % de la partie quadrillée.	
5	Tous les degrés d'écaillage qui ne peuvent pas être classés selon la classification 4.	

Tableau XXIII: Classification des résultats d'essai de quadrillage

Afin de palier les problèmes de reproductibilité et d'interprétation des résultats obtenus lors de l'arrachement manuel de l'adhésif, une méthodologie a été mise au point au CTBA pour essayer de quantifier l'adhérence. Cette méthode est basée sur un matériel de traction muni d'un dynamomètre d'enregistrement des valeurs des forces. L'appareil de traction choisi pour arracher l'adhésif est constitué d'un trépied et d'une colonne métallique de 1,5 mètre de haut. Sur cette colonne, deux éléments sont fixés (figure 88) :

- en partie supérieure, un dynamomètre DFG-10 (échelle 0-49 N) pour enregistrer les forces d'arrachement. A celui-ci est suspendue une mâchoire destinée à fixer la partie libre de l'adhésif.

- en partie inférieure, pour tenir l'éprouvette en bois, une seconde mâchoire à laquelle est suspendue un crochet. Celui-ci permet la mise en place du poids de traction. L'ensemble est commandé par un levier.

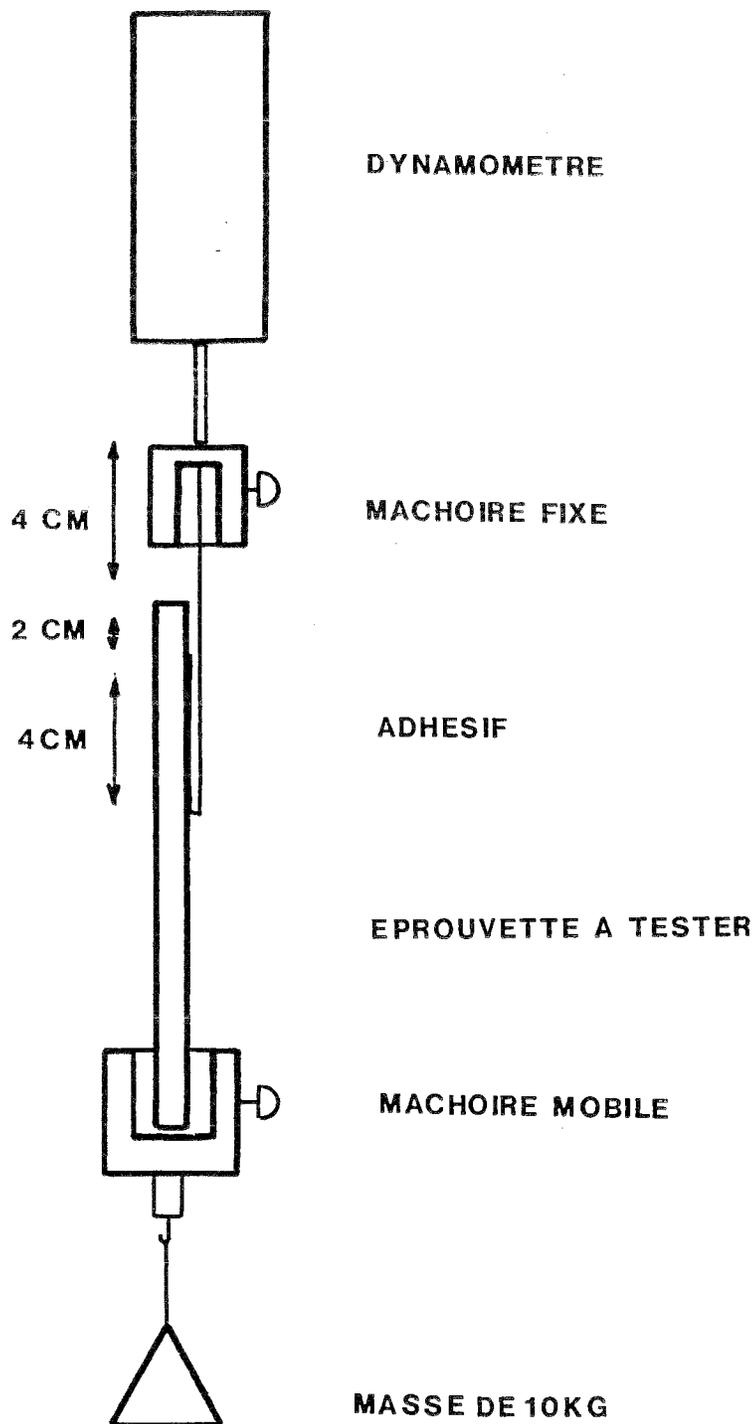


Figure 88 : Dispositif de mesure d'adhérence

L'adhésif de type 3M filament tape 880 est placé à 2 cm du bord de l'éprouvette sur une surface utile de  $10 \text{ cm}^2$  ( $2,5 \times 4 \text{ cm}$ ). La partie libre de l'adhésif est repliée parallèlement à l'éprouvette afin de pouvoir y exercer un effort de traction-cisaillement (figure 89).

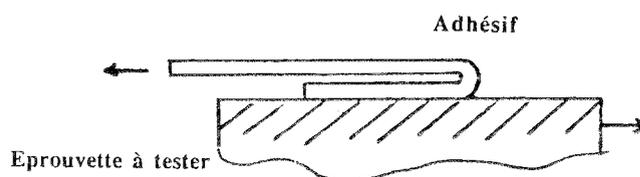


Figure 89 : Mise en place de l'adhésif sur l'éprouvette à tester

La masse de traction utilisée a été choisie de façon à obtenir des résultats proches de ceux produits par un arrachement manuel. Une masse de 10 kg assure ces conditions.

Comparativement à un adhésif placé parallèlement au fil du bois, les valeurs obtenues dans le sens perpendiculaire sont plus faibles et l'arrachement de matière plus important. Nous avons donc choisi d'appliquer l'adhésif perpendiculairement aux fibres du bois.

L'adhésif est appliqué à l'aide d'un plateau sous lequel est fixé un rouleau qui est mis au contact de l'adhésif (figure 90). Sur le plateau repose une masse de 2 kg. Des masses inférieures ou supérieures conduisent à des valeurs de force d'arrachement trop différentes de celles obtenues pour des adhésifs appliqués manuellement.

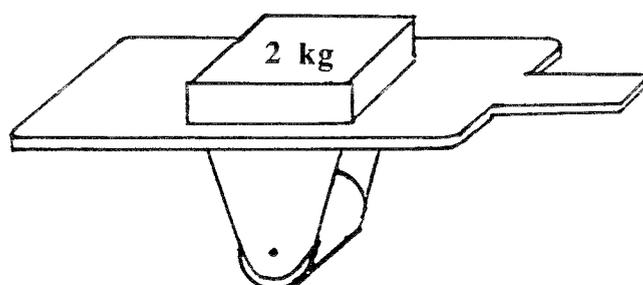


Figure 90 : Dispositif d'application de l'adhésif sur l'éprouvette à tester

Pour chaque éprouvette et chaque temps de vieillissement, quatre mesures sont faites. Les courbes présentées par la suite font donc intervenir une force d'arrachement moyenne.

### III - Résultats - Interprétation

#### 3.1. Vieillessement de la lasure L<sub>1</sub>

##### 3.1.1. Vieillessement climatique

##### 3.1.1.1. Evolution de la température de transition vitreuse

La figure 91 présente l'évolution de la température de transition vitreuse de L<sub>1</sub> en fonction du nombre de mois de vieillissement dans le cas du bois de chêne. On constate que les valeurs de T<sub>g</sub> augmentent durant les premiers mois de vieillissement, puis semblent se stabiliser vers T<sub>g</sub> = 26°C.

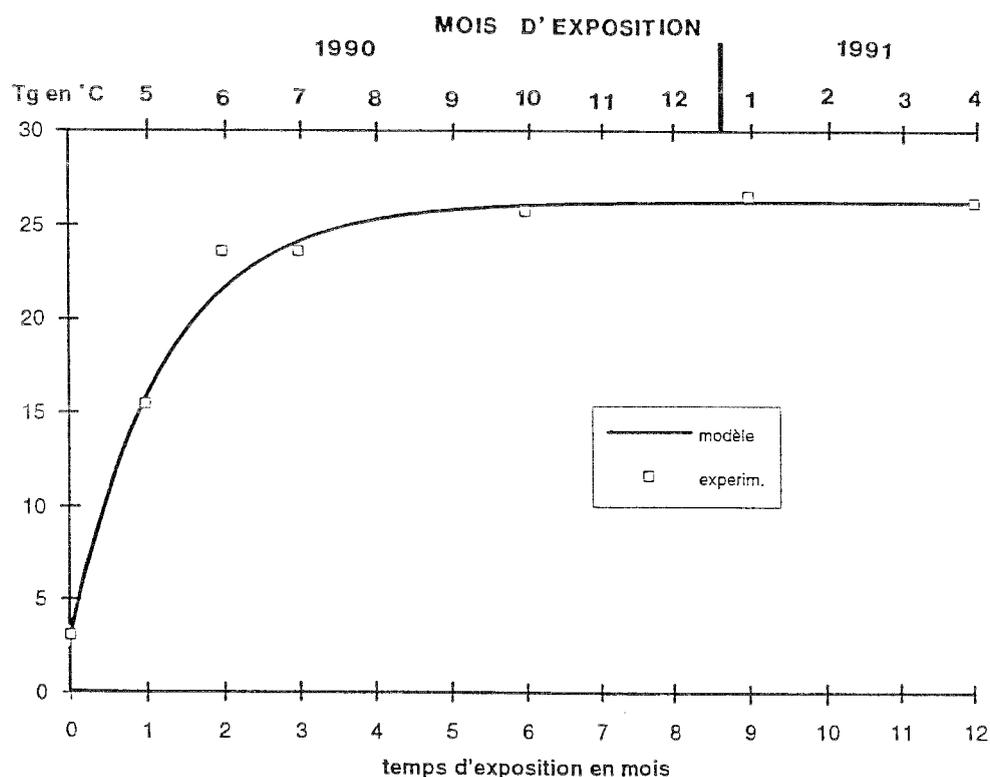


Figure 91 : Evolution de la température de transition vitreuse de L<sub>1</sub> sur le bois de chêne lors du vieillissement climatique

La comparaison entre essences est obtenue sur la figure 92. Que ce soit pour les bois de chêne, de lauan ou de moabi, les variations de T<sub>g</sub> sont similaires.

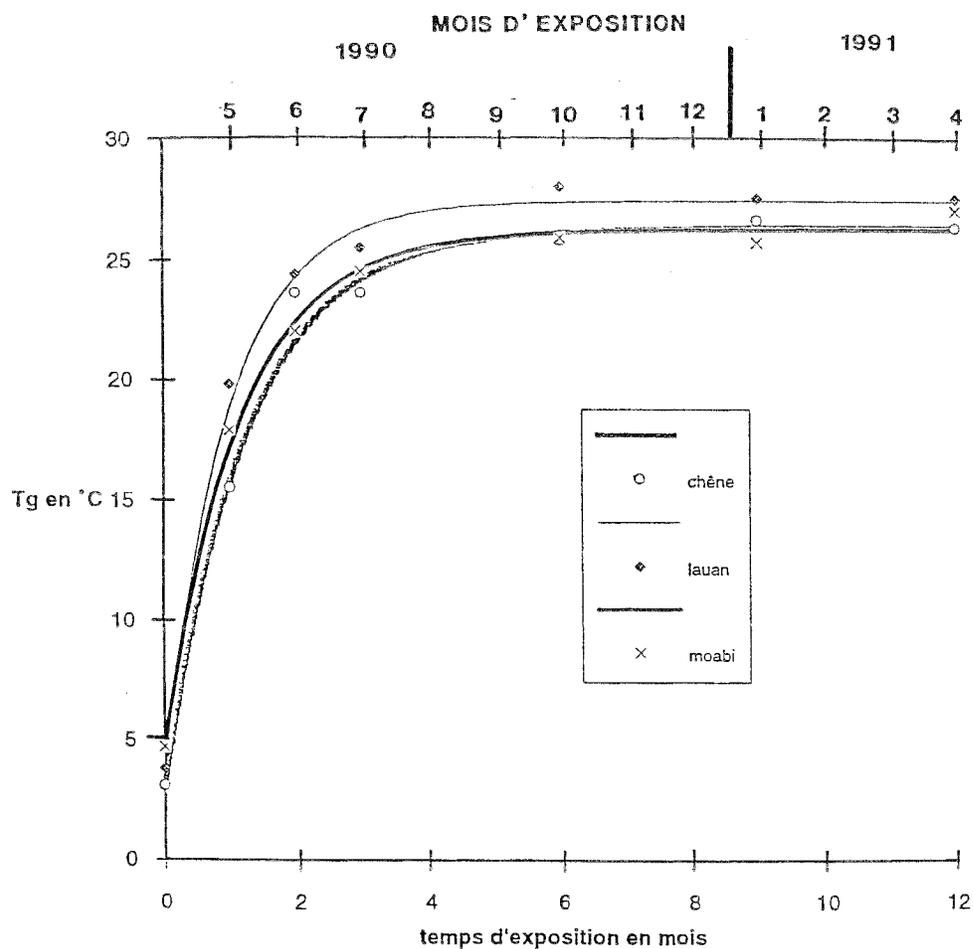


Figure 92 : Influence de l'essence sur l'évolution de  $T_g$  lors du vieillissement climatique

Les bois de chêne et de moabi ont des comportements superposables. Les valeurs de  $T_g$  sur le bois de lauan sont un peu plus élevées et se stabilisent aux alentours de 27,5°C.

### 3.1.1.2. Mesure d'adhérence

La figure 93 visualise l'évolution de la force d'arrachement en fonction du nombre de mois de vieillissement de  $L_1$  sur le bois de moabi.

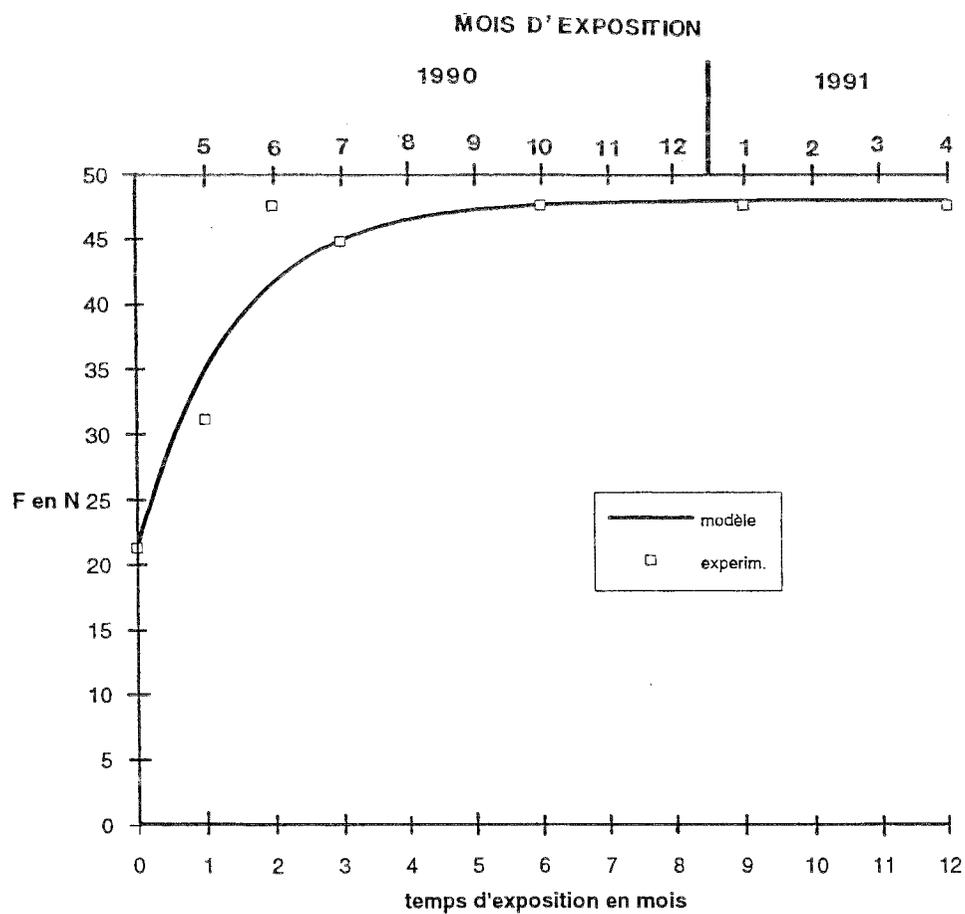


Figure 93 : Adhérence sur le bois de moabi lors du vieillissement climatique

La force d'arrachement augmente également durant les premiers mois de vieillissement, puis se stabilise aux alentours de 48 N.

Les valeurs obtenues sur les trois essences sont reportées sur la figure 94.



### 3.1.2. Vieillessement artificiel - roues de dégradation

#### 3.1.2.1. Evolution de la température de transition vitreuse

La figure 95 retrace l'évolution de  $T_g$  en fonction du nombre d'heures de vieillissement à la roue sur le bois de chêne.

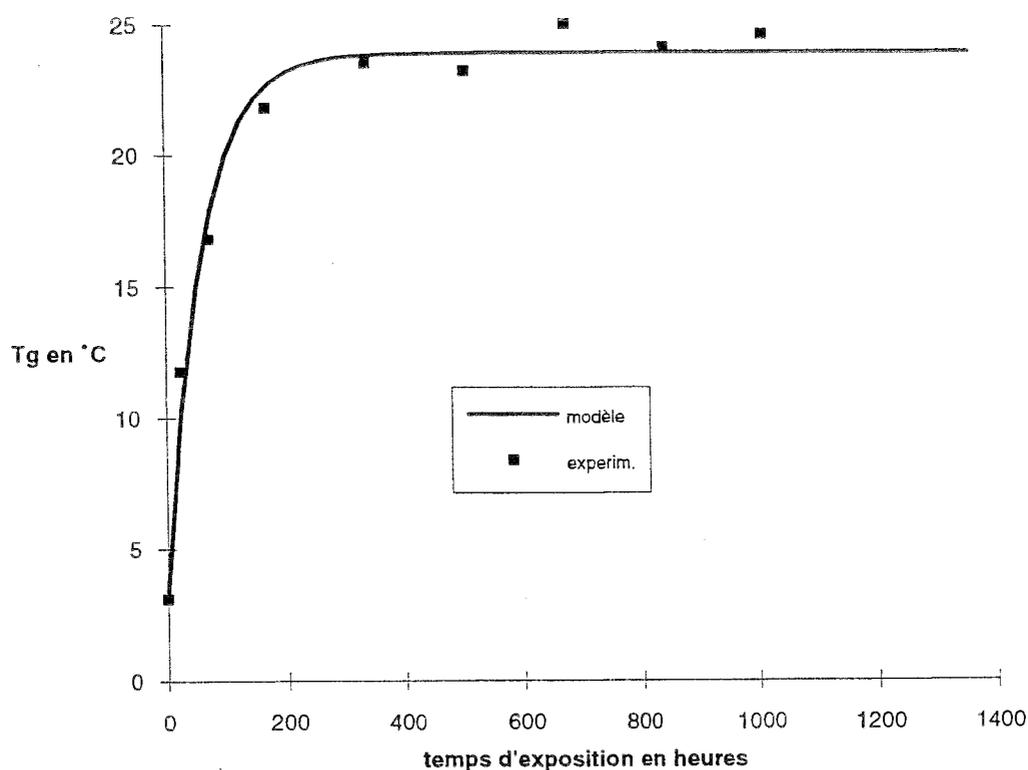


Figure 95 : Evolution de la température de transition vitreuse de  $L_1$  sur le bois de chêne lors du vieillissement artificiel à la roue

Comme pour le vieillissement climatique,  $T_g$  augmente durant les premières heures de vieillissement puis se stabilise aux alentours de 24°C.

L'influence du support apparaît sur la figure 96 où sont reportées les valeurs de  $T_g$  obtenues sur les bois de chêne, de lauan et de moabi.

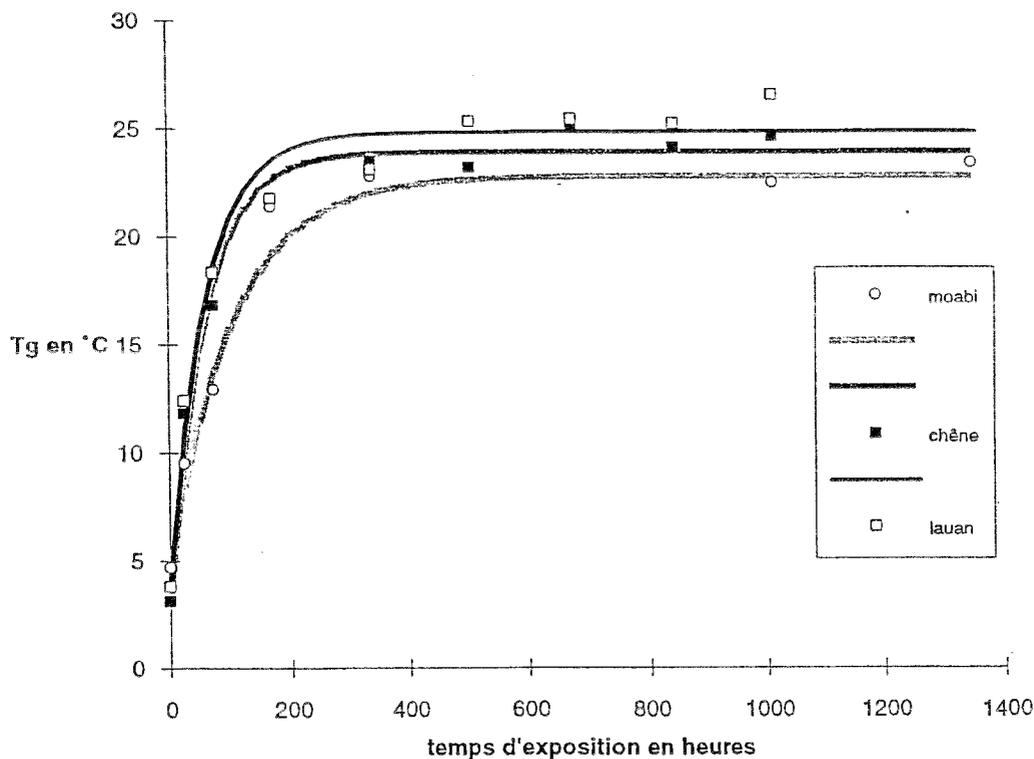


Figure 96 : Influence de l'essence sur les valeurs de  $T_g$  lors du vieillissement artificiel à la roue

Le bois de moabi se distingue des bois de chêne et de lauan en présentant une évolution de  $T_g$  plus lente et qui aboutit à des valeurs plus faibles, de l'ordre de 23°C, en fin de vieillissement.

### 3.1.2.2. Mesures d'adhérence

La figure 97 rassemble les valeurs des forces d'arrachement obtenues sur le bois de lauan. L'évolution de la force d'arrachement est moins nette que précédemment. Les points présentent une forte dispersion qui provient certainement des conditions opératoires. En effet, les mesures ont été réalisées dans un laboratoire non climatisé. Selon les conditions de température et d'humidité ambiantes, les caractéristiques du ruban adhésif sont susceptibles de varier et d'influencer les valeurs d'arrachement obtenues.

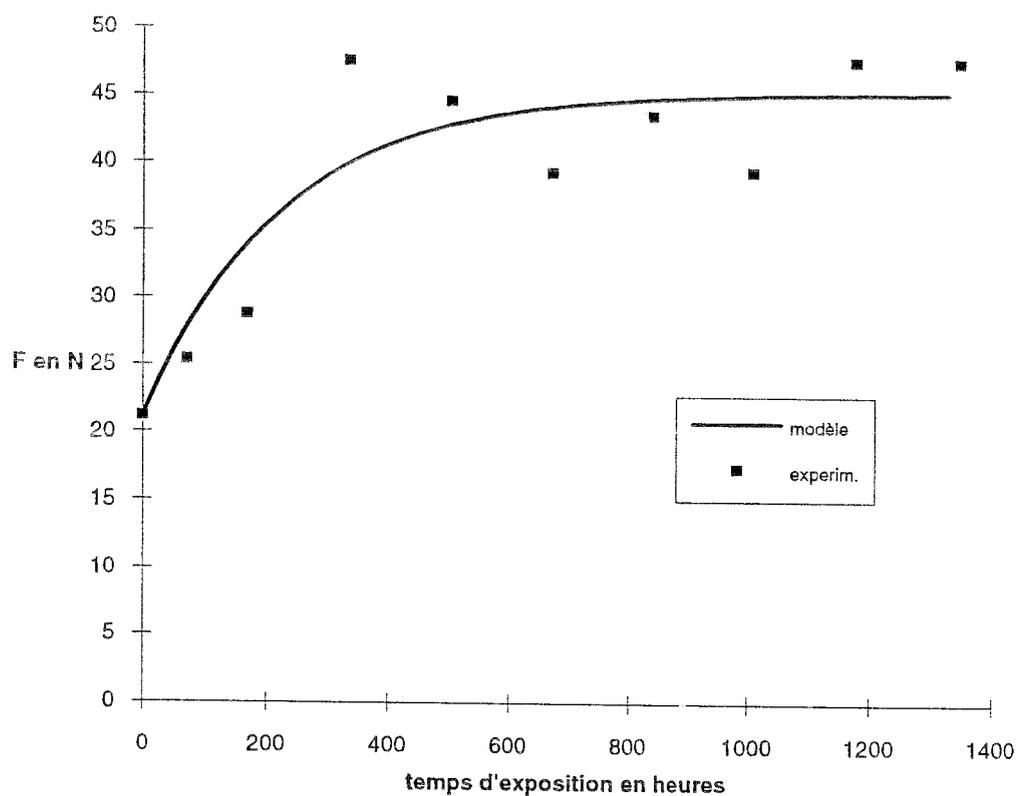


Figure 97 : Mesure d'adhérence sur le bois de lauan lors du vieillissement artificiel à la roue

Cependant, une évolution analogue à celle obtenue lors du vieillissement climatique apparaît. La force d'arrachement augmente progressivement puis semble se stabiliser aux alentours de 47 N.

L'influence du support est reportée sur la figure 98 qui rassemble les valeurs obtenues sur les trois essences.

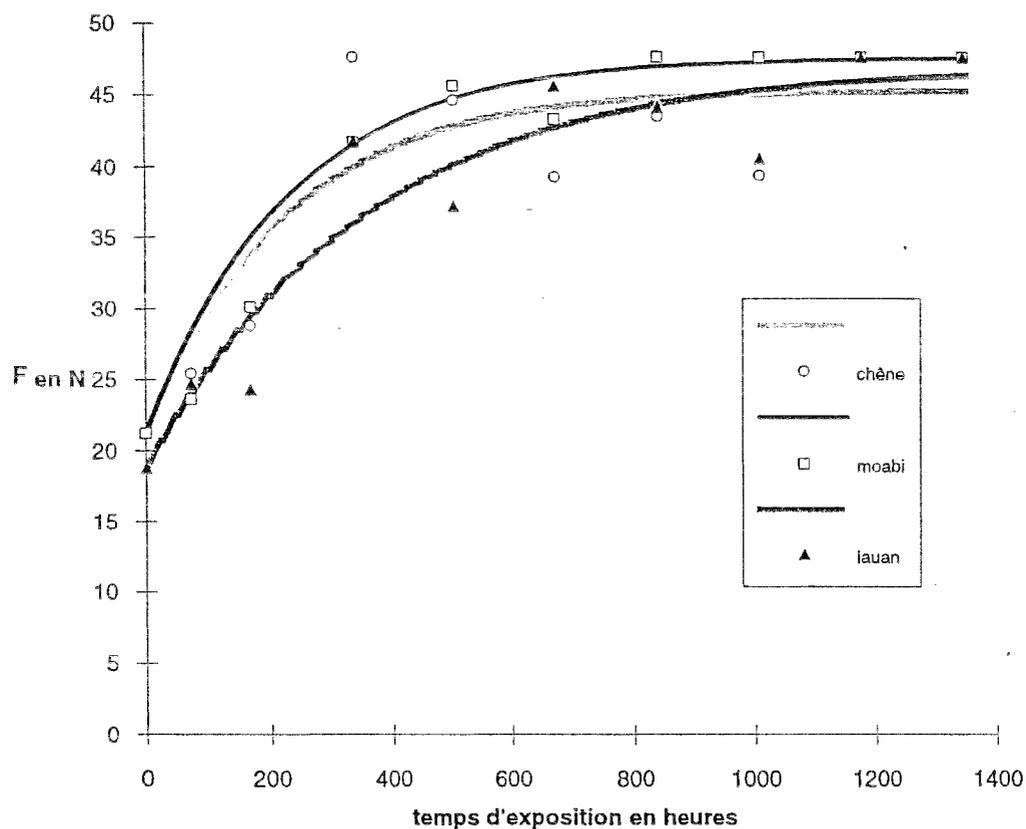


Figure 98 : Influence du support sur les mesures de forces d'arrachement lors du vieillissement artificiel à la roue

La lasure L<sub>1</sub>, qu'elle soit appliquée sur les bois de chêne, de lauan ou de moabi, a un comportement identique quant à sa caractérisation en adhérence. De plus, quel que soit le support et quel que soit le temps de vieillissement artificiel, aucun arrachement de matière n'est constaté. Par conséquent, l'adhérence peut être qualifiée de bonne.

### 3.1.2.3. Observations visuelles

Comme précédemment, des variations de couleur s'observent dès le troisième jour sur le bois de moabi et après sept jours sur les bois de chêne et de lauan-méranti.

Après 672 heures de vieillissement, des fissures du revêtement sont observables sur le bois de lauan au niveau des pores. Certains sont dégarnis de finition et mis à nu localement.

Un faïençage du revêtement apparaît sur les trois supports à 840 heures d'exposition. A des temps plus longs, il s'accroît fortement.

### 3.1.3. Analyse des résultats

Les premiers résultats montrent que les valeurs de T<sub>g</sub> suivent la même évolution que ce soit en vieillissement climatique ou en vieillissement artificiel à la roue. On constate une augmentation

de  $T_g$  durant les premiers mois et les premières heures de vieillissement climatique et artificiel respectivement puis une stabilisation.

En étudiant l'absorption d'une huile de lin par le bois, SCHNEIDER et SHARP (38) observent une évolution de même allure et proposent le modèle suivant pour décrire le phénomène:

$$U(t) = U_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad [40]$$

avec  $t$  : temps à partir duquel la pénétration dans le bois commence

$U_0$  : absorption d'équilibre vers laquelle l'accroissement tend ( $U_0$  est atteinte pour  $t \rightarrow \infty$ )

$\tau$  : constante de temps.

Nous nous proposons d'utiliser un modèle de ce type pour décrire les variations de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de la force d'arrachement ( $F$ ) en fonction du temps de vieillissement. Toutefois, les valeurs de  $T_g$  et de  $F$  à  $t = 0$  ne sont pas nulles. Une adaptation du modèle proposé par SCHNEIDER et SHARP doit donc être faite en procédant à un décalage de l'origine.

Nous avons alors :

$$\begin{aligned} T_g(t) &= T_{g_0} + T_{g_1} (1 - e^{-t/\tau}) && [41] \\ \text{avec } T_g &= T_{g_0} && \text{pour } t = 0 \\ \text{et } T_g &\rightarrow T_{g_\infty} = T_{g_0} + T_{g_1} && \text{pour } t \rightarrow \infty \end{aligned}$$

soit : 
$$T_g(t) = T_{g_0} + [T_{g_\infty} - T_{g_0}] (1 - e^{-t/\tau})$$

et de même :

$$\begin{aligned} F(t) &= F_0 + F_1 (1 - e^{-t/\tau}) && [42] \\ \text{avec } F &= F_0 && \text{pour } t = 0 \\ \text{et } F &\rightarrow F_\infty = F_0 + F_1 && \text{pour } t \rightarrow \infty \end{aligned}$$

soit : 
$$F(t) = F_0 + [F_\infty - F_0] (1 - e^{-t/\tau})$$

La relation [41] décrit un modèle cinétique du premier ordre en prenant comme paramètre  $[T_{g_\infty} - T_g(t)]$  :

$$\frac{d[T_{g_\infty} - T_g(t)]}{dt} = -k [T_{g_\infty} - T_g(t)]$$

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\ln [T_{g_\infty} - T_g(t)] = -kt + \text{constante.}$$

La constante d'intégration est déduite des conditions aux limites :

$$\text{pour } t = 0 \quad T_g = T_{g_0} \Rightarrow \text{constante} = \ln[T_{g_\infty} - T_g(t)]$$

$$\text{Donc :} \quad \ln \left[ \frac{T_{g_\infty} - T_g(t)}{T_{g_\infty} - T_{g_0}} \right] = -kt$$

$$\text{soit :} \quad \frac{T_{g_\infty} - T_g(t)}{T_{g_\infty} - T_{g_0}} = e^{-kt} \quad [43]$$

Pour caractériser cette évolution du premier ordre, on peut définir la constante de temps  $\tau = 1/k$  du processus de vieillissement.

Cette relation [43] est analogue à l'expression [41].

Quel que soit le type de vieillissement considéré (naturel ou artificiel), les résultats expérimentaux montrent que la température de transition vitreuse augmente au début du vieillissement pour ensuite se stabiliser à la valeur palier  $T_{g_\infty}$ . On n'observe donc pas, dans le domaine de temps exploré, une dégradation "chimique" du réseau macromoléculaire qui devrait se traduire par une diminution de la température de transition vitreuse. En utilisant la température de transition vitreuse comme paramètre pour suivre l'évolution de la résine mise en surface du bois au cours du vieillissement, il semble que l'on ait essentiellement des renseignements sur la réaction de post-réticulation de la résine thermodurcissable. Il nous est alors apparu intéressant de voir si nos résultats expérimentaux ne permettraient pas d'obtenir la loi liant le taux de conversion (ou le taux d'avancement de la réaction de réticulation) au temps de vieillissement.

L'équation de DIBENEDETTO, établie à partir de considérations entropiques pour le séchage d'une résine thermodurcissable (42), permet de relier la température de transition vitreuse au taux de conversion :

$$\frac{T_g(t) - T_{g_0}}{T_{g_\infty} - T_{g_0}} = \frac{\lambda_x}{1 - (1 - \lambda) x} \quad [44]$$

avec :  $T_g(t)$  : température de transition vitreuse pour un nombre de liaisons chimiques exprimé par le degré de conversion  $x$

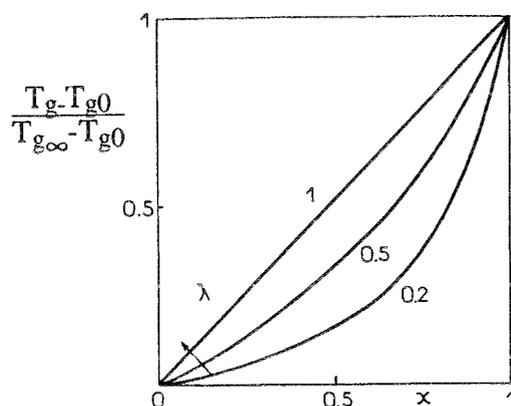
$T_{g_0}$  : température de transition vitreuse du mélange réactif au temps  $t = 0$  ( $T_{g_0}$  correspond à  $x = 0$ , conversion nulle)

$T_{g_\infty}$  correspond au polymère totalement réticulé ( $x = 1$ )

$\lambda$  est le rapport des mobilités des segments  $\mu$  pour le polymère au degré d'avancement  $x$  et pour le mélange réactif au temps de réaction  $t = 0$  :  $\lambda = \frac{\mu_x}{\mu_0}$ .  $\lambda$  peut être considéré, dans

l'équation de DIBENEDETTO, comme un paramètre ajustable variant de 0 à 1.

Les courbes, pour différentes valeurs du paramètre ajustable  $\lambda$  indiquent que l'augmentation relative de la température de transition vitreuse est plus importante pour les degrés de conversion élevés. Ce comportement est d'autant plus marqué que  $\lambda$  est petit.



Augmentation relative de  $T_g$  en fonction du degré d'avancement  $x$  de la réaction pour différentes valeurs du paramètre ajustable.

En utilisant le concept de la continuité de l'entropie de mélange au passage de la transition vitreuse, COUCHMAN (43) a pu également établir une relation entre la température de transition vitreuse et le degré de conversion de la réaction. La comparaison des relations de DIBENEDETTO et de COUCHMAN (42) a permis de montrer que  $\lambda = \frac{T_{g0}}{T_{g\infty}}$ . Ces considérations thermodynamiques indiquent que  $\lambda$  peut être considéré comme un paramètre constant durant le vieillissement.

Les relations (41) et (44) permettent d'écrire l'égalité :

$$\frac{\lambda x}{1 - (1 - \lambda) x} = 1 - e^{-kt}$$

soit :

$$x = \frac{1 - e^{-kt}}{1 - e^{-kt} + \lambda e^{-kt}} \quad [45]$$

La vitesse de la réaction de réticulation est exprimée par  $\frac{dx}{dt}$ .

A partir des relations [41,43, 44 et 45], on peut établir (cf. Annexe 1) :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{\lambda} (1 - x)^2 + kx (1 - x) \quad [46]$$

$x$  représentant la fraction convertie (réseau),  $(1 - x)$  correspond à la fraction non convertie (monomère).

La relation [46] indique que la vitesse de réticulation est la somme de deux termes :

\*  $U_1 = \frac{k}{\lambda} (1 - x)^2$  réaction bimoléculaire entre des molécules de la fraction non convertie

avec comme constante de vitesse  $\frac{k}{\lambda} = k \frac{T_{g\infty}}{T_{g0}}$

\*  $U_2 = kx(1 - x)$  réaction bimoléculaire entre le réseau et une molécule de la fraction non convertie avec  $k$  comme constante de vitesse.

- En début de réaction, le taux de conversion est faible ( $x < 0,5$ ) et donc :

$$(1 - x)^2 > x(1 - x)$$

comme  $\lambda < 1$ ,  $U_1 > U_2$

On a essentiellement des réactions bimoléculaires entre des molécules de la fraction non convertie.

- En fin de réaction, le taux de conversion est élevé et  $U_2 > U_1$ . La réaction se poursuit par la réaction des molécules de monomère sur le réseau.

Pour calculer la constante de temps  $\tau$  et la température de transition vitreuse du palier  $T_{g\infty}$  ou la force d'arrachement  $F_\infty$  pour les différents vieillissements étudiés, nous avons utilisé un logiciel de lissage (J. THOMAS, logedic 1988) qui permet, par une méthode itérative, de minimiser la somme des carrés des écarts entre la courbe calculée de la forme  $f(t) = a_1 (1 - e^{-a_2 t})$  et les points expérimentaux.

En entrant les données sous la forme de couples  $[T_g(t) - T_{g0}, t]$  dans le cas de la température de transition vitreuse et  $[F(t) - F_0, t]$  dans le cas de la force d'arrachement, le logiciel donne directement  $a_1$ , soit  $T_{g1}$  ou  $F_1$  et  $a_2$ , soit  $1/\tau$ .

Ainsi, chaque type de vieillissement peut être caractérisé par trois données :

$T_{g0}, T_{g1}, \tau$  pour les variations de la température de transition vitreuse

$F_0, F_1, \tau'$  pour les variations de la force d'arrachement

A partir de  $a_1$ , on peut calculer les valeurs maximales de  $T_g$  et  $F$  :

$$T_{g\infty} = a_1 + T_{g0}$$

ou  $F_{\infty} = a_1 + F_0$

Ces points caractéristiques sont visualisés sur la figure 99 pour  $T_g$  et sur la figure 100 pour  $F$ .

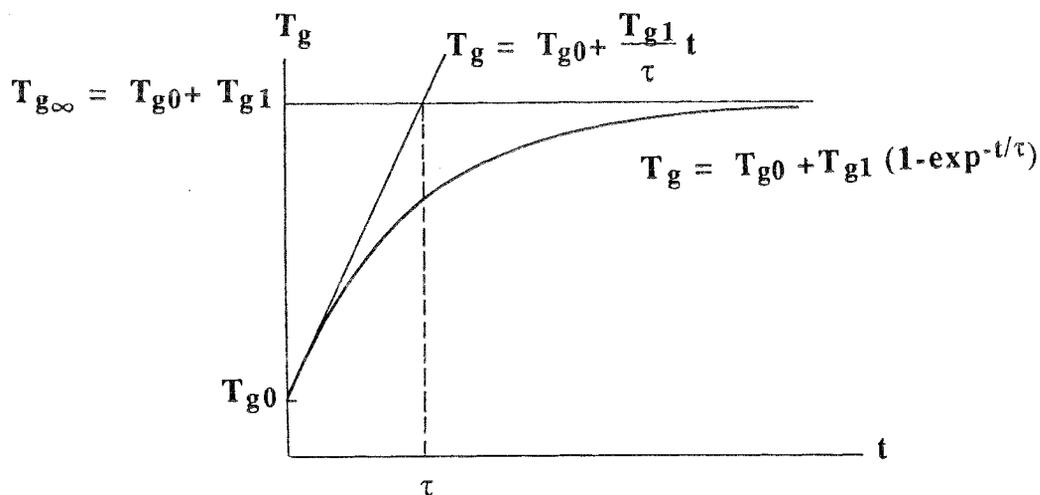


Figure 99 : Visualisation de  $T_{g0}$ ,  $T_{g1}$ ,  $T_{g\infty}$  et  $\tau$

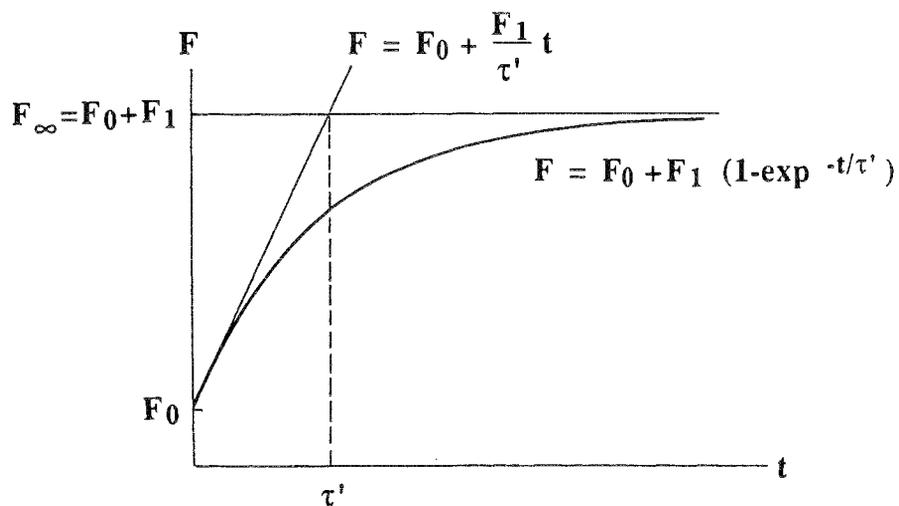


Figure 100 : Visualisation de  $F_0$ ,  $F_1$ ,  $F_{\infty}$  et  $\tau'$

Les différentes valeurs obtenues sont consignées dans le tableau XXIV pour les températures de transition vitreuse et dans le tableau XXV pour les forces d'arrachement.

Type de vieillissement	Essence	$T_{g_0}$ (°C)	$T_{g_1}$ (°C)	$T_{g_{\infty}}$ (°C)	$\tau$ (h)
climatique	Chêne	3,1	23,2	26,3	909
	Lauan	3,8	23,6	27,4	714
	Moabi	4,7	21,5	26,2	833
Artificiel-roue	Chêne	3,1	20,8	23,9	60
	Lauan	3,8	21,0	24,8	60
	Moabi	4,7	18,1	22,8	107

Tableau XXIV : Valeurs caractéristiques des variations de la température de transition vitreuse

Type de vieillissement	Essence	$F_0$ (N)	$F_1$ (N)	$F_{\infty}$ (N)	$\tau'$ (h)
climatique	Chêne	21,2	24,1	45,3	833
	Lauan	18,2	26,8	45,6	667
	Moabi	21,2	26,8	48,0	1000
Artificiel-roue	Chêne	21,2	23,8	45,0	222
	Lauan	18,2	28,2	47,0	357
	Moabi	21,2	26,4	47,6	227

Tableau XXV : Valeurs caractéristiques des variations de la force d'arrachement

Le tableau XXIV montre que la température de transition vitreuse atteint, lors du vieillissement climatique, une valeur maximale de l'ordre de 26°C. Sous l'action combinée du rayonnement UV-visible et de la température, le produit  $L_1$  continue à réticuler. De nouvelles liaisons se forment, ce qui réduit le volume libre et produit donc une augmentation de  $T_g$ .

En vieillissement artificiel, la valeur maximale de  $T_g$  est de 24°C en moyenne, valeur tout à fait comparable à celle obtenue par le vieillissement climatique. Les deux types d'exposition sont en accord. La roue permet donc de reproduire artificiellement les variations de  $T_g$  observées lors du vieillissement climatique.

Le vieillissement climatique aboutit à des constantes de temps voisines les unes des autres en fonction des essences. La valeur moyenne est de l'ordre de 800 heures. La constante de temps moyenne obtenue lors du vieillissement artificiel est de 75 heures. La roue permet donc d'accélérer d'environ 10 fois les phénomènes observés lors du vieillissement climatique.

Les résultats obtenus par la mesure des températures de transition vitreuse indiquent également que le paramètre  $\lambda = \frac{T_{g0}}{T_{g\infty}}$  (les températures étant exprimées en K) est peu influencé par la nature de l'essence sur laquelle est appliquée la résine.

	Chêne	Lauan	Moabi
$\lambda_c$ vieillissement climatique	0,922	0,921	0,928
$\lambda_r$ vieillissement à la roue	0,929	0,929	0,939
$\lambda_r/\lambda_c$	1,008	1,009	1,011

Quel que soit le support bois utilisé, le rapport  $\lambda_r/\lambda_c$  est pratiquement constant et voisin de 1.

Ces observations indiquent que le réseau macromoléculaire final de la résine correspondant au palier est peu différent pour les deux vieillissements étudiés et n'est pas trop influencé par la nature de l'essence du support.

A partir de la relation [46], on peut exprimer la vitesse de réticulation pour les deux types de vieillissement, les temps étant exprimés en heures de vieillissement.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\tau\lambda} (1-x)^2 + \frac{1}{\tau} x (1-x)$$

\* Pour le chêne :

Vieillessement climatique :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_c = 1,2 \cdot 10^{-3} (1 - x)^2 + 1,1 \cdot 10^{-3} x(1 - x)$$

Vieillessement à la roue :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_r = 17,9 \cdot 10^{-3} (1 - x)^2 + 16,7 \cdot 10^{-3} x(1 - x)$$

\* Pour le lauan :

Vieillessement climatique :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_c = 1,52 \cdot 10^{-3} (1 - x)^2 + 1,4 \cdot 10^{-3} x(1 - x)$$

Vieillessement à la roue :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_r = 17,9 \cdot 10^{-3} (1 - x)^2 + 16,6 \cdot 10^{-3} x(1 - x)$$

\* Pour le moabi :

Vieillessement climatique :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_c = 1,29 \cdot 10^{-3} (1 - x)^2 + 1,2 \cdot 10^{-3} x(1 - x)$$

Vieillessement à la roue :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_r = 9,9 \cdot 10^{-3} (1 - x)^2 + 9,3 \cdot 10^{-3} x(1 - x)$$

Le facteur d'accélération  $\rho$  de la vitesse de réticulation du vieillissement artificiel par rapport au vieillissement climatique exprimé par le rapport  $\rho = \left(\frac{dx}{dt}\right)_r / \left(\frac{dx}{dt}\right)_c$  dépend de la nature du bois sur lequel on a appliqué la résine :

	chêne	lauan	moabi
$\rho$	15	12	7,7

Le tableau XXV montre que la force d'arrachement atteint, lors du vieillissement climatique, une valeur maximale d'environ 46 N.

L'exposition, qu'elle soit climatique ou artificielle, produit une érosion lente et un lessivage de la finition. Au cours du vieillissement, l'état de surface du revêtement se modifie et présente une rugosité s'accroissant. La surface effective est plus importante et offre au ruban adhésif utilisé des sites supplémentaires d'accrochage. Une force d'arrachement plus forte est donc nécessaire au fur et à mesure que le temps d'exposition augmente et que l'état de surface s'altère.

Le vieillissement artificiel conduit également à une valeur maximale de  $F$  de 46 N en moyenne. Une fois encore, la roue permet de reproduire les variations de  $F$  observées lors du vieillissement climatique.

La constante de temps moyenne, relative à la force d'arrachement, est de l'ordre de 800 heures dans le cas du vieillissement climatique. Elle est portée à 250 heures environ dans le cas du vieillissement à la roue. Dans le cadre des variations de  $F$ , le vieillissement artificiel permet d'accélérer d'environ 3 fois les phénomènes observés en vieillissement climatique.

Les dégradations observées visuellement lors du vieillissement climatique sont essentiellement localisées sur le haut des éprouvettes et sur les arêtes (cf. § 3.1.1.3.).

La partie supérieure des éprouvettes est particulièrement sujette aux dégradations du fait de l'infiltration d'eau par les bois de bout. L'eau produit ensuite un gonflement du support qui, lui-même, conduit à un craquellement de la finition. Le bois est alors mis à nu localement. L'action de l'eau peut, par la suite, provoquer son grisaillement.

L'épaisseur de revêtement est plus faible sur les arêtes qui constituent des parties fragiles vis-à-vis d'une exposition aux intempéries.

Les dégradations observées sont donc essentiellement attribuables aux caractéristiques du support (hydrophilie, géométrie).

Lors du vieillissement artificiel (Cf; § 3.1.2.3.), on observe également quelques fissures du film localisées au niveau des pores et donc relatives aux caractéristiques du support.

Un faïençage est observable pour des temps plus longs d'exposition. Ce phénomène n'a pas été relevé durant le vieillissement climatique de 12 mois.

Le vieillissement artificiel se caractérise par des cycles réguliers. Il ne soumet pas l'échantillon testé à des conditions d'humidité prolongée, caractéristiques de certaines périodes de l'année. Il n'est donc pas étonnant de constater des dégradations différentes dans les deux types d'exposition étudiés.

Quel que soit le type d'exposition, les dégradations observées semblent correspondre aux paliers atteints par  $F$  et  $T_g$ . Un lien direct entre des trois paramètres n'est a priori pas facile à mettre en évidence, l'influence du support et de ses variations dimensionnelles étant très forte.

### 3.2. Vieillessement des produits modifiés

#### 3.2.1. Vieillessement climatique

##### 3.2.1.1. Evolution de la température de transition vitreuse

Les figures 101 et 102 présentent les évolutions des températures de transition vitreuse des produits modifiés sur les bois de chêne et de lauan-méranti respectivement.

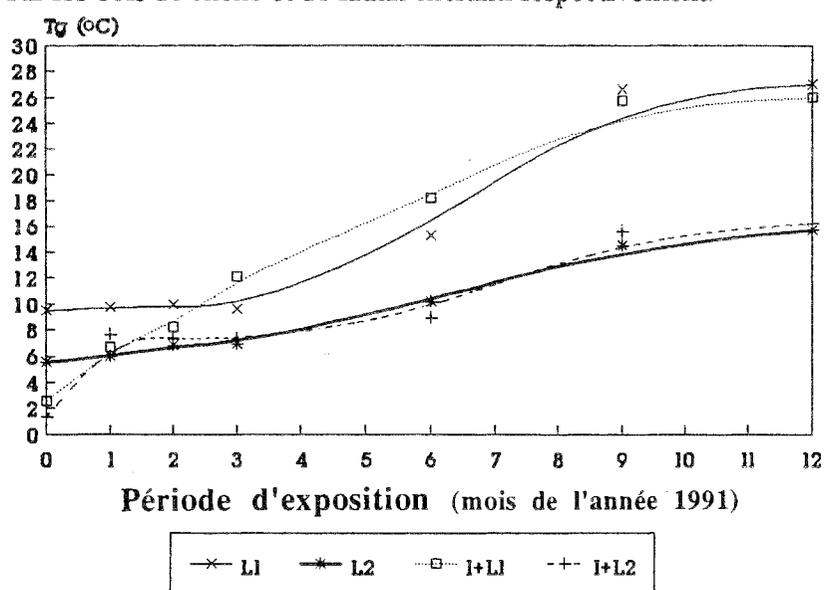


Figure 101 : Evolution des  $T_g$  des produits modifiés sur support chêne lors du vieillissement climatique

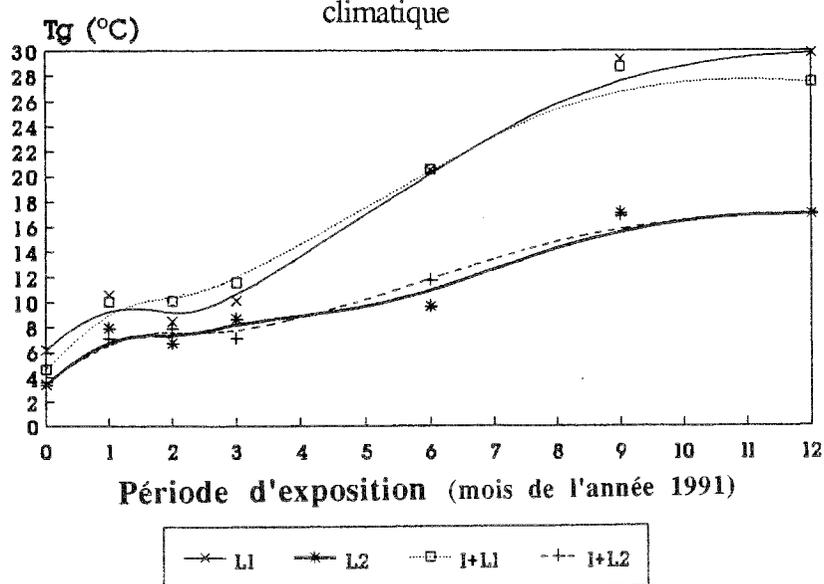


Figure 102 : Evolution des  $T_g$  des produits modifiés sur support lauan-méranti lors du vieillissement climatique

L'évolution de la température de transition vitreuse de  $L_1$  est différente de celle représentée sur la figure 92 relative à un vieillissement réalisé de mai à avril. On constate que, durant le premier mois d'exposition,  $T_g$  n'évolue pas ou peu selon le support. Les valeurs restent ensuite pratiquement stables jusqu'au troisième mois et avoisinent  $10^\circ\text{C}$ . Une augmentation des valeurs se produit à partir du quatrième mois. Un nouveau palier semble s'amorcer après 9 mois d'exposition.

La figure 103 traduit l'influence de l'essence sur l'évolution de la température de transition vitreuse de  $L_1$ . Le comportement de  $L_1$  n'est pas le même sur le bois de chêne et sur le bois de lauan-méranti.

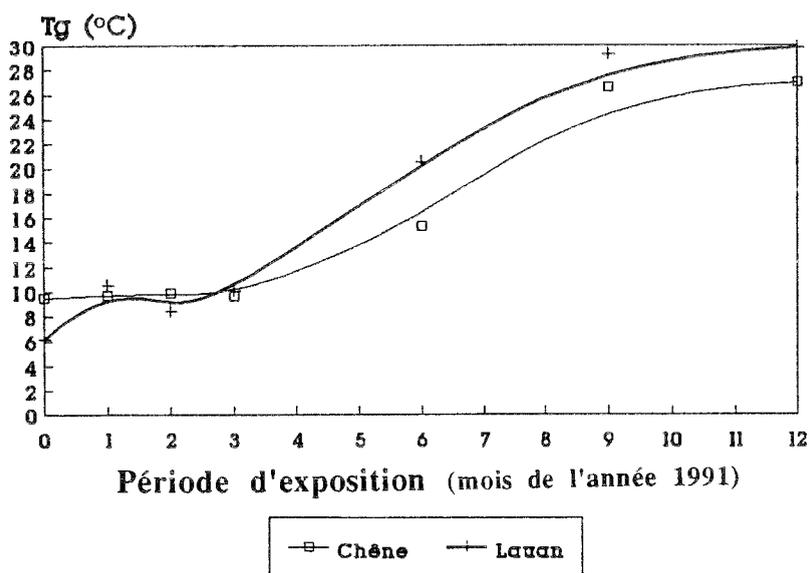


Figure 103 : Influence de l'essence sur l'évolution de la température de transition vitreuse de  $L_1$  lors du vieillissement climatique

Les deux supports se distinguent essentiellement partir du mois de juin. L'amplitude des variations de  $T_g$  entre mars et juin est de  $10,4^\circ\text{C}$  sur le bois de lauan et  $5,7^\circ\text{C}$  sur le bois de chêne.

Le comportement de  $I + L_1$  (figures 101 et 102) est très voisin de celui de  $L_1$ , excepté durant les premiers mois dans le cas du bois de chêne.

Par contre, les produits  $L_2$  et  $I + L_2$ , qui présentent des évolutions de  $T_g$  tout à fait superposables, se différencient nettement de  $L_1$  et  $I + L_1$ . Dans l'ensemble, la progression de la température de transition vitreuse reste la même :  $T_g$  n'évolue pas durant les trois premiers mois; une augmentation se produit ensuite et semble aboutir à un palier. Les valeurs de  $T_g$  atteintes en fin de vieillissement sont beaucoup plus basses que celles obtenues pour  $L_1$  et  $I + L_1$ .

A 12 mois de vieillissement, l'écart observé entre la température de transition vitreuse de  $L_1$  et celle de  $L_2$  est de  $12,8^\circ\text{C}$  dans le cas du bois de lauan et  $11,3^\circ\text{C}$  dans le cas du bois de chêne.

### 3.2.1.2 Mesures d'adhérence

Les figures 104 et 105 présentent l'évolution de la force d'arrachement de l'adhésif sur les divers produits testés sur bois de chêne et de lauan respectivement.

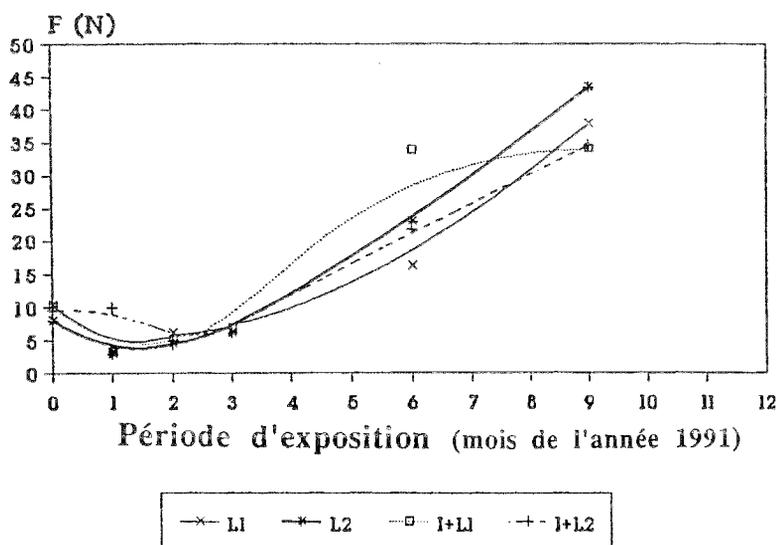


Figure 104 : Mesures d'adhérence sur support chêne lors du vieillissement climatique

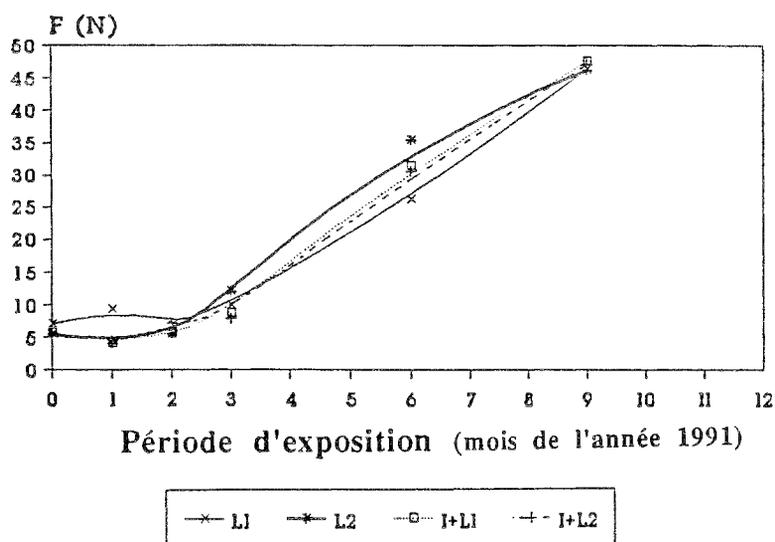


Figure 105: Mesures d'adhérence sur support lauan-méranti lors du vieillissement climatique

Les mesures à 12 mois n'ont pas été réalisées. En effet, après un an de vieillissement climatique et malgré quelques dégradations des finitions testées, l'aspect des éprouvettes était encore acceptable. Nous avons donc voulu prolonger l'exposition afin de juger l'efficacité des additifs sur un temps de vieillissement plus important.

Chaque éprouvette vieillie 12 mois a été découpée en deux morceaux. Le premier a servi à effectuer les mesures de  $T_g$ . Le deuxième a été bouché sur le chant par un vernis isolant pour éviter

les infiltrations d'eau. Il a ensuite été réexposé fin février 1992 à Fontainebleau. Si les mesures d'adhérence avaient été faites à 12 mois d'exposition et si des arrachements de matière s'étaient produits, la poursuite du vieillissement climatique aurait été faussée. En effet, les éventuels arrachements de matière favorisent localement les infiltrations d'eau et créent des dégradations supplémentaires qui n'auraient pas lieu d'être dans d'autres conditions.

Sur les figures 104 et 105, on constate que, comme la température de transition vitreuse, la force d'arrachement reste constante durant les premiers mois de vieillissement. Elle augmente ensuite à partir du troisième mois et jusqu'au neuvième. Durant toute cette période, aucun arrachement de matière n'est constaté.

Les forces d'arrachement sur les différents produits testés sont comparables. L'action des additifs ne semble pas se répercuter sur les forces mesurées.

### **3.2.1.3. Observations visuelles**

Aucune dégradation n'est observée visuellement jusqu'à trois mois de vieillissement, mises à part des variations de couleur. Sur le bois de chêne, des craquèlements localisés sur les pores et associés à un grisaillement du bois apparaissent sur le produit L<sub>1</sub> après 6 mois. Le système I + L<sub>1</sub> présente les mêmes caractéristiques mais de façon accentuée.

A 9 mois d'exposition, les dégradations sont un peu plus marquées surtout pour le couple I + L<sub>1</sub>. Les bois revêtus de L<sub>2</sub> et I + L<sub>2</sub> ne présentent aucune dégradation visible excepté des variations de couleur. Notons que, parmi les produits testés, le couple I + L<sub>2</sub> permet de réduire au mieux les variations de teinte dues au vieillissement (39).

A 12 mois d'exposition, quelques craquèlements et grisaillements associés apparaissent sur L<sub>2</sub> et I + L<sub>2</sub> au niveau des pores.

Sur le bois de lauan, les premières dégradations sont observées à 9 mois d'exposition et uniquement sur I + L<sub>1</sub>. Elles se traduisent par un craquèlement du revêtement sur les pores et par un grisaillement du support. Elles sont principalement localisées en partie supérieure de l'éprouvette.

## **3.2.2. Vieillissement artificiel à la roue**

### **3.2.2.1. Evolution de la température de transition vitreuse**

Les figures 106 et 107 présentent l'évolution de la température de transition vitreuse des différents revêtements sur chêne et lauan respectivement.

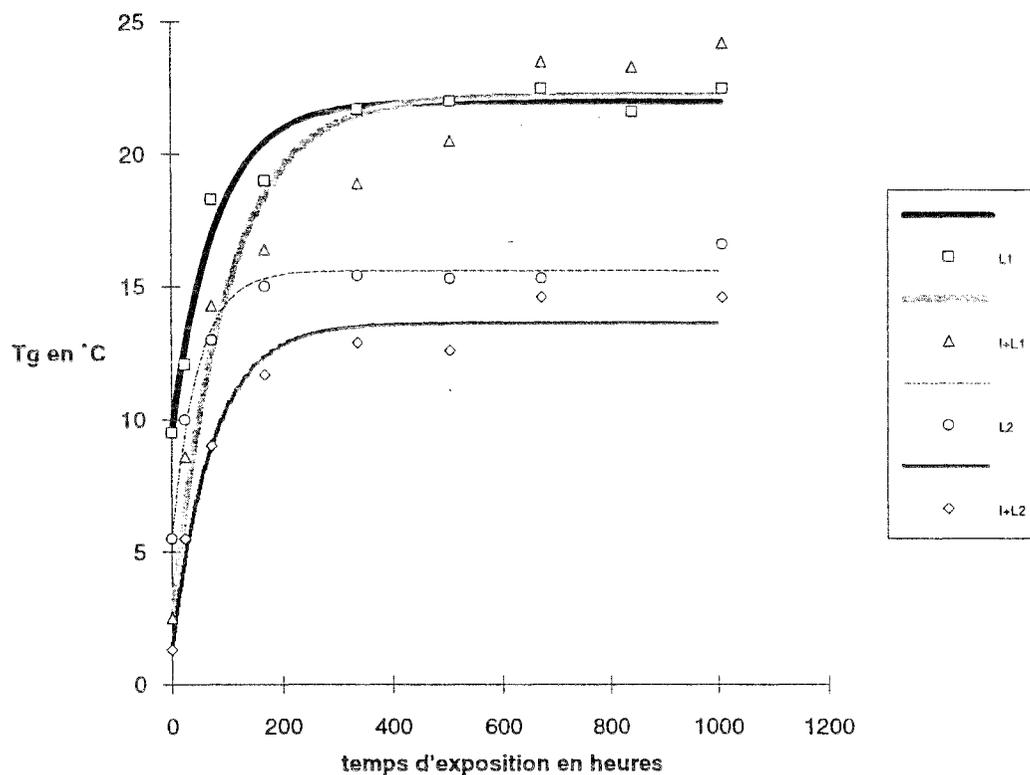


Figure 106 : Evolution des températures de transition vitreuse des produits modifiés sur support chêne lors du vieillissement à la roue

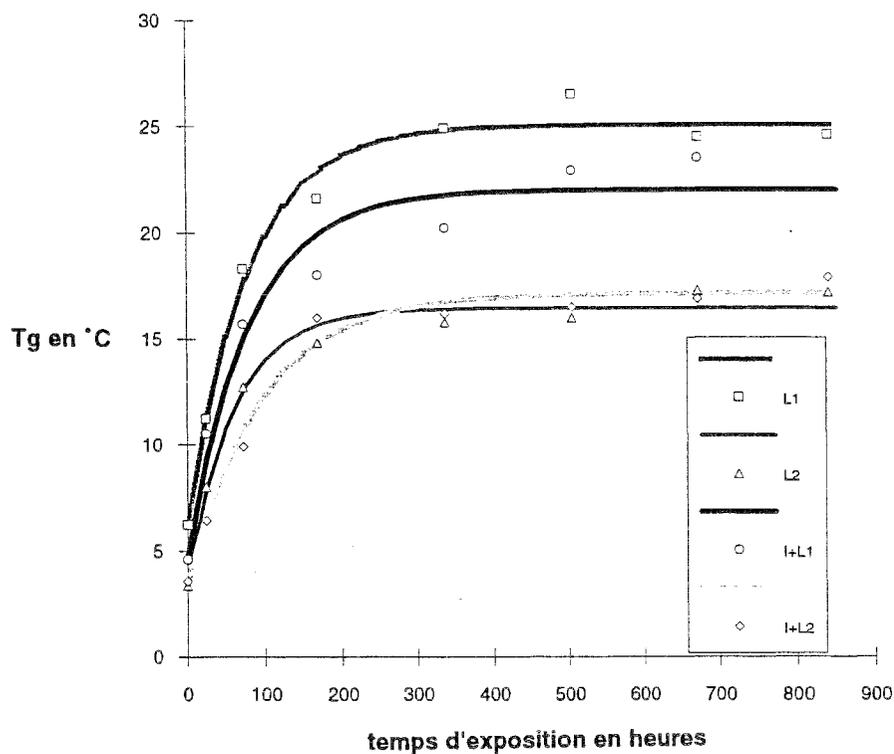


Figure 107 : Evolution des températures de transition vitreuse des produits modifiés sur support lauau lors du vieillissement à la roue

La température de transition vitreuse de  $L_1$  suit la même évolution que celle obtenue lors des premiers essais de vieillissement à la roue (cf. figure 96). On constate une augmentation de  $T_g$  durant les premières heures de vieillissement puis une stabilisation.

Comme lors du vieillissement climatique, le comportement de  $I + L_1$  est voisin de celui de  $L_1$ .  $L_2$  et  $I + L_2$  ont des évolutions de  $T_g$  comparables et se caractérisent par des valeurs nettement inférieures à celles obtenues dans le cas de  $L_1$  et  $I + L_1$ . A 840 heures de vieillissement et sur le bois de lauan, la température de transition vitreuse de  $L_1$  est de  $25^\circ\text{C}$ ; celle de  $L_2$  est de  $16,4^\circ\text{C}$ .

### 3.2.2.2. Mesures d'adhérence

Les mesures d'adhérence ont été réalisées uniquement sur le bois de chêne puisque les résultats précédents (cf. figures 94 et 98) n'ont pas donné de différences significatives entre essences.

La figure 108 rassemble les valeurs obtenues sur le bois de chêne pour les différents revêtements.

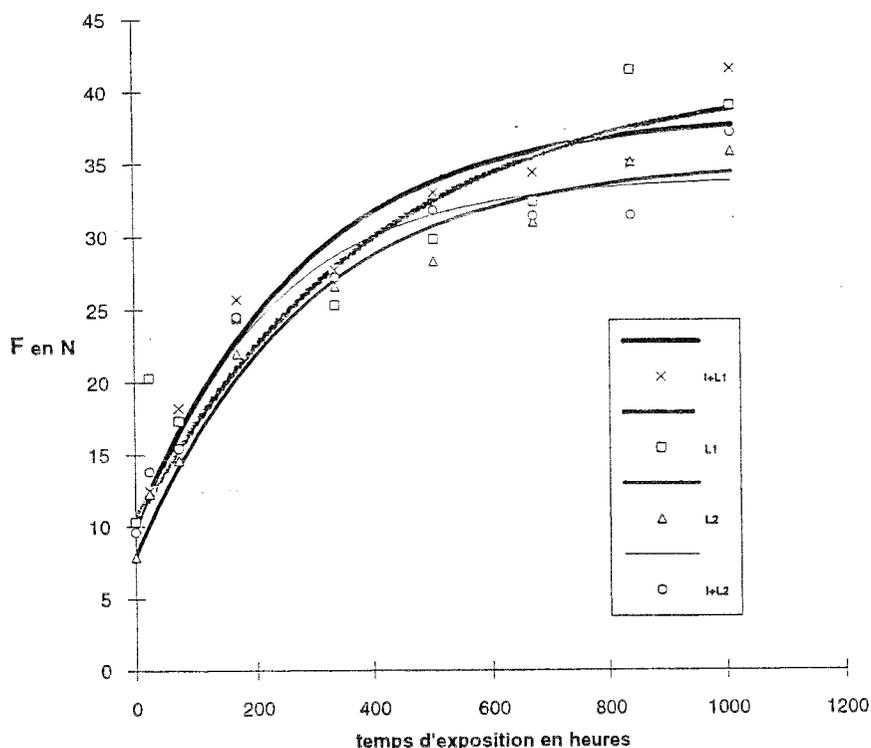


Figure 108 : Mesures d'adhérence des produits modifiés sur support chêne lors du vieillissement artificiel à la roue

Comme lors du vieillissement climatique (cf. figure 104), nous n'observons pas de différence entre les divers produits testés. Quelle que soit la finition et quel que soit le temps de vieillissement, aucun arrachement de matière n'est constaté. L'évolution générale de la force d'arrachement est similaire à celle obtenue lors des précédents essais de vieillissement à la roue sur

L<sub>1</sub> (cf. figure 98). Elle est différente de celle obtenue lors du vieillissement climatique des produits modifiés (cf. figure 104).

### **3.2.2.3. Observations visuelles**

Sur support chêne, les premières dégradations se manifestent à 672 heures de vieillissement. Elles concernent le revêtement I + L<sub>1</sub> et se visualisent sous la forme d'un léger faïençage.

Le produit témoin L<sub>1</sub> présente un faïençage à 840 heures d'exposition.

A 1000 heures d'exposition, les produits L<sub>1</sub> et I + L<sub>1</sub> sont faïencés de façon très importante. On note également un début de faïençage pour L<sub>2</sub> et I + L<sub>2</sub>.

Sur le bois de lauan-méranti, un début de faïençage est observé sur L<sub>1</sub> et I + L<sub>1</sub> à 672 heures de vieillissement.

A 840 heures, il devient très important.

A 1000 heures, un faïençage existe également sur L<sub>2</sub> et I + L<sub>2</sub> mais dans des proportions beaucoup plus faible que celui atteint par L<sub>1</sub> et I + L<sub>1</sub> à ce même temps.

## **3.2.3. Vieillissement artificiel au QUV modifié**

### **3.2.3.1. Evolution de la température de transition vitreuse**

Les figures 109 et 110 rassemblent les valeurs de T<sub>g</sub> obtenues sur bois de chêne et de lauan respectivement.

On constate que les valeurs de T<sub>g</sub> augmentent durant les premières heures de vieillissement puis semblent se stabiliser. L'évolution de T<sub>g</sub> en fonction du temps de vieillissement au QUV modifié est analogue à celle obtenue à la roue. Lors d'une exposition à la roue, L<sub>1</sub> atteignait une valeur maximale de T<sub>g</sub> de 25°C sur lauan. Ici, la stabilisation se produit aux alentours de 15°C.

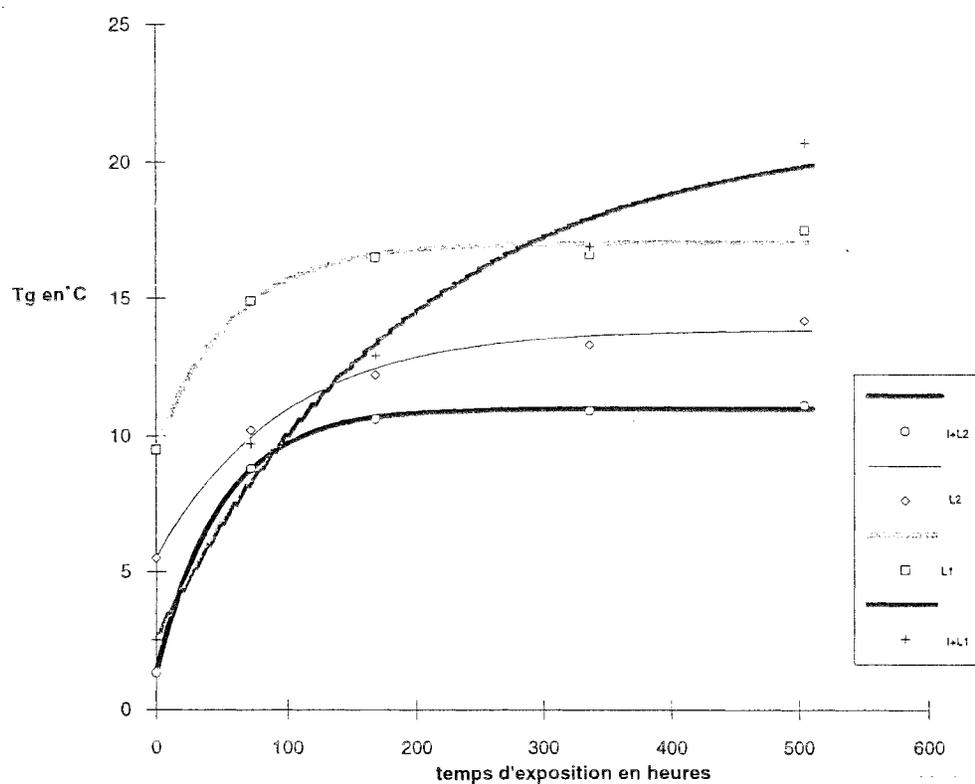


Figure 109 : Evolution de la température de transition vitreuse des différents produits appliqués sur support chêne lors du vieillissement au QUV

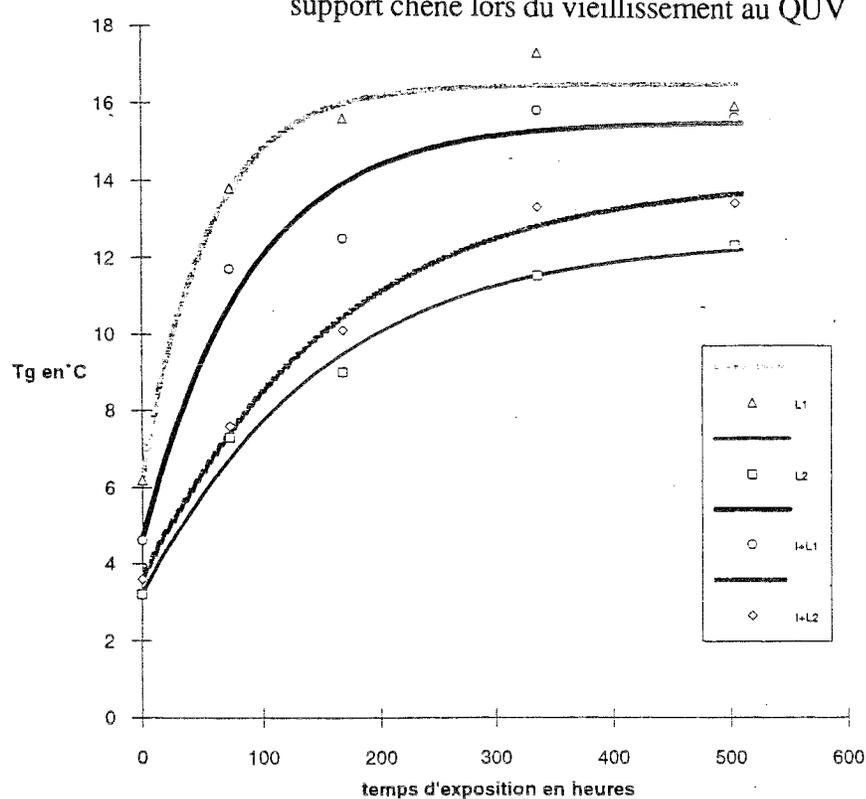


Figure 110 : Evolution de la température de transition vitreuse des différents produits appliqués sur support lauan lors du vieillissement au QUV

### 3.2.3.2. Mesures d'adhérence

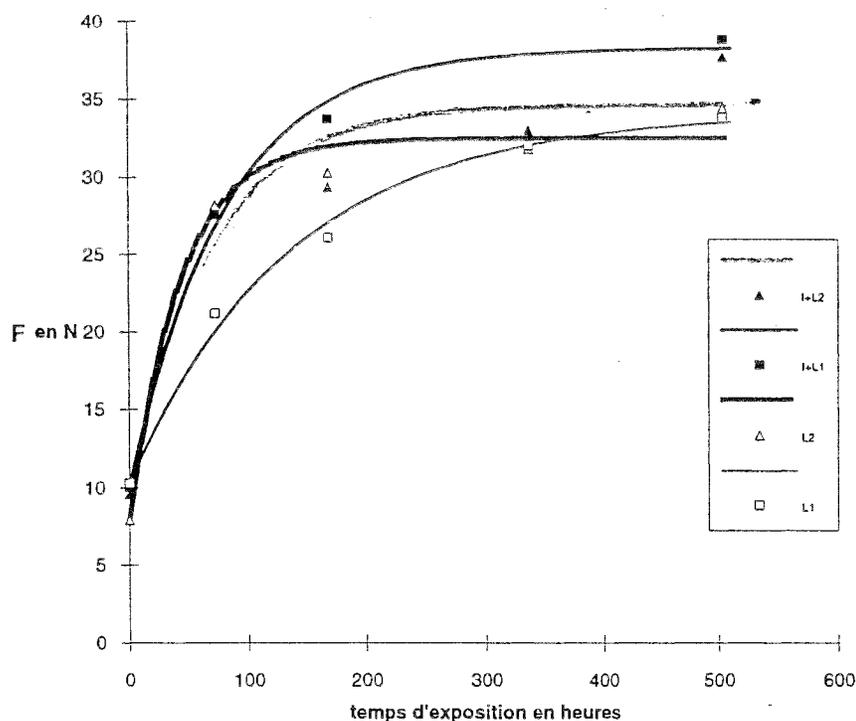


Figure 111 : Mesures d'adhérence des produits modifiés sur support chêne lors du vieillissement artificiel au QUV

La figure 111 décrit les variations de la force d'arrachement sur les différents produits en fonction du temps de vieillissement. L'évolution générale de F est la même que celle obtenue à la roue (cf. figure 98) : F augmente durant les premières heures puis se stabilise.

Quel que soit le temps de vieillissement et quel que soit le revêtement, aucun arrachement de matière n'est constaté. Les forces d'arrachement mesurées sur les différents produits sont proches les unes des autres. Les additifs ne semblent pas influencer la force mesurée.

### 3.2.3.3. Observations visuelles

Aucune dégradation n'est observée jusqu'à 500 heures de vieillissement. A ce temps d'exposition, seules quelques fissures du revêtement I + L<sub>1</sub> sont relevées au niveau des pores du bois.

Tous les revêtements présentent une perte de brillant. Des variations de couleur sont également observées. Seul I + L<sub>2</sub> permet de conserver la teinte initiale.

### 3.2.4. Analyse des résultats

Nous avons constaté que le vieillissement climatique conférait à  $L_1$  des évolutions de  $T_g$  différentes de celles obtenues lors des premiers essais réalisés de mai à avril.

L'équation  $T_g = T_{g0} + T_{g1} (1 - \exp^{-t/\tau})$  n'est plus applicable pour modéliser les variations de  $T_g$  visualisées sur les figures 101 et 102. Entre les deux séries de mesures, seules les conditions d'exposition varient.

Dans le premier cas, le vieillissement climatique a débuté en mai 1990 pour se terminer fin avril 1991. La figure 112 rassemble les données météorologiques (températures, insolation, précipitations correspondant à cette période.

L'augmentation de  $T_g$  de  $L_1$  (figure 92) correspond aux 4 à 5 premiers mois d'exposition soit mai à août-septembre. Cette période correspond à une augmentation des températures extérieures et un ensoleillement important.

Le palier de  $T_g$  se produit du cinquième au douzième mois de vieillissement, soit de septembre à avril. Cette période coïncide avec une diminution des températures extérieures et de l'insolation et avec une augmentation de l'humidité.

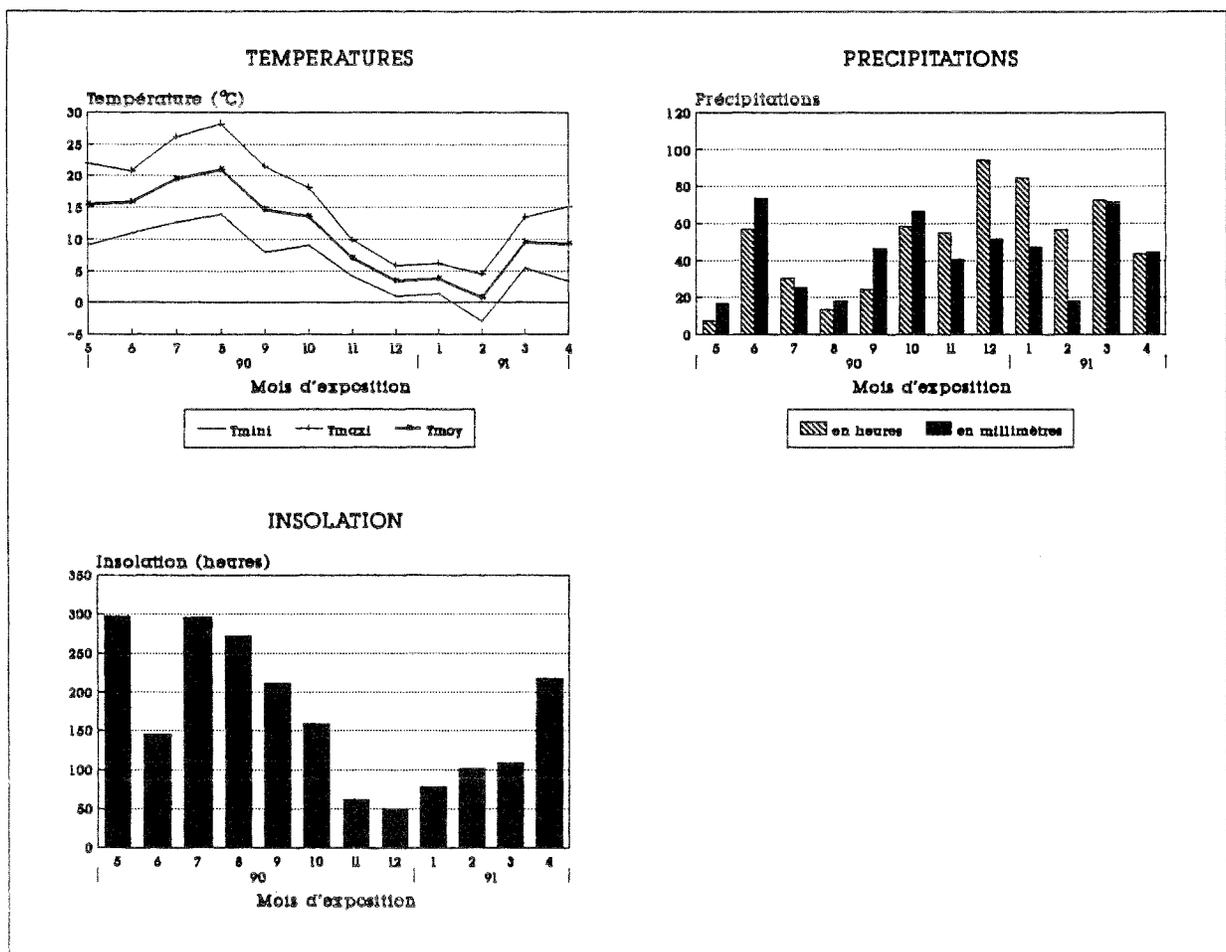


Figure 112 : Données météorologiques (mai 1990 à avril 1991)

Dans le deuxième cas, le vieillissement climatique a débuté en janvier 1991 pour se terminer fin décembre 1991.

La figure 113 rassemble les données météorologiques de cette période.

Les valeurs faibles et relativement stables de  $T_g$  observées sur les figures 101 et 102 sont relevées durant les trois à quatre premiers mois d'exposition, qui sont également les quatre premiers mois de l'année. Cette période est caractérisée par de faibles températures extérieures (moyennes inférieures à  $10^{\circ}\text{C}$ ), un faible ensoleillement et une humidité moyenne. A partir du mois d'avril, on relève une augmentation de  $T_g$  qui correspond, comme précédemment, à une hausse des températures extérieures et de l'ensoleillement. La progression de  $T_g$  s'atténue à partir du mois de septembre caractérisé par une diminution des températures et de l'insolation.

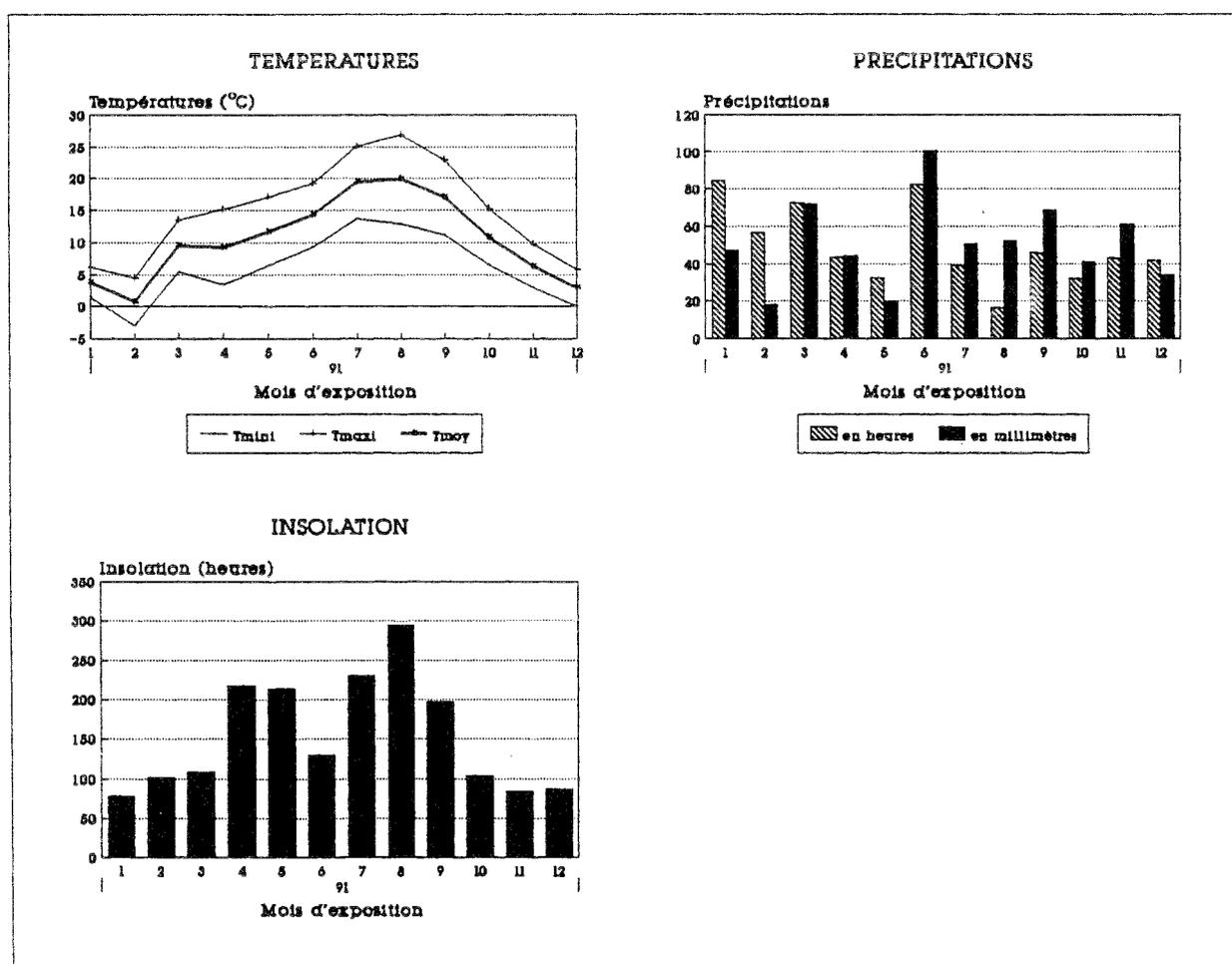


Figure 113 : Données météorologiques (janvier 1991 à décembre 1991)

Les variations de  $T_g$  semblent en étroite relation avec les températures extérieures. Cette dépendance est représentée dans le cas du lauan sur la figure 114 pour le vieillissement de mai à avril et sur la figure 115 pour le vieillissement de janvier à décembre. Sur chacune de ces figures,

nous avons reporté les variations de  $T_g$  ainsi que les températures extérieures maximales correspondant aux différents mois d'exposition.

Sur la figure 114, de mai à août, la température extérieure est supérieure ou voisine de  $T_g$ . Le film peut continuer à réticuler. A partir du mois de septembre et jusqu'en avril, les températures extérieures sont très nettement inférieures à la température de transition vitreuse. Le matériau est bloqué dans un état donné et ne peut évoluer.

Sur la figure 115, durant la période hivernale, les températures extérieures sont inférieures à  $T_g$ . Le réseau macromoléculaire est figé. A partir de mars et jusqu'en août, les températures extérieures augmentent et permettent l'évolution du matériau. Celui-ci continue à réticuler, par conséquent  $T_g$  augmente. En septembre, une chute des températures extérieures se produit et bloque le film à un degré de conversion donné.

Etant donné les évolutions de  $T_g$  différentes sur la figure 114 et la figure 115, il est important de préciser la date à laquelle des essais de vieillissement climatiques sont menés. Un nombre de mois d'exposition n'est pas suffisant à lui seul. Pour obtenir des évolutions significatives de  $T_g$ , il est judicieux de réaliser le vieillissement climatique comme le précise la norme NFF72-086. Celle-ci préconise de commencer l'exposition au printemps.

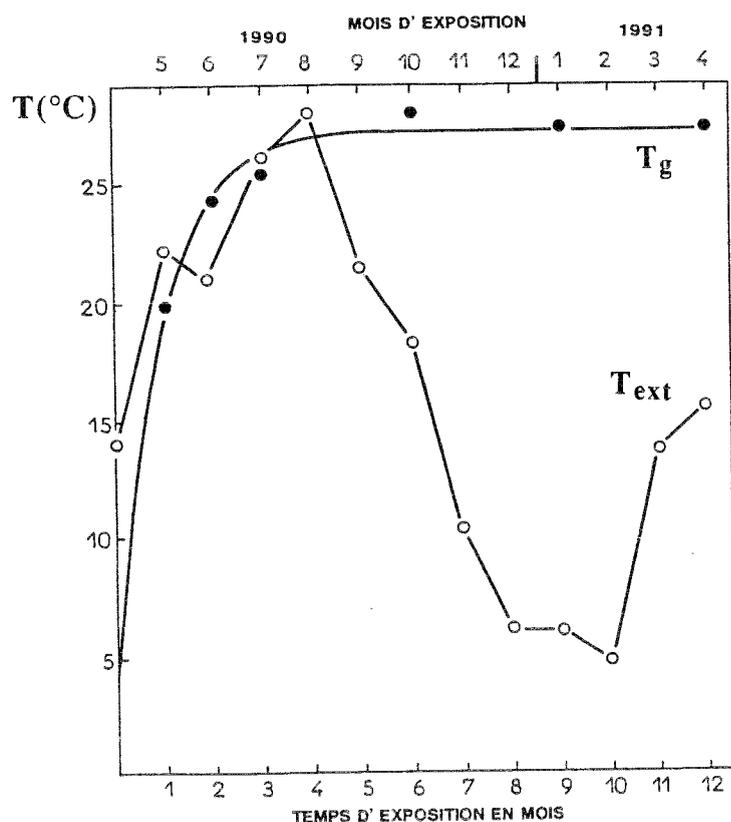


Figure 114 : Relation température de transition vitreuse ( $T_g$ ) - température extérieure ( $T_{ext}$ )  
Période mai 1990 - avril 1991 - Produit  $L_1$  sur support lauan

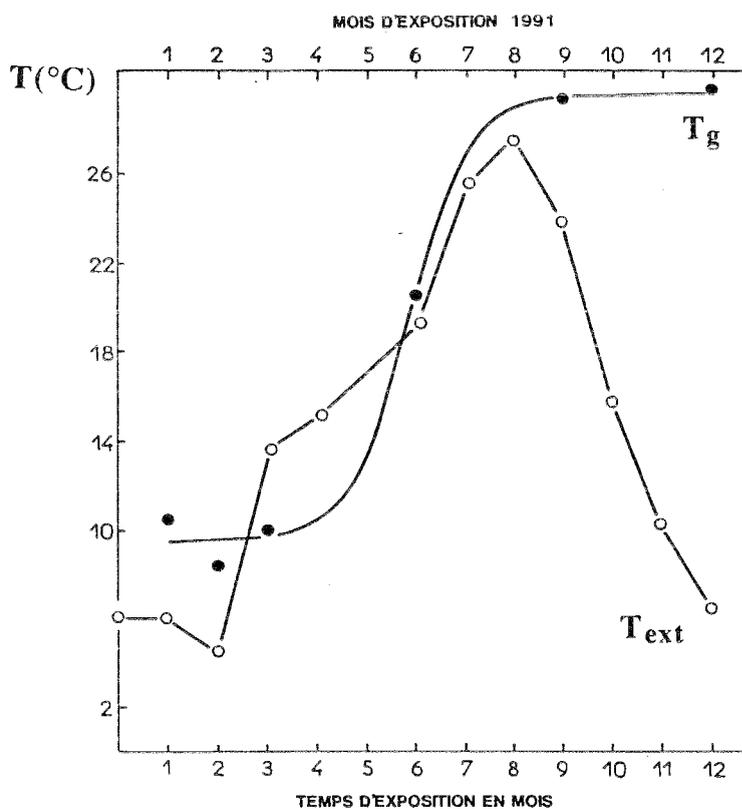


Figure 115 : Relation température de transition vitreuse ( $T_g$ ) - température extérieure ( $T_{ext}$ )  
Période janvier 1991 - décembre 1991 - Produit L1 sur support lauan

Sur la figure 116, nous avons comparé les variations de  $T_g$  de  $L_1$  pour les deux séries de vieillissement climatique.

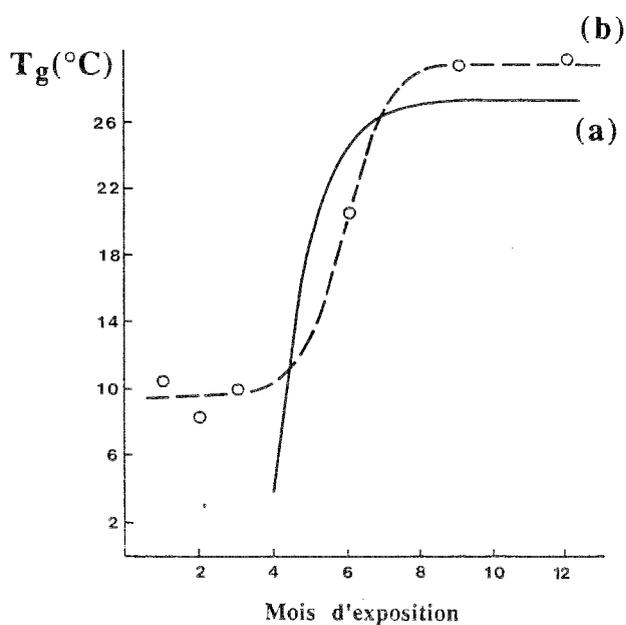


Figure 116 : Evolution de  $T_g$  en fonction de la période d'exposition  
a) vieillissement mai 1990 - avril 1991 b) vieillissement janvier 1991 - décembre 1991

En fin de vieillissement, les courbes a et b ont des évolutions voisines. La courbe a répond, comme nous l'avons vu, à une équation du type :

$$f_a(t) = a_1 (1 - \exp^{-a_2 t}) \quad [47]$$

La courbe b peut être décrite par une fonction du type :

$$f_b(t) = \frac{a_2 + a_3 [\exp(a_4(t - a_1))]}{1 + \exp(a_4(t - a_1))} \quad [48]$$

dont les variations et les paramètres sont visualisés sur la figure 117.

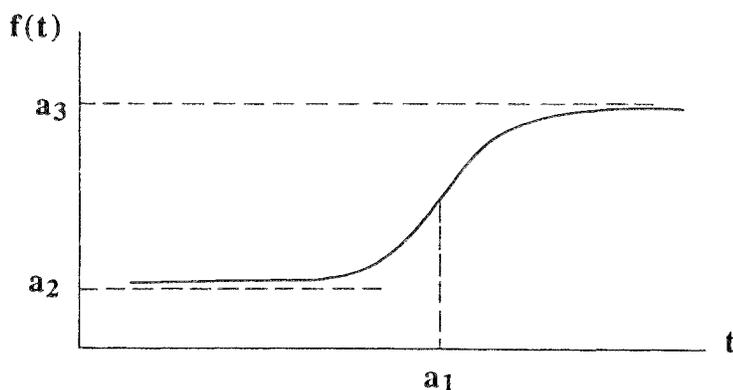


Figure 117 : Variations et paramètres de la fonction  $f_b(t)$

En posant  $t - a_1 = T$ , la relation [48] devient :

$$f_b(t) = f_b(T + a_1) = \frac{a_2 + a_3 \exp a_4 T}{1 + \exp a_4 T}$$

qui peut être écrite sous la forme :

$$f_b(T + a_1) = \frac{a_2}{1 + \exp a_4 T} + a_3 (1 + \exp^{-a_4 T})^{-1}$$

Quand  $T$  est grand,  $\frac{a_2}{1 + \exp a_4 T}$  tend vers 0 et  $\exp^{-a_4 T}$  devient petit. On a alors  $f_b(T + a_1) \approx a_3 (1 + \exp^{-a_4 T})^{-1}$  avec  $\exp^{-a_4 T}$  petit. Donc  $f_b(T + a_1) \approx a_3 (1 - \exp^{-a_4 T})$ .

Pour des temps importants,  $f_b(t)$  est équivalente à  $f_a(t)$ . A partir des couples  $(T_g, t)$  de la courbe b pour des temps de vieillissement importants, on doit pouvoir calculer une constante de temps  $\tau$  grâce à l'équation de la courbe a. On pourra alors comparer les constantes de temps obtenues pour le vieillissement de type b à celles obtenues pour le vieillissement de type a (tableau XXIV). La modélisation de la courbe b nous donne les valeurs de  $T_g$  reportées dans le tableau XXVI.

mois	$T_g$ (°C)
mai	13,8
juin	20,8
juillet	26,8
août	29,0
septembre	29,5
octobre	29,6
novembre	29,6
décembre	29,6

Tableau XXVI : Valeurs de  $T_g$  obtenues par l'équation [48]

La valeur de  $T_{g0}$  correspondant au film non vieilli est de  $6,2^\circ\text{C}$ . On peut alors reporter ces différentes valeurs sur la figure 118 en fonction du nombre de mois de vieillissement.

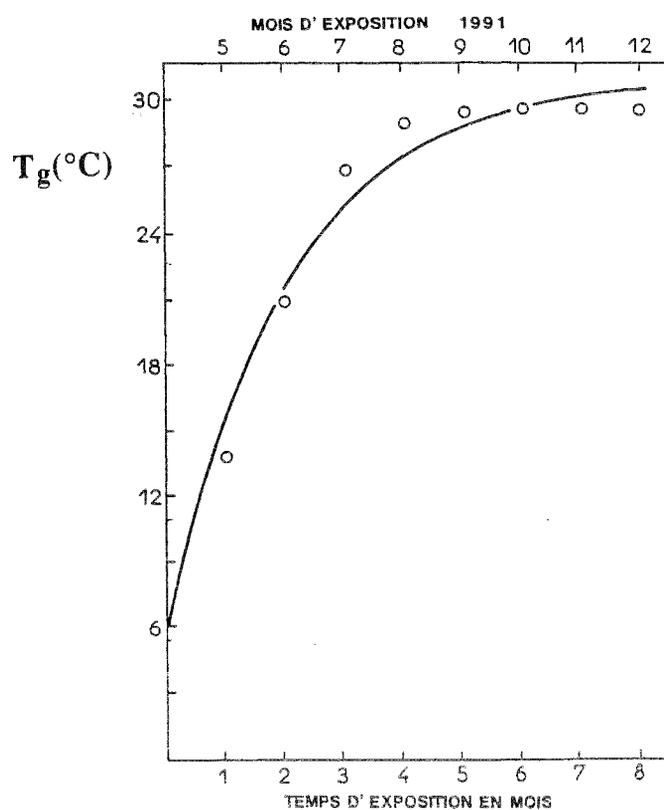


Figure 117 : Application de l'équation [47] aux valeurs modélisées de  $T_g$  pour la période mai 1991 - décembre 1991 - support lauan

Les valeurs alors obtenues pour  $T_{g_0}$ ,  $T_{g_1}$ ,  $T_{g_\infty}$  et  $\tau$  sont consignées dans le tableau XXVII qui reprend également les résultats obtenus précédemment pour la période mai 1990 - avril 1991.

période de vieillissement	$T_{g_0}$ (°C)	$T_{g_1}$ (°C)	$T_{g_\infty}$ (°C)	$\tau$ (h)
mai 90 - avril 91	3,8	23,6	27,4	714
mai 91 - décembre 91	6,2	24,9	31,1	1430

Tableau XXVII : Comparaison de  $T_{g_0}$ ,  $T_{g_1}$ ,  $T_{g_\infty}$  et  $\tau$  pour deux séries de vieillissement climatiques de  $L_1$  sur support lauan

La valeur de  $\tau$  obtenue par extrapolation s'éloigne de celle enregistrée précédemment. On reste toutefois dans le domaine du millier d'heures.

La même démarche est menée pour  $L_1$  appliquée sur support chêne. Nous obtenons alors la courbe représentée sur la figure 118.

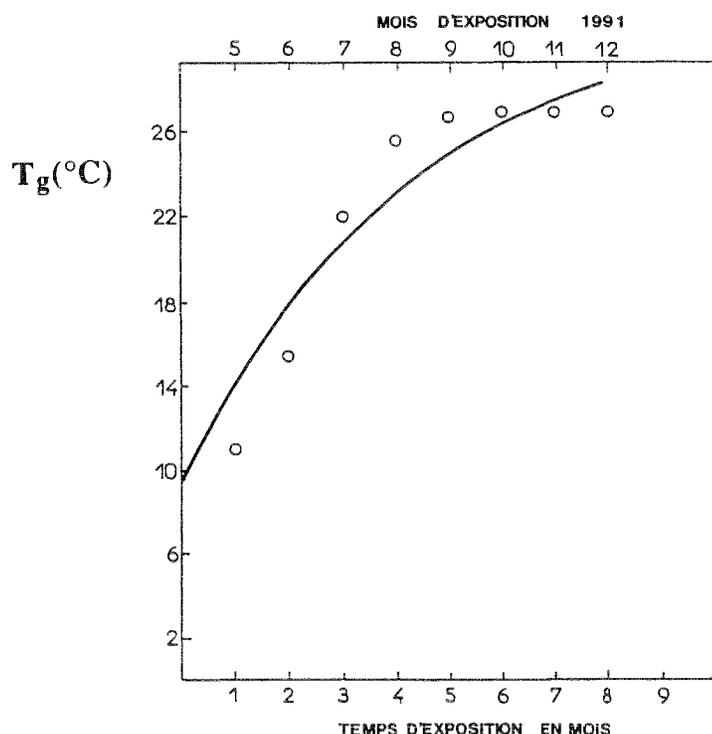


Figure 118 : Application de l'équation [47] aux valeurs modélisées de  $T_g$  pour la période mai 1991 - décembre 1991 - support chêne

Le modèle  $T_g = T_{g_0} + T_{g_1} (1 - \exp^{-t/\tau})$  ne s'applique pas parfaitement dans ce cas. Les valeurs caractéristiques du vieillissement sont reportées dans le tableau XXVIII et comparées à celles précédemment obtenues (période mai 1990 - avril 1991).

période de vieillissement	$T_{g_0}$ (°C)	$T_{g_1}$ (°C)	$T_{g_\infty}$ (°C)	$\tau$ (h)
mai 90 - avril 91	3,1	23,2	26,3	909
mai 91 - décembre 91	9,5	22,2	31,7	3000

Tableau XXVIII : Comparaison de  $T_{g_0}$ ,  $T_{g_1}$ ,  $T_{g_\infty}$  et  $\tau$  pour deux séries de vieillissement climatiques de  $L_1$  sur support chêne

Nous obtenons un  $\tau$  très éloigné du  $\tau$  moyen obtenu précédemment. Ceci provient de l'état initial différent. En réappliquant la même démarche avec  $T_{g_0} = 3,1^\circ\text{C}$  au lieu de  $9,5^\circ\text{C}$ , nous obtenons la courbe représentée sur la figure 119 qui semble mieux lisser les points expérimentaux.

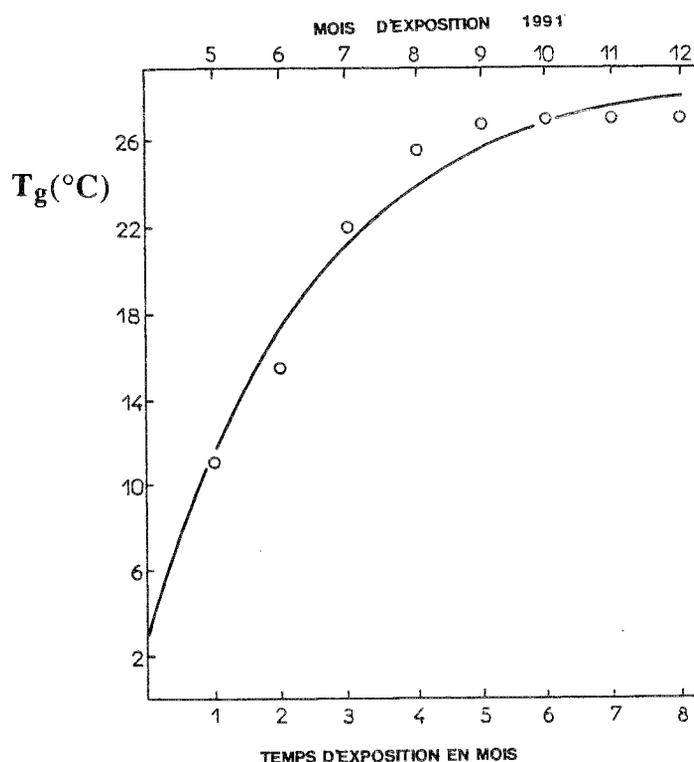


Figure 119 : Application de l'équation [47] aux valeurs modélisées de  $T_g$  pour la période mai 1991 - décembre 1991 - support chêne ( $T_{g_0} = 3,1^\circ\text{C}$ )

Les valeurs caractéristiques du vieillissement sont alors reportées dans le tableau XXIX.

période de vieillissement	$T_{g_0}$ (°C)	$T_{g_1}$ (°C)	$T_{g_{\infty}}$ (°C)	$\tau$ (h)
mai 90 - avril 91	3,1	23,2	26,3	909
mai 91 - décembre 91	3,1	26,0	29,1	1800

Tableau XXIX : Comparaison de  $T_{g_0}$ ,  $T_{g_1}$ ,  $T_{g_{\infty}}$  et  $\tau$  pour deux séries de vieillissement climatiques de  $L_1$  sur support chêne et pour des états initiaux identiques

Nous obtenons cette fois  $\tau = 1800$  h. La détermination de  $\tau$  est très sensible aux variations de température de transition vitreuse de l'état initial. La valeur de 1800 h est certainement entachée d'erreur et surestimée. Seul un ordre de grandeur des constantes de temps peut être évalué par cette méthode que nous avons ensuite appliquée pour déterminer les valeurs caractéristiques du vieillissement climatique de  $L_2$ ,  $I + L_1$  et  $I + L_2$  sur support lauan et chêne. Les résultats figurent dans le tableau XXX.

Essence	Finition	$T_{g_0}$ (°C)	$T_{g_1}$ (°C)	$T_{g_{\infty}}$ (°C)	$\tau$ (h)
Lauan	$L_1$	6,2	24,9	31,1	1430
	$I + L_1$	4,6	24,0	28,6	1150
	$L_2$	3,2	15,6	18,8	2000
	$I + L_2$	3,6	14,3	17,9	1470
Chêne	$L_1$	3,1	26,0	29,1	1800
	$I + L_1$	2,5	23,6	26,1	1150
	$L_2$	5,5	11,6	17,1	2500
	$I + L_2$	1,3	16,0	17,3	1850

Tableau XXX : Estimation des valeurs caractéristiques du vieillissement climatique des différentes finitions sur bois de chêne et de lauan

Dans le cas des vieillissements artificiels à la roue et au QUV modifié, le modèle  $T_g = T_{g_0} + T_{g_1} (1 - \exp^{-t/\tau})$  est directement applicable. Nous pouvons alors facilement déterminer les grandeurs caractéristiques des divers vieillissements. Celles-ci ont été reportées dans le tableau

XXXI dans le cas du support lauan et sont comparées à celles obtenues lors du vieillissement climatique. Les valeurs relatives au support chêne sont consignées dans le tableau XXXII.

Vieillessement	Finition	$T_{g0}$ (°C)	$T_{g1}$ (°C)	$T_{g\infty}$ (°C)	$\tau$ (h)
climatique (mai 91 - décembre 91)	L <sub>1</sub>	6,2	24,9	31,1	1430
	I + L <sub>1</sub>	4,6	24,0	28,6	1150
	L <sub>2</sub>	3,2	15,6	18,8	2000
	I + L <sub>2</sub>	3,6	14,3	17,9	1470
artificiel - Roue	L <sub>1</sub>	6,2	18,8	25,0	80
	I + L <sub>1</sub>	4,6	17,4	22,0	80
	L <sub>2</sub>	3,2	13,0	16,2	60
	I + L <sub>2</sub>	3,6	13,6	17,2	100
artificiel - QUV modifié	L <sub>1</sub>	6,2	10,3	16,5	50
	I + L <sub>1</sub>	4,6	10,9	15,5	90
	L <sub>2</sub>	3,2	9,3	12,5	150
	I + L <sub>2</sub>	3,6	10,5	14,1	160

Tableau XXXI : Comparaison des valeurs caractéristiques pour les trois types de vieillissements étudiés - Support lauan

Vieillessement	Finition	$T_{g_0}$ (°C)	$T_{g_1}$ (°C)	$T_{g_\infty}$ (°C)	$\tau$ (h)
climatique (mai 91 - décembre 91)	L <sub>1</sub>	3,1	26,0	29,1	1800
	I + L <sub>1</sub>	2,5	23,6	26,1	1150
	L <sub>2</sub>	5,5	11,6	17,1	2500
	I + L <sub>2</sub>	1,3	16,0	17,3	1850
artificiel - Roue	L <sub>1</sub>	9,5	12,5	22,0	80
	I + L <sub>1</sub>	2,5	19,7	22,2	100
	L <sub>2</sub>	5,5	10,1	15,6	50
	I + L <sub>2</sub>	1,3	12,3	13,6	70
artificiel - QUV modifié	L <sub>1</sub>	9,5	7,5	17,0	60
	I + L <sub>1</sub>	2,5	18,8	21,3	200
	L <sub>2</sub>	5,5	8,4	13,9	100
	I + L <sub>2</sub>	1,3	9,7	11,0	50

Tableau XXXII : Comparaison des valeurs caractéristiques pour les trois types de vieillissements étudiés - Support chêne

En ce qui concerne les forces d'arrachement enregistrées pour les diverses finitions vieilles artificiellement à la roue et au QUV modifié, le modèle [42] est applicable. Nous avons alors déterminé  $F_0$ ,  $F_1$ ,  $F_\infty$  et  $\tau'$  pour les différents revêtements appliqués sur support chêne. Les résultats sont reportés dans le tableau XXXIII.

Les grandeurs caractéristiques dans le cas du vieillissement climatique ne sont pas accessibles étant donné le type d'évolution obtenu (cf. figures 104 et 105).

Vieillissement	Finition	F <sub>0</sub> (N)	F <sub>1</sub> (N)	F <sub>∞</sub> (N)	τ'(h)
artificiel - Roue	L <sub>1</sub>	10,3	30,9	41,2	400
	I + L <sub>1</sub>	10,0	28,4	38,4	280
	L <sub>2</sub>	7,9	27,2	35,1	280
	I + L <sub>2</sub>	9,6	24,4	34,0	220
artificiel - QUV modifié	L <sub>1</sub>	10,3	23,8	34,1	140
	I + L <sub>1</sub>	10,0	28,3	38,3	80
	L <sub>2</sub>	7,9	24,6	32,5	45
	I + L <sub>2</sub>	9,6	25,0	34,6	70

Tableau XXXIII : Comparaison des valeurs caractéristiques de l'adhérence pour les deux vieillissements artificiels. Support chêne

Pour les diverses finitions et vieillissements étudiés, en comparant les valeurs de  $T_{g\infty}$  (tableaux XXXI et XXXII) représentatives des structures des films en fin de vieillissement, on constate que la roue reproduit assez fidèlement les variations de  $T_g$  obtenues en vieillissement climatique. Le QUV modifié aboutit à des valeurs de  $T_{g\infty}$  nettement inférieures à celles obtenues en vieillissement climatique et à la roue.

Nous observons également que les traitements par les additifs I et L<sub>2</sub> abaissent la température  $T_{g_0}$  de transition vitreuse de la résine à l'instant initial de vieillissement. On peut penser que les molécules d'additifs qui sont relativement volumineuses peuvent jouer le rôle de plastifiant externe.

A travers les valeurs de  $\tau$ , il est difficile de quantifier l'accélération que produit la roue ou le QUV modifié par rapport au vieillissement climatique dans la mesure où les constantes de temps du vieillissement climatique ne sont qu'approximatives.

Pour le produit L<sub>1</sub>, on peut cependant se référer à la valeur de  $\tau$  précédemment obtenue en vieillissement climatique (période de mai 1990 - avril 1991). Nous avons alors un  $\tau$  moyen de 800 heures. Pour cette même finition, la roue et, comme précédemment (cf. § 3.1.2.) accélère de 10 fois environ les variations de  $T_g$ . L'accélération produite par le QUV modifié est du même ordre de grandeur (15 fois environ).

En ce qui concerne les variations de  $F$  dans le cas de la finition  $L_1$ , nous avons précédemment un  $\tau'$  moyen de 800 h en vieillissement climatique et de 250 h en vieillissement artificiel à la roue. Dans cette seconde série d'essais (tableau XXXIII), la constante de temps moyenne est de l'ordre de 300 heures pour la roue et d'environ 100 heures pour le QUV. On retrouve donc une accélération d'environ 3 fois pour la roue. Le QUV modifié accélérerait d'environ 10 fois les variations de  $F$  obtenues en vieillissement climatique. Les deux vieillissements artificiels conduisent à des valeurs de  $F_\infty$  assez voisines.

Absorbeur UV et antioxydant ne semblent avoir aucune influence sur les variations des forces d'arrachement. Par contre, une action des additifs sur la température de transition vitreuse est visible, particulièrement dans le cas de l'absorbeur UV.

En règle générale, le système  $I + L_1$  présente des valeurs de  $T_g$  voisines de celles de  $L_1$  et ce quel que soit le vieillissement considéré. L'antioxydant ajouté dans le produit d'imprégnation du bois, semble tout de même avoir une action sur la siccation du système complet  $I + L_1$ . Celle-ci ne peut se faire normalement puisque l'antioxydant bloque certaines réactions de propagation et de terminaison nécessaires à la réticulation des alkydes.

Le réseau macromoléculaire obtenu dans le cas de  $I + L_1$  est vraisemblablement fragilisé par rapport à celui de  $L_1$ . Les observations visuelles ont effectivement montré que le revêtement  $I + L_1$  présentait des dégradations avant  $L_1$  et dans des proportions plus importantes.

L'absorbeur UV seul (produit  $L_2$ ) réduit considérablement les valeurs de  $T_g$ . Une explication possible réside dans le mécanisme d'action de l'absorbeur UV. Ce type de molécule capte le rayonnement UV. Celui-ci n'est alors plus suffisamment disponible pour décomposer les hydroperoxydes et polyperoxydes (cf. deuxième partie § 1.6.3.2.) en radicaux libres nécessaires à la poursuite de la réticulation des alkydes.

Pour conforter cette hypothèse, des essais analogues (40, 41) ont été réalisés non plus avec une lasure alkyde à séchage oxydatif mais avec une lasure acrylique où la formation du film résulte d'une évaporation du solvant. Les mêmes additifs ont été rajoutés dans les mêmes proportions afin d'obtenir différentes formulations correspondant à  $L_1$ ,  $I + L_1$ ,  $L_2$  et  $I + L_2$ . Un vieillissement artificiel à la roue a ensuite été effectué pour les quatre systèmes de finitions acryliques obtenues. Les résultats ont montré que les températures de transition vitreuse des différents films étaient voisines. Dans ce cas, l'absorbeur UV n'amène pas de réduction de  $T_g$ . L'explication avancée précédemment est donc vraisemblable.

Tout comme  $I + L_1$  a des valeurs de  $T_g$  voisines de celles de  $L_1$ ,  $I + L_2$  présente des températures de transition vitreuse semblables à celles de  $L_2$ . Cependant, en présence de l'absorbeur UV, l'antioxydant ne conduit pas à des dégradations précoces et importantes, comme observées dans le cas de  $I + L_1$  et ne semble pas fragiliser le réseau.

L'action des additifs sur la température de transition vitreuse se poursuit à travers le temps. Les éprouvettes de lauan-méranti revêtues de  $L_1$ ,  $I + L_1$ ,  $L_2$  et  $I + L_2$  ayant un an de vieillissement climatique ont été réexposées sur le site de Fontainebleau fin février 1992 et jusqu'à fin novembre 1992. Des mesures de  $T_g$  ont été effectuées à la fin de cette période. Les résultats sont reportés sur la figure 120.

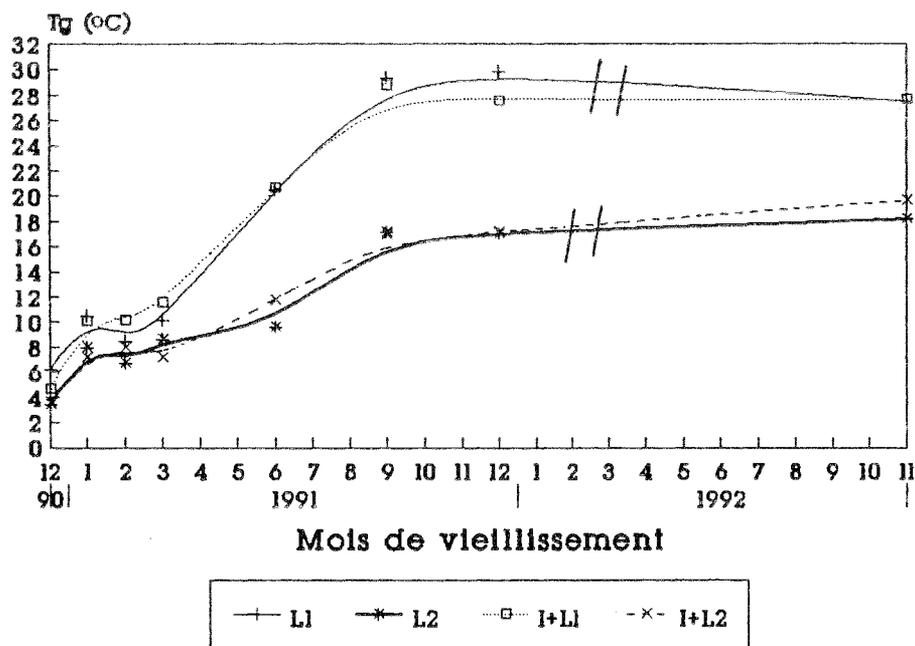


Figure 120 : Evolution des températures de transition vitreuse des produits modifiés sur support lauan - Vieillissement climatique

Dans le cas de  $L_1$  et  $I + L_1$ , les températures de transition vitreuse sont pratiquement stables en fin de vieillissement. En ce qui concerne  $L_2$  et  $I + L_2$ , un très léger accroissement se produit.

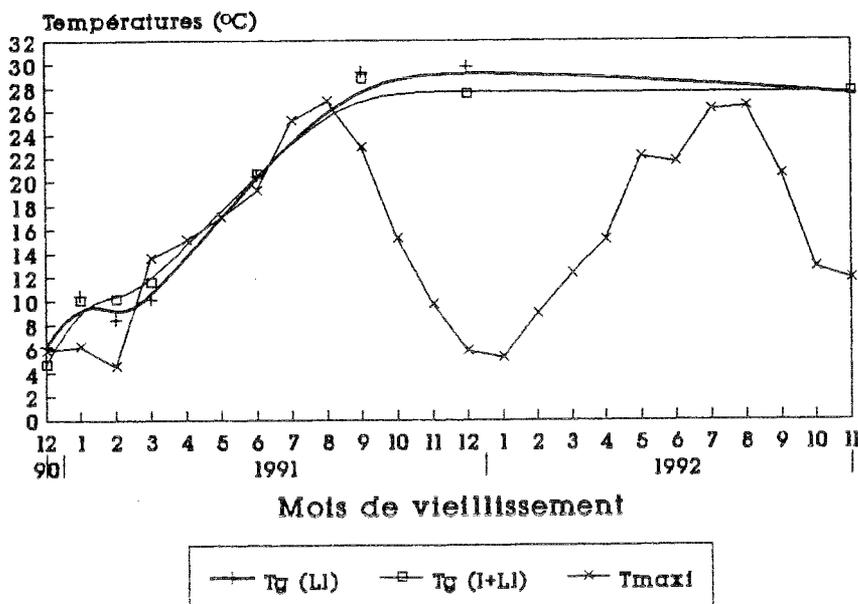


Figure 121 : Correspondance entre les températures de transition vitreuse de  $L_1$  et  $I + L_1$  et les températures extérieures maximales. Support lauan

Sur la figure 121, nous avons reporté les températures de transition vitreuse de  $L_1$ ,  $I + L_1$  et les températures extérieures maximales correspondant à la période d'exposition. Les températures de transition vitreuse de  $L_2$  et  $I + L_2$  sont présentées avec les températures extérieures maximales sur la figure 122.

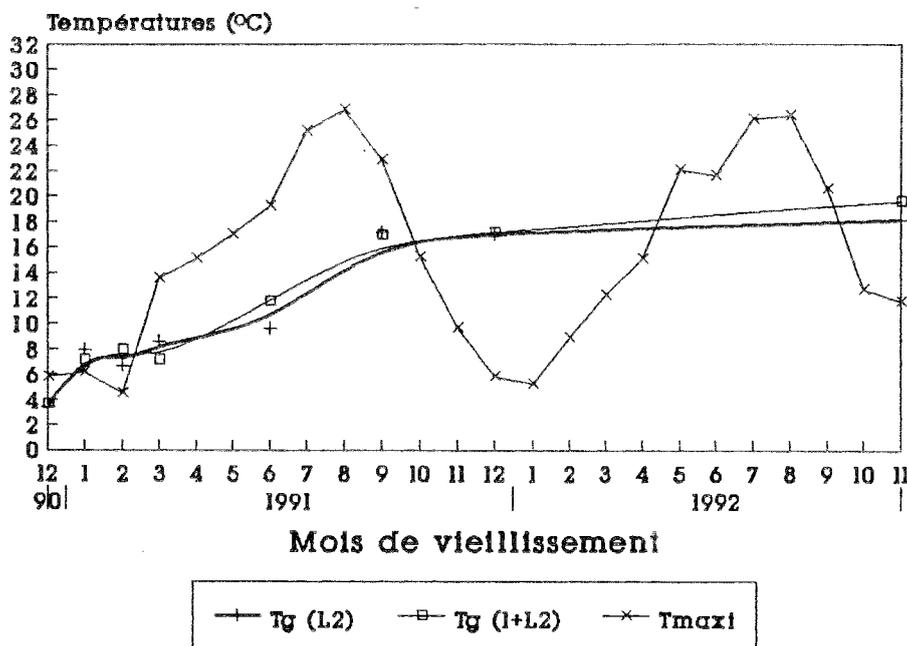


Figure 122 : Correspondance entre les températures de transition vitreuse de  $L_2$  et  $I + L_2$  et les températures extérieures maximales. Support lauan

Dans le cas de  $L_1$  et  $I + L_1$ , on constate qu'à partir de septembre 1991, les températures extérieures sont inférieures à celles de  $T_g$  et sont susceptibles de figer les réseaux macromoléculaires.

Par contre, dans le cas de  $L_2$  et  $I + L_2$ , les températures extérieures correspondant à la période mai 1992 - août 1992 sont supérieures aux températures de transition vitreuse et peuvent expliquer une augmentation de  $T_g$  en fin de vieillissement.

Les températures extérieures ( $T_{ext}$ ) n'expliquent pas à elles seules l'augmentation de  $T_g$  lorsque  $T_{ext} > T_g$  et la stabilisation de  $T_g$  lorsque  $T_{ext} < T_g$ . Les éprouvettes témoins pour  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $I + L_1$  et  $I + L_2$  et présentant des valeurs de  $T_g$  inférieures à  $10^\circ\text{C}$  sont restées entreposées dans une chambre noire climatisée à 65% d'humidité relative et à  $20^\circ\text{C}$ . Des mesures réalisées après plus d'un an de stockage ont montré que  $T_g$  n'évoluait pas au cours du temps. La température ambiante pourtant supérieure à  $T_g$  n'explique donc pas à elle seule les phénomènes observés. L'augmentation de  $T_g$  durant les premiers stades du vieillissement est vraisemblablement due à une action combinée de la température, du rayonnement UV et de l'oxygène.

A la roue, comme au QUV modifié, la température ambiante durant la phase d'irradiation est pratiquement constante et de l'ordre de  $35-40^\circ\text{C}$ , température nettement supérieure aux valeurs de  $T_g$ . On constate effectivement une augmentation de  $T_g$  durant les premiers temps puis une

stabilisation à  $T_g$  inférieure à la température ambiante. La stabilisation des valeurs peut être attribuable à un état limite du polymère qui atteindrait un taux maximal de conversion.

Dans le cas de  $L_2$  et  $I + L_2$ , l'absorbeur UV induit probablement une chimie particulière de polymère correspondant à un réseau macromoléculaire et un taux de conversion différents de ceux de  $L_1$  ou  $I + L_1$ .

Roue et QUV modifié ne conduisent pas aux mêmes valeurs de  $T_g$ , ce qui traduit certainement des structures de film différentes. La composition même des cycles de vieillissement en est la cause et l'agencement des différents facteurs du vieillissement (température, humidité, rayonnement UV) joue un rôle important quant à l'évolution du polymère au cours d'un vieillissement artificiel.

Apparemment, quel que soit le vieillissement étudié (climatique ou artificiel), les finitions considérées ne semblent pas présenter de dégradations chimiques puisqu'aucune diminution de  $T_g$  n'est enregistrée, à moins que les dégradations chimiques ne soient pas assez prononcées pour effectivement conduire à une baisse de  $T_g$ .

Il ne faut pas non plus exclure d'éventuels phénomènes compétitifs entre dégradation et réticulation. Une dégradation chimique peut effectivement conduire à la formation de nouveaux radicaux. Ceux-ci peuvent alors réamorcer des oxydations en chaînes et conduire à un mécanisme de postréticulation lié au vieillissement (cf. § 1.3.4.). La dégradation provoquerait une diminution de  $T_g$  tandis que la postréticulation contribuerait à son augmentation. Les deux phénomènes associés conduiraient à des valeurs de  $T_g$  apparemment constantes.

Par une diminution de la température de transition vitreuse, l'absorbeur UV accroît la souplesse du film de finition. Celui-ci sera apte plus longtemps à suivre les variations dimensionnelles du support et à prévenir l'apparition de craquèlement ou faïençage en résultant.

Lors du vieillissement climatique ou artificiel de la finition  $L_1$  (cf. § 3.1.), l'essence (chêne, lauan, moabi) n'a pas semblé influencer les variations de  $T_g$  ou  $F$ .

Lors du second vieillissement climatique (cf. § 3.2.1.) bois de chêne et de lauan ont montré des comportements différents quant aux évolutions de  $T_g$  (cf. figure 103). Une différence s'observe à partir du mois de juin 1991. En se reportant aux données météorologiques de la figure 113, on constate que juin fut un mois particulièrement humide comparativement aux autres mois de 1991 ou 1990 (cf. figure 112). Le bois de chêne, par sa structure anatomique, présente une affinité pour l'eau. Celle-ci a probablement plastifié le revêtement et conduit donc à des valeurs de  $T_g$  inférieures à celles relevées sur support lauan. Les premiers craquèlements de  $L_1$  apparaissent effectivement sur le bois de chêne durant le mois de juin qui, par ses précipitations importantes, a favorisé les variations dimensionnelles du support.

### **3.4. Conclusion**

Le vieillissement de systèmes complets bois-finitions alkydes a été suivi par diverses techniques. Outre des observations visuelles classiquement menées dans ce type d'étude, nous nous sommes intéressés à l'évolution de deux paramètres physiques quantifiables, reproductibles et indépendants de l'opérateur. Il s'agit d'une part de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de la finition, et d'autre part de la force ( $F$ ) nécessaire à l'arrachement d'un adhésif appliqué sur le revêtement.

Divers vieillissements ont été réalisés. Le vieillissement climatique constitue la référence et a été mené sur une période minimale de douze mois. Deux vieillissements artificiels, l'un à la roue de dégradation, l'autre au QUV modifié, ont été effectués sur plusieurs semaines.

Les évolutions de  $T_g$  et  $F$  montrent que ces deux paramètres suivent une même loi de comportement lors des vieillissements artificiels et lors d'un vieillissement climatique commencé à une température extérieure supérieure à la température de transition vitreuse du film non vieilli.

On constate une augmentation de  $T_g$  et  $F$  durant les premiers stades du vieillissement puis une stabilisation vers des valeurs limites.

L'établissement d'un modèle pour décrire les variations de  $T_g$  et  $F$  a permis de déterminer des valeurs caractéristiques : la température de transition vitreuse et la force d'arrachement maximales atteintes en fin de vieillissement ainsi que des constantes de temps. Ces données permettent de comparer entre eux les différents vieillissements étudiés. Nous avons ainsi montré que la roue de dégradation reproduisait fidèlement les évolutions de  $T_g$  et  $F$  obtenues lors du vieillissement climatique. Pour une finition alkyde, cet appareil accélère les phénomènes d'environ 10 fois lorsque le capteur choisi est  $T_g$  et d'environ 3 fois lorsqu'il s'agit de  $F$ . Le QUV modifié, par contre, n'est pas représentatif du vieillissement climatique étudié.

Le vieillissement climatique ne peut être décrit par une loi de comportement général; les évolutions de  $T_g$  en particulier sont fortement dépendantes des températures extérieures lors du début de l'exposition. Cependant, quelle que soit la date à laquelle l'essai commence, les évolutions de  $T_g$  en fin de vieillissement sont toujours les mêmes et une stabilisation des valeurs est constatée. Le polymère atteint vraisemblablement un état limite sous l'action combinée de la température, du rayonnement UV, de l'oxygène et de l'humidité.

L'influence de deux additifs (absorbeur UV et antioxydant) sur le vieillissement a été examinée. Les observations visuelles ont montré qu'une synergie s'établissait entre ces deux composés et permettait une stabilisation de la couleur de la finition. Ces additifs n'influencent pas les forces d'arrachement mesurées. Par contre, l'absorbeur UV réduit de façon importante et durable les valeurs de  $T_g$  et apporte une certaine souplesse au film de finition. L'apparition de craquèlements et faïençage du revêtement est alors retardée.

## **Bibliographie**

- (1) VERDU J.  
Techniques de l'Ingénieur - Traité Plastiques, 1987
- (2) VERDU J.  
"Durabilité-qualité-vieillessement accéléré des matériaux et systèmes"  
Journée d'étude. Pôle Technologique Aquitaine action - 8 Décembre 1988
- (3) VERDU J.  
"Vieillessement des plastiques"  
AFNOR Technique, 1984
- (4) HELMEN T., HESS E.  
"Bedeutung des Suntest-Gerätes für die Kurzbewitterung von Lacken"  
Farbe und Lack, 85, 10, 835-41, 1979
- (5) GRANDOU P., PASTOUR P.  
Peintures et vernis. Techniques et Industries - Herman Ed., 1982
- (6) GROSSMAN D.M.  
"The weather and how to reproduce it in the laboratory"  
Surface Coatings Australia, March, 6-13, 1988
- (7) GROSSMAN D.M.  
"Le temps et comment le reproduire en laboratoire"  
Galvano-Organo-Traitements de surface, 607, 563-4, 569-77, 1990
- (8) KAEMPF G., PAPENROTH W., HOMS R.  
"Degradation processes in TiO<sub>2</sub>-pigmented paint films on exposure to weathering"  
J. Paint Techn., 46, 598,56-63, 1974
- (9) PATEL J.N., WESTWOOD J.R.B.  
"European artificial weathering standards"  
JOCCA, 12, 484-92, 1990
- (10) RENZ R., TOPFEL H., VESPER W.  
"Einfluß des UV-Lichtes auf die Zerstörung von Lackfilmen"  
Farbe und Lack, 80,6, 513-7, 1974

- (11) Paint and surface coatings. Theory and practice  
Ed. R. Lambourne, Ellis Horwood Limited, 1987
- (12) DIRCKX O.  
"Etude du comportement photochimique de l'*Abies grandis* sous irradiation solaire"  
Doctorat Sciences du Bois, Université Nancy I, 1988
- (13) MAZET J.F.  
"Couleur et qualité des placages de chêne et étude de leur comportement photochimique"  
Doctorat Sciences du Bois, Université Nancy I, 1988
- (14) GAILLARD J.M.  
"Photodégradation de systèmes bois-finitions (résines alkydes)"  
Doctorat 3<sup>o</sup> Cycle Sciences du Bois, Université Nancy I, 1984
- (15) Comprehensive chemical kinetics  
Degradation of polymers - Vol. 14  
Ed. Bamford C.H., Tipper C.F.H., Elsevier Ed., 1975
- (16) KOCKOTT D.  
"Technische möglichkeiten der zeitraffenden Prüfung von Klimaeinflüssen"  
Farbe und Lack, 2, 102-106, 1979
- (17) PERERA D.Y., VANDEN EYNDE D.  
"Moisture and temperature induced stresses in organic coatings"  
JCT, 59, 748, 55-63, 1987
- (18) OOSTERBROEK M., LAMMERS R.J., VAN DER VEN L.G.J., PERERA D.Y.  
"Crack formation and stress development in an organic coating"  
JCT, 63, 797, 55-60, 1991
- (19) SCHMID E.V.  
"Risse und Ablätterung bei alternden Anstrichen"  
Farbe und Lack, 8, 616-20, 1988
- (20) HELME J.P., PETIT J., BOSSHARD G.  
"Les aspects lipochimiques de l'industrie des revêtements"  
Editions Techniques des Industries de Corps Gras, 1976

- (21) NF-T 72-086  
"Produits de protection des bois-lasures - Essai de vieillissement climatique naturel"  
AFNOR, septembre 1988
- (22) TRIBOULOT-TROUY M.C.  
"Photostabilisation de la couleur du matériau bois"  
Doctorat Sciences du Bois, Université Nancy I, 1993
- (23) ROGEZ D.  
"New Generation of light stabilizers for improved durability of outdoor surface coatings"  
XIX<sup>o</sup> Congrès AFTPV, Nice, Eurocoat 91, 348-62, 1991
- (24) KRAMER H.E.A.  
"Zum Wirkungsmechanismus der UV-Stabilisatoren vom Typ der Benzotriazole"  
Farbe und Lack, 10, 919-24, 1986
- (25) GUGUMUS F.  
"Lichtschutzmittel"  
Kunststoffe, 77, 10, 1065-69, 1987
- (26) RANBY R., RABEK J.K.  
"Photodegradation, photooxydation and photostabilization of polymers"  
Wiley Interscience Publication Ed., 1975
- (27) WERNER T.  
"Triplet desactivation in benzotriazole type ultraviolet stabilizers"  
J. Phys. Chem., 83,3, 320-25, 1979
- (28) CARR C.M., LEAVER I.H.  
"Photoprotective agents for wool - Synergism between UV absorbers and antioxidants"  
J. Appl. Polym. Sci., 33, 2087-95, 1987
- (29) PRINGLE B.J.  
"New concepts in outdoor weathering"  
EuroCoat, 10, 631-38, 1992
- (30) PATEL J.N.  
"Artificial weathering of paints"  
JOCCA, 3, 104-6, 1991

- (31) BRENNAN P., FEDOR C.  
"Sunlight, UV, and accelerated weathering"  
Paint and Resin, February, 17-21, 1988
- (32) BRAUN M., MAURETTE M.T., OLIVEROS E.  
Technologie Photochimique  
Presses Polytechniques Romandes, 1986
- (33) BIRCHENOUGH D.  
"Accelerated weathering testing"  
EuroCoat, 1, 46-55, 1986
- (34) SELL J., WEISS K.  
"Apparat für die künstliche Bewitterung von Holz und Holzanstrichen"  
Farbe und Lack, 6, 417-8, 1989
- (35) NICOLE H., WOZNIAK E., ROUX M.L.  
"Suivi de l'évolution des systèmes bois-finitions par DSC"  
Congrès AFCAT, Calorimétrie et analyse thermique, Lille 24-25-26 mai, volume XIX,  
C.11.1 - C 11.7, 1988
- (36) NICOLE H. WOZNIAK E., ROUX M.L.  
"Suivi de l'évolution de systèmes bois-finitions par DSC (Calorimétrie Différentielle à  
Balayage)"  
Actes du 2<sup>o</sup> Colloques Sciences et Industries du Bois, ARBOLOR, Nancy, 22-24 Avril,  
Tome II, 321-27, 1987
- (37) NF T 30-038  
"Essai de quadrilage des feuil de peintures et vernis"  
AFNOR, novembre 1975
- (38) SCHNEIDER M.H., SHARP A.R.  
"A model for the uptake of linseed oil by wood"  
JCT, 54, 693, 91-4, 1982

- (39) PODGORSKI L., NICOLE H.  
"Transparent wood finishes for exterior"  
International Union Forestry Research Organizations All-Division 5 Conference Forest Products, Nancy, 23-28 Août 1992
- (40) PODGORSKI L., NICOLE H.  
"Die Alterung von Klarlacken für Holzaußenanstriche"  
Farbe und Lack, 9, 682-84, 1992
- (41) PODGORSKI L., NICOLE H.  
"Ageing analysis on exterior wood finishes by DSC"  
International Union Forestry Research Organizations All-Division 5 Conference Forest Products, Nancy, 23-28 Août 1992
- (42) PASCAULT J.P., WILLIAMS R.J.  
"Glass transition temperature versus conversion relationships thermosetting polymers"  
J. of Poly. Sci. B : poly. physics, 28, 85-95, 1990
- (43) COUCHMAN P.R.  
"Thermodynamics and the compositional variation of glass transition temperatures"  
Macromolécules, 20, 7, 1712-17, 1987

CONCLUSION GENERALE

Améliorer la durabilité des finitions transparentes pour bois en emplois extérieurs est à ce jour la préoccupation majeure des menuisiers industriels.

La conservation optimale d'un système bois-finition n'est pas seulement tributaire de la finition elle-même mais également du support qu'elle recouvre.

Aussi, dans un premier temps, nous avons cherché à caractériser par mouillabilité les propriétés de surfaces de trois essences de bois largement utilisées en menuiseries extérieures (chêne, lauan-méranti, moabi). Par des mesures d'angles de contact d'une lasure alkyde transparente, nous avons suivi l'évolution des surfaces de bois au cours d'un vieillissement à l'air et d'un vieillissement à la lumière. Il s'agissait de définir un temps optimal entre l'usinage d'un bois et l'application d'une finition. Aucune variation d'angles de contact n'a été observée au cours de ces deux vieillissements du fait de la nature même du milieu mouillant choisi. Il ne faut cependant pas en conclure qu'un pré-vieillissement de la surface n'a aucune influence sur la tenue d'une finition.

Par contre, nous avons pu mettre en évidence qu'un rabotage de type artisanal conférait aux bois une bonne mouillabilité. Les usinages industriels génèrent des surfaces trop lisses, néfastes pour le bon ancrage des produits de finition.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à caractériser une résine alkyde, polymère thermodurcissable très utilisé dans la formulation des finitions pour bois en emplois extérieurs. En analyse enthalpique différentielle, cette résine présente deux caractéristiques : la transition vitreuse et un exotherme de réticulation résiduelle. Ces deux paramètres sont susceptibles de rendre compte de l'état d'avancement de la formation du réseau macromoléculaire. Les variations de ces deux caractéristiques ont été suivies au cours du temps et pour différentes températures de recuit permettant d'accélérer les processus de réticulation.

L'oxygène joue un rôle important lors de la réticulation mais favorise parallèlement des réactions de dégradation.

Enfin, nous avons étudié l'évolution du système complet bois-finition alkyde transparente lors d'un vieillissement climatique et de différents vieillissements artificiels (Roue et QUV modifié). Les paramètres choisis pour suivre le comportement, sont, outre des observations visuelles, la température  $T_g$  de transition vitreuse de la finition et la force  $F$  nécessaire à l'arrachement d'un adhésif appliqué en surface du film.

Ces deux paramètres suivent, au cours des vieillissements, le même type d'évolution. Leurs variations ont été modélisées par une loi de comportement. Celle-ci a permis de comparer les vieillissements artificiels réalisés à la roue et au QUV modifié au vieillissement de référence qu'est le vieillissement climatique.

Ainsi, nous avons pu montrer que la roue accélérât et reproduisait assez fidèlement les variations de  $T_g$  et  $F$  obtenues lors d'un vieillissement climatique de type tempéré. Par contre, le QUV modifié n'est pas représentatif d'un tel vieillissement sur les critères de comparaison choisis.

Dans une période de normalisation européenne, ce résultat est important puisque les discussions actuelles portent sur le choix d'un appareil de vieillissement artificiel susceptible de reproduire au mieux les phénomènes observés en extérieur.

Outre sa capacité à protéger le système bois-finition du rayonnement UV nuisible, l'ajout d'un absorbeur UV dans la finition réduit de façon importante la température de transition vitreuse. Cet additif est susceptible d'augmenter la souplesse du film et par là même sa durabilité. L'apparition de craquements est effectivement retardée.

De plus, l'association d'un antioxydant dans un produit d'imprégnation du bois et d'un absorbeur UV dans la finition permet d'atténuer les changements de teinte occasionnés par le vieillissement.

Sur une essence telle le bois de chêne, les performances d'une finition dépendent fortement des variations dimensionnelles du support. La durabilité du système bois-finition peut alors se concevoir de différentes manières. La première consiste à formuler des finitions très souples. Dans le cas des alkydes, il s'agit de réduire  $T_g$  au maximum en augmentant par exemple la longueur des chaînes macromoléculaires. On s'expose cependant à obtenir des temps de séchage plus longs et une sensibilité à l'eau plus grande. La seconde consiste à stabiliser le bois dimensionnellement. Des traitements thermiques, thermomécaniques ou chimiques ont déjà fait l'objet d'études précédentes. Il reste cependant à vérifier la compatibilité de tels traitements avec l'accrochage d'une finition et examiner si les performances du système complet sont réellement améliorées.

## ANNEXE 1

### Calcul de la vitesse de réticulation à partir des relations de DIBENEDETTO et du modèle expérimental

La vitesse de la réaction de réticulation peut être exprimée par :

$$\frac{dx}{dt} = \text{avec } x = \frac{1 - e^{-kt}}{1 - e^{-kt} + \lambda e^{-kt}} \quad [A1]$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \frac{1 - e^{-kt}}{1 - e^{-kt} + \lambda e^{-kt}} \right] = \frac{\lambda k e^{-kt}}{(1 - e^{-kt} + \lambda e^{-kt})^2} \quad [A2]$$

D'après la relation [A1] :  $(1 - x) = 1 - \frac{1 - e^{-kt}}{1 - e^{-kt} + \lambda e^{-kt}} = \frac{\lambda e^{-kt}}{1 - e^{-kt} + \lambda e^{-kt}}$

et  $(1 - e^{-kt} + \lambda e^{-kt}) = \frac{1 - e^{-kt}}{x}$ .

La relation [A2] peut donc s'écrire :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kx(1-x)}{1 - e^{-kt}} \quad [A3]$$

La comparaison de l'équation de DIBENEDETTO et de notre modèle expérimental s'exprimant par l'égalité  $(1 - e^{-kt}) = \frac{\lambda x}{1 - x + \lambda x}$ , l'expression de la vitesse de réticulation peut être mise sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} = kx(1-x) \frac{1-x+\lambda x}{\lambda x}$$

soit :  $\frac{dx}{dt} = \frac{k}{\lambda} (1-x)^2 + kx(1-x)$  [A4]

# UNIVERSITE DE NANCY I

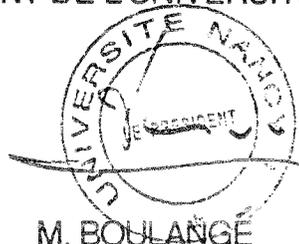
NOM DE L'ETUDIANT : Mademoiselle PODGORSKI Laurence

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I  
en SCIENCES DU BOIS

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le - 7 JUIL. 1993 n° 274

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



La première partie du travail étudie la mouillabilité du support bois par une lasure alkyde afin de savoir si les conditions d'usinage et de stockage du bois ont une influence sur l'application d'un produit de finition. La seconde partie examine une résine alkyde par analyse enthalpique différentielle. Les variations de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de la température de postréticulation sont suivies au cours du temps et de divers recuits. Enfin, la troisième partie réunit le support bois et une finition alkyde et suit son vieillissement, lors d'une exposition climatique naturelle et d'expositions artificielles, par des mesures de  $T_g$  et d'adhérence (force  $F$  nécessaire à l'arrachement d'un adhésif placé à la surface de la finition). Une loi de comportement est proposée pour décrire les variations de  $T_g$  et  $F$  et permet de comparer les divers vieillissements.

Mot clés: bois-finition-extérieur-alkyde-mouillabilité-DSC-  
vieillissement-transition vitreuse-adhérence