



HAL
open science

Photostabilisation de la couleur du matériau bois

Marie-Christine Triboulot

► **To cite this version:**

Marie-Christine Triboulot. Photostabilisation de la couleur du matériau bois. Sciences du Vivant [q-bio]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1993. Français. NNT : 1993NAN10077 . tel-01747423

HAL Id: tel-01747423

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747423v1>

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

UFR : ESSTIB

GFD : Sciences du bois, Biologie Végétale et Forestière

Laboratoire de Photochimie Appliquée
UNIVERSITE DE NANCY I

THESE

présentée à l'Université de Nancy I pour obtenir le titre

de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY 1
(SPÉCIALITÉ : SCIENCES DU BOIS)

par

Marie-Christine TRIBOULOT

PHOTOSTABILISATION DE LA COULEUR
DU MATERIAU BOIS

SOUTENUE LE 11 JUIN 1993
DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Président	M	B.LOUBINOUX
Rapporteurs	MM	D.LACHENAL R.ARNAUD
Examineurs	Mme	M.L.ROUX
	MM	D.ROGEZ J.SELL X.DEGLISE A.MERLIN



A la mémoire de Raphaèle,

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Photochimie Appliquée (UA 328 CNRS), dirigé par Monsieur le Professeur X.DEGLISE.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance aux personnes qui ont contribué à sa réalisation, en particulier :

Monsieur X.DEGLISE, qui m'a accueillie dans son équipe, pour sa confiance et son intérêt pour mon travail,

Monsieur A.MERLIN, qui a assuré la direction scientifique de cette thèse, pour les conseils, les critiques, les suggestions qu'il m'a prodigués au cours de ces quatre années,

Monsieur D.MASSON, pour l'attention qu'il a porté à mon travail,

L'Agence pour l'Environnement et la Maîtrise de l'Energie (ADEME), en la personne de Monsieur DE GRANDY, et le Centre Technique du Bois et de l'Ameublement (CTBA) de Paris qui ont financé cette étude,

Monsieur le Professeur B.LOUBINOX, Président du jury, Messieurs les Professeurs D.LACHENAL de l'Ecole Française de Papeterie de Grenoble et R.ARNAUD de l'Université de Clermont II, rapporteurs, Madame M.L.ROUX du CTBA de Paris, Messieurs J.SELL de l'EMPA de Zürich et D.ROGEZ de la société Ciba-Geigy de Bâle, pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également au personnel des laboratoires de Photochimie Appliquée, du Génie des Procédés et de Chimie Radicalaire, que j'ai pu côtoyer et apprécier pendant ces quatre années.

TABLE DES MATIERES

PHOTOSTABILISATION DE LA COULEUR ET DES PROPRIETES DE SURFACE DU BOIS

CHAPITRE I

LA PHOTODÉGRADATION ET LA PHOTOSTABILISATION DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

8

I-1- <u>Photodégradation des matériaux lignocellulosiques</u>	9
I-1-1- Influence de l'oxygène	9
I-1-2- Influence de la nature du rayonnement	10
I-1-3- Rôle des substances extractibles	10
I-1-4- Mécanisme	11
I-1-4-1- Absorption de la lumière	12
I-1-4-2- Formation de radicaux	14
I-1-4-2-1- par arrachement d'hydrogène.	14
I-1-4-2-1-1- réaction directe	14
I-1-4-2-1-2- réaction indirecte	15
I-1-4-2-2- par α -scission (Norrish I)	16
I-1-4-2-3- par scission de la liaison β -aryléther	16
I-1-4-2-4- à partir d'hydroperoxydes	18
I-1-4-3- Réactions de déméthylation et d'oxydation aboutissant à la formation de produits colorés quinoniques	18
I-2- <u>Photostabilisation du bois</u> (et autres matériaux lignocellulosiques)	20
I-2-1- Réduction des groupements α -carbonyles	21
I-2-2- Blocage des groupements hydroxyles phénoliques libres	22
I-2-3- Absorbeurs ultraviolet	22
I-2-4- Désactivants de l'oxygène singulet	24
I-2-5- Antioxydants	24
I-2-6- Sels inorganiques	25
I-2-7- Polyéthylène glycol	26

CHAPITRE II

LA PHOTOSTABILISATION DES POLYMERES SYNTHÉTIQUES :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

28

II-1- <u>Ecrans UV</u>	29
II-2- <u>Absorbeurs UV</u>	30
II-3- <u>Désactivants d'états excités</u>	33

II-4- <u>Antioxydants</u>	35
I-4-1- Agents de rupture des réactions en chaîne (“chain breaking”)	35
I-4-2- Décomposeurs d'hydroperoxydes	38
II-5- <u>Amines encombrées stériquement (AES)</u>	39
II-6- <u>Synergie/antagonisme</u>	42
II-7- <u>Conclusion</u>	43
CHAPITRE III	
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	44
III-1- <u>Préparation des échantillons</u>	45
III-1-1- Bois	45
III-1-1-1- Sapin	45
III-1-1-2- Chêne	46
III-1-2- Lignine	46
III-1-3- Substances extractibles	46
III-2- <u>Additifs et mode d'imprégnation</u>	46
III-2-1- Additifs	46
III-2-2- Polyéthylène glycol	47
III-3- <u>Dispositifs d'irradiation</u>	47
III-3-1- Lampe à vapeur de mercure moyenne pression	48
III-3-2- Enceinte d'irradiation	48
III-4- <u>Méthodologies d'analyse</u>	48
III-4-1- Spectrophotométrie UV-visible	48
III-4-1-1- Spectres d'absorption	49
III-4-1-2- Spectres de reflexion et mesures de couleur	49
III-4-2- Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)	50
III-4-3- Analyse thermomécanique (TMA)	51
III-4-4- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	51
CHAPITRE IV	
ETUDE DES ADDITIFS	53
IV-1- <u>Etude de la stabilité photochimique des additifs en solution</u>	54
IV-1-1- Absorbants UV	54
IV-1-2- Antioxydants	55
IV-1-3- Amines encombrées stériquement (AES)	56
IV-2- <u>Etude de la pénétration du bois par les additifs</u>	57
IV-3- <u>Etude de la photostabilisation de la couleur du bois de Sapin</u>	58
IV-3-1- Performances des additifs utilisés seuls	58

IV-3-2- Performances des additifs utilisés en mélange	59
IV-4- <u>Etude de la photostabilisation de la couleur du bois de chêne</u>	62
IV-4-1- Influence des systèmes stabilisants sur l'évolution des spectres d'absorption UV-visible des substances extractibles de Chêne sous irradiation	62
IV-4-2- Photostabilisation de la couleur du bois de Chêne	64
IV-4-2-1- Performances des additifs utilisés seuls	64
IV-4-2-2- Performances des additifs utilisés en mélange	67
IV-5- <u>Conclusion</u>	68

CHAPITRE V

ETUDE DE LA PHOTOSTABILISATION DE LA COULEUR DU BOIS PAR LE POLYETHYLENE GLYCOL	70
---	----

V-1- <u>Photostabilisation de la couleur du bois de Sapin par le polyéthylène glycol</u>	71
V-2- <u>Photostabilisation de la couleur du bois de Chêne par le polyéthylène glycol</u>	73
V-2-1- Influence du polyéthylène glycol sur la photolyse des substances extractibles du Chêne	73
V-2-2- Photostabilisation de la couleur du bois de Chêne par le polyéthylène glycol	74

CHAPITRE VI

INFLUENCE D'UN TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES MODIFICATIONS DE COULEUR D'UN ECHANTILLON DE BOIS DE CHENE SOUMIS A UN RAYONNEMENT DE TYPE SOLAIRE	75
--	----

CHAPITRE VII

SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE (RPE)	77
--	----

VII-1- <u>Signaux obtenus avant irradiation</u>	78
VII-2- <u>Signaux obtenus lors de l'irradiation : Rôle des extractibles dans le cas du Chêne</u>	78
VII-3- <u>Cinétique de formation et de disparition des radicaux dans le bois non traité : Rôle de l'oxygène et de la nature du rayonnement</u>	81
VII-4- <u>Influence d'une imprégnation de polyéthylène glycol</u>	82
VII-5- <u>Influence d'une imprégnation d'absorbeur UV</u>	82

CHAPITRE VIII	
ETUDE DE LA PHOTODÉGRADATION ET DE LA PHOTOSTABILISATION DU BOIS PAR ANALYSE THERMOMÉCANIQUE	83
VIII-1- <u>Introduction</u>	84
VIII-2- <u>Résultats et discussion</u>	84
VIII-2-1- Suivi de la photodégradation du bois de Sapin	85
VIII-2-2- Influence des additifs de stabilisation sur le comportement viscoélastique du bois de Sapin	91
VIII-2-3- Etude de la stabilisation dimensionnelle du bois de Sapin par le polyéthylène glycol	93
VIII-2-4- Etude de la plastification du bois de Sapin par le polyéthylène glycol	93
CHAPITRE IX	
DISCUSSION DES RESULTATS	95
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	100
ANNEXES	102
Annexe 1 : La photodégradation des polymères synthétiques	103
Annexe 2 : Structure anatomique et composition chimique du bois	108
Annexe 3 : La spectroscopie de résonance paramagnétique de l'électron (RPE)	116
Annexe 4 : Programme de simulation des spectres RPE	121
Annexe 5 : Tableaux	123
BIBLIOGRAPHIE	135

INTRODUCTION

Le bois est un polymère composite naturel constitué de cellulose, d'hémicelluloses, de lignines et de substances extractibles. Il est apprécié dans de nombreux domaines pour ses qualités esthétiques, sa faible densité, ses propriétés physiques et mécaniques.

La couleur d'un bois est susceptible de varier sous l'action de facteurs externes liés à l'environnement (lumière, humidité, température,...).

Lors de l'utilisation en décoration intérieure (ameublement, panneaux de revêtements muraux,...), les modifications de la couleur naturelle des placages ont pour origine essentiellement la lumière solaire.

Dans le cas de systèmes bois-finitions transparentes, des travaux réalisés au laboratoire (GAILLARD, 1984) ont montré l'importance de la dégradation du bois sous la finition lors de l'exposition à un rayonnement UV-visible.

La photostabilisation du bois représente donc un réel enjeu économique pour les industries du bois, que le bois soit utilisé à l'intérieur sous forme de panneaux décoratifs ou à l'extérieur, par exemple pour les menuiseries recouvertes de finitions transparentes.

L'étude du comportement photochimique à la lumière solaire du Sapin de Vancouver (DIRCKX, 1988 ; DIRCKX et coll., 1992) et du Chêne européen (MAZET, 1988 ; MAZET et coll., 1992) nous a permis de déterminer les mécanismes moléculaires de la photodégradation du bois et de mettre en évidence le rôle principal des lignines et des substances extractibles dans les différentes réactions induisant les modifications de couleur de ce matériau.

Cette étude mécanistique nous permet de connaître a priori quelles sont les étapes réactionnelles qu'il faudra défavoriser pour assurer la stabilité de la couleur du bois, par exemple par l'addition en surface des échantillons d'absorbants qui dégradent l'énergie électronique en énergie thermique et d'antioxydants qui inhibent les réactions oxydatives qui conduisent à la formation des photoproduits colorés stables.

De nombreux stabilisants efficaces existent et sont utilisés dans l'industrie des matières plastiques mais si la photostabilisation des polymères synthétiques ne pose plus de gros problèmes, il est évident que la photostabilisation du bois, matrice solide possédant une structure et une composition chimique complexe n'est pas un problème simple.

Si la photostabilisation des matériaux lignocellulosiques a déjà fait l'objet de nombreuses études, peu de travaux de compréhension ont été réalisés sur le bois lui-même.

Le but de cette étude est de quantifier l'efficacité et de comprendre le mode d'action de systèmes de stabilisants mis en surface du bois, lorsque celui-ci n'est pas recouvert d'un revêtement synthétique. Les stabilisants testés - absorbeurs UV, antioxydants, amines encombrées stériquement (AES) - ont été mis au point par la firme CIBA-GEIGY, notamment pour améliorer la durabilité des finitions appliquées lors du vernissage des carrosseries automobiles.

Nous approfondissons également l'étude de l'influence d'une imprégnation par une solution aqueuse de polyéthylène glycol sur le comportement du bois vis à vis de la lumière et de l'humidité.

Nous envisageons aussi un prétraitement thermique pour stabiliser la couleur du bois à la lumière.

Les essences étudiées sont, comme dans les études précédemment menées au laboratoire (DIRCKX, 1988 ; MAZET, 1988), le Sapin de Vancouver (*Abies grandis*) et le Chêne européen (*Quercus robur* et *Quercus petrae*, sans distinction).

Le Sapin de Vancouver a été choisi d'une part pour la simplicité de son plan ligneux, son aspect relativement homogène, sa grande largeur de cernes et d'autre part pour la quasi-absence de substances extractibles colorées. Ainsi, le comportement à la lumière du bois de Sapin de Vancouver sera représentatif de celui des constituants principaux communs à toutes les essences.

Le Chêne est une essence de tranchage dont les caractéristiques de couleur sont un critère de qualité. L'amélioration de la durabilité de l'aspect naturel de ce bois présente donc un réel intérêt industriel. Il se différencie du Sapin notamment par une forte teneur en substances extractibles colorées. Nous envisageons donc de suivre l'influence des additifs sur la photochimie des substances extractibles avant d'étudier la photostabilisation du bois de Chêne lui-même.

Les modifications physico-chimiques induites par une irradiation devant une lampe à vapeur de mercure sont suivies par des mesures de couleur, par spectroscopie UV-visible en absorption ou en reflexion. La formation des espèces radicalaires générées par l'irradiation a été suivie par spectroscopie RPE.

Une procédure expérimentale originale est recherchée pour suivre la photodégradation liée à une autre évolution que la couleur : le suivi par analyse thermomécanique des propriétés viscoélastiques d'une coupe microtomée de bois représentative de la surface du matériau exposé à la lumière.

CHAPITRE I

LA PHOTODÉGRADATION ET LA PHOTOSTABILISATION DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

PLAN

I-1-Photodégradation des matériaux lignocellulosiques

I-1-1- Influence de l'oxygène

I-1-2- Influence de la nature du rayonnement

I-1-3- Rôle des substances extractibles

I-1-4- Mécanisme

I-1-4-1- Absorption de la lumière

I-1-4-2- Formation de radicaux

I-1-4-2-1- par arrachement d'hydrogène

I-1-4-2-1-1- réaction directe

I-1-4-2-1-2- réaction indirecte

I-1-4-2-2- par α -scission (Norrish I)

I-1-4-2-3- par scission de la liaison β -aryléther

I-1-4-2-4- à partir d'hydroperoxydes

I-1-4-3- Réactions de déméthylation et d'oxydation aboutissant à la formation de produits colorés quinoniques.

I-2- Photostabilisation du bois (et autres matériaux lignocellulosiques)

I-2-1- Réduction des groupements α -carbonyles

I-2-2- Blocage des groupements hydroxyles phénoliques libres

I-2-3- Absorbants

I-2-4- Désactivants de l'oxygène singulet

I-2-5- Antioxydants

I-2-6- Sels inorganiques

I-2-7- Polyéthylène glycol

I-1-PHOTODEGRADATION DES MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Quand une pièce de bois est exposée à la lumière solaire, le premier effet observable est habituellement un changement de couleur. Les bois clairs subissent un jaunissement ou un assombrissement. Dans les bois colorés, les mêmes types de chromophores sont formés mais leur effet peut être masqué par les substances extractibles fortement colorées et très sensibles à la lumière, qui sont présentes dans ces bois (KRINGSTADT, 1969).

Le Sapin de Vancouver est un bois contenant peu de substances extractibles ; les modifications photoinduites de sa couleur sont simples et DIRCKX (1988, DIRCKX et coll., 1992) a pu rendre compte de son comportement photochimique en suivant uniquement le jaunissement des échantillons.

MAZET (1988, MAZET et coll., 1992) observe dans le cas du bois de Chêne un assombrissement initial de l'échantillon (augmentation de l'absorption sur tout le domaine visible) puis un éclaircissement (diminution de l'absorption sur tout le domaine visible) et un jaunissement (apparition d'un maximum d'absorption vers 405-410 nm).

I-1-1- Influence de l'oxygène

De nombreux auteurs notent l'importance du rôle joué par l'oxygène dans la photodégradation de bois (KALNINS et coll., 1966 ; LEARY, 1968), de papier journal (LEARY, 1968), de pâte à papier mécanique (NOLAN et coll., 1945), de lignines (LIN et KRINGSTADT, 1971) et de molécules modèles de lignines (CASTELLAN et coll., 1987, 1989).

D'après DIRCKX (1988), les premières étapes de la photodégradation du Sapin de Vancouver ne sont pas affectées par la présence d'oxygène. Pour des temps d'irradiation plus longs, le jaunissement est d'autant plus intense que l'atmosphère est riche en oxygène.

MAZET (1988) a montré que dans le cas du Chêne, l'assombrissement initial n'était pas sensible à la présence d'oxygène, par contre, l'éclaircissement n'a lieu qu'en présence d'oxygène. Le jaunissement est présent mais fortement inhibé en absence d'oxygène. WENGERT (1966) fait la même observation en

irradiant des échantillons de Bouleau : après l'assombrissement de tous les échantillons pendant les premières heures d'exposition, seuls ceux qui sont placés dans l'air et dans l'oxygène pur commencent à s'éclaircir tandis que ceux exposés en atmosphères inertes (argon, azote et vide) continuent à s'assombrir.

I-1-2- Influence de la nature du rayonnement

Le principal responsable de la photodégradation du bois est la lumière ultra-violette.

D'après KALNINS et coll. (1966), la photooxydation est plus rapide dans l'ultra-violet moyen que dans le proche ultra-violet mais SINCLAIR et VINCENT (1964) notent que les longueurs d'onde comprises entre 350 et 400 nm jouent un rôle important dans le processus de jaunissement et qu'un revêtement efficace doit donc couper toutes les longueurs d'onde en dessous de 400 nm.

Ces résultats ont été confirmés au laboratoire . DIRCKX (1988) montre qu'une irradiation à la lumière visible du Sapin de Vancouver ne génère pas de composés colorés.

En comparant les modifications de couleur d'échantillons de bois de Chêne exposés à un rayonnement filtré (filtre passe-haut coupant à 400 nm) ou non exposés, MAZET (1988) montre que l'éclaircissement est imputable à la lumière visible alors que l'apparition du jaunissement nécessite le rayonnement ultra-violet. L'étude des modifications de couleur d'autres essences exposées à un rayonnement de type solaire a également montré que la bande de décoloration est induite par le rayonnement visible (NOLAN et coll., 1945 ; SINCLAIR et VINCENT, 1964 ; UMEHARA, 1979 ; MINEMURA et UMEHARA, 1979).

I-1-3- Rôle des substances extractibles

D'après KALNINS et coll. (1966), les substances extractibles semblent exercer un effet protecteur quand l'irradiation est menée sous air car de plus petites quantités de monoxyde et de dioxyde de carbone sont obtenues lors de l'irradiation de bois non extrait que dans le cas de bois extrait. Dans une atmosphère inerte, les substances extractibles semblent avoir peu d'importance. Les substances extractibles pourraient agir comme des antioxydants.

MAZET (1988) a abordé l'étude de l'influence des extraits sur le comportement photochimique du Chêne de deux façons différentes. La première consiste à comparer les modifications de couleur de l'aubier et du duramen, ce dernier contenant plus de polyphénols extractibles que le premier (SCALBERT et coll., 1986, 1987) et la seconde à suivre l'action d'une extraction à l'eau froide sur l'évolution de couleur des échantillons.

Il montre d'une part que l'aubier fonce moins, s'éclaircit plus rapidement et jaunit également plus intensément que le duramen et d'autre part que les échantillons extraits s'éclaircissent beaucoup plus vite que les échantillons témoin.

MORGAN et ORSLER (1968) avaient également observé que, pour différentes espèces, l'éclaircissement était plus accentué après des extractions successives avec du pétrole, de l'acétone et du méthanol. Une étude comparative de l'évolution à l'irradiation de l'aubier et du duramen de Mélèze (MINEMURA et UMEHARA, 1979) a montré d'une part une bande de décoloration plus intense pour les échantillons d'aubier et d'autre part des valeurs de ΔE plus élevées lors de l'irradiation d'échantillons de bois de Mélèze extrait au méthanol. SANDERMANN et SCHLUMBOM (1962) indiquent que les substances extractibles sont impliquées dans les phénomènes de photoéclaircissement des bois. MAZET (1988) montre que l'éclaircissement du Chêne est, du moins en partie, imputable aux lignines.

Une publication récente rapporte des changements de couleur photoinduits plus importants dans le cas d'échantillons extraits (NEMETH et coll., 1992).

I-1-4- Mécanisme

La plupart des travaux à caractère fondamental sur les composés lignocellulosiques a été menée sur des molécules modèles ou sur les constituants principaux du bois (lignines, cellulose, hémicelluloses,...) à l'état isolé.

Afin d'éviter les difficultés d'extrapolation au matériau lui-même et pour tenir compte des liaisons chimiques et des transferts d'énergie possibles au sein du matériau entre les différents constituants, les études menées au laboratoire ont été réalisées sur le bois lui-même. DIRCKX (1988) a choisi de travailler sur des échantillons de bois de Sapin de Vancouver, cette essence ayant un plan ligneux simple, un aspect homogène, une grande largeur de cernes et une teneur en extractibles colorées quasi-nulle. C'est donc une essence de choix pour

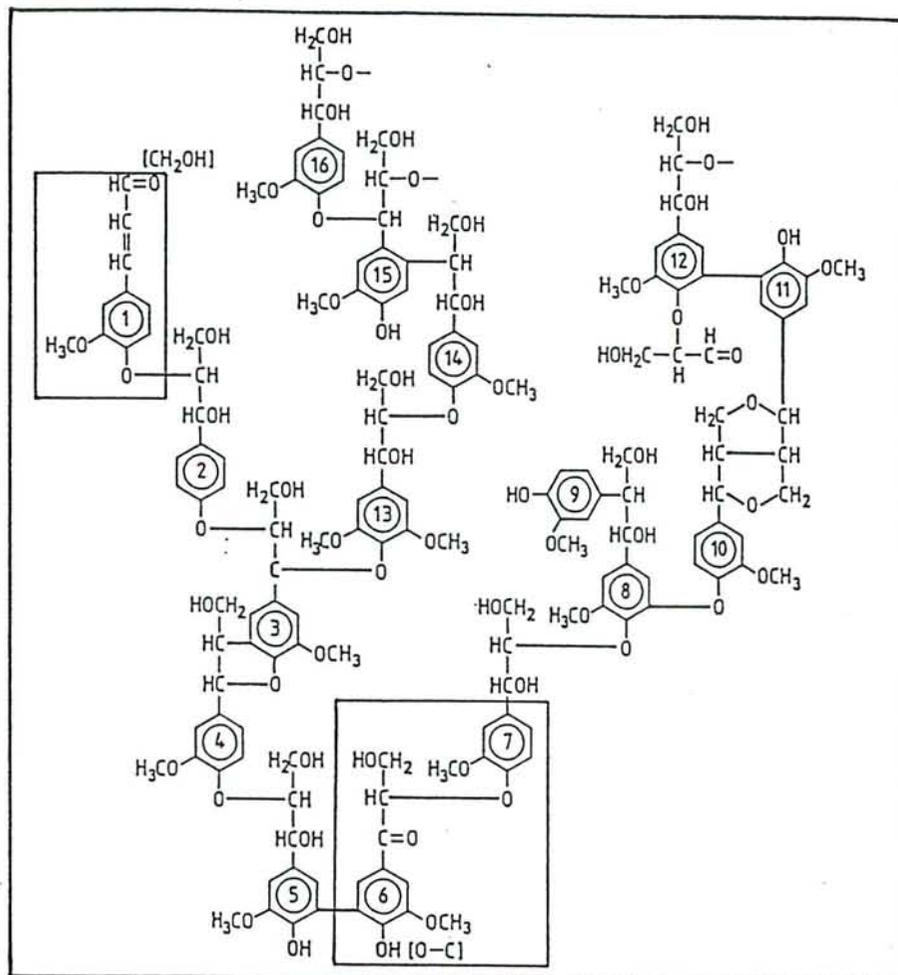


FIGURE 1 : Schéma structural de la lignine proposée par ADLER (1977)

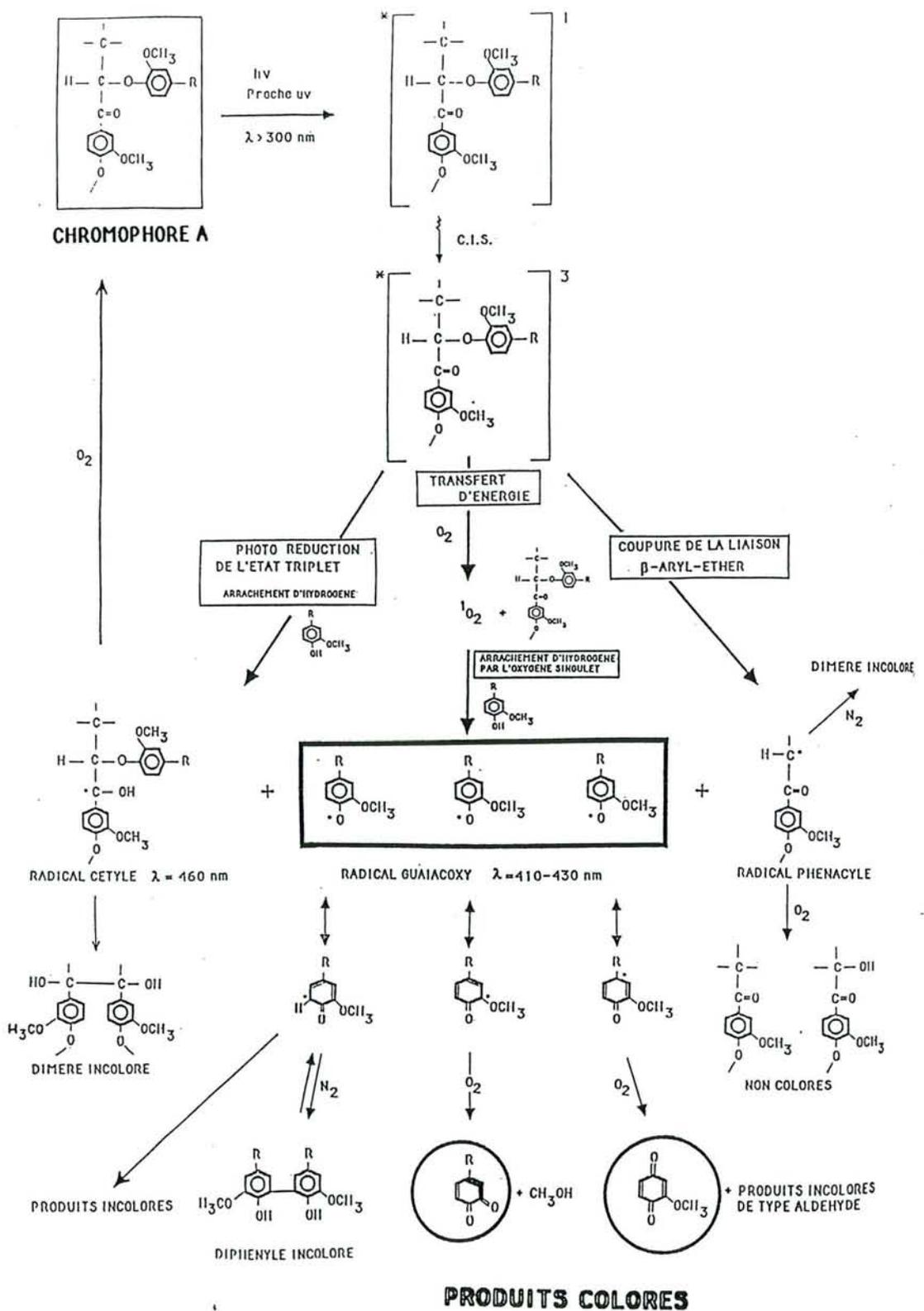


Figure 2a : Chromophore A

FIGURES 2 : Mécanisme de photodégradation du bois de Sapin de Vancouver proposé par O.DIRCKX (1988)

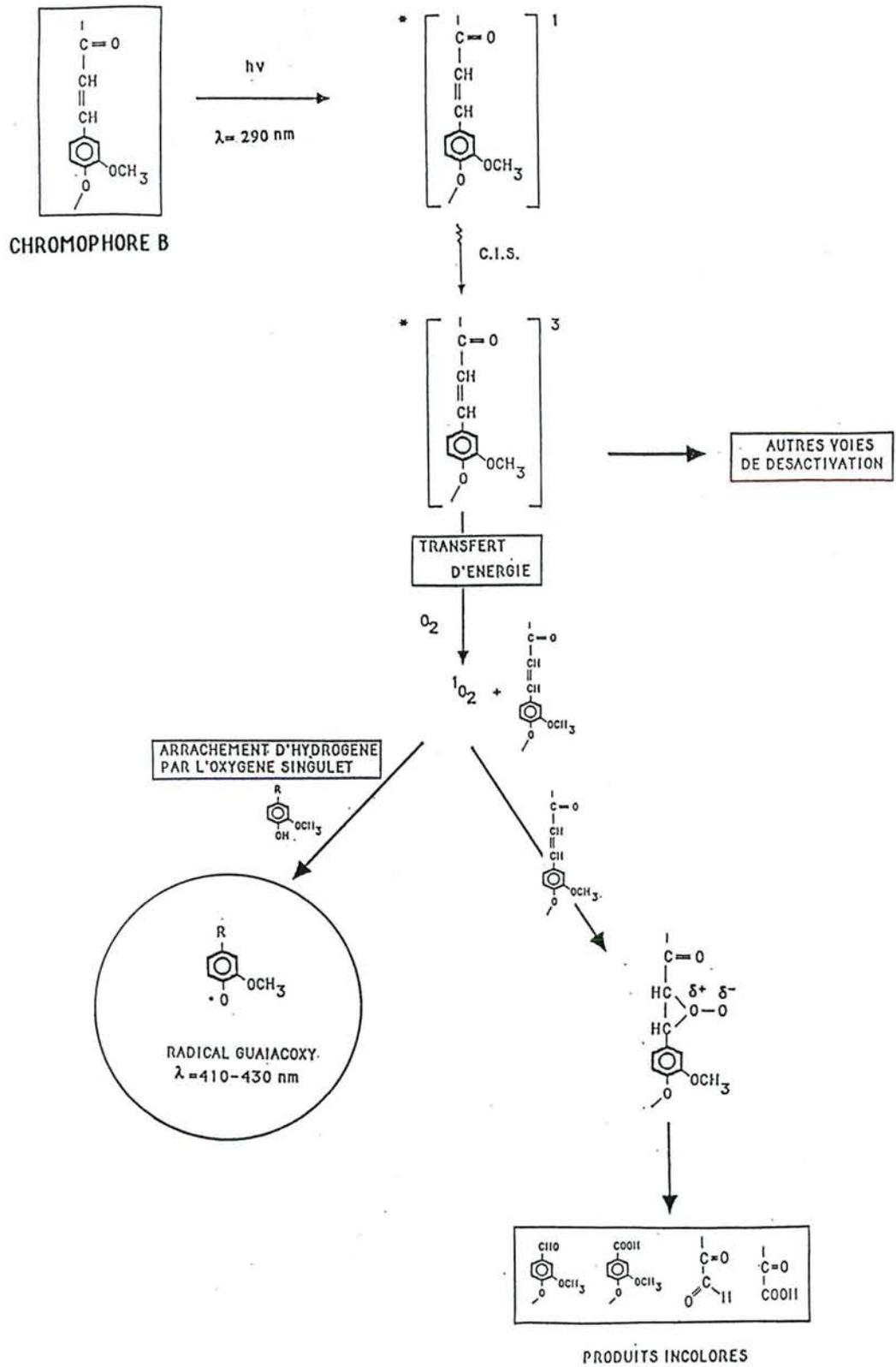
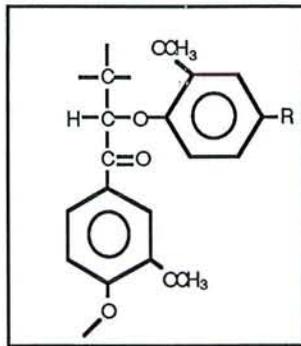


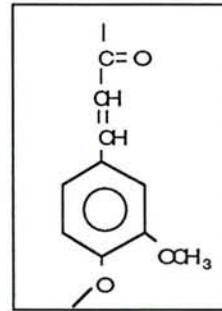
Figure 2b : Chromophore B

FIGURES 2 (suite) : Mécanisme de photodégradation du bois de Sapin de Vancouver proposé par O.DIRCKX (1988)

appréhender le comportement in situ des constituants du bois communs à toutes les essences. A partir de ses résultats obtenus sur le bois et des résultats obtenus par d'autres auteurs sur des molécules modèles ou sur les constituants du bois à l'état isolé, DIRCKX (1988) propose un mécanisme de photodégradation du Sapin de Vancouver (figures 2). La structure de la lignine d'épicéa proposée par ADLER (1977) (figure 1) met en évidence deux groupements présentant une délocalisation des électrons :



chromophore A



chromophore B

Les figures 2a et 2b visualisent les principales voies de désactivation des espèces générées par une irradiation solaire d'un échantillon de bois de Sapin de Vancouver.

MAZET (1988) a montré que ce modèle pouvait être étendu à une essence feuillue riche en substances extractibles colorées comme le Chêne.

Les travaux récents confirment ces résultats tout en apportant quelques éléments nouveaux.

Le mécanisme photochimique principal mis en jeu peut être résumé de la façon suivante :

-Absorption de la lumière, notamment par les groupements chromophores de la lignine.

-Formation de radicaux libres :

-->par arrachement d'un hydrogène phénolique

-->par α -scission (réaction de Norrish)

-->par scission des liaisons β -aryléther

-->à partir des hydroperoxydes.

-Réaction entre les radicaux phénoxy et l'oxygène avec formation de produits colorés.

I-1-4-1- Absorption de la lumière

La cellulose pure absorbe peu le rayonnement solaire; l'absorption de lumière par la cellulose peut être due à la présence de groupements carbonyles introduits accidentellement lors des opérations d'extraction (HON, 1975). Il en est de même pour les hémicelluloses.

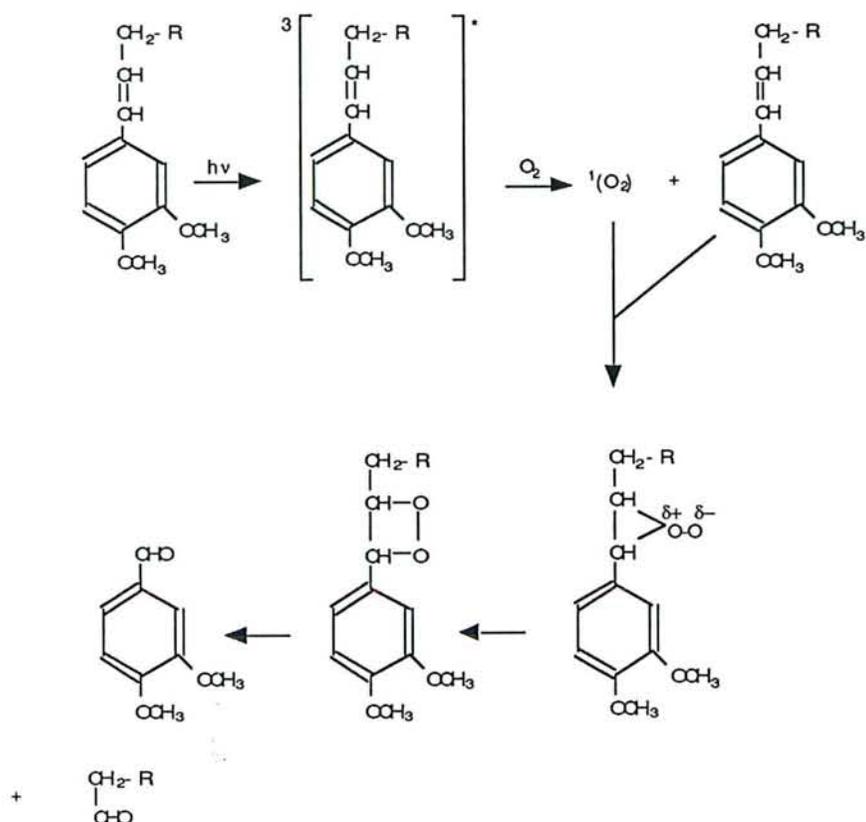
Par contre, la lignine présente une bonne absorption dans ce domaine spectral et est considérée comme le principal responsable de l'absorption du matériau bois. NOLAN (NOLAN et coll., 1945) note la similitude des spectres d'absorption proche UV-visible de la lignine isolée et du bois.

L'absorption pourrait se faire au niveau des chromophores présents dans la structure de la lignine tels les groupements hydroxyles phénoliques, les doubles liaisons et les groupements carbonyles (HON et GLASSER, 1979).

Cependant, LEARY (1968) a montré que la décroissance d'absorption initiale vers 365 nm reste la même, que les groupements hydroxyles soient ou non bloqués par acétylation ou méthylation. Les terminaisons hydroxyles ne jouent donc aucun rôle dans l'absorption initiale.

Certains auteurs (BRUNOW et ERICKSSON, 1971 ; LIN et KRINGSTADT, 1970a) attribuent un rôle primordial aux groupements α -carbonyles de la lignine dans l'absorption initiale de la lumière.

Les groupements carbonyles peuvent également provenir de la photooxydation de molécules de type cinnamique, comme le signalent GELLERSTEDT et PETTERSSON (1975).



I-1-4-2- Formation de radicaux

I-1-4-2-1- par arrachement d'hydrogène

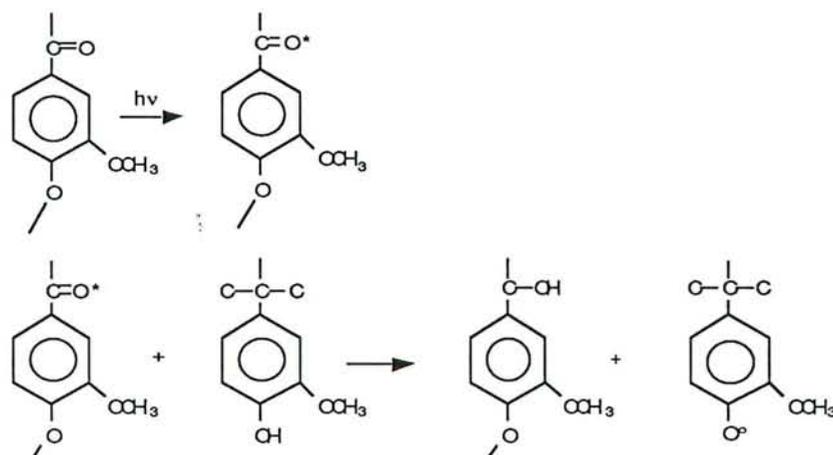
La deuxième étape du mécanisme de photodégradation du bois est l'arrachement d'un hydrogène phénolique aboutissant à la formation d'un radical phénoxy (LEARY, 1968 ; KALNINS et coll., 1966). GELLERSTEDT et PETTERSSON (1977) ont étudié la photooxydation de la lignine avec la benzophénone comme sensibilisateur et suggèrent que la formation de radicaux phénoxy pendant l'irradiation de modèles simples de lignine peut se faire de façon directe ou indirecte.

L'arrachement de l'hydrogène peut se faire par une réaction directe entre le carbonyl excité et le groupement phénolique (KRINGSTADT et LIN, 1970 ; LIN et KRINGSTADT, 1971 ; GIERER et LIN, 1972) ou par une réaction indirecte faisant intervenir l'oxygène singulet (BRUNOW et SIVONEN, 1975 ; MATSUURA et coll., 1972).

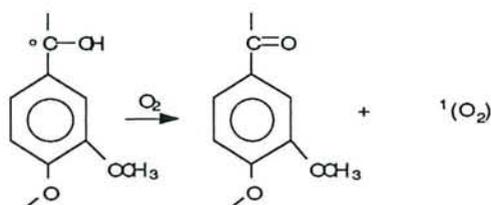
I-1-4-2-1-1- Réaction directe

KRINGSTADT et LIN (1970) montrent que l'irradiation de modèles d' α -carbonyles ne produit pas de quantités de

radicaux décelables alors que ces composés absorbent la lumière. Des molécules contenant des groupements hydroxyles phénoliques libres n'absorbant pas dans le proche ultra-violet ne produisent pas non plus de radicaux libres. Par contre, à partir de mélanges de ces deux familles de composés, des radicaux phénoxy sont détectés en RPE.



LIN et KRINGSTADT (1971) ont également noté qu'une solution de lignine irradiée 6 heures sous vide montre une diminution de l'absorption UV en dessous de 390 nm avec un minimum à 310 nm. L' α -carbonyle arracherait un hydrogène phénolique et se trouverait réduit en structures de moindre absorption, probablement des groupements benzyl-alcool. En présence d'oxygène, le radical benzyl-alcool serait reoxydé pour régénérer le groupement carbonyle (GIERER et LIN, 1972). Cette réaction s'accompagne de la formation d'oxygène singulet susceptible d'intervenir dans une réaction indirecte.



I-1-4-2-1-2- Réaction indirecte

La réaction indirecte est plus probable dans une matrice solide comme le bois car un contact direct entre les

groupements carbonyles et phénoliques semble difficile alors que les molécules d'oxygène peuvent se déplacer librement et agir comme des agents de transfert d'énergie.

MATSUURA et coll. (1972) ont mis en évidence la formation de composés phénoliques en présence d'oxygène singulet généré chimiquement.

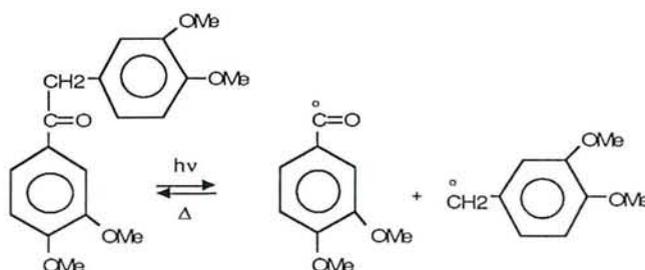
BRUNOW et SIVONEN (1975) ont comparé les vitesses de réaction de l'arrachement d'hydrogène sous azote et sous air et ont montré que l'oxygène désactive les espèces carbonyles excitées et que le phénol est déshydrogéné par l'oxygène excité.

D'après GELLERSTEDT et PETTERSSON (1975), l'utilisation de générateurs et de désactivants d'oxygène singulet permet de mettre en évidence la participation de l'oxygène singulet comme un intermédiaire effectif dans la dégradation photooxydative à la surface du bois.

Cependant, d'autres auteurs (NEUMANN et coll., 1986, 1989) ont montré la faible contribution de l'oxygène singulet dans les premières étapes du processus de jaunissement.

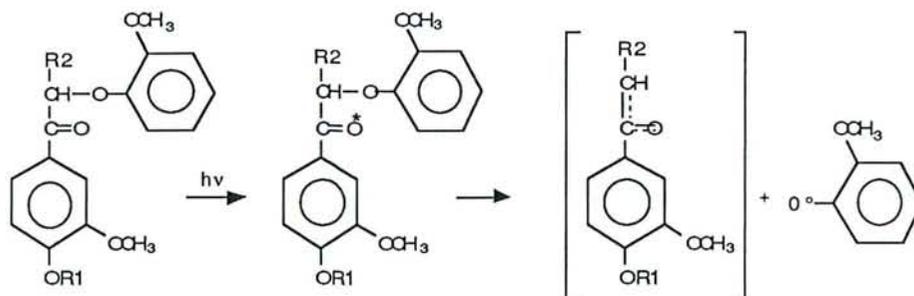
I-1-4-2-2- par α -scission (Norrish I)

Une étude récente (LEONE-COLOMBO, 1990) portant sur la photochimie d'une molécule modèle α -carbonylée montre qu'à côté de la photoréduction un mécanisme réactionnel concurrent d' α -scission (réaction de Norrish I) est mis en jeu lors de l'irradiation. Ce mécanisme engendre une paire de radicaux benzoyle et benzyle susceptibles d'évoluer de différentes manières par couplage ou par arrachement d'hydrogène au milieu environnant :

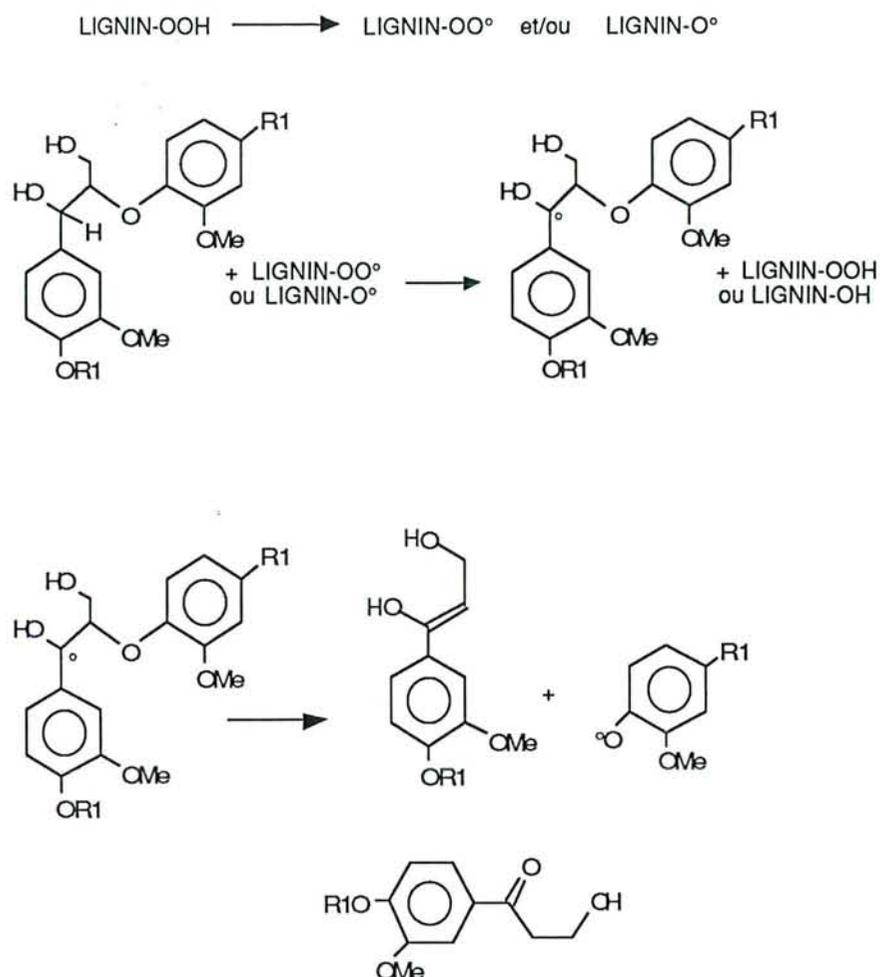


I-1-4-2-3- par scission de la liaison β -aryléther

Les radicaux phénoxy peuvent être formés par scission de la liaison β -aryléther (GIERER ET LIN, 1972 ; VANUCCI et coll., 1988 ; CASTELLAN et coll., 1989) :



Pour expliquer la faible efficacité des traitements combinés de réduction des α -carbonyles et de blocage des groupements hydroxyles phénoliques libres, SCHMIDT et HEITNER (1992) proposent un mécanisme de formation de cétones aromatiques et de radicaux phénoxy à partir de structures arylglycerol β -O-aryléther :



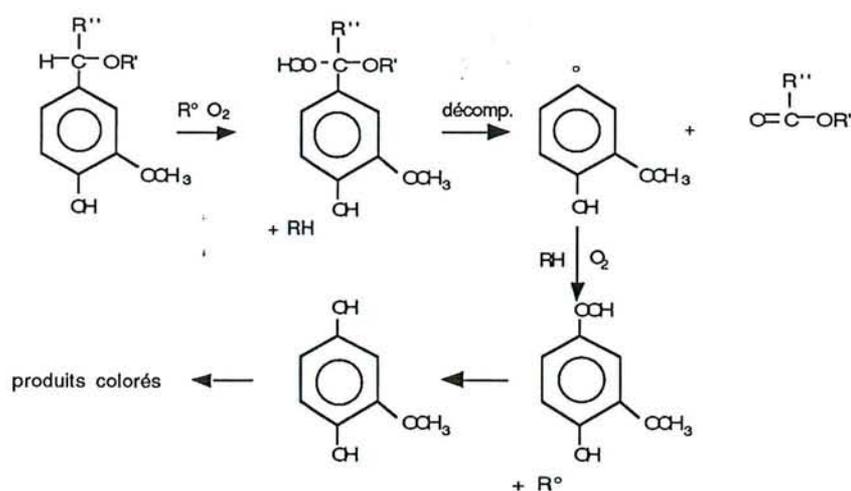
CASTELLAN et coll. (1987) montrent également la formation de radicaux libres puis d'oligomères colorés à partir de modèle α -O-4 non carbonylé par scission homolytique de la liaison éthylbenzylaryl.

I-1-4-3-4- à partir des hydroperoxydes

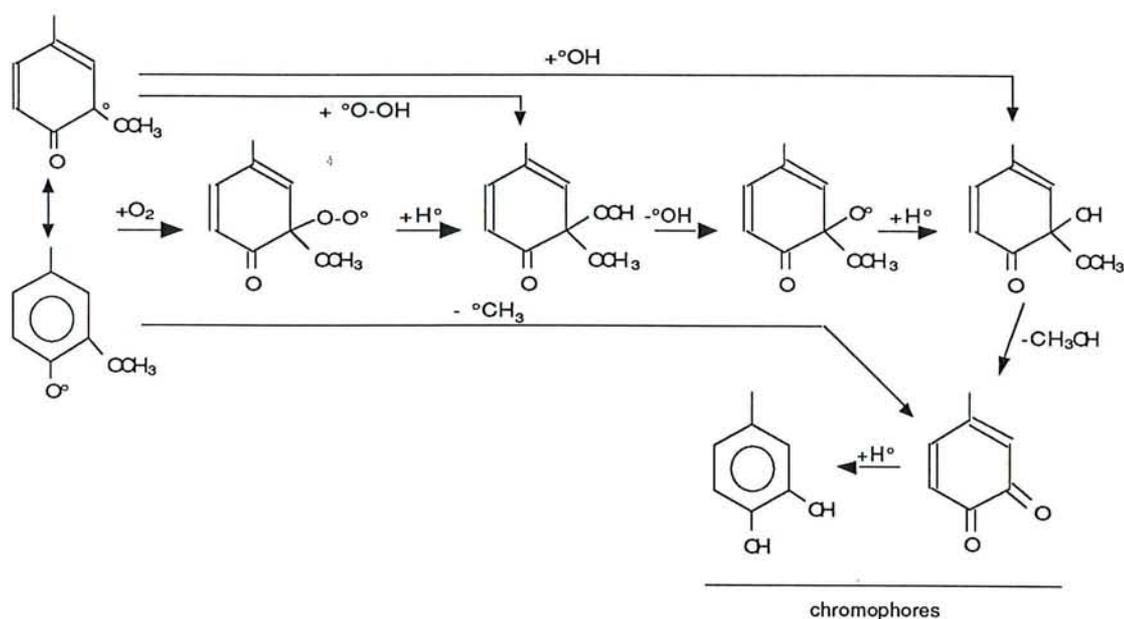
Des techniques d'analyse récentes comme la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) ont permis à HON et FEIST (1992) d'étudier les mécanismes d'apparition et de disparition d'hydroperoxydes à la surface du bois lors de la photooxydation. Ces mécanismes font intervenir de nombreuses espèces radicalaires.

I-1-4-3- Réactions de déméthylation et d'oxydation aboutissant à la formation de produits colorés quinoniques

LUNER (1960) propose un mécanisme de formation des produits colorés :



GIERER et LIN (1972) ont établi plusieurs possibilités de déméthylation des radicaux phénoxy :



KRINGSTADT et LIN (1970) ont aussi mis en évidence un mécanisme de déméthylation photoinduite et de formation de structures O-quinoniques.

GELLERSTEDT et PETTERSSON (1977) proposent également un mécanisme d'élimination oxydative des chaînes latérales avec formation de quinones.

I-2-PHOTOSTABILISATION DU BOIS (ET DES AUTRES MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES)

Les études menées précédemment au laboratoire sur le Sapin de Vancouver (DIRCKX, 1988) et les Chênes Européens (MAZET, 1988) ont permis d'accéder à une connaissance à l'échelle moléculaire des processus de photodégradation des bois. A partir du mécanisme proposé, les auteurs précédents envisagent plusieurs stratégies pour stabiliser la couleur des échantillons :

I- en empêchant l'absorption du rayonnement par les chromophores présents dans la structure du bois par application de peintures et de vernis colorés. Ce film de finition protège également le bois de l'oxygène atmosphérique et donc inhibe les phénomènes oxydatifs. Toutefois, ce traitement ne conserve pas l'aspect naturel du bois recherché en décoration.

II- en "piégeant" les radicaux phénoxy avec formation de produits stables non colorés.

III- en désactivant les espèces photoexcitées par des désactivants (= "quenchers") avec retour des chromophores à leur état fondamental stable.

IV- en ajoutant en surface des antioxydants qui limitent les voies oxydatives.

V- en ajoutant en surface des absorbeurs UV.

VI- en défavorisant les voies de désactivation des espèces transitoires conduisant à des photoproduits colorés stables.

VII- en dégradant les photoproduits colorés pour donner des composés stables incolores.

De plus, les résultats obtenus par MAZET (1988) au laboratoire concernant le rôle de l'oxygène et l'influence de la nature du rayonnement montrent que la photostabilisation de la couleur de bois de Chêne soumis à une irradiation de type solaire ne peut être totale qu'en envisageant l'action combinée d'absorbeurs ultra-violet pour freiner le jaunissement provoqué par le rayonnement ultra-violet et de substances antioxydantes pour limiter la décoloration qui n'intervient qu'en présence d'oxygène.

Le but de cette étude est d'appliquer ces différentes stratégies et de comprendre le mode d'action de systèmes stabilisants sur le bois.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Il y a en général deux approches différentes pour stabiliser les matériaux lignocellulosiques.

La première implique des réactions chimiques directes, comme la réduction ou l'élimination des centres réactifs tels que les chromophores et les groupements hydroxyles libres.

La seconde consiste à additionner des composés capables de prévenir la formation de radicaux phénoxy dans la lignine : absorbeurs ultra-violet, désactivants de l'oxygène singulet, antioxydants,...

Certains produits utilisés pour stabiliser le bois dimensionnellement, comme le polyéthylène glycol, ou pour assurer une protection contre les microorganismes, comme les sels inorganiques, se sont avérés efficaces pour apporter une certaine photostabilité au bois.

I-2-1- Réduction des groupements α -carbonyles

La réduction des groupements α -carbonyles apporte une photostabilité à la lignine.

Cette réduction peut être réalisée par des traitements à base de borohydrure de sodium (LIN et KRINGSTADT, 1970b ; GIERER et LIN, 1972 ; MAYER et DONOFRIO, 1960 ; LUNER et SUPKA, 1961 ; LUNER, 1960), d'hydrosulfite de sodium (LUNER et SUPKA ; 1961), de bisulfite de sodium (LUNER et SUPKA, 1961), de diazométhane (LUNER et SUPKA, 1961 ; ROWELL, 1980), de peroxyde de sodium (LUNER et SUPKA, 1961 ; MAYER et DONOFRIO, 1960), d'hypochlorite (LUNER et SUPKA, 1961), de dérivés de semicarbazide (MINEMURA et UMEHARA, 1979), de sulfoxylate de zinc ou de sodium (LEONE-COLOMBO, 1990).

Cependant, la protection est incomplète. Ceci peut s'expliquer par la réduction partielle des α -carbonyles et/ou la présence d'autres groupements absorbeurs.

Si la réduction par le borohydrure de sodium est suivie d'une hydrogénation catalytique des doubles liaisons conjuguées carbone-carbone, la lignine semble complètement stable vis à vis de l'irradiation ultra-violette (LIN et KRINGSTADT, 1970b).

I-2-2- Blocage des groupements hydroxyles phénoliques libres

Les groupements hydroxyles phénoliques libres sont les centres réactifs des réactions de dégradation photochimique de la lignine et de changements de couleur du bois.

Le blocage de ces groupements par acétylation (LEARY, 1968 ; CAMERON et PIZZI, 1985 ; KRINGSTADT, 1969 ; CALLOW, 1947 ; SINGH et coll., 1979), méthylation (LEARY, 1968, LORAS, 1966 ; KRINGSTADT, 1969) ou benzylation (SINGH, 1966 ; LORAS, 1968 ; KRINGSTADT, 1969) limite la photodégradation de la lignine et stabilise le bois dimensionnellement.

Les matériaux lignocellulosiques fortement acétylés s'éclaircissent considérablement lors de l'exposition à la lumière (CAMERON et PIZZI, 1985 ; KRINGSTADT, 1969). Un mécanisme de blanchiment pourrait être à l'origine de l'effet stabilisant de l'acétylation. Le blanchiment peut être causé par des peroxydes acétyl formés lors de l'irradiation du bois acétylé ou être similaire à celui photoinduit par la lumière visible, l'acétylation modifiant la lignine de telle sorte que le blanchiment prend place pour une exposition à des longueurs d'onde plus basses.

D'après KRINGSTADT et LIN (1970), le blocage des groupements phénoliques n'est pas suffisant pour stabiliser le papier de pâtes à haut rendement. Les groupements carbonyles excités sont susceptibles d'arracher un hydrogène labile aux polysaccharides induisant ainsi un jaunissement à la lumière et à l'air. Il faut donc protéger également les groupements hydroxyles des polysaccharides.

L'acétylation peut être combinée avec une réduction par le borohydrure de sodium (CAMERON et PIZZI, 1985).

I-2-3-Absorbeurs ultra-violet

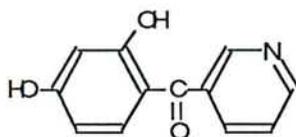
Les absorbeurs UV absorbent fortement le proche UV et atteignent un état excité non réactif, ce qui leur permet de revenir à l'état fondamental en dissipant l'énergie absorbée par des processus non actifs (isomérisation réversible, émission de chaleur,...).

NOLAN (1945) a mis en évidence l'efficacité photostabilisante d'un absorbeur UV utilisé pour sensibiliser les plaques photographiques.

En irradiant des molécules modèles de lignine en présence de 2,4-dihydroxybenzophénone, GELLERSTEDT et PETTERSSON (1977) montrent que cet absorbeur UV retarde fortement la formation de radicaux.

DIRCKX (1988) montre qu'un traitement par une solution de phényl salicylate sur le Sapin de Vancouver retarde le jaunissement mais ne l'inhibe pas. Il attribue ce manque d'efficacité à une migration des espèces actives. MAZET (1988) note l'inefficacité de ce traitement sur le bois de Chêne.

CASTELLAN (1991) a montré l'efficacité sur le bois de Pin de trois absorbeurs UV : la 2,4-dihydroxybenzophénone, un dérivé nicotinique :



et une hydroxyphénylbenzotriazole substituée.

WILLIAMS (1983) montre que le greffage de 2-hydroxy-4-(2,3-époxypropoxy)benzophénone sur le bois augmente la durée de vie des finitions transparentes et limite la variation de couleur du bois non recouvert ou recouvert d'un revêtement transparent.

HON et coll. (1985) ont greffé sur le bois la 2-hydroxy-4(3-méthacryloxy-2-hydroxy-propoxy)benzophénone.

D'autre part, d'autres protections ayant le même effet ont été proposées par incorporation de polymères.

L'imprégnation et la polymérisation in situ de polymères absorbant préférentiellement la lumière UV assure une protection au bois. C'est le cas d'une imprégnation du bois par une solution aqueuse de résine phénolique (TARKOW et coll., 1966).

HON (1979) a montré que le PMMA (polyméthacrylate de méthyl) et le polystyrène greffés sur la cellulose la stabilisent contre la photodégradation.

I-2-4-Désactivants de l'oxygène singulet

Des désactivants de l'oxygène singulet comme le β -carotène (GELLERSTEDT et PETTERSSON, 1977) et le 1,4-diazobicyclo(2,2,2)octane (DABCO) (GELLERSTEDT et PETTERSSON, 1975) retardent la décomposition photoinduite de substances modèles de lignine.

Les complexes de Nickel sont aussi des désactivants de l'oxygène singulet. Lorsque des fibres de jute sont traitées avec un complexe Ni-hydroxyazobenzène, une certaine stabilisation contre la modification de couleur photoinduite est obtenue, bien que la couleur des fibres de jute vire au vert clair (COLE et coll., 1987).

Parce que de nombreux désactivants sont des substances colorées et ne sont pas régénérés, leur utilisation dans le bois est limitée (HON et MINEMURA, 1991).

I-2-5-Antioxydants

REINECK et LEWIS (1945) ont testé un grand nombre d'antioxydants. Seuls le diméthyl dihydro-résorcinol et le o-amino-phénol semblent avoir un effet photostabilisant mais ils entraînent une modification de la couleur lors de l'imprégnation des papiers.

Les composés donneurs d'hydrogène comme l'acide ascorbique et les structures contenant un groupe -SH sont efficaces pour inhiber les mécanismes de jaunissement faisant intervenir l'oxygène singulet (FISHER, 1992).

D'autres auteurs mettent en évidence l'efficacité de l'acide ascorbique pour stabiliser la couleur des pâtes papetières riches en lignine (SCHMIDT et HEITNER, 1992 ; JANSON et FORSSKAHL, 1987).

KRINGSTADT (1969) montre que les sels de sodium des acides citrique, ascorbique et thiopropionique retarde le jaunissement.

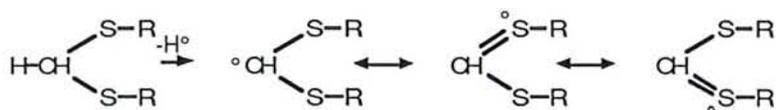
Le BHT (2,6,di-tert-butyl-4-méthylphénol) retarde la décomposition photoinduite de substances modèles de lignine (GELLERSTEDT et PETTERSSON, 1977). Il agirait à la fois comme donneur d'hydrogène et comme désactivant de l'oxygène singulet.

GIERER et LIN (1972) suggèrent que deux propriétés sont requises pour que les phénols fonctionnent comme des réducteurs efficaces :

-Formation facile d'un radical phénoxy stabilisé par résonance

-Possibilité de formation d'un radical benzylique fortement réactif pour capturer la structure α -carbonyle à demi-réduite (radical benzylalcool) avec formation d'un produit stable.

Les résultats obtenus par COLE et coll. (1987) indiquent que différents composés soufrés peuvent blanchir et/ou stabiliser les pâtes à haut rendement contre le jaunissement photoinduit. Les thiols présenteraient à la fois une action blanchissante et stabilisante alors que les thioesters auraient uniquement un effet stabilisant. Le blanchiment se ferait notamment par addition sur les structures quinoniques. Les composés soufrés agiraient comme des donneurs d'hydrogène en formant des radicaux stabilisés par résonance :



L'efficacité d'un stabilisant ne dépend pas seulement de la présence d'un groupement fonctionnel particulier mais de la structure de la molécule entière. L'efficacité du glycol mercapto-acétate est comparée avec celle de ses dérivés à base de polyéthylène glycol. Plus la longueur de chaîne augmente, plus l'effet stabilisant diminue.

I-2-6-Sels inorganiques

BLACK et MRAZ (1974) proposent une étude très complète des traitements inorganiques de surface pour augmenter la durée de vie des finitions transparentes.

DOLENKO et DESAI (1977) ont étudié des traitements à base de sels de zinc.

Les traitements les plus efficaces sont à base de chrome. Le traitement du bois avec des solutions aqueuses contenant des ions Cr^{+6} lui confère de nombreuses propriétés et notamment :

- 1) la limitation de la dégradation des surfaces du bois par la lumière UV
- 2) la fixation des extractibles hydrosolubles
- 3) l'amélioration de la tenue des finitions sur le bois traité
- 4) la réduction du gonflement et de l'affinité du bois pour l'eau
- 5) l'augmentation de la résistance vis à vis des champignons du bois et des revêtements de surface (FEIST et ELLIS, 1978 ; FEIST, 1979).

L'inconvénient des traitements au chrome est la toxicité des produits chimiques utilisés. Le traitement assurant la meilleure fixation de Cr^{+6} est obtenu avec le trioxyde de chrome. La fixation est pratiquement complète lorsque la surface du bois est ensuite chauffée pendant 10 minutes à 135°C (FEIST et ELLIS, 1978).

Le mécanisme de fixation de Cr^{+6} à la surface du bois serait dû à la réduction de Cr^{+6} en Cr^{+3} (FEIST, 1979). Cependant, PIZZI(1979) propose la formation d'un complexe CrO_3 /lignine qui expliquerait l'hydrophobie du bois traité.

D'après une publication récente, les réactions des sels cuivre-chrome-arsenic avec le bois impliquent la complexation de Cr^{+6} avec la lignine puis la réduction du chrome en Cr^{+3} (PRESTON et LEHONG, 1991).

I-2-7-Polyéthylène glycol (PEG)

Le polyéthylèneglycol $\text{HOH}_2\text{C}-(\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-})_n\text{-CH}_2\text{OH}$ est un composé couramment utilisé pour assurer la stabilisation dimensionnelle du bois (SCHNEIDER, 1970 ; STAMM, 1977 ; MEYER, 1984). Certains auteurs (MINEMURA, 1978 ; UMEHARA, 1979) ont constaté que la couleur des échantillons ainsi traités variait peu lors d'une exposition à la lumière solaire.

La même observation a été faite sur des pâtes à papier mécaniques (JANSON et FORSSKAHL, 1987) ou sur des papiers imprégnés par une solution de PEG300 (masse molaire de 300g/mol) (CASTELLAN, 1989 ; LEONE-COLOMBO, 1990).

Le bois recouvert de PEG voit sa couleur virer au blanc en cours d'irradiation. Le PEG est très efficace pour empêcher les changements de couleur des bois clairs mais ne convient pas pour

la photostabilisation des bois foncés car il les décolore. MINEMURA et UMEHARA (1979) proposent le mécanisme suivant : le PEG s'associe avec les substances phénoliques. La lumière absorbée par le bois est transférée directement ou par l'oxygène singulet au PEG qui génère des peroxydes et décolore ainsi le bois.

Dans une étude systématique des performances des différents systèmes de stabilisation de la couleur du bois de Sapin, HON et coll. (1985) proposent des mécanismes de transfert d'énergie entre le bois et le PEG lors d'une irradiation UV-visible.

MAZET (1988) montre que le PEG1000 limite le jaunissement du Sapin et du Chêne. Pour les échantillons traités, l'éclaircissement est plus important dans le cas du Chêne et devient visible dans le cas du Sapin alors que cette essence ne subit pas habituellement de décoloration. L'auteur pense que le PEG favorise l'éclaircissement en diminuant l'augmentation de l'absorption à 410-430 nm. Lorsqu'il conserve à l'obscurité et à l'air durant 1 ou 2 mois des échantillons imprégnés de PEG1000 préalablement irradiés pendant plusieurs centaines d'heures, la bande de jaunissement croît de nouveau. Le PEG1000 n'agit donc pas seulement comme une barrière à la diffusion de l'oxygène de l'air sur les sites réactionnels du bois.

L'effet du PEG1000 n'est donc pas durable après arrêt de l'excitation lumineuse.

CHAPITRE II

PLAN

LA PHOTOSTABILISATION DES POLYMERES SYNTHETIQUES

II-1- Ecrans UV

II-2- Absorbants UV

II-3- Désactivants d'états excités

II-4- Antioxydants

II-4-1- Agents de rupture des réactions en chaîne

II-4-2- Décomposeurs d'hydroperoxydes

II-5- Amines encombrées stériquement (AES)

II-6- Synergie/antagonisme

II-7- Conclusion

Les mécanismes de photodégradation des polymères synthétiques sont rappelés en annexe I.

La photostabilisation des polymères synthétiques peut être obtenue par différents moyens :

- empêcher la lumière d'atteindre le polymère (écrans UV)
- absorber préférentiellement et de manière inoffensive la lumière ultra-violette (absorbeurs UV)
- désactiver les états excités avant qu'une réaction nuisible n'ait lieu (désactivants d'états excités = extincteurs = "quenchers")
- interrompre la chaîne d'oxydation (antioxydants) en piégeant les radicaux (piégeurs de radicaux) ou en décomposant les peroxydes (décomposeurs de peroxydes).

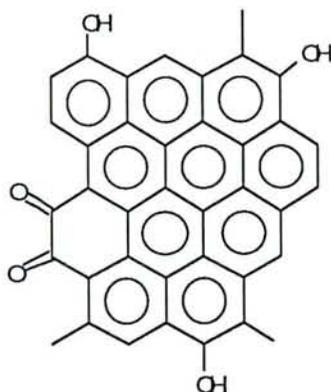
La majorité des exemples de stabilisation des polymères concernent les polyoléfinés pour lesquelles le mécanisme de dégradation est principalement oxydatif. L'action des stabilisants a surtout été étudié dans ce type de matrice.

La plupart, sinon tous les stabilisants, sont multifonctionnels de nature (CHIRINOS PADRON, 1989).

I-2-1- Ecrans UV

Les pigments opaques à la lumière ultra-violette agissent comme des écrans et jouent un rôle protecteur efficace. Ce sont par exemple le noir de carbone et les pigments blancs (ZnO, TiO₂) (RÅNBY et RABEK, 1975).

La très grande efficacité du noir de carbone est due à sa capacité à filtrer la radiation ultraviolette, à piéger les radicaux libres (il contient des radicaux libres stables) et à désactiver les états singulet et triplet des polymères (NAQVI, 1985). Sa structure peut être schématisée comme suit (VERDU, 1984) :



I-2-2- Absorbteurs UV

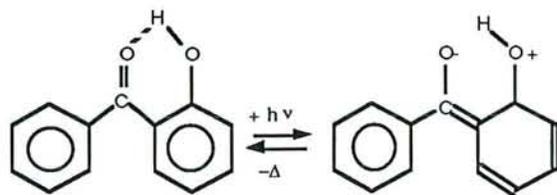
Un absorbteur UV doit présenter le meilleur compromis possible entre une très forte absorption dans le proche UV et une très faible absorption dans le visible. De plus, la molécule doit revenir à son état initial en dissipant son énergie par des processus d'isomérisation réversibles et/ou des processus vibrationnels (chaleur) (VERDU, 1984).

Les salicylates, les dérivés de cyanoacrylates, les oxanilides substituées, les orthohydroxybenzophénones et les hydroxyphényl benzotriazoles sont généralement utilisés comme absorbteurs UV dans les systèmes polymériques (NAQVI, 1985 ; BERNIER et col, 1982), les deux derniers étant les plus importants et les plus étudiés (GUILLORY et COOK, 1971 ; WERNER, 1979 ; WERNER et coll., 1981, ALLEN, 1983 ; ALLEN et coll., 1984 ; NAQVI, 1985 ; CHIRINOS PADRON, 1989).

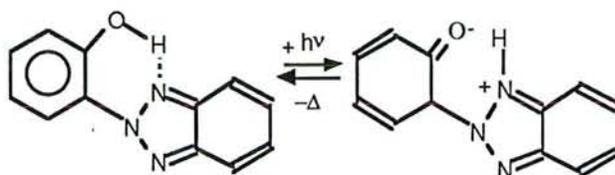
La plupart des salicylates (phényl esters de l'acide benzoïque) jaunissent sous l'action du rayonnement ultra-violet et ont donc une utilisation limitée dans les plastiques incolores et transparents. Le jaunissement de ces composés est dû à un réarrangement photochimique de type Fries aboutissant à la formation de dérivés de dihydroxybenzophénones. Les orthohydroxybenzophénones présentent une liaison hydrogène interne et sont de bons stabilisants alors que les parahydroxybenzophénones sont des sensibilisateurs de la photodégradation (NAQVI, 1985).

Les composés aromatiques orthohydroxy dérivés de la benzophénone et du phénylbenzotriazole sont connus pour présenter deux formes tautomériques en équilibre. La liaison hydrogène interne permet une désactivation rapide de l'état excité de la molécule (RÅNBY et RABEK, 1975 ; WERNER, 1979 ; WERNER et coll., 1981) :

O-hydroxybenzophénone :

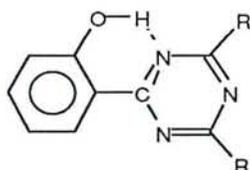


Hydroxyphénylbenzotriazoles :



Ce mécanisme d'absorption de lumière et de dissipation d'énergie laisse le stabilisant chimiquement inchangé, celui-ci est donc capable de subir de nombreux cycles d'activation-désactivation. Ces stabilisants possédant des coefficients d'extinction élevés dans la région 300-350 nm, ils étaient connus pour protéger le polymère en absorbant préférentiellement le rayonnement incident nuisible.

Comme les o-hydroxybenzophénone et les hydroxyphénylbenzotriazoles, les hydroxyphényl-s-triazines forment une liaison hydrogène interne et sont photostabilisés par un tautémisme rapide de leur état excité :



Cependant la formation d'une liaison hydrogène interne n'est pas un critère d'efficacité photostabilisante. Par exemple, les benzimidazoles forment des liaisons hydrogène internes mais sont des photosensibilisateurs (NAQVI, 1985).

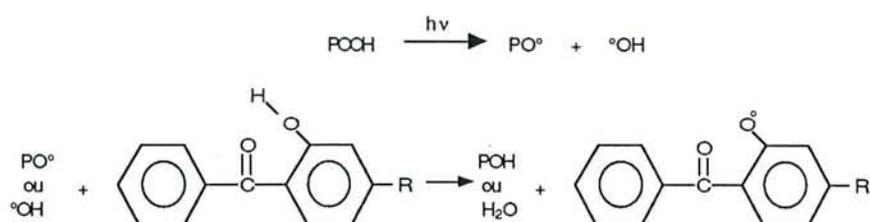
Toutefois, les stabilisants du type benzophénone les plus efficaces présentent la plus forte liaison hydrogène intramoléculaire, alors que pour les composés du type phénylbenzotriazole, l'efficacité est la plus forte lorsque la force

de la liaison est optimale mais pas nécessairement maximale (ALLEN, 1983).

Ces dernières années, le concept de photostabilisation par absorption UV est remis en cause d'un point de vue théorique et pratique (ALLEN et coll., 1984). Il a été montré que les 2-hydroxybenzophénones offrent une meilleure protection, particulièrement dans les films fins, que celle à laquelle on pourrait s'attendre sur la base d'un calcul théorique (GUILLORY et COOK, 1971).

Malgré leur capacité à dissiper l'énergie absorbée rapidement, ces composés sont très sensibles photochimiquement à la nature de l'environnement et à la présence de chromophores actifs qui peuvent les attaquer ou leur transférer de l'énergie. En fait, pendant la photostabilisation, ces composés subissent des changements chimiques dus à un transfert d'énergie (WERNER, 1979 ; WERNER et coll., 1981) et/ou à des processus de piégeage (CHAKRABORTY et SCOTT, 1977 ; ALLEN et coll., 1981). Ce sont ces derniers qui sont maintenant considérés comme les plus importants modes d'action des o-hydroxybenzophénones et des phénylbenzotriazoles.

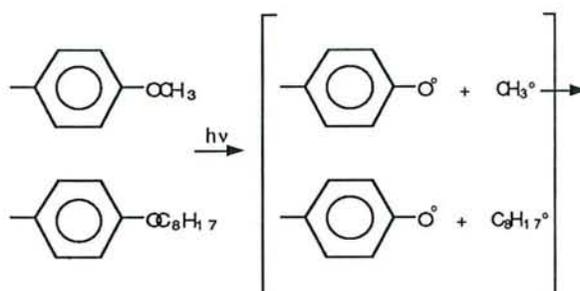
La réduction de l'activité photostabilisante des O-hydroxybenzophénones après mise en oeuvre est associée à la présence d'hydroperoxydes qui donnent par photolyse des radicaux alkoxy et hydroxy capables d'arracher l'hydrogène de l'hydroxyl en ortho :



Le radical formé n'est plus capable de former une liaison hydrogène intramoléculaire (CHAKRABORTY et SCOTT, 1977).

ALLEN et coll. (1984) observent que, dans des conditions d'oxydation photosensibilisée par une lumière monochromatique (365 nm), une meilleure photoprotection est obtenue lorsque les additifs stabilisants utilisés portent une longue chaîne n-alkyl en position para par opposition à ceux portant un substituant n-alkyl court. Cet effet est associé à une meilleure stabilité d'un

substituant n-alkyl plus volumineux à travers le processus de recombinaison suivant :



Les groupements n-alkyl courts peuvent diffuser hors de la cage et initier des réactions de dégradation.

I-2-3-Désactivants d'états excités

Contrairement aux absorbeurs UV, les désactivants d'états excités ne nécessitent pas un coefficient d'extinction élevé dans la région 290-400 nm. Pour être un photostabilisant efficace, le désactivant doit pouvoir dissiper son énergie de façon inoffensive. Les désactivants sont susceptibles de désactiver les peroxydes, l'oxygène singulet et les carbonyles.

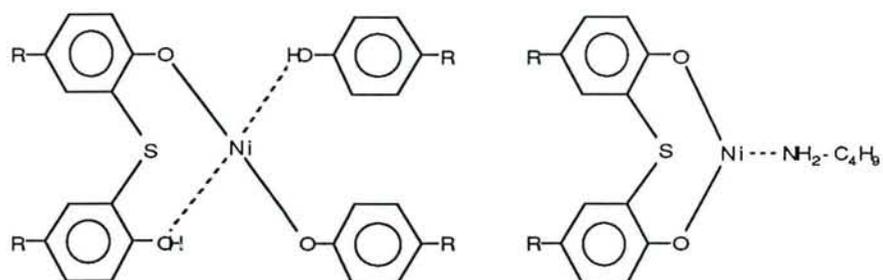
Parce que les peroxydes et les hydroperoxydes sont connus pour subir une photolyse instantanée sous l'action de la lumière UV jusqu'à 360 nm, la désactivation des groupements hydroperoxydes ne peut pas être considérée comme un mode d'action majeur dans les systèmes photostabilisants.

La désactivation de l'oxygène singulet joue un rôle mineur dans la photostabilisation des thermoplastiques mais peut être plus importante dans les caoutchoucs où le degré d'insaturation est plus grand que dans les polyoléfines.

La désactivation des carbonyles concerne les composés appelés couramment désactivants. Parce que les groupements carbonyles sont moins importants que les hydroperoxydes, qui sont en fait les photoinitiateurs de l'oxydation et les précurseurs des groupements carbonyles, la désactivation des états excités sera efficace uniquement dans les dernières étapes du processus d'oxydation lorsque les groupements carbonyles jouent un plus grand rôle (CHIRINOS PADRON, 1989).

Les complexes organiques de nickel ont été les premiers composés classés comme désactivants (NAQVI, 1985).

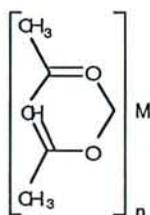
Exemples (VERDU, 1984) :



De nombreux autres stabilisants ont été ensuite caractérisés comme désactivants pour la seule raison qu'ils n'absorbent pas la lumière ultraviolette de façon significative.

La théorie selon laquelle les chélates de nickel fonctionnent en désactivant les états excités des chromophores est un sujet de controverse. En effet, ils ne sont pas photostables et sont détruits lors de la photooxydation particulièrement en présence d'hydroperoxydes pour donner des produits qui fonctionnent eux-mêmes comme stabilisants (NAQVI, 1985).

Leur capacité à désactiver les états excités des molécules est bien connue mais aucune corrélation n'a été démontrée entre cette propriété et leur efficacité en tant que stabilisant UV. Certains complexes métalliques désactivent les états excités mais n'ont aucune efficacité stabilisante. Par exemple, les complexes acétyloacétonates de métaux de transition sont d'efficaces désactivants des carbonyles triplet mais aussi parmi les photoinitiateurs les plus puissants de la photooxydation du polyéthylène (SCOTT, 1984, CHIRINOS PADRON, 1989) :



La désactivation des états excités ne semble pas être très importante dans la stabilisation des polyoléfines. Certains complexes de métaux peuvent piéger efficacement l'oxygène singulet et agir par absorption de la lumière ultraviolette mais il a été montré que ces composés étaient surtout des décomposeurs de peroxydes et des piègeurs de radicaux (NAQVI, 1985).

I-2-4- Antioxydants

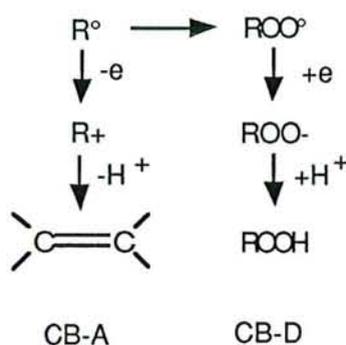
Les antioxydants sont des composés organiques susceptibles de prévenir ou de stopper le processus oxydatif en réagissant avec les radicaux formés pour donner des produits stables (agent de rupture des réactions en chaîne) ou en décomposant les peroxydes (décomposeurs de peroxydes).

Pour la plupart des systèmes stabilisants commerciaux, la désactivation des radicaux libres et la décomposition des hydroperoxydes sont les principaux mécanismes par lesquels ils apportent une photostabilisation aux polyoléfines, les mécanismes d'absorption UV et de désactivation des états excités ayant une contribution mineure (NAQVI, 1985).

I-2-4-1 Agents de rupture des réactions en chaîne ("chain breaking")

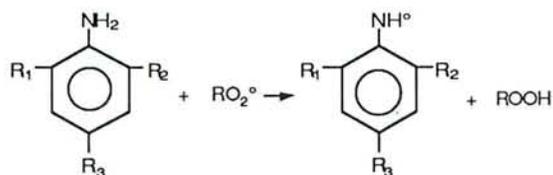
Leur mécanisme d'action implique soit l'oxydation d'un radical alkyl pour former un ion carbonium ou un produit dérivé ("chain breaking acceptor" = "CB-A"), soit la réduction d'un radical alkylperoxy pour donner un hydroperoxyde ("chain breaking donor" = "CB-D").

Mécanisme de rupture de chaîne cinétique (CHIRINOS PADRON, 1989) :

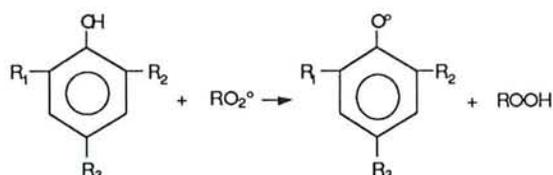


La plupart des antioxydants agissant comme "CB-A" sont des composés aromatiques, amines ou phénols (RÅNBY et RABEK, 1975 ; SCOTT, 1984).

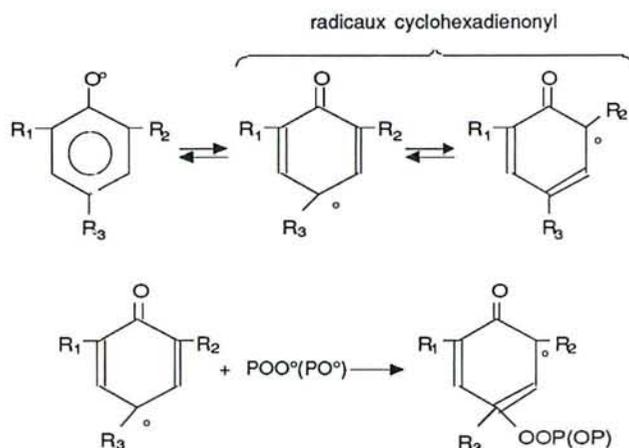
Amines aromatiques :



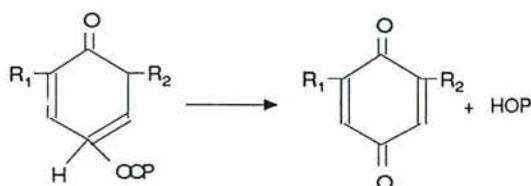
Phénols :



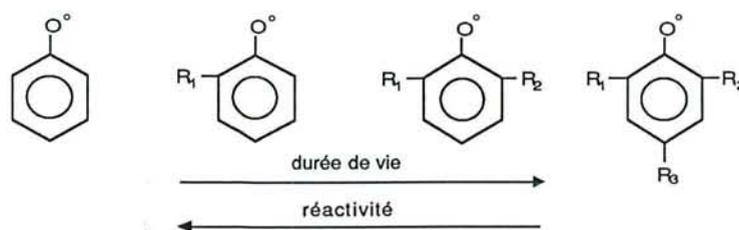
Si le radical phénoxy obtenu est bien stabilisé ou encombré stériquement, il n'initiera pas d'autres réactions. Il peut cependant réagir avec un second radical peroxy (POO°) ou alkoxy (PO°) :



Quand R_3 est un atome d'hydrogène, une quinone encombrée peut être formée :



La durée de vie du radical phénoxy augmente avec l'encombrement stérique aux dépens de la réactivité (RABEK et coll., 1982) :



L'étude d'antioxydants phénoliques avec des substituants R_1 , R_2 et R_3 différents montre que :

a) des groupements donneurs d'électrons (méthyl, t-butyl, méthoxy) augmentent l'action antioxydante.

b) des groupements accepteurs d'électrons (nitro, carboxy, halogène) diminuent l'action antioxydante.

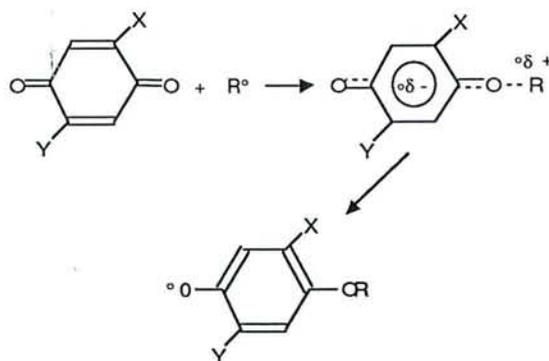
c) des groupements alkyl en α causent une augmentation de l'action antioxydante en position ortho et une diminution en position para (RÂNBY et RABEK, 1975).

Des mesures spectroscopiques montrent que tous les phénols encombrés sont facilement photolysés pendant l'irradiation ultra-violette pour former un mélange complexe de quinones, de cyclohexadiénones et d'autres composés.

Les phénols encombrés sont également capables de réagir avec l'oxygène singulet et de le désactiver, suivant la nature des substituents et les conditions de la réaction (RABEK et coll., 1983).

Les antioxydants fonctionnant comme "CB-D" sont les quinones, les composés azotés (exemple : radicaux nitroxy dérivés des AES) et les radicaux libres stables (exemple : radicaux phénoxy).

Les quinones doivent porter des groupements électrophiles pour posséder une bonne efficacité antioxydante (CHIRINOS PADRON, 1989) :



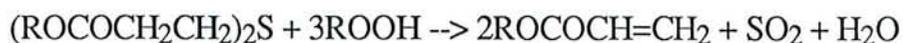
I-2-4-2- Décomposeurs d'hydroperoxydes

La présence d'hydroperoxydes dans les polymères affecte considérablement la stabilité des polyoléfines à la lumière. C'est pourquoi les stabilisants qui sont capables de décomposer les hydroperoxydes catalytiquement par un processus non radicalaire, soit pendant la mise en oeuvre, soit pendant l'exposition aux ultra-violets, sont des stabilisants UV potentiels.

Cependant, ce n'est pas le seul critère pour une stabilisation efficace contre les ultra-violets. Les sulfures et sulfoxydes de dialkyl et de diaryl sont de bons décomposeurs d'hydroperoxydes mais n'assurent aucune protection aux polyoléfines. Leurs produits de photolyse peuvent même être de puissants sensibilisateurs d'oxydation.

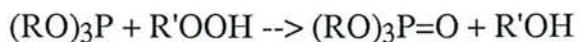
Une des plus importantes efficacités photostabilisantes basées sur un mécanisme peroxydolytique est celle des complexes dithiolates de nickel. L'efficacité n'est pas due aux complexes métalliques eux mêmes mais à leurs produits de transformation. C'est pourquoi, les conditions de mise en oeuvre peuvent avoir un effet important sur la photostabilisation ultérieure (NAQVI, 1985).

Les autres décomposeurs de peroxydes soufrés sont par exemple : les dialkyldithiocarbamates de zinc, les thiols, les disulfures et les esters thiopropionates :



Le SO_2 dégagé peut agir comme catalyseur de la décomposition ionique des groupements hydroperoxydes.

Les phosphites organiques sont également des décomposeurs d'hydroperoxydes :



R est un groupement alkyl, aryl ou cycloaryl. Les phosphites sont plus efficaces lorsqu'ils sont utilisés en mélange avec les antioxydants phénoliques (RÂNBY et RABEK, 1975).

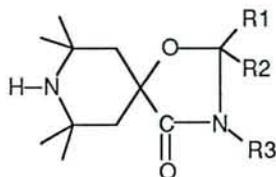
Les décomposeurs de peroxydes sont également appelés antioxydants préventifs.

Il est difficile de classer les photostabilisants dans une catégorie de façon stricte suivant leur mode d'action. En effet, la majorité des composés utilisés dans la stabilisation des polymères peuvent fonctionner par plus d'un mode d'action. C'est par exemple le cas des AES.

I-2-5- AES

Les AES (Amine à Encombrement Stérique) ou HALS (Hindered Light Amine Stabilizer) sont des stabilisants récents, très efficaces pour interrompre les chaînes d'oxydation. Ils dérivent du noyau substitué 2-2-6-6-tétraméthylpipéridine.

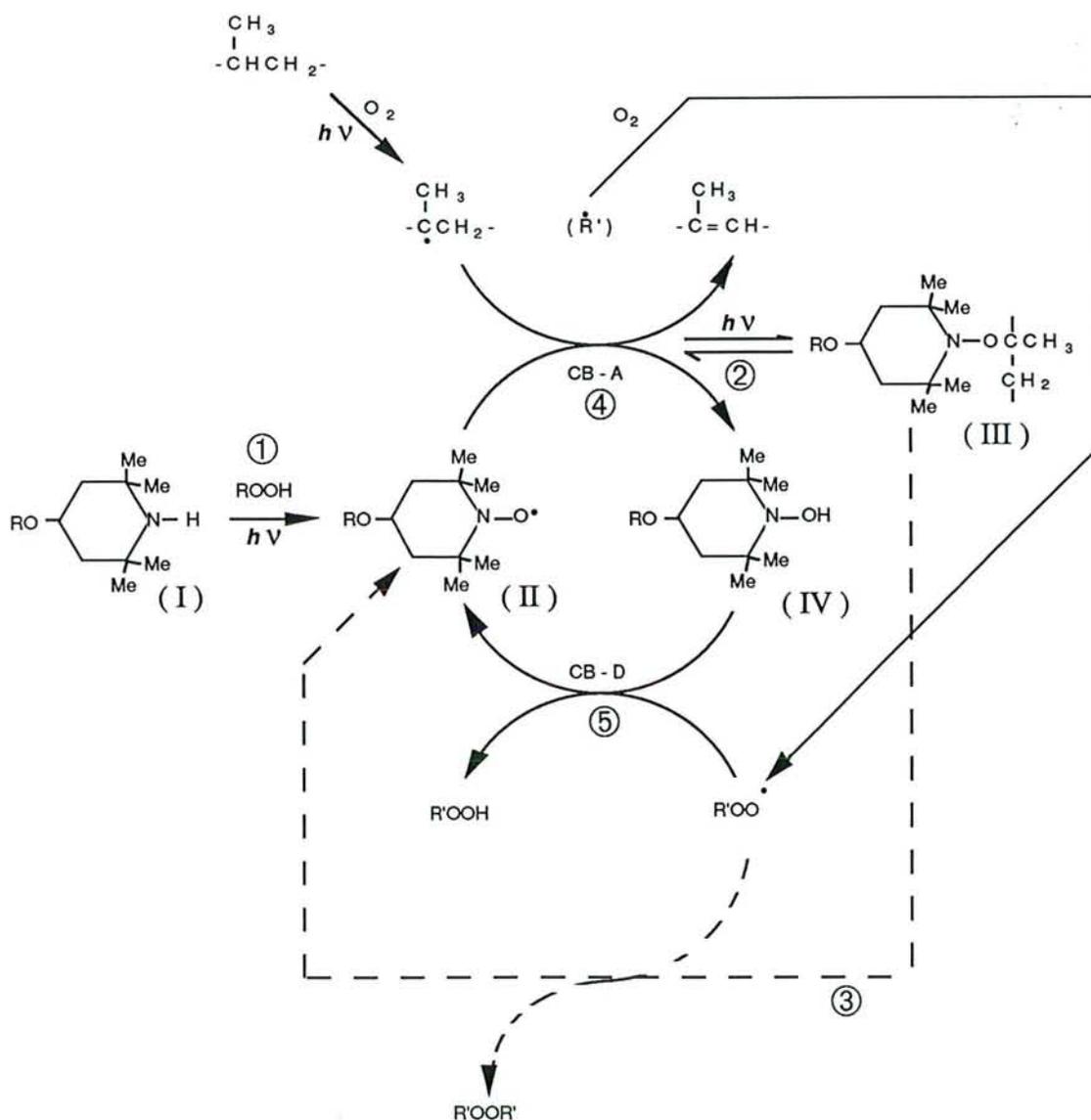
Exemple : Le lutidone pipéridine (RHONE POULENC, 1987) :



Les amines encombrées n'absorbent pas la lumière solaire. Leur capacité à désactiver les carbonyles excités ou l'oxygène singlet a donc été étudiée. Il a été montré que les pipéridines encombrées et leurs dérivés >N-méthyl ne désactivaient pas les cétones excitées alors que les nitroxydes étaient susceptibles de le faire.

Vis à vis de l'oxygène singlet, les amines encombrées secondaires sont pratiquement inactives alors qu'elles sont d'excellents stabilisants lumière. Le rôle joué par l'oxygène singlet est donc secondaire (FELDER et coll., 1981).

SCOTT (1984) propose un schéma pour résumer les différents mécanismes susceptibles d'expliquer l'action stabilisante des AES :



Les pipéridines s'oxydent facilement (réaction ①). L'oxydation de l'amine (I) en radical nitroxyl (II) fait intervenir une réaction stochiométrique avec les hydroperoxydes (NAQVI, 1985). Le mécanisme d'interaction entre les amines encombrées et les hydroperoxydes repose sur l'observation suivante : les AES sont moins actifs en présence de substances connues pour décomposer les hydroperoxydes (FELDER et coll., 1981).

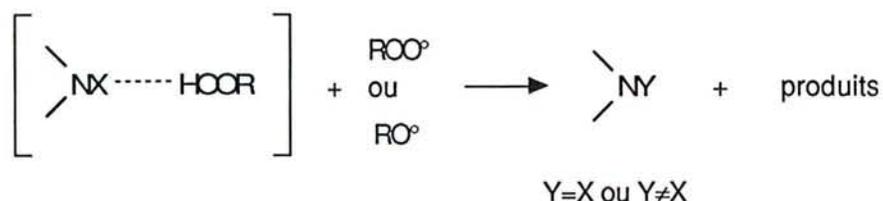
Le radical nitroxy (II) formé piège les macroradicaux alkyl pour former des éthers (III) (réaction ②) à partir desquels le radical nitroxy (II) est régénéré lors d'une réaction avec un radical peroxy (réaction ③) (NAQVI, 1985).

La comparaison de l'efficacité théorique de ces composés calculée sur la base de cette réaction et de l'efficacité réelle montre que ce processus ne peut être seul responsable de l'effet

stabilisant observé. Pour certains composés, l'effet stabilisant n'est pas corrélé avec la formation de nitroxydes.

Il semblerait que les dérivés de AES commencent à décomposer les hydroperoxydes lorsqu'une certaine concentration d'hydroperoxydes est formée.

FELDER et coll. (1981) proposent un mécanisme de formation d'un complexe entre les AES et les hydroperoxydes, et de décomposition des hydroperoxydes qui serait plus efficace en présence de radicaux peroxy et/ou alkoxy :



Le résultat est une diminution de la vitesse de formation des hydroperoxydes. La formation d'un complexe AES-hydroperoxydes a l'avantage de localiser préférentiellement le stabilisant là où sont formés les hydroperoxydes, c'est à dire là où la dégradation est initiée.

Le radical nitroxy (II) peut agir comme un agent accepteur de rupture des réactions en chaîne (réaction ④) (NAQVI, 1985 ; CHIRINOS PADRON, 1989) pour former une hydroxylamine (IV) qui peut agir à son tour comme un agent donneur de rupture des réactions en chaîne (réaction ⑤) et régénérer le radical nitroxy (II).

L'hydroxylamine serait l'intermédiaire ayant la plus grande efficacité photostabilisante.

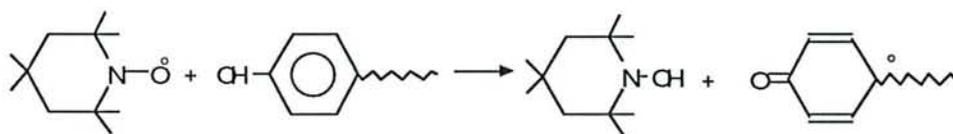
La désactivation des complexes métalliques par les AES pourrait également contribuer à leur efficacité (NAQVI, 1985).

La mise en oeuvre du polymère autrement dit son histoire, joue un rôle important au niveau des performances ultérieures d'un système stabilisant contenant des AES. Pendant les premiers stades de la mise en oeuvre, les hydroperoxydes semblent avoir un effet négatif sur l'action photostabilisante. Après une mise en oeuvre longue, lorsque les hydroperoxydes sont détruits, il n'y a plus d'amélioration de la photostabilisation (ALLEN et coll., 1981).

I-2-6- Synergie/Antagonisme

Le mécanisme des effets de synergie et des effets antagonistes dépend de la combinaison des composés et notamment de la nature et de la réactivité des radicaux formés par photolyse des composés et ensuite, des réactions de ces radicaux les uns avec les autres. Dans le cas d'une combinaison de phénols encombrés ou de sulfures (AO) et de pipéridines encombrées (AH), si les radicaux libres formés à partir de AO et AH sont transformés en produits non radicalaires, la stabilisation obtenue sera faible (LUCKI et coll., 1984).

Les amines encombrées présentent un antagonisme avec certains antioxydants phénoliques. Le radical stable nitroxy oxyde catalytiquement certains antioxydants phénoliques en leur forme quinonique correspondante :



La présence de quinones photoactives pourrait être en partie responsable des effets antagonistes observés, les quinones étant susceptibles de sensibiliser la photooxydation du polymère par un certain nombre de processus, par exemple par arrachement d'hydrogène, par formation d'oxygène singulet et d'hydroperoxydes (ALLEN, 1980-81).

L'antagonisme AES/phénol pourrait également être dû à l'inhibition de la formation d'hydroperoxydes par l'antioxydant, qui empêcherait donc l'oxydation de l'AES en radical nitroxy, ou à la réaction des radicaux nitroxy avec les radicaux intermédiaires formés à partir du phénol (CHIRINOS PADRON, 1989).

Les AES sont moins actifs en présence de substances connues pour décomposer les hydroperoxydes (FELDER et coll., 1981). Ce résultat est à l'origine de l'idée maintenant admise d'une forte interaction entre les amines encombrées et les hydroperoxydes. Ceci est surtout vrai pour les AES de bas poids moléculaire. Par contre, les AES oligomères montrent un effet de synergie avec les décomposeurs de peroxydes lors de l'oxydation thermique (CHIRINOS PADRON, 1989).

Dans le cas d'une combinaison de deux antioxydants CB-D différents, l'effet de synergie a été attribué à la régénération de

l'inhibiteur le plus efficace à partir de son radical par l'inhibiteur le plus faible qui sert en fait de réservoir à hydrogène. Cela peut être le cas entre un phénol et une amine aromatique. La concentration de l'antioxydant le plus efficace reste constante pendant l'oxydation jusqu'à consommation complète de l'inhibiteur le plus efficace (DENISOV, 1988).

En ce qui concerne les absorbeurs UV, il est suggéré qu'ils sont susceptibles de protéger un antioxydant de la photolyse. Il apparaît également que les complexes métalliques peuvent protéger l'absorbeur UV de la photooxydation en détruisant préférentiellement les hydroperoxydes (SCOTT, 1984). Les mélanges absorbeurs-AES sont souvent préconisés (FELDER et coll., 1981 ; BERNIER et coll., 1982, 1983 ; ROGEZ, 1991).

I-2-7- Conclusion

La plupart des stabilisants sont multifonctionnels et dans certains cas, leur mode d'action n'est pas complètement élucidé. Le problème de compréhension de l'efficacité est rendu encore plus complexe dans le cas de mélanges.

Dans de nombreux cas, les produits de transformation des stabilisants formés lors de la mise en oeuvre à haute température influencent la stabilité. Ils peuvent agir soit comme stabilisants, soit comme initiateurs de la dégradation (ALLEN et coll., 1981, 1984 ; NAQVI, 1985).

Des facteurs physiques, tels la faible solubilité de l'additif dans le polymère, peuvent expliquer une faible protection (NAQVI, 1985).

Un des plus importants problèmes de la stabilisation est la perte d'additif, soit pendant la mise en oeuvre à cause d'une volatilité thermique, soit lors de l'exposition ultra-violette à cause d'une migration à la surface du polymère. Une des solutions pour pallier cet inconvénient pourrait être de greffer le stabilisant sur la chaîne polymérique. Cependant, cette technique n'a pas d'application pratique à cause d'un certain nombre de problèmes. Premièrement, les stabilisants non greffés assurent une meilleure protection et deuxièmement, la technique de greffage introduit des chromophores photoactifs à l'intérieur du polymère qui peuvent sensibiliser la photooxydation (ALLEN, 1983).

CHAPITRE III TECHNIQUES EXPERIMENTALES

PLAN

- III-1- Préparation des échantillons
 - III-1-1- Bois
 - III-1-1-1- Sapin
 - III-1-1-2- Chêne
 - III-1-2- Lignine
 - III-1-3- Substances extractibles

- III-2- Additifs et mode d'imprégnation
 - III-2-1- Additifs
 - III-2-2- Polyéthylène glycol

- III-3- Dispositifs d'irradiation
 - III-3-1- Lampe à vapeur de mercure moyenne pression
 - III-3-2- Enceinte d'irradiation

- III-4- Méthodologies d'analyse
 - III-4-1- Spectrophotométrie UV-visible
 - III-4-1-1- Spectres d'absorption
 - III-4-1-2- Spectres de réflexion et mesures de couleur
 - III-4-2- Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)
 - III-4-3- Analyse thermomécanique (TMA)
 - III-4-4- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

III-1-PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

III-1-1-Bois

Nous avons choisi de travailler sur des échantillons de bois de Sapin (*Abies grandis*) et de Chêne européen (*Quercus robur* et *Quercus petraea*, sans distinction), le comportement chimique de ces deux essences ayant fait l'objet d'études fondamentales au laboratoire (DIRCKX 1988, MAZET 1988). Les structures anatomiques et les compositions chimiques de ces deux essences sont détaillées et comparées dans l'annexe 2.

III-1-1-2-Sapin

DIRCKX (1988) a choisi cette essence pour la simplicité de son plan ligneux, son aspect relativement homogène, sa grande largeur de cernes et surtout sa faible teneur en substances extractibles colorées qui en fait un matériau de choix pour l'étude du comportement à la lumière des constituants principaux communs à toutes les essences.

Différents types d'échantillons ont été réalisés en fonction de la technique spectroscopique utilisée.

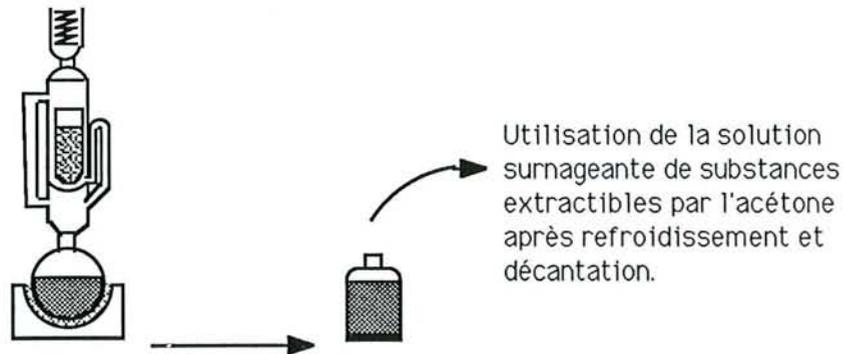
Pour la spectroscopie UV-visible d'absorption et l'analyse thermomécanique des coupes minces (50 à 150 μm suivant la technique) de 20x10 mm, réalisées sur un microtome Reichert type OME, sont prélevées dans le plan LT (longitudinal-tangentiel) dans la zone du bois de printemps. La photodégradation est un phénomène de surface : la lumière ultra-violette, principale responsable de la photodégradation, ne pénètre que jusqu'à 75 μm de profondeur ; la lumière visible, dont le rôle n'est pas négligeable pénètre jusqu'à 200 μm (BROWNE et SIMONSON, 1957 ; HON et IFJU, 1978). Pour obtenir des échantillons "irradiés à coeur", leur épaisseur ne doit pas dépasser 75 μm ou alors 150 μm s'ils sont retournés au milieu de la durée d'irradiation. Les spectres d'absorption UV-visible ne peuvent être obtenus de façon acceptable que sur des coupes d'épaisseur intérieure à 70 μm .

Pour la spectroscopie RPE, des bâtonnets de section 2mmx2mm et de longueur 30mm sont utilisés.

SUBSTANCES EXTRACTIBLES SOLUBILISEES DANS L'ACETONE

(Etude de l'influence des additifs)

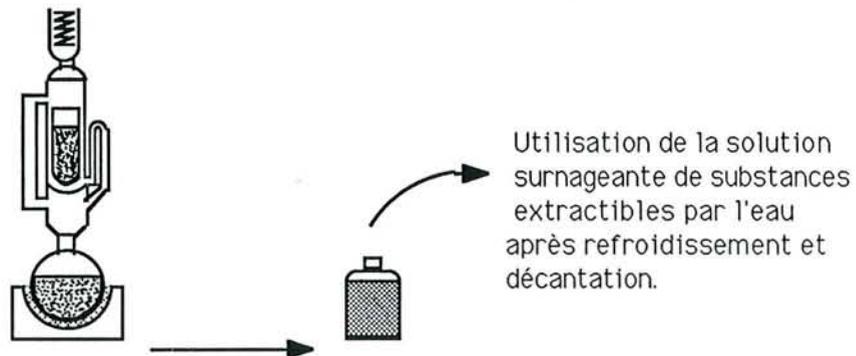
Extraction de sciure de bois de chêne à l'acétone
au soxhlet pendant 8 heures



SUBSTANCES EXTRACTIBLES SOLUBILISEES DANS L'EAU

(Etude de l'influence du PEG)

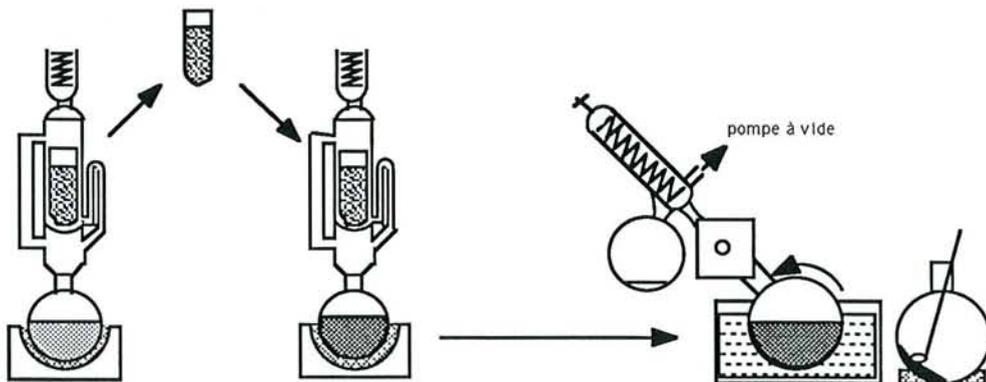
Extraction de sciure de bois de chêne à l'eau
au soxhlet pendant 8 heures



EXTRAITS SOLIDES

(Etude en spectroscopie RPE)

Evaporation
de l'éther de pétrole



1-Extraction à l'éther de pétrole au soxhlet pendant 4 heures :
Elimination des cires et graisses.

2-Extraction avec un mélange acétone-eau (70/30, v/v) au soxhlet pendant 8 heures .

3-Evaporation des solvants et récupération des extraits à l'état solide.

FIGURE 3 : Procédure expérimentale d'obtention des substances extractibles

Pour l'analyse thermomécanique, nous avons également utilisé de la sciure calibrée entre tamis d'ouverture de mailles 0,315 et 0,400 mm (tamis n°26 et 27 selon NFX11502).

Pour l'étude de l'adsorption des additifs sur le bois, des cubes de 1 cm de côté et de la sciure calibrée entre tamis n°26 et 27 ont été extraits préalablement à l'acétone dans un soxhlet pendant 8 heures.

III-1-1-2-Chêne

La réalisation de coupes microtomées de chêne est difficile à cause de la complexité de son plan ligneux (présence d'une zone initiale poreuse et de zones de fibres très denses). C'est pourquoi, nous avons choisi de travailler sur de petits échantillons massifs, permettant d'ailleurs d'appréhender les problèmes d'imprégnation et de migration des additifs.

Pour la spectroscopie UV-visible de réflexion (mesure de couleur), des échantillons parallélépipédiques (10x20mm respectivement pour les directions tangentielle et longitudinale) sont prélevées dans des plaques de chêne rabotées jusqu'à une épaisseur de 3mm et stockées à l'obscurité après rabotage.

Pour la spectroscopie RPE, des bâtonnets de 2x2x30mm sont utilisés.

III-1-2-Lignine

Nous avons utilisé de la lignine de type STAKE obtenue par extraction au dioxane à partir de bois explosé et fournie par l'Ecole française de Papèterie de Grenoble.

III-1-3-Substances extractibles

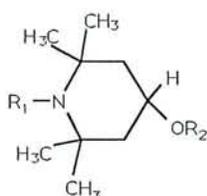
Les substances extractibles sont extraites à partir de sciure de bois de Chêne calibrée entre tamis n°26 et 27 (norme NFX 11502). Les différentes procédures expérimentales sont décrites sur la figure 3.

III-2-ADDITIFS ET MODE D'IMPREGNATION

III-2-1-Additifs

UV2	R ₁ =C(CH ₃) ₃ R ₂ =CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -C ₈ H ₁₇ R ₃ =Cl	acétone	Liquide visqueux jaunâtre
UV3	R ₁ =C ₁₂ H ₂₅ R ₂ =CH ₃ R ₃ =H	acétone	Liquide jaune pâle
UV4	composé expérimental	méthanol	Poudre jaune pâle
UV5	composé expérimental	xylène	Liquide visqueux
UV6	R ₁ =C ₄ H ₉ R ₂ =CH ₂ -CH ₂ -COO-C ₈ H ₁₇ R ₃ =H	n-hexane	Liquide visqueux
UV7	R ₁ =R ₃ =t-butyl R ₂ =CH ₂ -CH ₂ -COOCH ₃ + PEG300	acétone	Liquide visqueux

HALS



H1	Amine encombrée + phénol encombré	acétone	Poudre blanche
H2	Amine encombrée + phénol encombré	acétone	Liquide
H3	Amine encombrée + phénol encombré	acétone	Liquide visqueux

Stabilisants synthétisés pour la stabilisation de la couleur des papiers photographiques

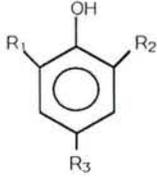
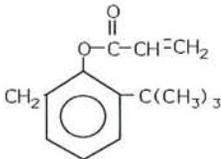
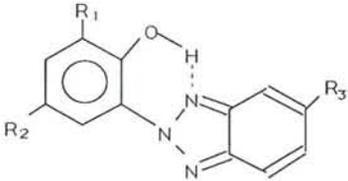
I1	Amine encombrée + phénol encombré	acétone	Poudre blanche
I2	Hydroquinone substituée	acétone	Poudre blanche

TABLEAUX INDIQUANT LA STRUCTURE MOLECULAIRE DES
ADDITIFS CIBA-GEIGY ET LES ABREVIATIONS UTILISEES

(à déplier pour une meilleure lecture de la suite du
mémoire)



TABLEAU I :
Additifs CIBA-GEIGY testés

ABRÉVIATIONS DES PRODUITS TESTÉS	SUBSTITUANTS	SOLVANT UTILISÉ	ETAT PHYSIQUE
Antioxydants phénoliques 			
A 1	$R_1 = \text{CH}_3$ $R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ $R_3 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(=\text{O})\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{OCH}_3$	acétone	Poudre légère grisâtre
A 2	$R_1 = R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ $R_3 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-C}_{18}\text{H}_{37}$	acétone	Poudre blanche légère jaunâtre
A 3	$R_1 = \text{CH}_3$ $R_2 = R_3 = \text{CH}_2\text{-S-C}_8\text{H}_{17}$	acétone	Liquide visqueux jaune pâle
A 4	$R_1 = \text{CH}_3$ $R_2 =$  $R_3 = \text{CH}_3$	acétone	Poudre blanche cristalline
Absorbeurs UV de la famille des benzotriazoles 			
UV 1	$R_1 = R_3 = \text{H}$ $R_2 = \text{CH}_3$	benzène	Poudre cristalline légère jaunâtre

Nous avons évalué les performances d'additifs de stabilisation (absorbeurs UV de la famille des benzotriazoles, antioxydants phénoliques et hydroquinonique, AES) mis au point et commercialisés par la firme CIBA-GEIGY pour la protection de systèmes polymériques et particulièrement utilisés pour améliorer la durabilité des finitions appliquées lors du vernissage des carrosseries automobiles. Certains de ces composés ont aussi été mis au point pour la stabilisation des couleurs des photographies.

Un engagement pris avec la société CIBA-GEIGY ne nous permet pas de donner des informations techniques relatives à ces composés dont certains sont encore au stade expérimental. Les abréviations utilisées pour distinguer ces différents additifs sont résumées sur le tableau I.

Les échantillons sont imprégnés par trempage de 15 minutes ou 16 heures dans des solutions d'additifs à 5%. Les additifs sont généralement solubilisés dans l'acétone.

Pour la spectroscopie RPE, certains échantillons ont été imprégnés sous vide suivant le protocole utilisé pour l'imprégnation par le PEG (III-2-2) afin d'augmenter la pénétration de l'additif et compenser les pertes entraînées par la mise sous vide de l'échantillon lors de l'enregistrement RPE.

III-2-2- Polyéthylène glycol

Nous avons préparé des solutions aqueuses (10 et 30% en poids) de PEG de masse moléculaire variant entre 200 et 10000 g/mol.

Pour effectuer des essais reproductibles, nous avons imprégné les échantillons (coupes minces et massifs) en respectant un protocole identique. Les échantillons placés dans une cloche à vide ont été soumis à un vide primaire pendant 15 minutes. La solution aqueuse de PEG est alors introduite sans rompre le vide. Une fois les échantillons immergés, le pompage est poursuivi pendant 30 minutes. Après un égouttage sur papier absorbant, le bois est séché à l'air, à température ambiante et à l'obscurité pendant 24 heures.

III-3- DISPOSITIFS D'IRRADIATION

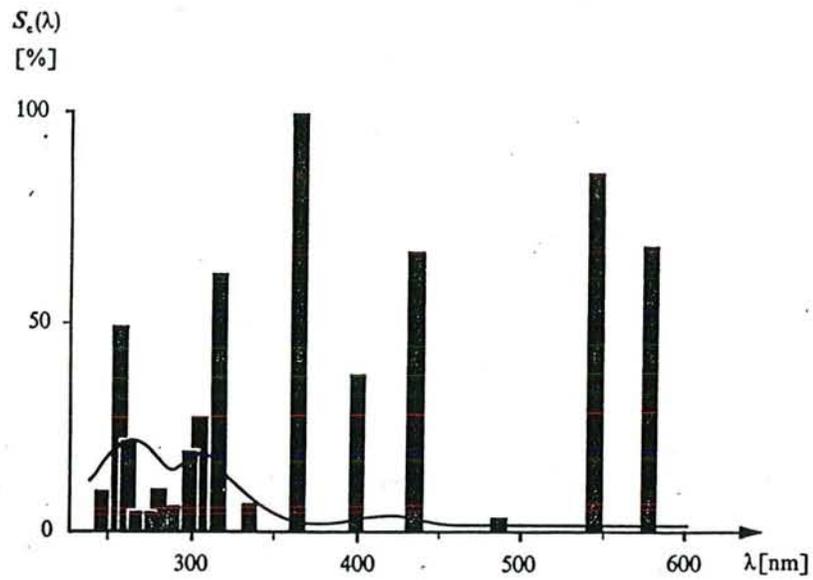


FIGURE 4 : Distribution spectrale relative caractéristique de lampes de mercure à moyenne pression (lampe HPK125 Philips) (A.M.BRAUN, M.T.MAURETTE, E.OLIVEROS ; Technologie photochimique, Presses Polytechniques romandes, 1986)

Pour standardiser les irradiations et accélérer le mécanisme de photodégradation, nous avons simulé la lumière du jour à l'aide du rayonnement émis par une lampe à vapeur de mercure moyenne pression ou à l'intérieur d'une enceinte de photovieillissement accéléré.

III-3-1- Lampe à vapeur de mercure moyenne pression

Les échantillons sont soumis au rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression HPK125 Philips (figure 4). Dans le domaine du proche UV, la raie la plus intense se situe à 366 nm.

La lampe est plongée dans un tube de refroidissement en pyrex qui absorbe le rayonnement émis, inférieur à 310 nm.

Le flux lumineux moyen, émis par cette source à la distance utilisée pour l'exposition des échantillons, mesuré à 366 nm à l'aide d'un radiomètre est de 5mW/cm^2 . Notons qu'à cette longueur d'onde, le flux émis par le soleil à la surface de la terre est d'environ $0,1\text{ mW/cm}^2$ (LABLACHE-COMBIER, 1985).

III-3-2- Enceinte d'irradiation

Une enceinte d'irradiation de type SEPAP à température contrôlée, équipée de 4 lampes à vapeur de mercure moyenne pression est également utilisée (même distribution spectrale que la lampe HPK125 Philips). La qualité de la lumière permet de reproduire des phénomènes représentatifs du photovieillissement naturel, toute radiation de longueur d'onde inférieure à 290 nm absente du spectre solaire est éliminée.

Les échantillons sont fixés sur une tourelle rotative qui assure une irradiation uniforme. Le flux lumineux moyen à 360 nm est de $4,5\text{ mW/cm}^2$, ce qui représente une énergie lumineuse à 360 nm 45 fois supérieure à celle du soleil.

III-4- MÉTHODOLOGIES D'ANALYSE

III-4-1- Spectrophotométrie UV-visible

Les appareils utilisés sont des spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 3 et Lambda 16. Ils sont tous les deux équipés d'une sphère d'intégration qui permet de "récupérer" la lumière

dispersée par les échantillons solides et d'effectuer des mesures de couleur. Les spectres d'absorption des solutions d'additifs et de substances extractibles ont été réalisés sans la sphère d'intégration.

III-4-1-1- Spectres d'absorption

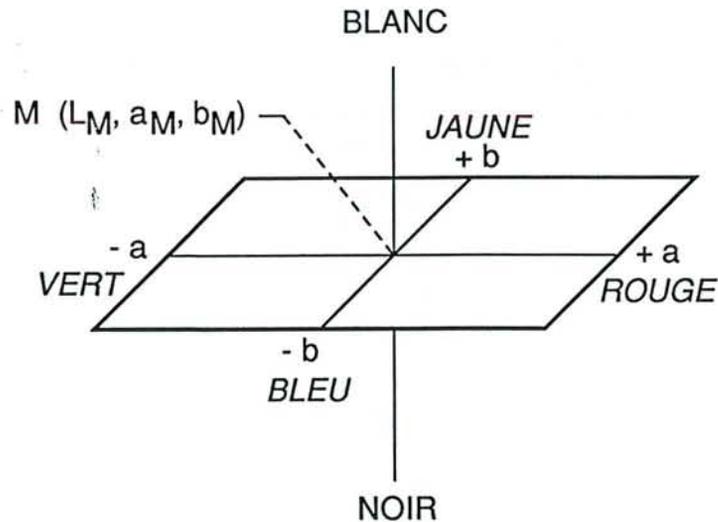
Des spectres d'absorption ont été réalisés pour étudier la photostabilité des additifs en solution, la photochimie des substances extractibles en solution et le jaunissement des coupes fines de Sapin.

Différents logiciels permettent de soustraire deux spectres point par point et de suivre la variation des bandes spécifiques d'absorption du bois en cours d'irradiation. Dans le cas des coupes microtomées de Sapin, nous suivons plus particulièrement l'augmentation de la bande d'absorption centrée vers 410-430 nm, qui traduit le jaunissement de l'échantillon. Les spectres sont normés à 700 nm, aucun des constituants du bois n'absorbant à cette longueur d'onde.

III-4-1-2- Spectres de reflexion et mesure de couleur

Un logiciel permet de calculer les coordonnées chromatiques à partir du spectre de reflexion de l'échantillon massif, celui-ci étant placé à la sortie de la sphère d'intégration. Le logiciel PECOL utilisé sur la station de données Lambda 16 permet de choisir l'illuminant, l'angle d'ouverture de vision et le système dans lequel on souhaite obtenir les coordonnées chromatiques. Nous avons choisi le système CIE Lab, l'illuminant D65 et l'angle d'ouverture de vision de 10°, ces deux derniers paramètres représentant assez bien respectivement la lumière du jour et la vision de l'oeil.

Une couleur est représentée par un point dans un espace tridimensionnel défini par les coordonnées L, a et b. L est la luminance qui varie de L=0 pour le noir et L=100 pour le blanc de référence. Les coordonnées (a,b) correspondent respectivement aux deux couples de couleurs complémentaires (rouge-vert, bleu-jaune).



Nous serons également amenés à utiliser les valeurs d'écart de couleur ΔE et de chromaticité ΔC définies comme suit :

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

$$\Delta C = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2}$$

où ΔL , Δa , Δb sont les différences respectives en luminance et coordonnées chromatiques entre deux points de couleur.

III-4-2- Spectroscopie RPE (voir annexe 3)

L'évolution de la concentration des espèces radicalaires a été suivie par résonance paramagnétique électronique RPE (spectromètre RPE BRUKER ED200 travaillant en bande X) en irradiant directement dans une cavité à transmission optique les échantillons en forme de bâtonnets à l'aide d'une lampe au xénon (type OSRAM XBO1000W). Le flux lumineux entrant dans la cavité est d'environ 30mW/cm² à 360nm.

Les enregistrements RPE ont été réalisés à température ambiante. Pour dégager le rôle de l'oxygène sur la cinétique de formation et sur la stabilité au cours d'un stockage des espèces radicalaires générées par l'irradiation, nous avons comparé les spectres RPE d'échantillons irradiés à l'air libre et sous un vide de 10⁻³mm de mercure. De même, l'influence de la nature spectrale du rayonnement auquel est soumis l'échantillon, a été suivie en utilisant d'une part des tubes en quartz transparents à la totalité

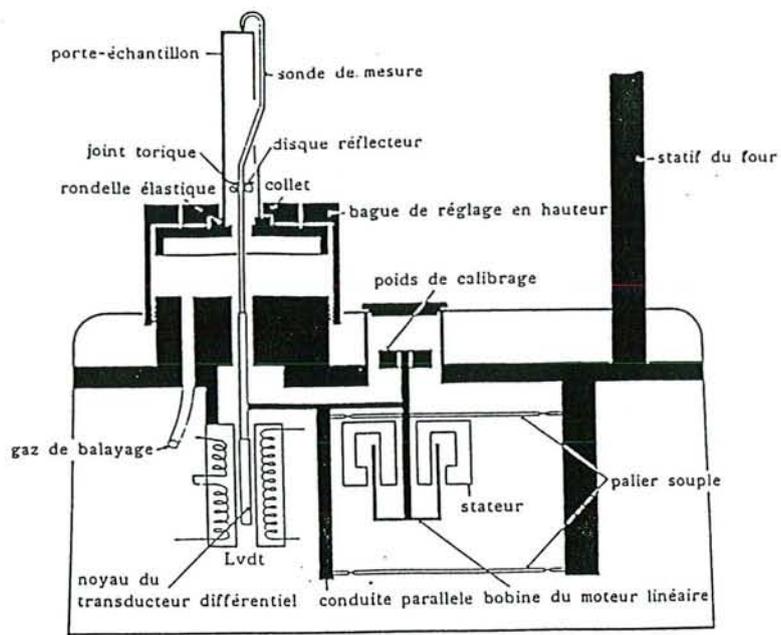


Figure 5a : représentation schématique de l'appareil avec dispositif de compression

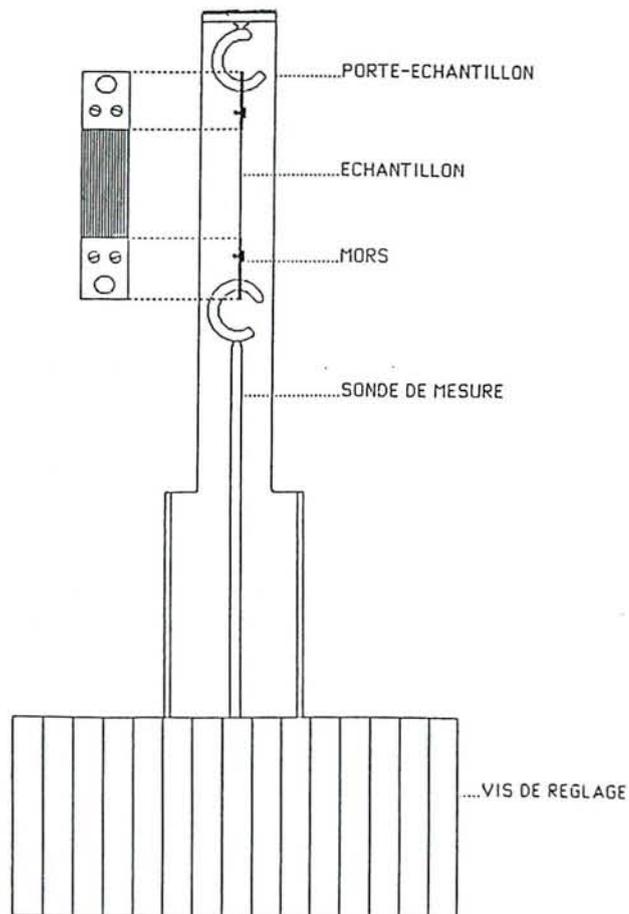


Figure 5b : dispositif de traction

FIGURES 5 : Analyseur thermomécanique

du rayonnement émis par la lampe au xénon et d'autre part des tubes de pyrex coupant le rayonnement ultra-violet lointain ($\lambda < 310\text{nm}$).

III-4-3- Analyse thermomécanique (TMA)

L'évolution, au cours de l'irradiation, des propriétés viscoélastiques des échantillons a été suivie à l'aide d'un analyseur thermomécanique METTLER TA 400. Différents modules en quartz permettent d'effectuer des essais en traction, en compression et en flexion (figures 5a et 5b). La sonde de mesure applique une charge statique ou dynamique sur l'échantillon et détecte les variations dimensionnelles de l'échantillon soit lors d'une montée en température soit au cours du temps pour un essai isotherme.

Dans cette étude, nous avons étudié le comportement du bois de Sapin en traction et en compression avec une force appliquée statique et lors d'une montée en température avec une vitesse de chauffage de 10°C par minute. L'échantillonnage et les conditions expérimentales pour les essais en traction sont résumés dans le tableau II. Les essais en compression ont été réalisés sur des empilements croisés de coupes microtomées de $75\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et sur la poudre calibrée. Ces coupes ont été directement posées sur le porte-échantillon en quartz alors que la poudre est placée dans une coupelle en aluminium à fond plat.

TABLEAU II
Conditions expérimentales des essais thermomécaniques en traction

Type de traction	Echantillon : Coupes de bois de Sapin $10 \times 4\ \text{mm}$ d'épaisseur :	Force appliquée :
<u>longitudinale</u> : parallèle aux fibres	$75\ \mu\text{m}$	0,5 N
<u>transversale</u> : perpendiculaire aux fibres	$150\ \mu\text{m}$	0,1 N

III-4-4- Calorimétrie différentielle à balayage

L'appareil utilisé est le calorimètre à balayage PERKIN ELMER DSC7, relié à une station de données Perkin Elmer 3700.

L'utilisation de coupelles percées permet d'éviter l'apparition de pics parasites dus à des déformations du couvercle ou même des ruptures du sertissage suite aux dégagements gazeux qui se produisent lors de la montée en température.

CHAPITRE IV : ETUDE DES ADDITIFS

PLAN

- IV-1- Etude de la stabilité photochimique des additifs en solution
 - IV-1-1- Absorbants UV
 - IV-1-2- Antioxydants
 - IV-1-3- Amines encombrées stériquement (AES)
- IV-2- Etude de la pénétration du bois par les additifs
- IV-3- Etude de la photostabilisation de la couleur du bois de Sapin
 - IV-3-1- Performances des additifs utilisés seuls
 - IV-3-2- Performances des additifs utilisés en mélange
- IV-4- Etude de la photostabilisation de la couleur du bois de Chêne
 - IV-4-1- Influence des systèmes stabilisants sur la photolyse des substances extractibles de chêne sous irradiation
 - IV-4-2- Photostabilisation de la couleur du bois de Chêne
 - IV-4-2-1- Performances des additifs utilisés seuls
 - IV-4-2-2- Performances des additifs utilisés en mélange
- IV-5- Conclusion

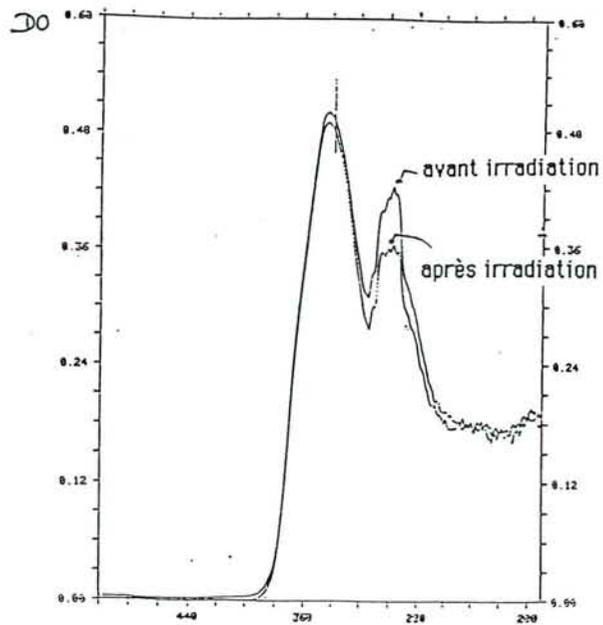


FIGURE 6 : Spectres d'absorption UV-visible d'une solution d'absorbeur UV1 avant et après 17 heures d'irradiation ($\Phi = 13 \text{ mW/cm}^2$ à 360 nm).

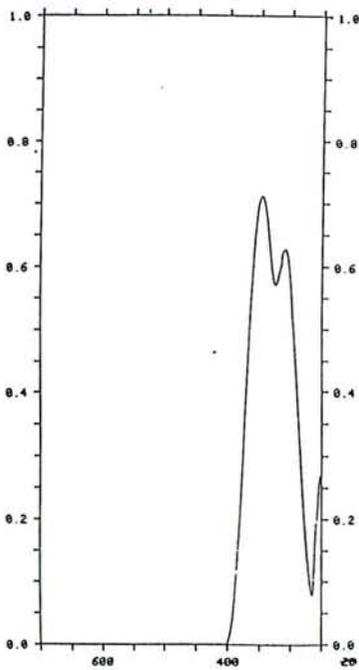


Figure 7a : UV2

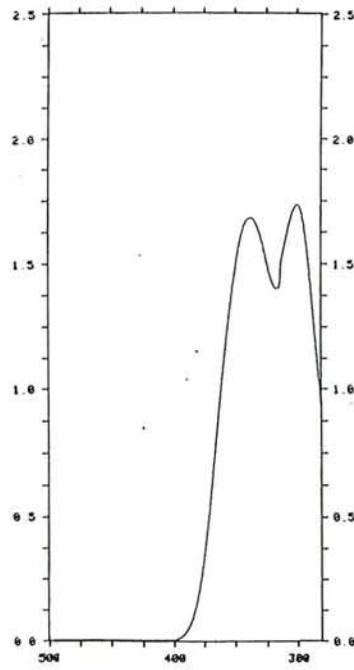


Figure 7b : UV4

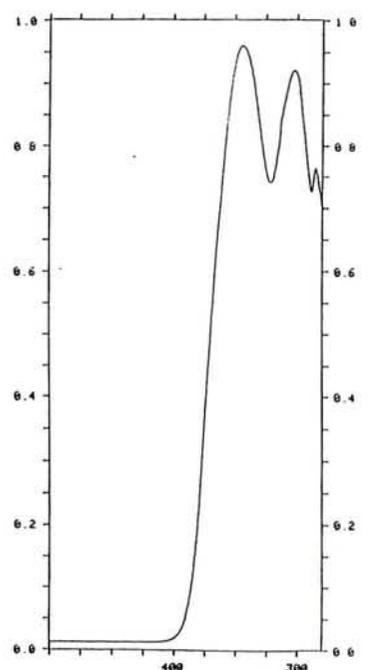


Figure 7c : UV5

FIGURES 7 : Spectres d'absorption UV-visible des solutions d'absorbeurs UV

IV-1- ETUDE DE LA STABILITÉ PHOTOCHEMIQUE DES ADDITIFS EN SOLUTION

Pour assurer une protection durable, un stabilisant UV doit être stable photochimiquement. C'est pourquoi, nous avons contrôlé la stabilité photochimique des additifs proposés par CIBA-GEIGY, en solution.

IV-1-1- Absorbteurs UV

Nous avons vérifié, en suivant l'évolution des spectres d'absorption UV-visible avec le temps d'irradiation, que les solutions d'absorbteurs UV testés étaient peu dégradées. A titre d'exemple, sur la figure 6, nous avons reporté les spectres d'une solution d'UV1 avant et après 17 heures d'irradiation avec un flux lumineux de 13 mW/cm² à 360 nm. (On estime le flux lumineux émis par le soleil à la surface de la terre à cette longueur d'onde à environ 0,1 mW/cm²).

Nous avons également noté que les solutions de cette famille d'absorbteurs UV présentaient des spectres d'absorption proche UV-visible d'allure comparable ; les substituants n'apportant pas de déplacements de bande significatifs (figures 7) dans ce domaine spectral ($\lambda > 300$ nm). Par contre, un effet de ces substituants est observé sur les coefficients d'extinction molaire (tableau III). Les valeurs élevées de ces coefficients dans le proche UV montrent le très bon pouvoir d'écran de ces composés dans ce domaine spectral.

TABLEAU III :

Coefficients d'extinction molaire ϵ (l.mol⁻¹.cm⁻¹) des solutions d'absorbteurs UV dans l'acétone

λ	330 nm	340 nm	350 nm
UV1	1,9.10 ⁴	2.10 ⁴	1,6.10 ⁴
UV2	- / -	1,5.10 ⁴	1,4.10 ⁴
UV3	- / -	1,8.10 ⁴	1,9.10 ⁴

Ces résultats montrent que les substituants ne sont pas greffés sur le squelette benzotriazole pour modifier les propriétés photochimiques de ces composés mais plutôt pour leur donner

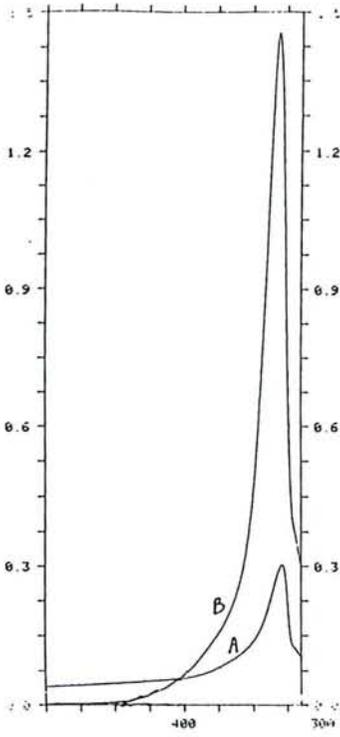


Figure 8a : A1

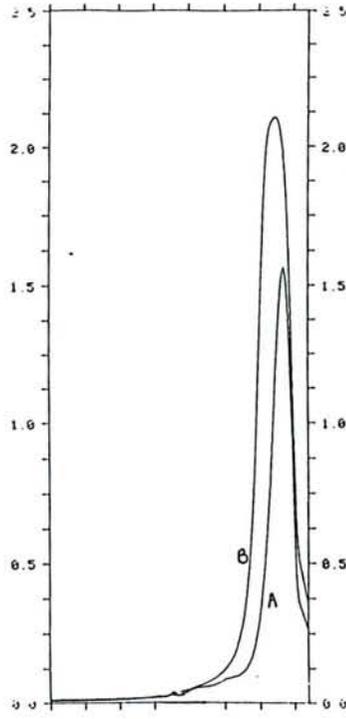


Figure 8b : A2

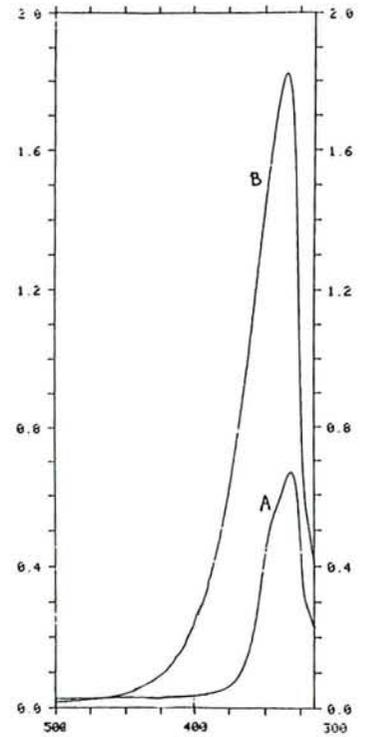


Figure 8c : A3

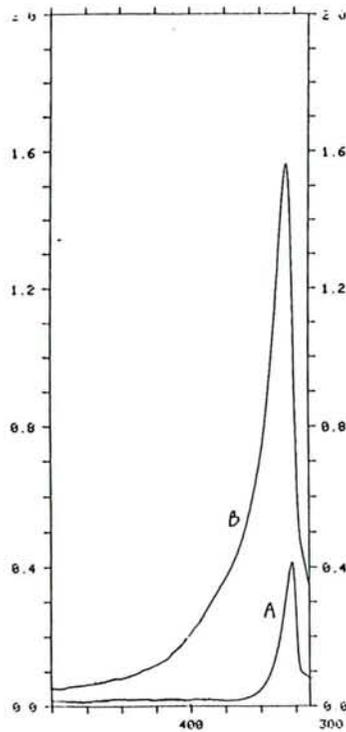


Figure 8d : A4

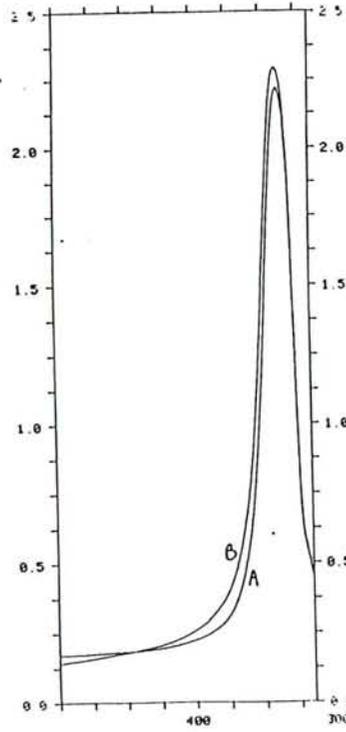


Figure 8e : I1

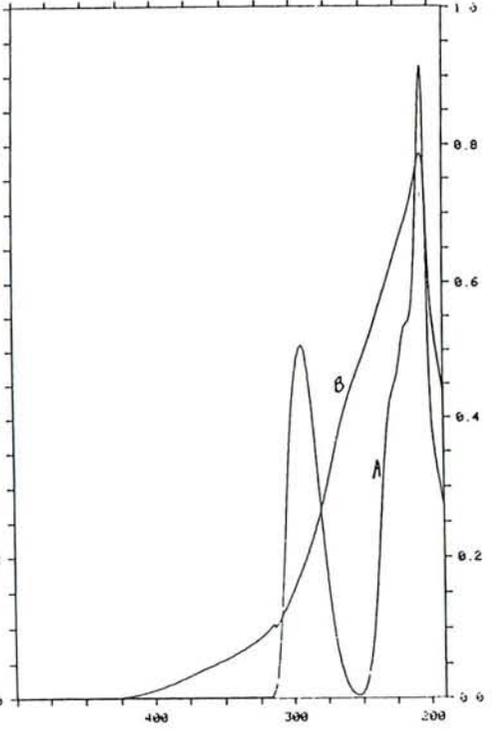


Figure 8f : I2

FIGURES 8 : Spectres d'absorption UV-visible avant (A) et après 2 heures d'irradiation (B) de solutions d'antioxydants

des propriétés spécifiques à leur utilisation ultérieure (état physique, solubilité, compatibilité avec la résine...).

A très forte concentration, les solutions d'absorbants UV présentent une queue de bande d'absorption très faible dans le domaine visible, leur conférant une coloration jaunâtre. Aux conditions normales d'utilisation, la couleur du matériau auquel ces stabilisants sont ajoutés ne devrait pratiquement pas être altérée.

IV-1-2- Antioxydants phénoliques

En solution, ces composés présentent dans le proche UV une bande d'absorption de faible intensité à 330 nm (figures 8). Les coefficients d'extinction molaire mesurés au maximum d'absorption dépendent de la nature des substituants greffés sur le squelette phénolique (tableau IV).

TABLEAU IV :

Coefficients d'extinction molaire ϵ_{\max} (l.mol⁻¹.cm⁻¹) au maximum d'absorption des solutions d'antioxydants phénoliques

	ϵ_{\max}
A1	7,3
A2	3,5
A3	53
A4	2,5

Nous vérifions la faible absorption dans le domaine proche UV de ces composés. En effet, ces molécules ne doivent pas absorber les photons pour être efficaces.

Nous constatons que ces composés sont peu stables photochimiquement. Après une irradiation de 2 heures avec un flux lumineux d'environ 10 mW/cm² à 360 nm, on observe pour tous les antioxydants testés une augmentation très importante de l'absorption dans le proche UV (effet hyperchrome) avec un déplacement vers les grandes longueurs d'onde du maximum d'absorption (effet bathochrome) (figures 8 et 9).

Ces effets sont très marqués pour les additifs A1, A3 et A4. Ainsi, la bande d'absorption de ces composés après irradiation empiète dans le domaine visible ($\lambda > 400$ nm) ; il en

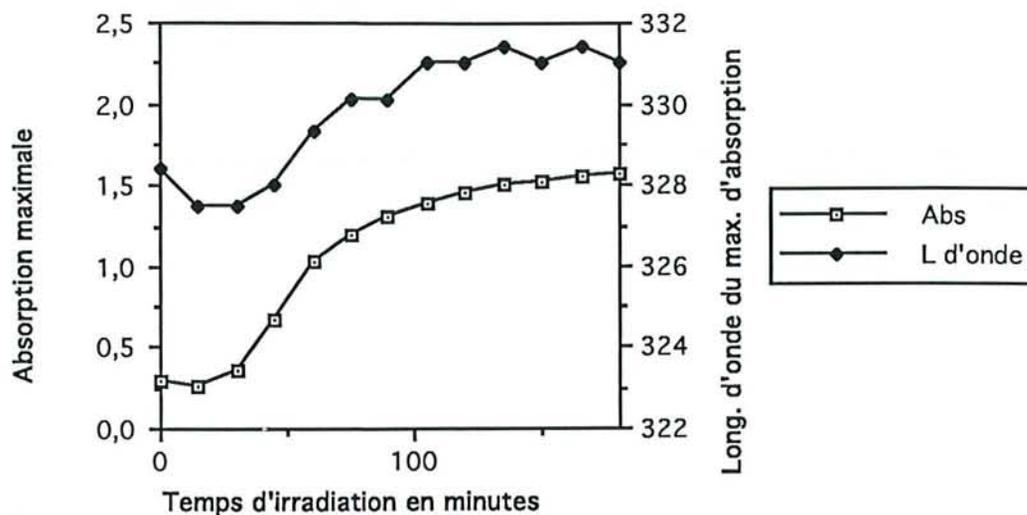


Figure 9a : A1

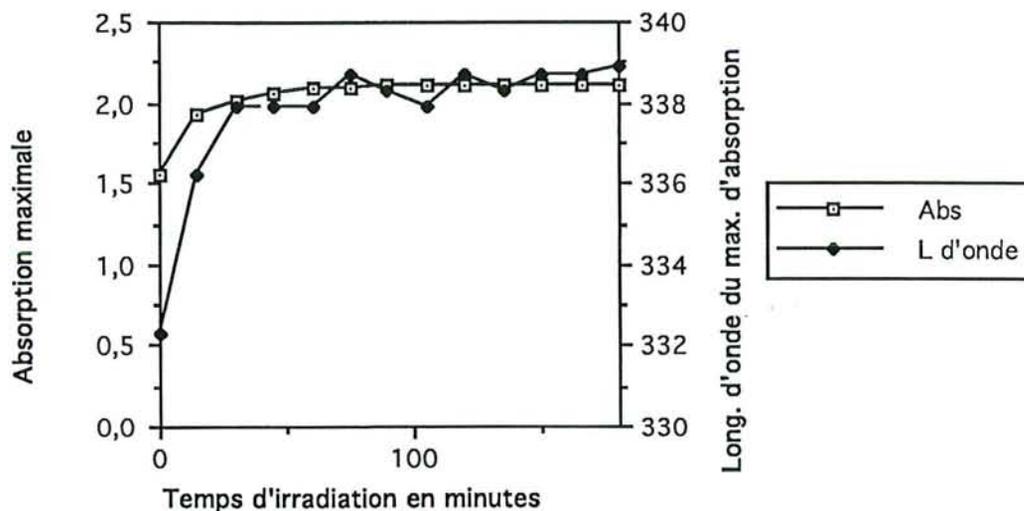


Figure 9b : A2

FIGURES 9 : Variations de l'absorption maximale et déplacement de la longueur d'onde du maximum d'absorption dans le domaine UV-visible des solutions d'antioxydants et de AES en fonction du temps d'irradiation

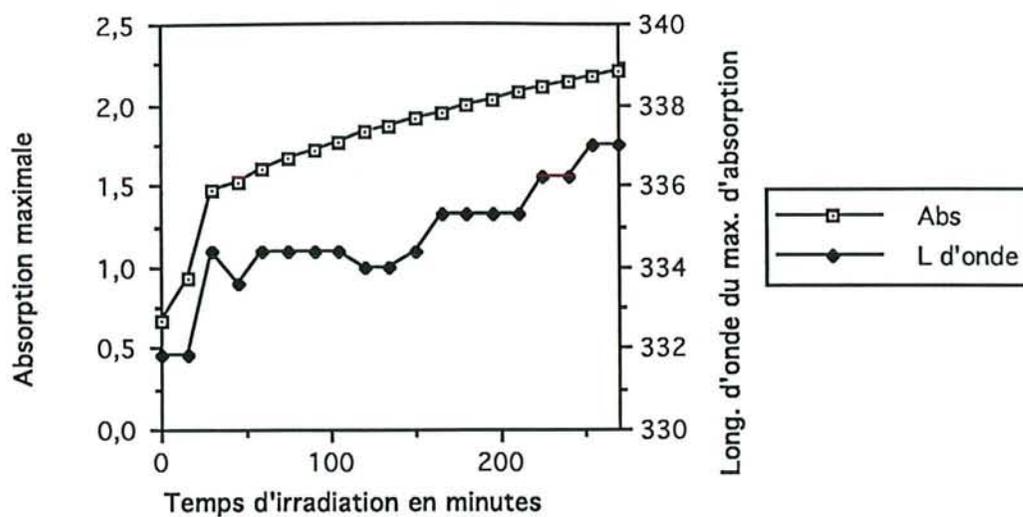


Figure 9c : A3

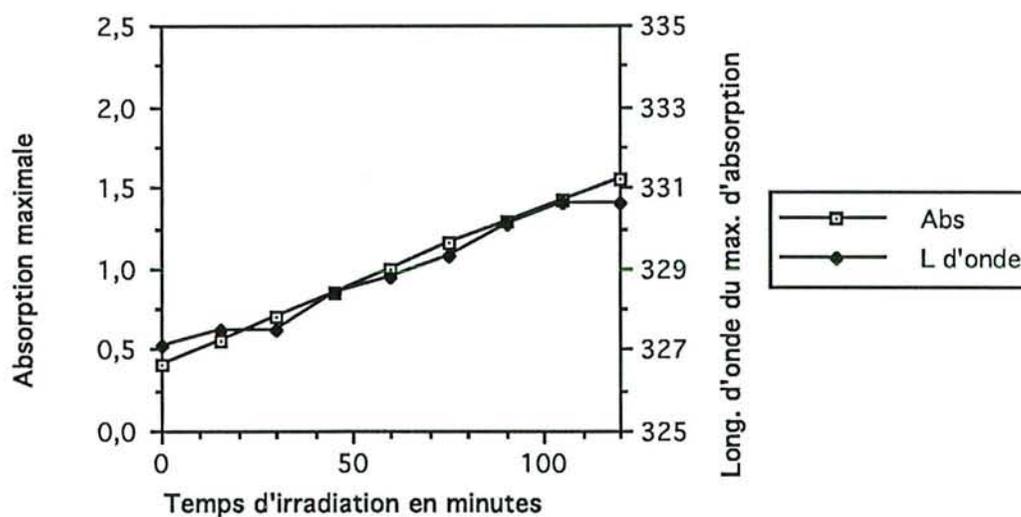


Figure 9d : A4

FIGURES 9 (suite): Variations de l'absorption maximale et déplacement de la longueur d'onde du maximum d'absorption dans le domaine UV-visible des solutions d'antioxydants et de AES en fonction du temps d'irradiation

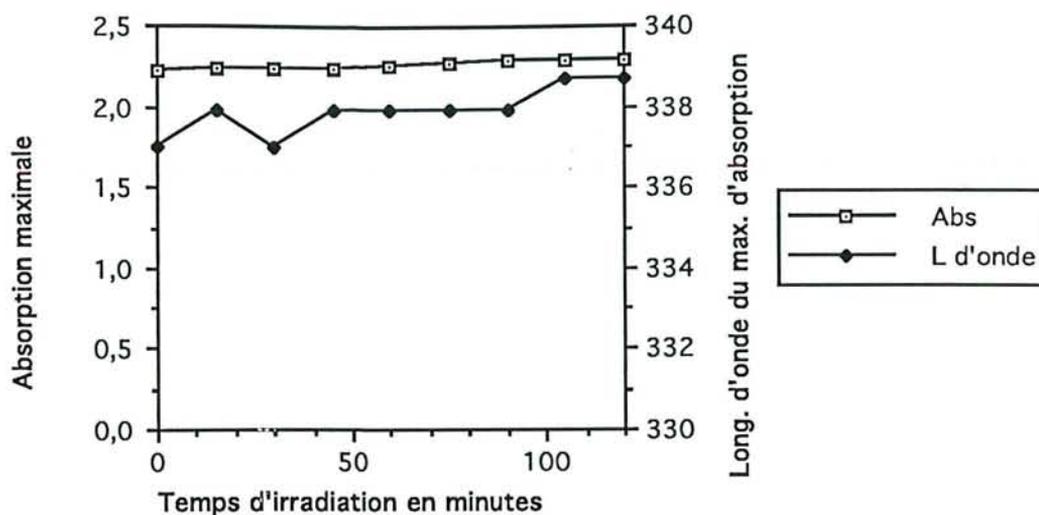


Figure 9e : I1

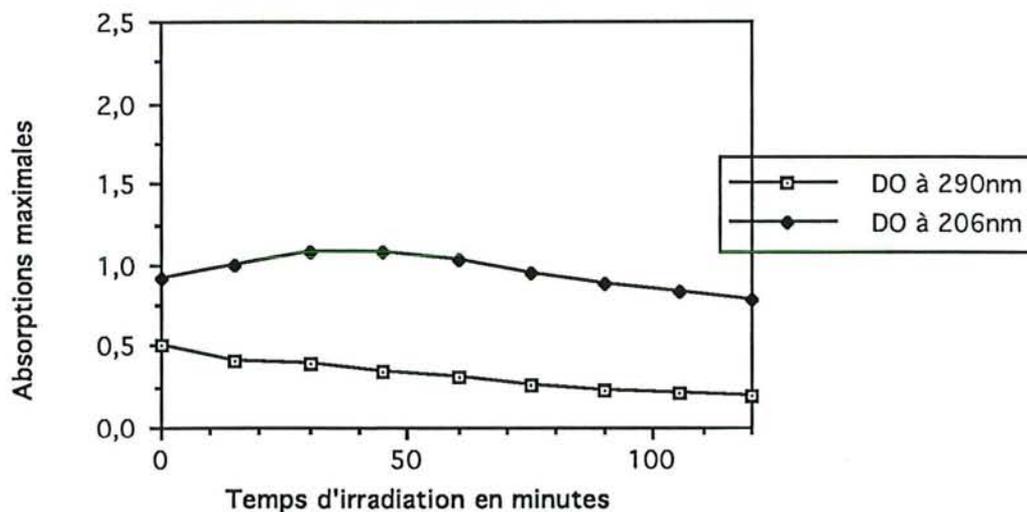


Figure 9f : I2

FIGURES 9 (suite) : Variations de l'absorption maximale et déplacement de la longueur d'onde du maximum d'absorption dans le domaine UV-visible des solutions d'antioxydants et de AES en fonction du temps d'irradiation

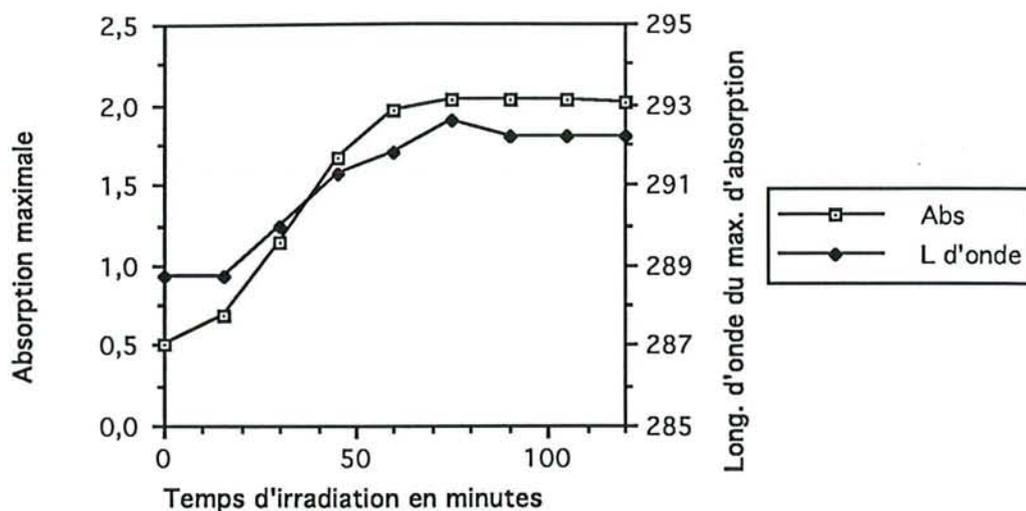


Figure 9g : H1

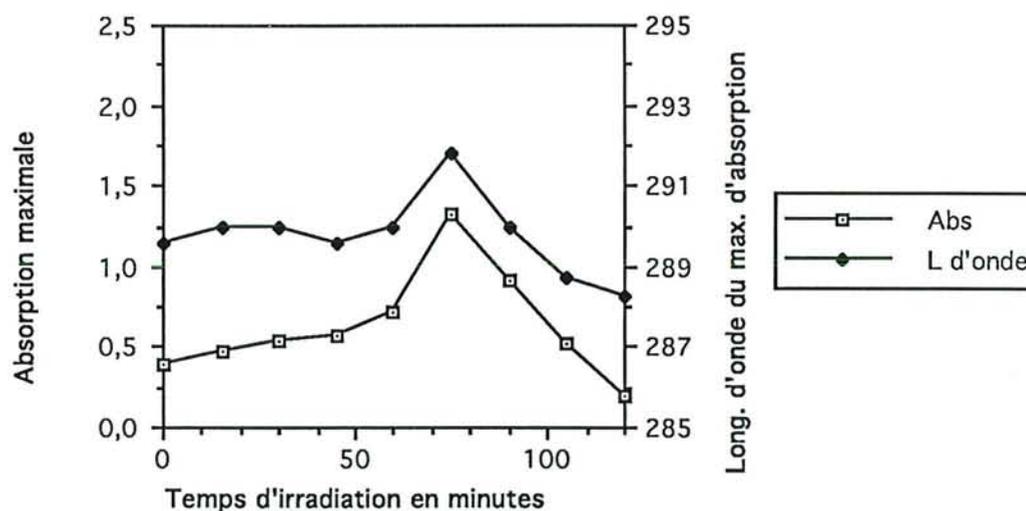


Figure 9h : H2

FIGURES 9 (suite): Variations de l'absorption maximale et déplacement de la longueur d'onde du maximum d'absorption dans le domaine UV-visible des solutions d'antioxydants et de AES en fonction du temps d'irradiation

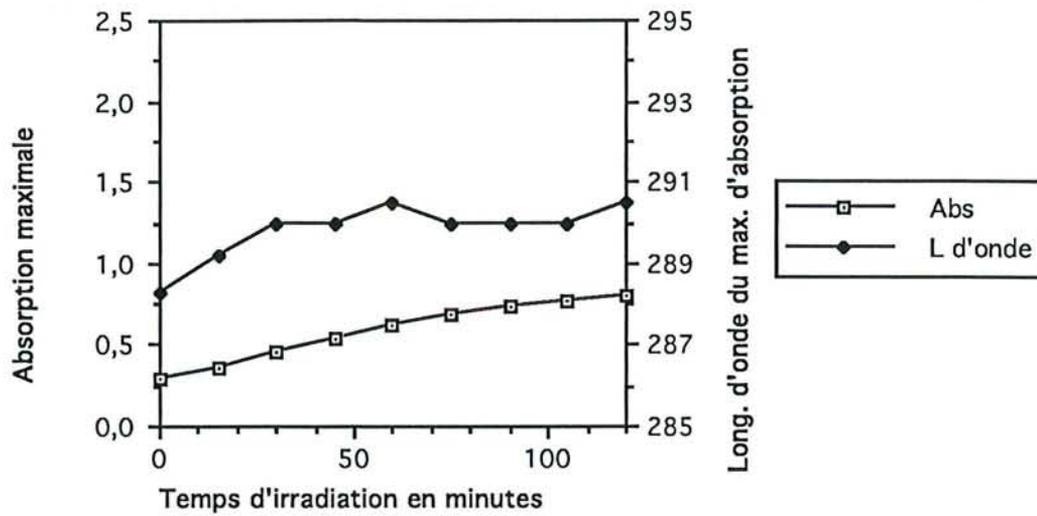


Figure 9 i : H3

FIGURES 9 (suite) : Variations de l'absorption maximale et déplacement de la longueur d'onde du maximum d'absorption dans le domaine UV-visible des solutions d'antioxydants et de AES en fonction du temps d'irradiation

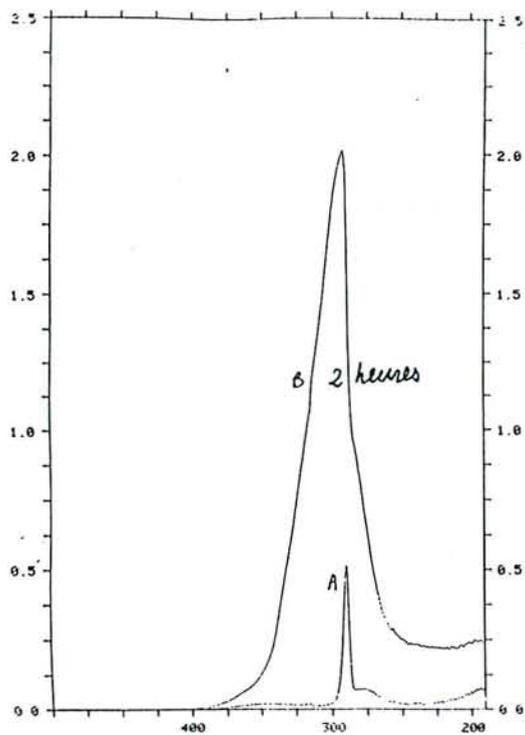


Figure 10a : H1

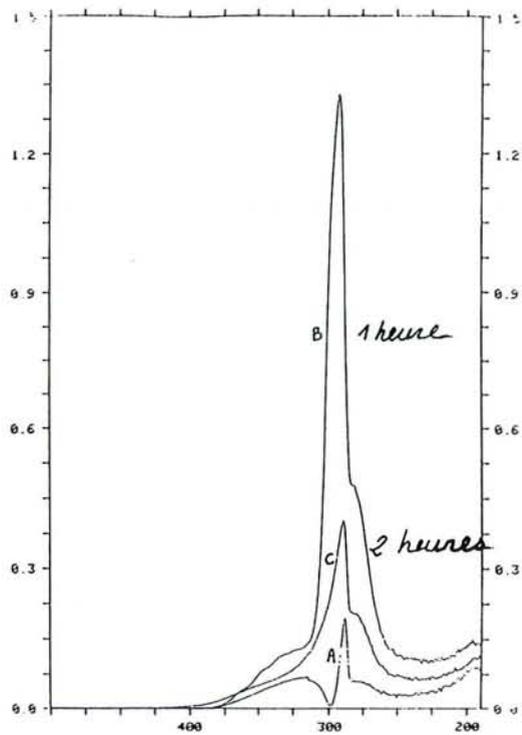


Figure 10b : H2

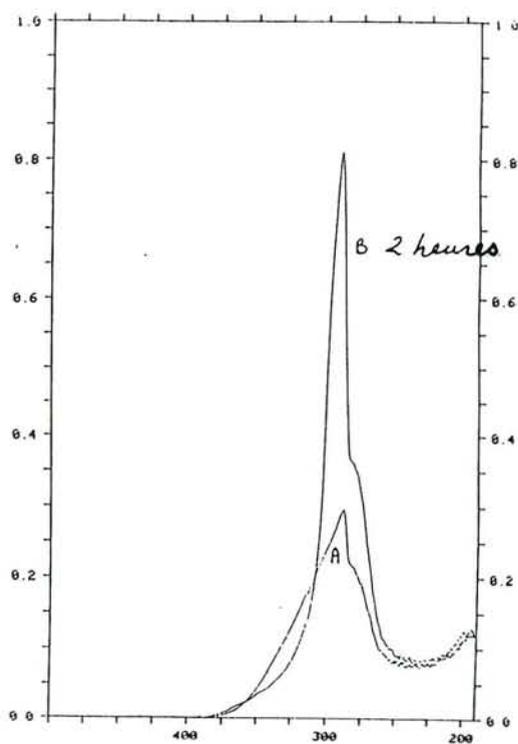


Figure 10c : H3

FIGURES 10 : Spectres d'absorption UV-visible avant (A) et après irradiation (B et C) des solutions de AES dans le xylène

résulte une coloration jaunâtre. Ce jaunissement participe à l'altération de la couleur du matériau auquel ces composés sont ajoutés.

Ces résultats montrent que, pour éviter la consommation de l'antioxydant et par conséquent le jaunissement dû à sa photodégradation, il faudra protéger ces stabilisants du rayonnement par exemple par l'addition d'absorbeurs UV. Ainsi, l'effet d'écran de ces composés va limiter non seulement la photodégradation du matériau lui-même, mais aussi celle de tous les additifs photochimiquement instables.

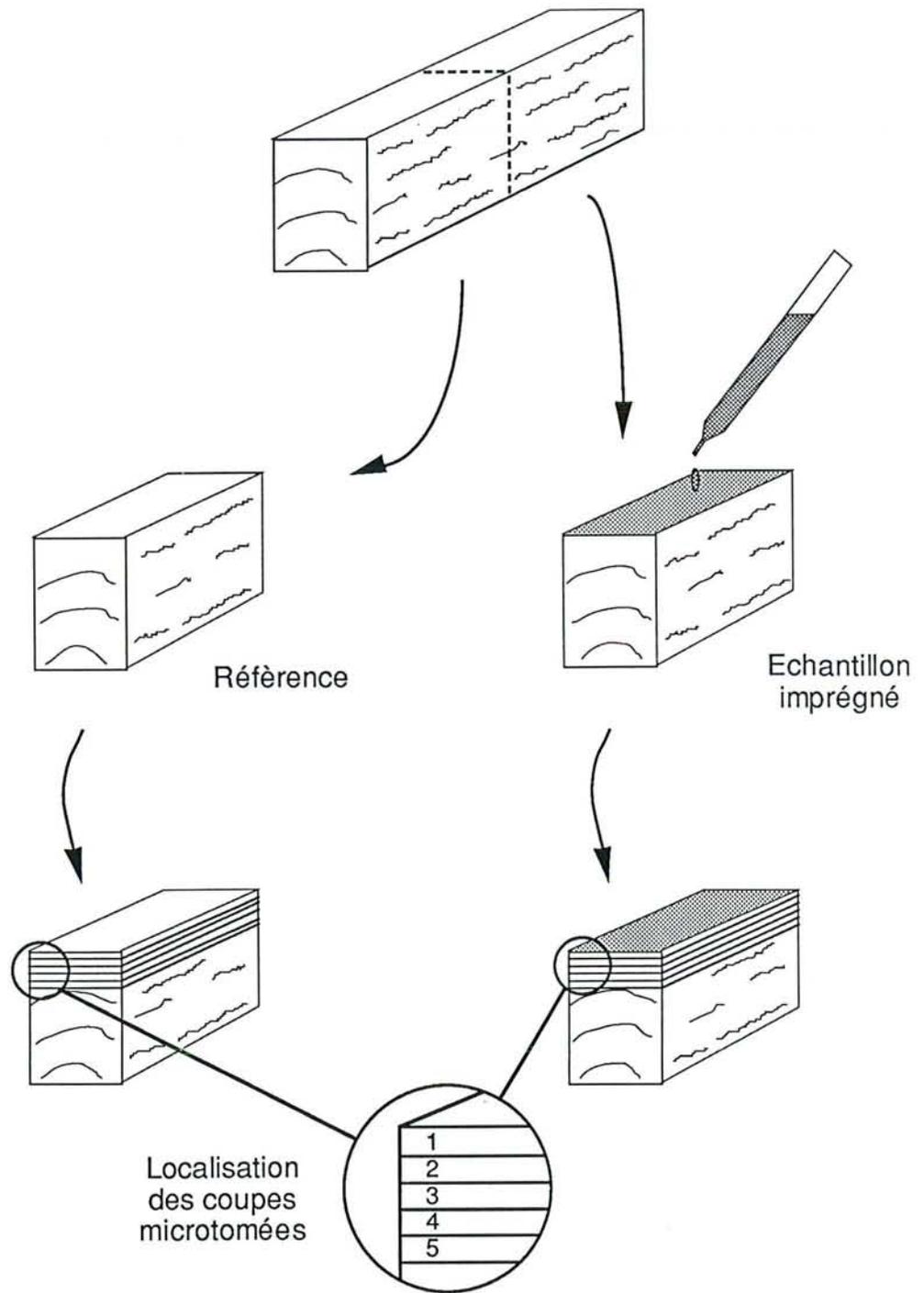
Toutefois, la protection de l'antioxydant par un absorbeur UV n'est possible que s'ils ne présentent pas d'interactions.

Le composé I2 est un antioxydant de la famille des hydroquinones. En solution dans le xylène, il présente dans le proche UV une bande d'absorption intense centrée à 300 nm (figures 8f et 9f). L'irradiation de cette solution montre l'instabilité photochimique de ce produit : après 2 heures d'irradiation avec un flux lumineux moyen d'environ 15 mW/cm² à 360 nm, on observe une augmentation de l'absorption dans le proche UV ($\lambda > 320$ nm) et même dans le visible ($\lambda > 400$ nm) tandis que la bande d'absorption à 300 nm diminue fortement. Au cours de l'irradiation, il se forme des photoproduits porteurs de chromophores absorbant en queue de bande jusque dans le visible ; on peut penser qu'ils sont de type quinonique. Comme pour les antioxydants phénoliques, cet additif doit être protégé du rayonnement par un absorbeur UV.

IV-1-3- Amines encombrées stériquement (AES)

Les trois composés de cette famille que nous avons étudiés sont rapidement photodégradés en formant des photoproduits qui absorbent dans le proche UV (figures 10). A l'intérieur de cette famille, les substituants ont une grande influence sur le comportement photochimique comme le montrent les spectres avant et après irradiation. La protection de ces AES par des absorbeurs UV paraît nécessaire ; en effet, ces composés, pour être performants dans la stabilisation des polymères, n'ont pas besoin d'absorber le rayonnement car ils réagissent sur les espèces transitoires générées lors de l'irradiation (par exemple, piègeage des radicaux).

Comme le composé H1, I1 possède les deux fonctions amine et phénol encombrées stériquement. Il présente toutefois



$$\Delta DO = \Delta DO_{Ii} - \Delta DO_{Ri}$$

FIGURE 11 : Procédure expérimentale pour l'étude de la pénétration des additifs dans le bois de Sapin.

une photochimie différente (figures 8e et 9e). Des chromophores présents dans sa structure chimique lui permettent d'absorber dans le proche UV (λ_{max} de 350 nm) avec un coefficient d'extinction molaire élevé. Ce composé possède une bonne stabilité photochimique et peut donc être aussi utilisé comme un écran UV.

IV-2- ETUDE DE LA PENETRATION DU BOIS PAR LES ADDITIFS

Si, pour la stabilisation des polymères de synthèse, il est possible d'incorporer les additifs en masse lors de la préparation de la résine, il n'en est pas de même pour un matériau naturel comme le bois. Il nous est donc apparu important de suivre la pénétration des stabilisants dans un échantillon de bois massif. Pour cela, nous avons mis en surface d'une plaquette de bois de Sapin une solution très concentrée de l'additif étudié. Après un stockage à l'obscurité pour permettre l'évaporation du solvant, nous avons préparé au microtome des coupes successives d'épaisseur contrôlée. En suivant par spectroscopie d'absorption UV-visible la différence de densité optique, à une longueur d'onde où l'additif absorbe, entre une coupe imprégnée et une coupe non imprégnée issue d'un échantillon massif voisin de celui étudié (figure 11), nous avons pu tracer un profil de la concentration de stabilisant en fonction de l'épaisseur et donc estimer la pénétration de ce composé dans la structure du bois. Cette étude a été faite sur l'absorbeur UV3 et l'antioxydant A3. Nous avons observé que l'absorbeur UV pénétrait peu dans la structure du bois ($< 200 \mu\text{m}$). Il faut toutefois noter que cette profondeur de la pénétration est suffisante pour protéger un échantillon de bois massif car les réactions de photodégradation sont des réactions de surface.

Le faible coefficient d'extinction molaire des solutions d'antioxydant dans le domaine proche UV rend l'étude de leur pénétration dans le bois délicate ; on a toutefois, pour le composé A3, pu l'estimer supérieure à $400 \mu\text{m}$ (ROCABOY, 1989). Cette pénétration de l'antioxydant est intéressante car nous avons vu que ce composé est peu stable photochimiquement et seules les molécules présentes en profondeur et donc non atteintes par le rayonnement ne seront pas dégradées. De plus, comme nous l'avons déjà vu en solution, l'addition simultanée d'un absorbeur UV devrait permettre de protéger l'antioxydant.

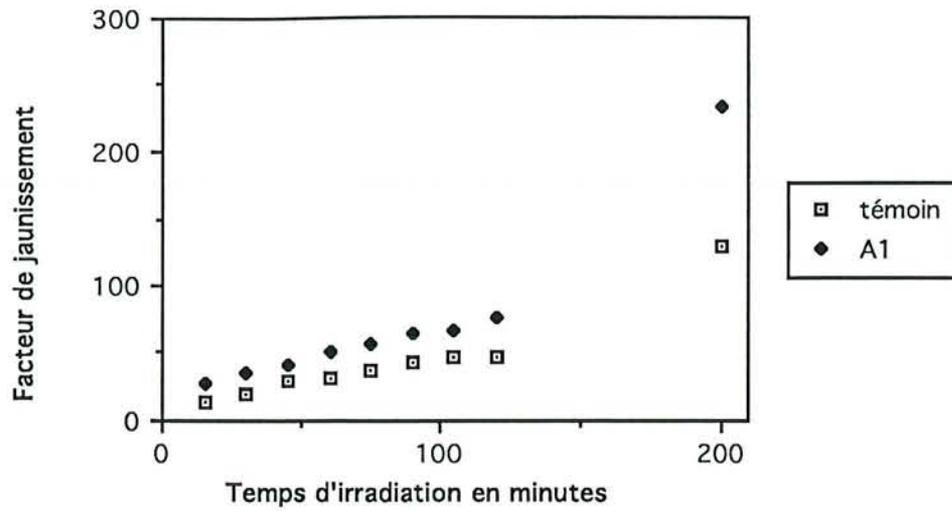


Figure 12a : A1

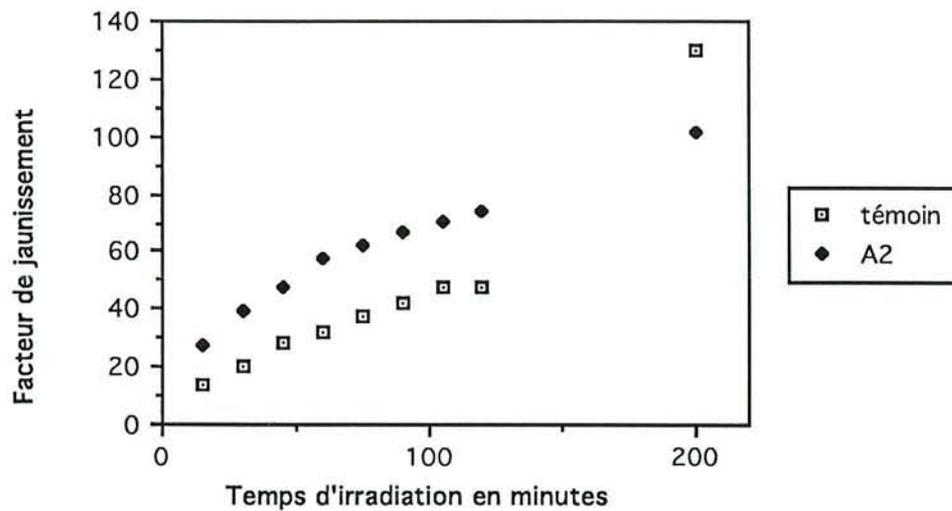


Figure 12b : A2

FIGURES 12 : Variations du facteur de jaunissement en fonction du temps d'irradiation de coupes de bois de Sapin traitées avec les solutions d'antioxydants

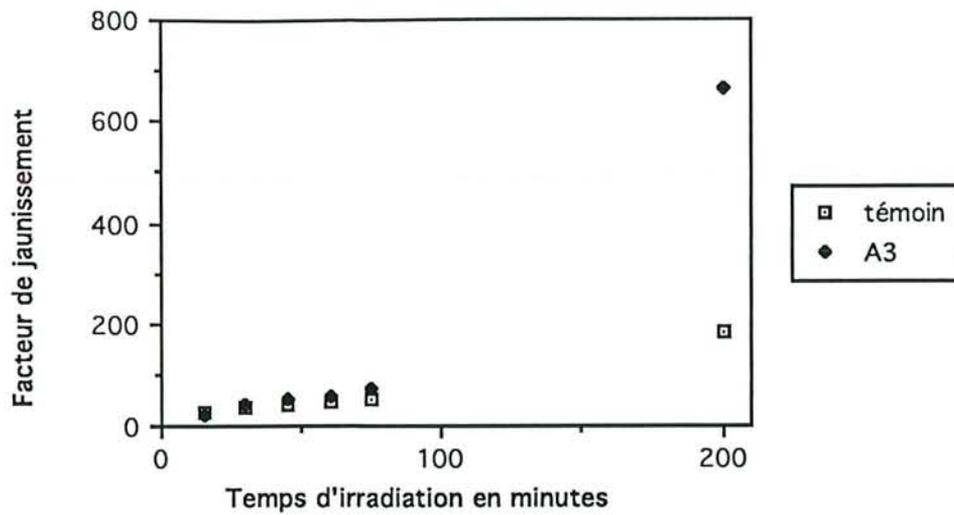


Figure 12c : A3

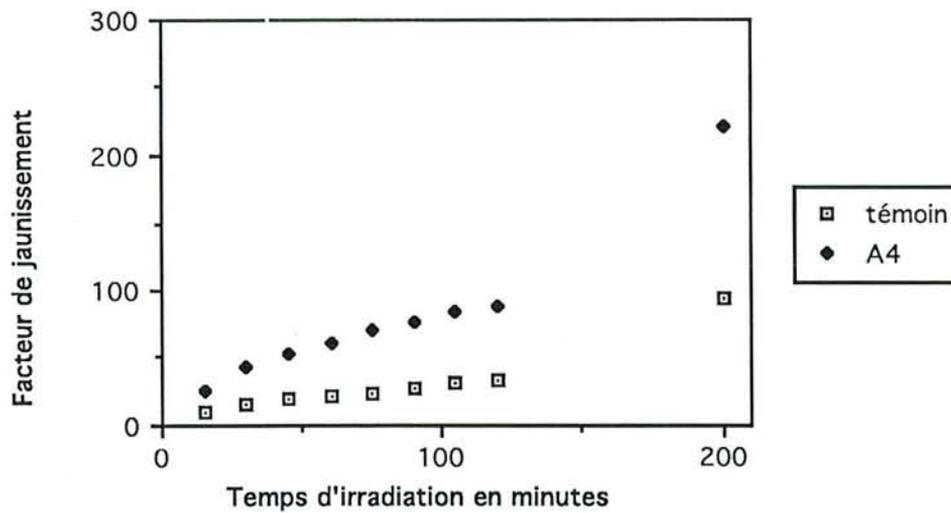


Figure 12d : A4

FIGURES 12 (suite) : Variations du facteur de jaunissement en fonction du temps d'irradiation de coupes de bois de Sapin traitées avec les solutions d'antioxydants

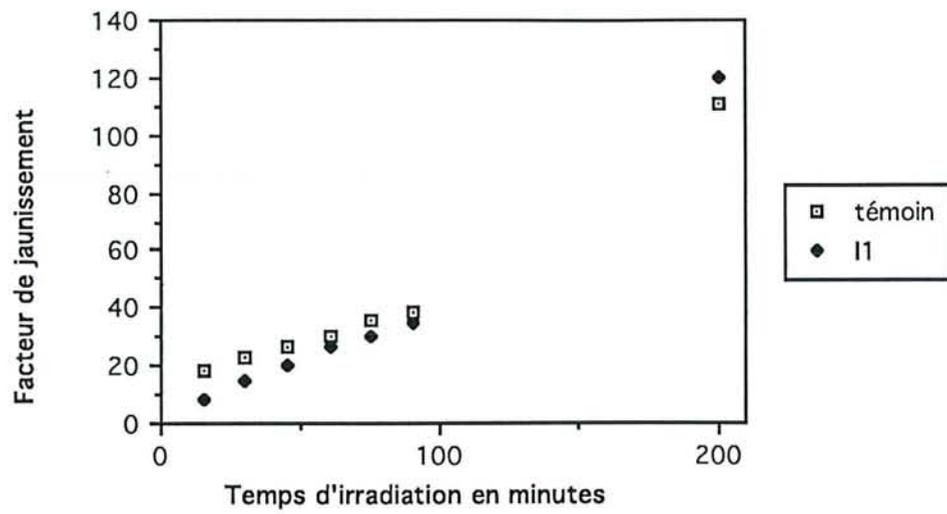


Figure 12e : I1

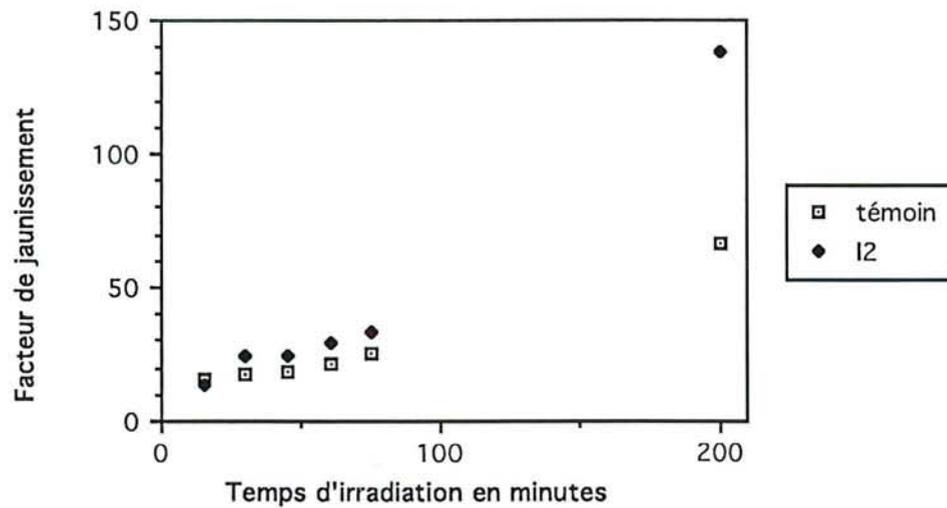


Figure 12f : I2

FIGURES 12 (suite) : Variations du facteur de jaunissement en fonction du temps d'irradiation de coupes de bois de Sapin traitées avec les solutions d'antioxydants

IV-3- ETUDE DE LA PHOTOSTABILISATION DE LA COULEUR DU SAPIN

IV-3-1- Performances des additifs utilisés seuls

Pour tester les performances des systèmes stabilisants, nous avons suivi la variation avec la durée d'irradiation de la densité optique à 430 nm d'échantillons traités et d'un échantillon témoin non traité. Pour s'affranchir des écarts de ligne de base, nous avons ramené la densité optique à 700 nm à une valeur nulle car, à cette longueur d'onde, aucun des constituants du bois n'absorbe.

Pour une meilleure visualisation des performances des additifs, nous avons défini un facteur de jaunissement J par la relation :

$$J = \frac{DO_{t(430\text{ nm})} - DO_{\text{initial}(430\text{ nm})}}{DO_{\text{initial}(430\text{ nm})}} \times 100$$

$DO_{t(430\text{ nm})}$ représente la densité optique après un temps t d'irradiation, à 430 nm.

$DO_{\text{initial}(430\text{ nm})}$ est la densité optique avant irradiation, à 430 nm.

Les courbes des figures 12 à 14 ne doivent pas être comparées entre elles car elles correspondent à des séries de mesures différentes pour lesquelles la provenance des échantillons et le flux lumineux émis par la lampe varient.

Les échantillons sont traités par trempage court de 15 minutes dans des solutions acétoniques d'additifs à 5%.

Les antioxydants de type phénolique ne sont pas efficaces pour freiner le jaunissement (figures 12a, b, c et d) et au contraire, ils l'accélèrent, surtout le composé A3. Après 200 minutes d'irradiation, l'échantillon traité avec A3 a subi un jaunissement de 665% alors que l'échantillon témoin n'a jauni que de 182,1% (figure 12c).

I2 présente un comportement voisin de celui des AES (figure 12f). Il est légèrement efficace en début d'irradiation

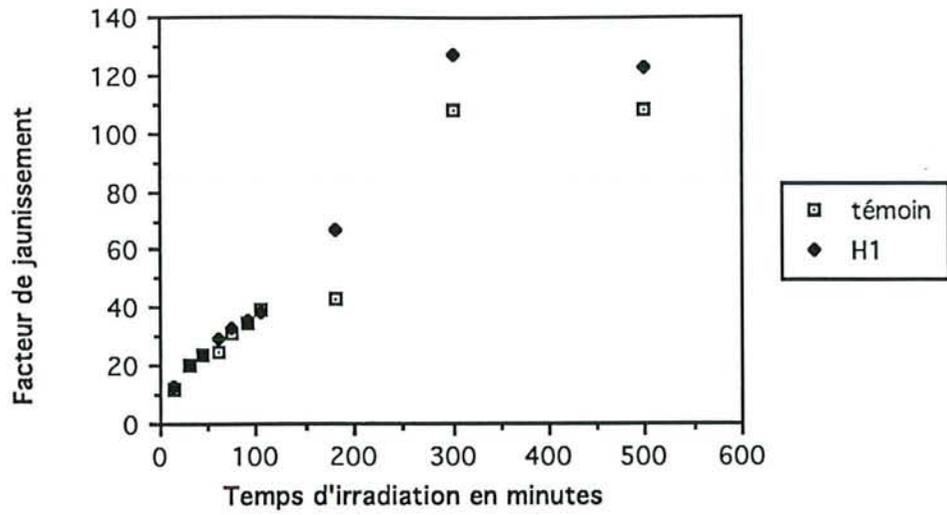


Figure 13a : H1

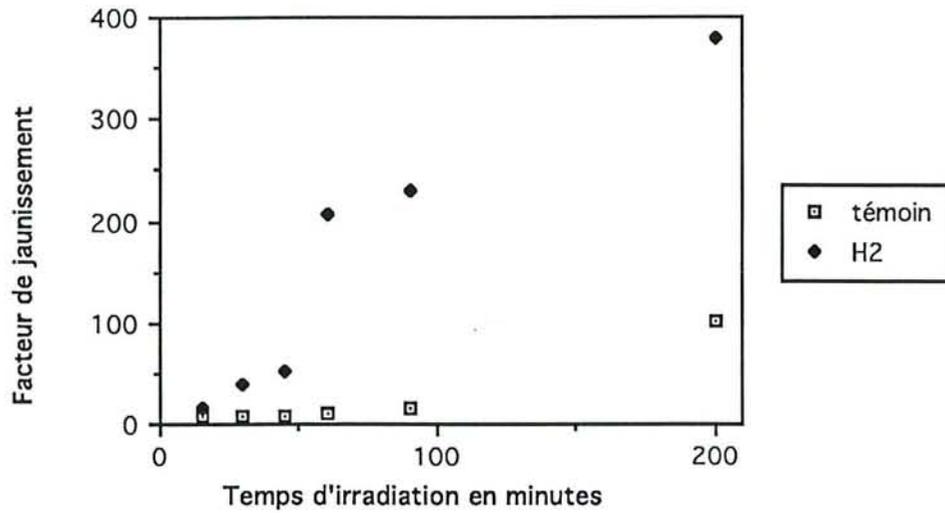


Figure 13b : H2

FIGURES 13 : Variations du facteur de jaunissement en fonction du temps d'irradiation de coupes de bois de Sapin traitées avec des solutions de AES

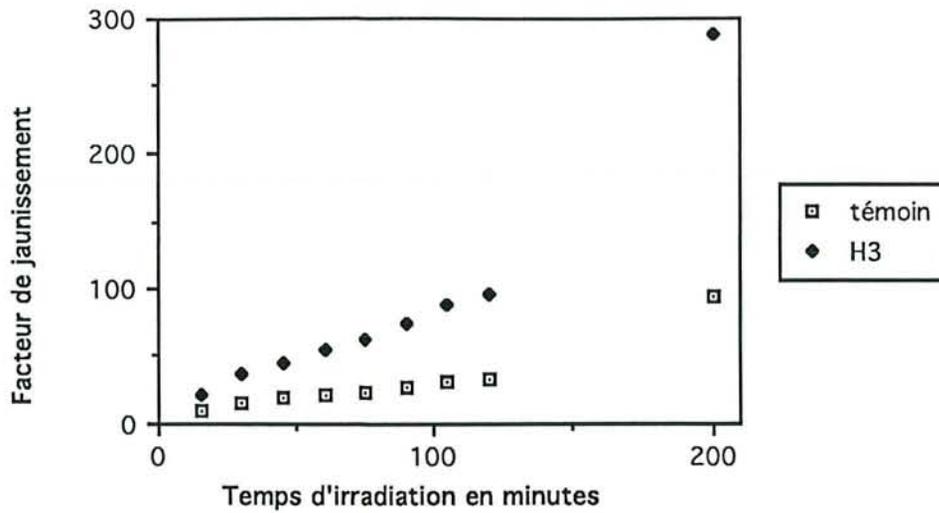


Figure 13c : H3

FIGURES 13 (suite) : Facteurs de jaunissement en fonction du temps d'irradiation de coupes de bois de sapin traitées avec des solutions de AES

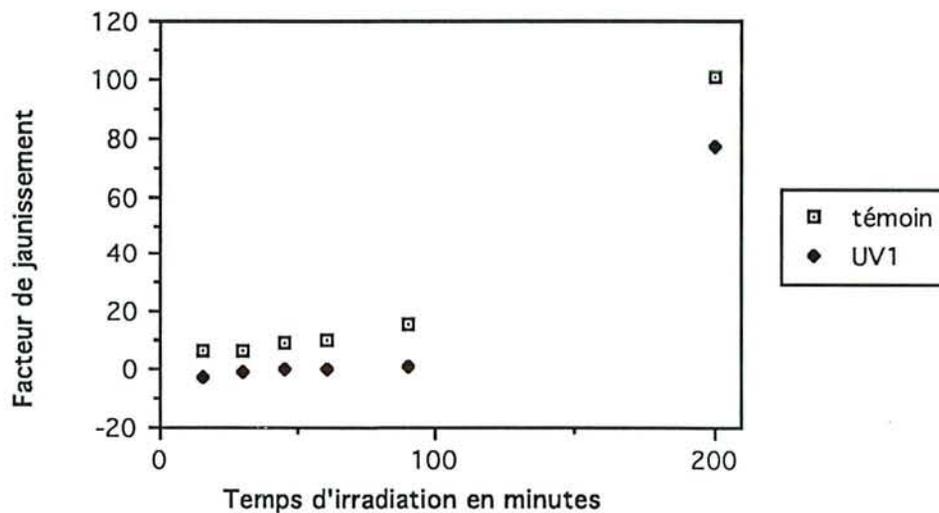


Figure 14a : UV1

FIGURES 14 : Variations du facteur de jaunissement en fonction du temps d'irradiation de coupes de bois de Sapin traitées avec des solutions d'absorbants UV

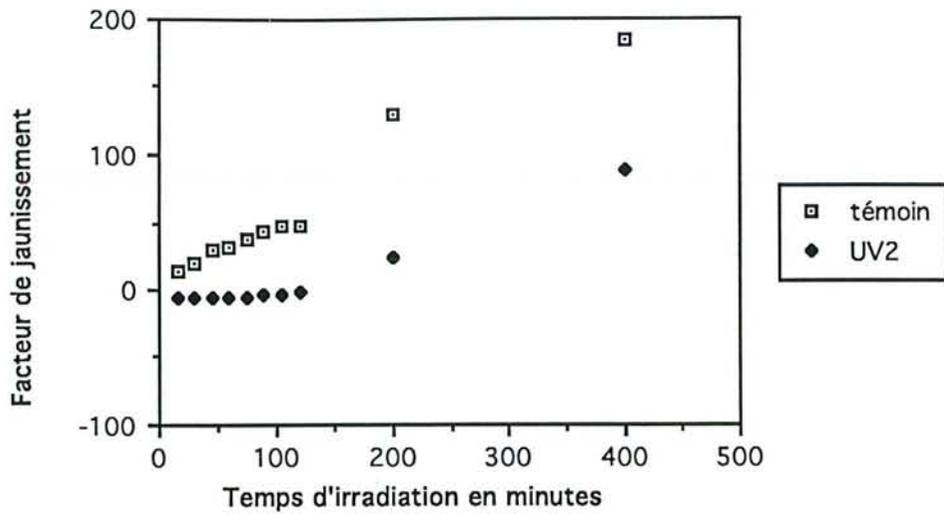


Figure 14b : UV2

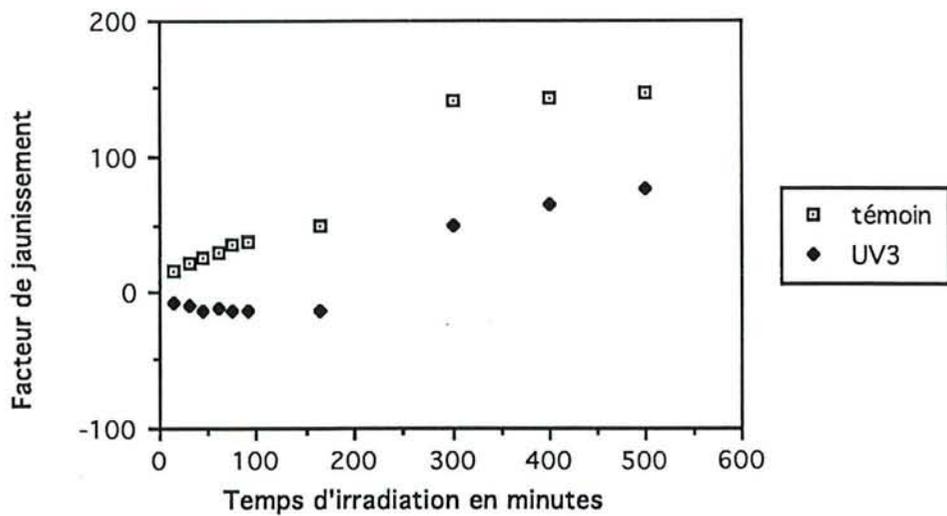


Figure 14c : UV3

FIGURES 14 (suite) : Variations du facteur de jaunissement en fonction du temps d'irradiation de coupes de bois de Sapin traitées avec des solutions d'absorbants UV

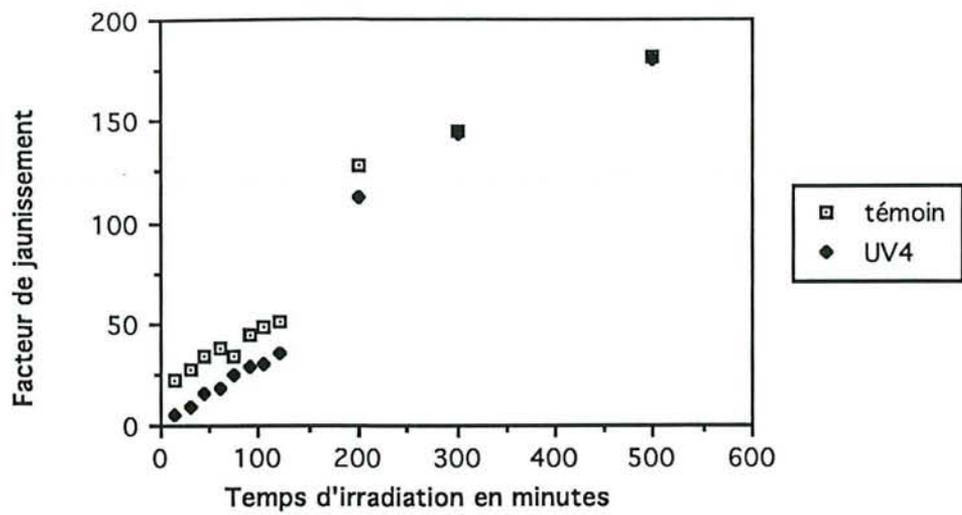


Figure 14d : UV4

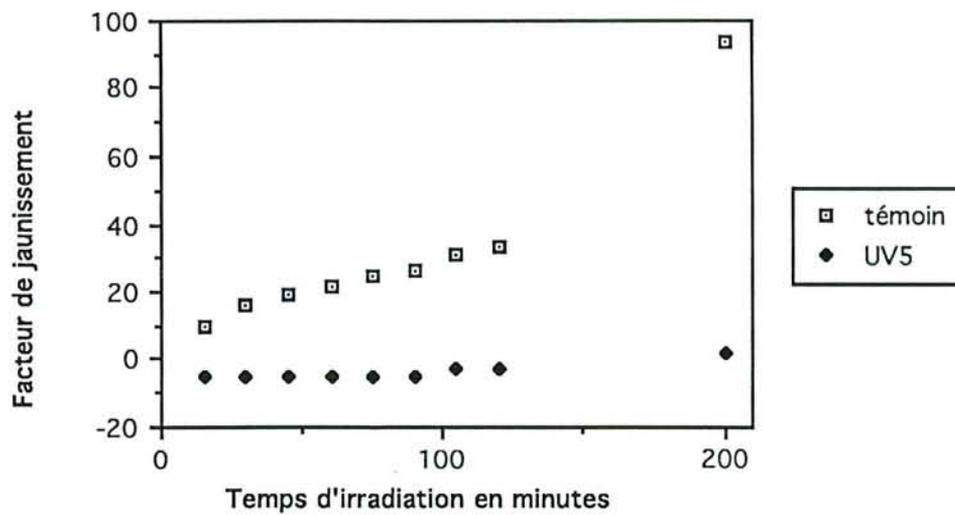


Figure 14e : UV5

FIGURES 14(suite): Variations du facteur de jaunissement en fonction du temps d'irradiation de coupes de bois de Sapin traitées avec des solutions d'absorbants UV

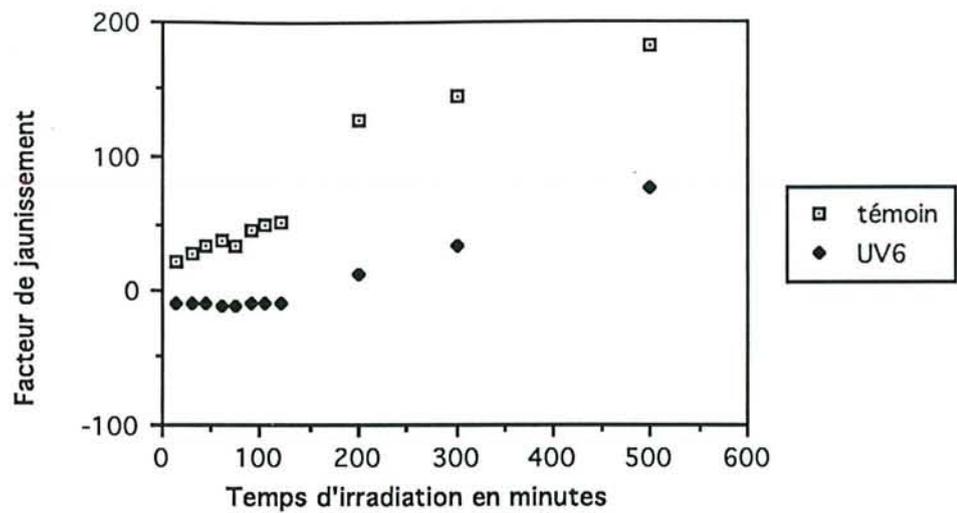


Figure 14f : UV6

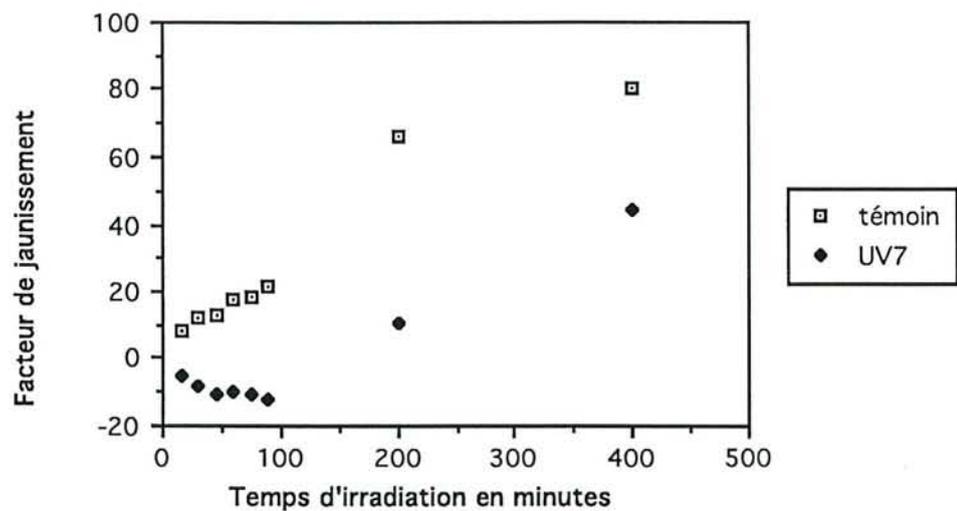


Figure 14g : UV7

FIGURES 14 (suite) : Variations du facteur de jaunissement en fonction du temps d'irradiation de coupes de bois de Sapin traitées avec des solutions d'absorbants UV

mais après 200 minutes d'irradiation, l'échantillon traité a subi un jaunissement plus important que le témoin (figure 12e).

Les AES testés ne présentent pas non plus une efficacité pour stabiliser la couleur du bois (figures 13). Comme les antioxydants phénoliques, ils favorisent une augmentation de la densité optique à 430 nm.

Les absorbeurs UV de la famille des benzotriazoles présentent des comportements différents suivant la nature des substituants (figures 14). Les composés UV2, 3, 5, 6 et 7 présentent des performances intéressantes pour les faibles durées d'exposition au rayonnement, le jaunissement est freiné mais pas totalement inhibé.

Le composé UV1 est très peu efficace ; il faut noter que ce stabilisant est un solide qui a tendance à recristalliser en surface (figure 14a).

Le composé UV4 a peu d'effet sur les modifications de couleur du sapin (figure 14d).

UV7 est un absorbeur de la famille des benzotriazoles contenant du polyéthylène glycol 300 (figure 14g). On observe en début d'irradiation un éclaircissement de l'échantillon (diminution de la DO à 430 nm). Cet éclaircissement pourrait être imputé à la présence de polyéthylène glycol dans la formulation.

IV-3-2- Performances des additifs en mélange

Les antioxydants et les AES étant peu stables photochimiquement, il nous a semblé intéressant de les utiliser en mélange avec un absorbeur UV qui protégerait à la fois le bois et les autres additifs.

Nous avons choisi l'absorbeur UV2 qui présente des performances intéressantes pour tester les antioxydants et les AES en mélange. Pour cela, des coupes microtomées de Sapin ont été traitées par des solutions comportant 5% d'antioxydant ou de AES et de l'absorbeur UV2 en concentration variable allant de 0% à 5%.

Pour chacun des systèmes stabilisants, nous avons mesuré la variation de couleur due au traitement lui-même.

Les modifications de couleur ont été quantifiées dans le système CIE Lab, en mesurant la variation des paramètres ΔL , Δa

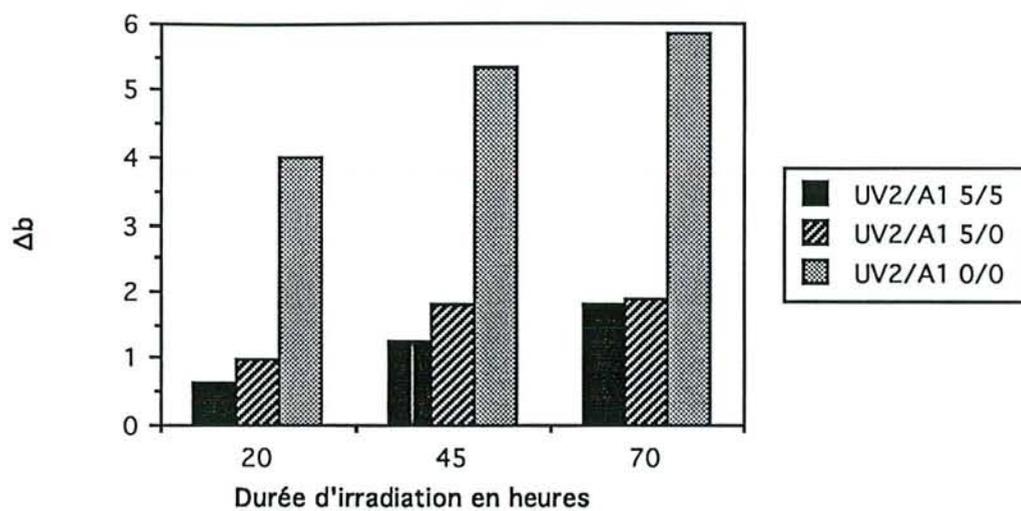


Figure 15a : A1

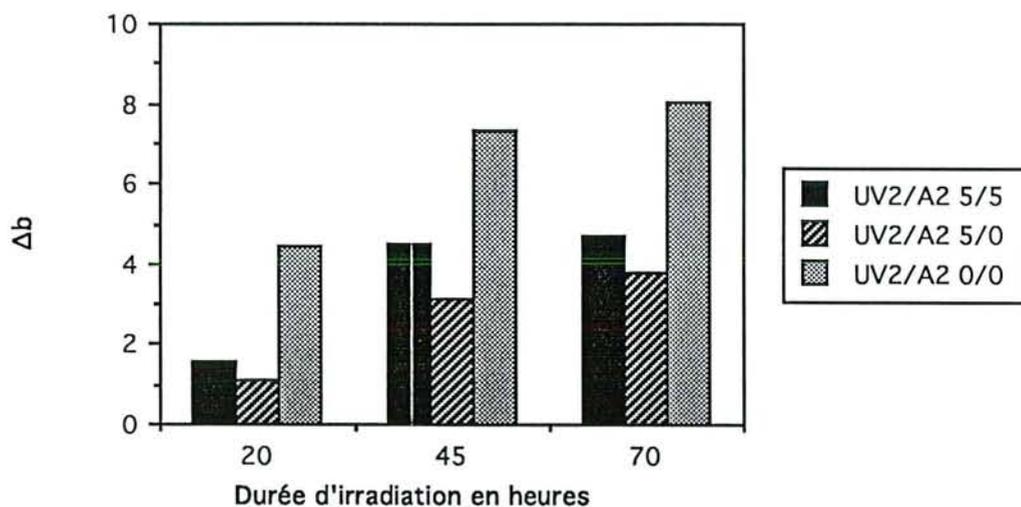


Figure 15b : A2

FIGURES 15 : Variations de Δb en fonction du temps d'irradiation de coupes de bois de Sapin non traitées, traitées avec l'absorbeur UV2 et traitées avec un mélange d'absorbeur UV2 et d'antioxydant

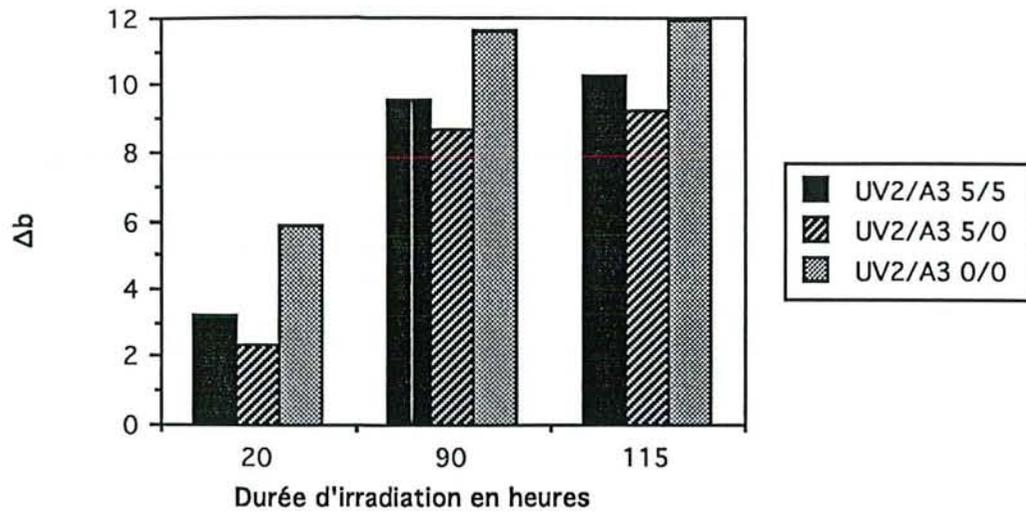


Figure 15c : A3

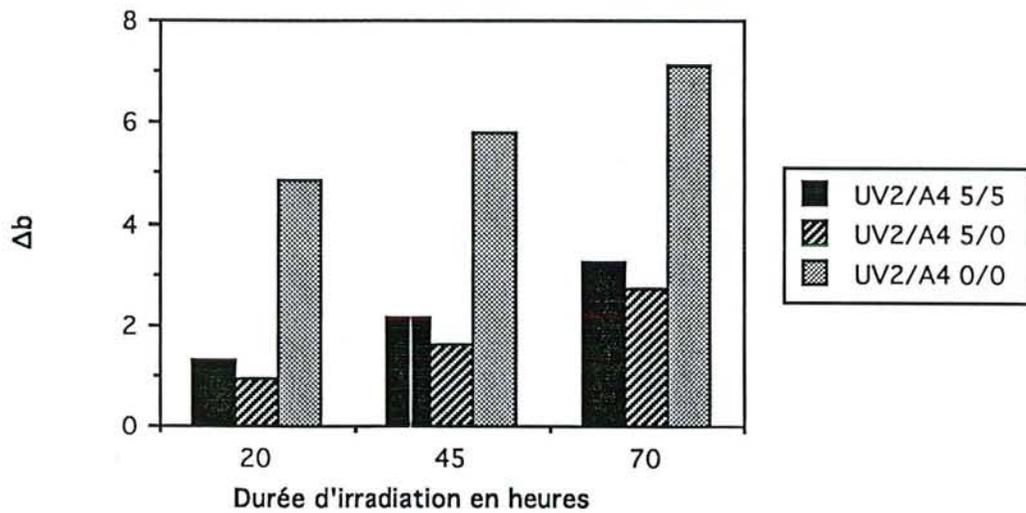


Figure 15d : A4

FIGURES 15 (suite) : Variations de Δb en fonction du temps d'irradiation de coupes de bois de Sapin non traitées, traitées avec l'absorbeur UV2 et traitées avec un mélange d'absorbeur UV2 et d'antioxydant

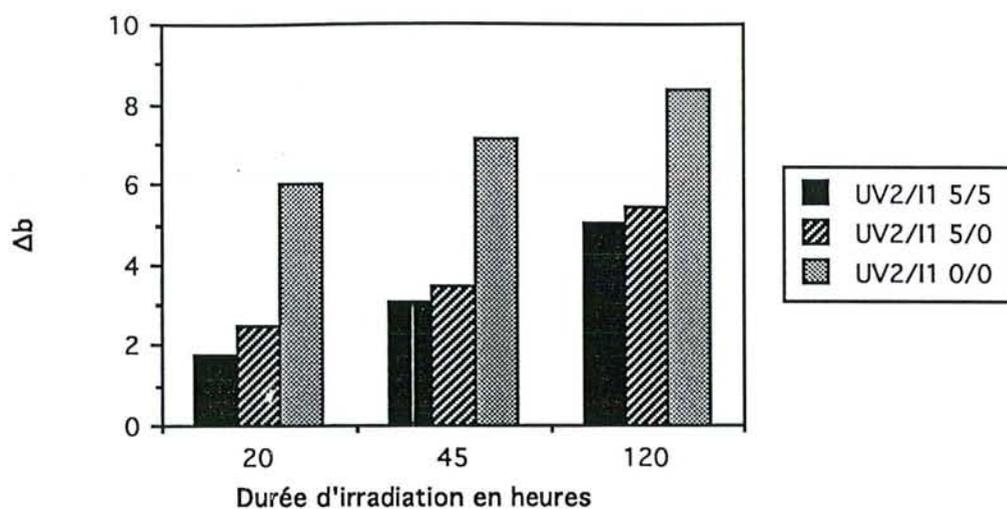


Figure 15e : I1

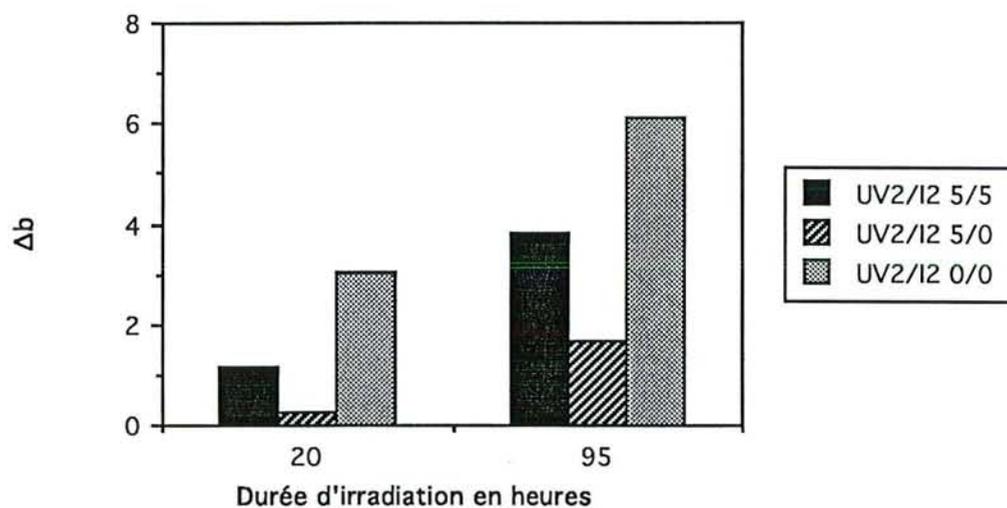


Figure 15f : I2

FIGURES 15 (suite) : Variations de Δb en fonction du temps d'irradiation de coupes de bois de Sapin non traitées, traitées avec l'absorbeur UV2 et traitées avec un mélange d'absorbeur UV2 et d'antioxydant

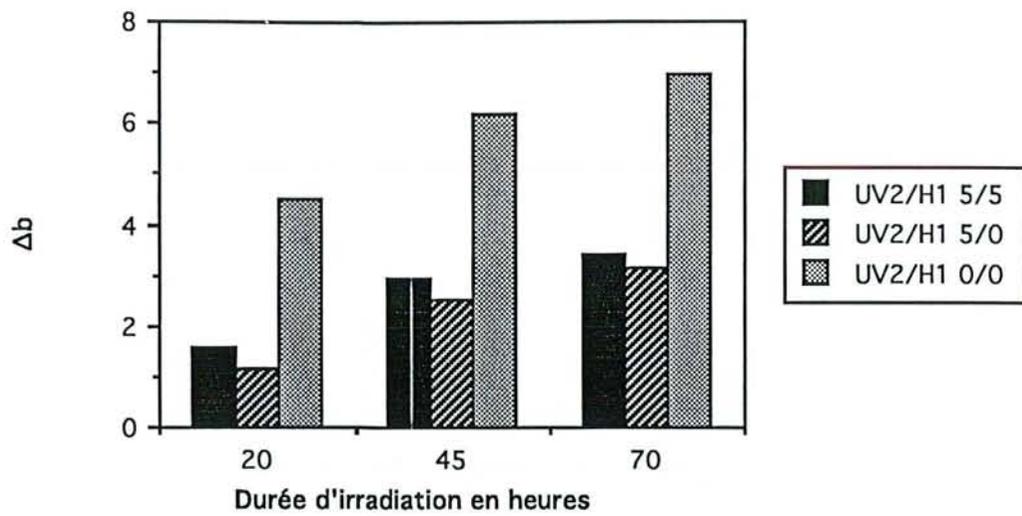


Figure 16a : H1

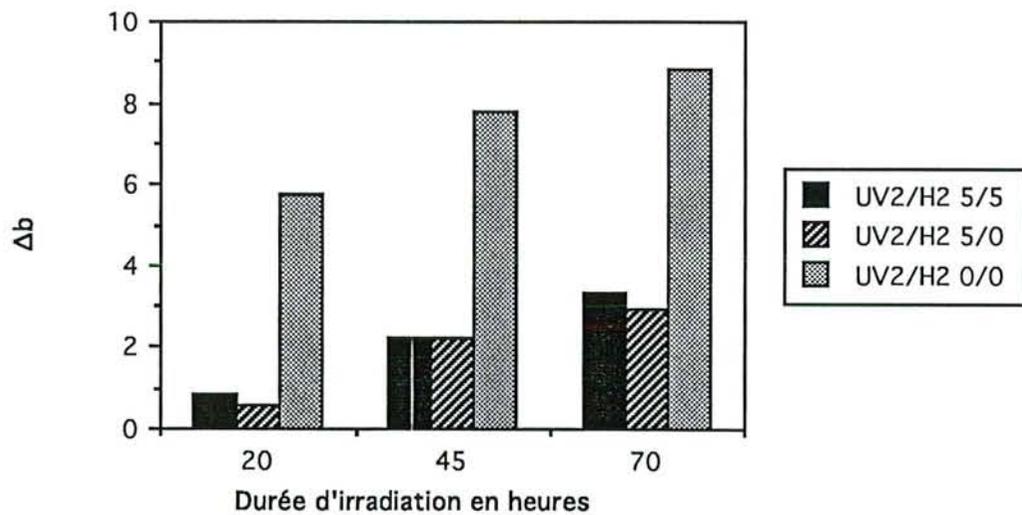


Figure 16b : H2

FIGURES 16 : Variations de Δb en fonction du temps d'irradiation pour des coupes de bois de Sapin non traitées, traitées avec l'absorbeur UV2 et traitées avec un mélange d'absorbeur UV2 et de AES

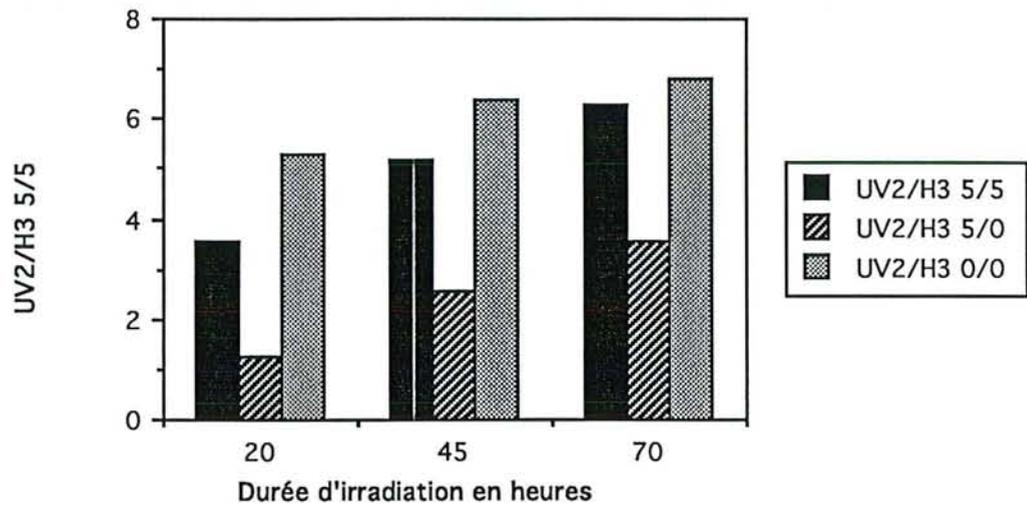


Figure 16c : H3

FIGURES 16 (suite) : Variations de Δb en fonction du temps d'irradiation pour des coupes de bois de Sapin non traitées, traitées avec l'absorbeur UV2 et traitées avec un mélange d'absorbeur UV2 et de AES

et Δb entre un échantillon traité irradié et un échantillon traité non irradié (TABLEAUX V à XIII en annexe 5). Ainsi, les valeurs indiquées dans ces tableaux donnent les variations des paramètres de couleur dues uniquement à l'irradiation et non à l'écart global de couleur entre un échantillon traité irradié et un échantillon non traité non irradié.

Comme nos échantillons sont sous forme de coupes minces, la variation de luminance ΔL est peu significative. Pour cette raison, les modifications de couleur dues à l'irradiation sont plus correctement représentées par la variation de chromaticité ΔC que par l'écart global de couleur ΔE .

Le paramètre Δb seul, qui correspond à la composante jaune-bleue de l'échantillon, peut également être utilisé pour suivre les changements de couleur d'un échantillon de Sapin puisque l'on a vu pour cette essence que l'irradiation induit essentiellement le jaunissement de l'échantillon.

Les mesures de Δb et celles de la densité optique à 430 nm sont tout à fait cohérentes et permettent de mesurer le même phénomène (jaunissement de l'échantillon).

En comparant pour les différents temps d'irradiation Δb pour un échantillon non traité et pour deux échantillons traités d'une part par l'absorbeur UV2 seul (5%) et d'autre part par un mélange de cet absorbeur UV2 (5%) et d'un des antioxydants ou AES (5%) (figures 15 et 16), nous observons que seule l'addition des composés A1 et I1 (figures 15a et 15e) apporte une amélioration de la protection par rapport à celle obtenue avec UV2 seul. Pour l'antioxydant A1, cette synergie ne semble pas durable ; après 70 heures, la protection du mélange est comparable à celle obtenue avec l'absorbeur seul.

Pour les deux mélanges UV2+A1 et UV2+I1 qui présentent une synergie intéressante, nous avons visualisé, pour différents temps d'irradiation, l'influence de la concentration en absorbeur UV2 dans le mélange stabilisant sur les variations de la différence de chromaticité ΔC et de la composante jaune-bleue Δb entre un échantillon traité irradié et un échantillon traité non irradié (figures 17 et 18).

Pour le système UV2+A1, l'échantillon le moins photodégradé après 20 heures d'irradiation est celui traité avec le mélange A1 5%/UV2 2%, après 45 heures d'irradiation, celui traité avec le mélange A1 5%/UV2 4% et après 70 heures

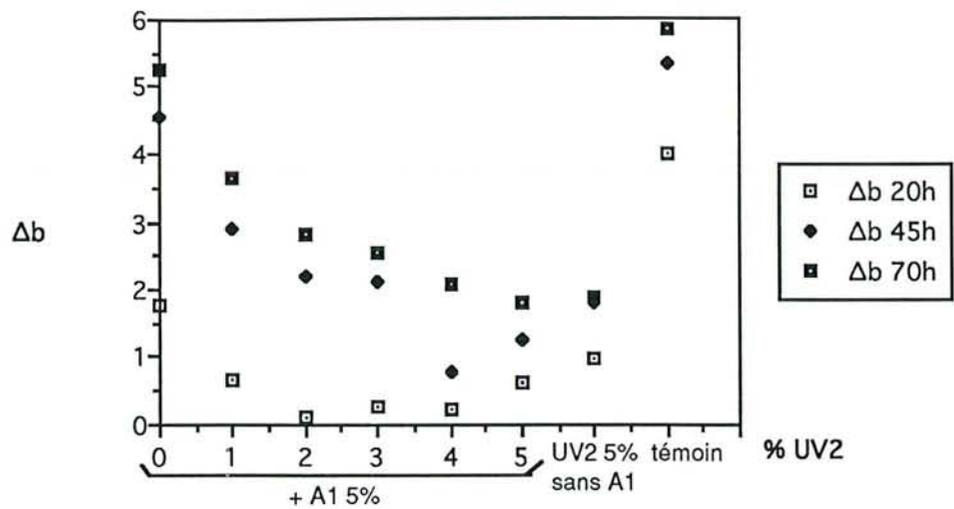


FIGURE 17 : Variations de Δb des coupes de bois de sapin en fonction de la concentration en absorbeur UV2 dans la solution de traitement (UV2+A1) pour différents temps d'irradiation.

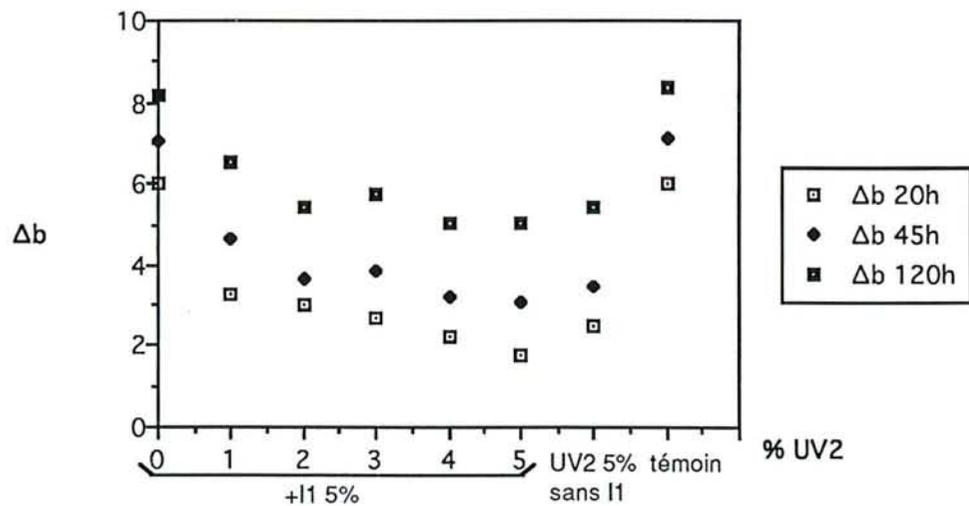


FIGURE 18 : Variations de Δb des coupes de bois de Sapin en fonction de la concentration en absorbeur UV2 dans la solution de traitement (UV2+I1) pour différents temps d'irradiation.

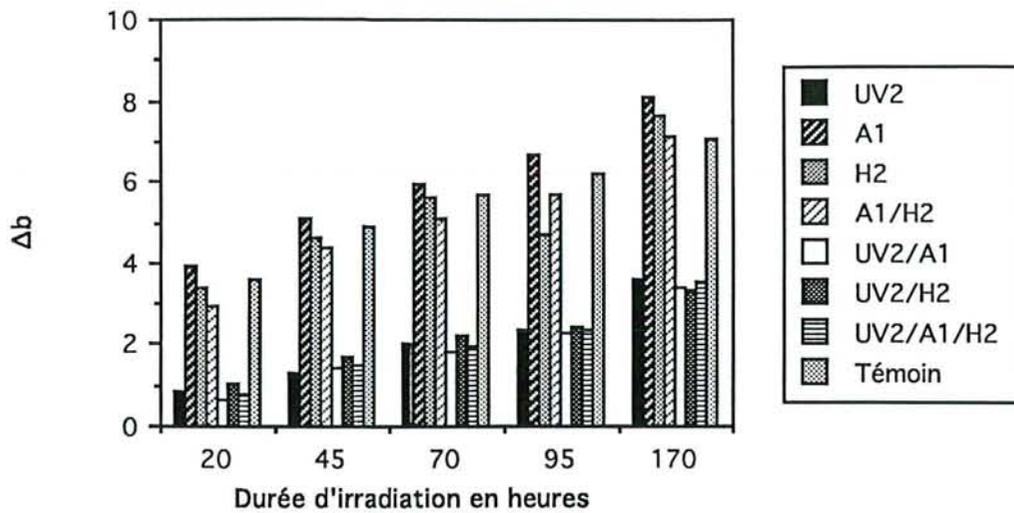


FIGURE 19 : Variations de Δb entre un échantillon traité non irradié et un échantillon traité irradié (effet de l'irradiation) en fonction du temps d'irradiation pour des coupes de bois de sapin non traitées et traitées avec tous les mélanges envisageables à partir de UV2, A1 et H2.

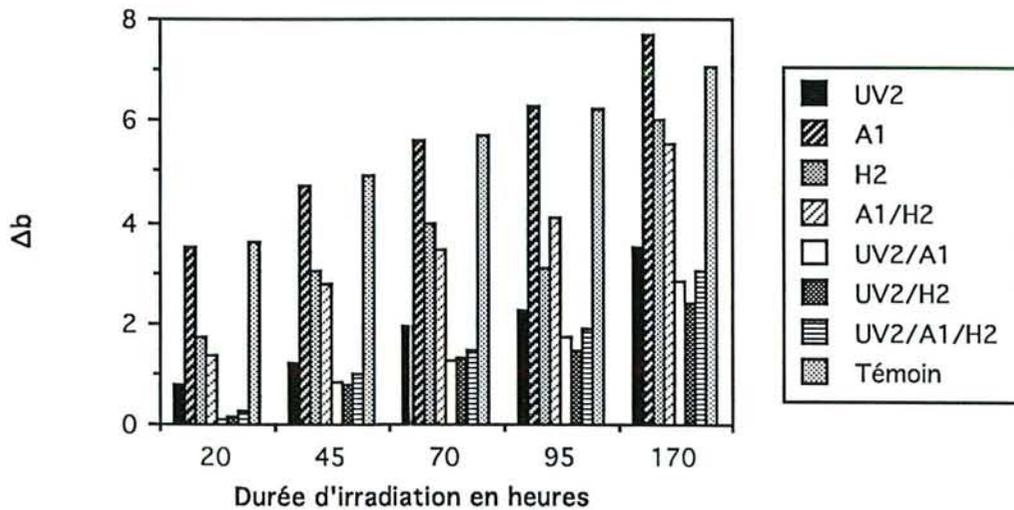


FIGURE 20 : Variations de Δb entre un échantillon non traité non irradié et un échantillon traité irradié (effet du traitement + effet de l'irradiation = effet global) en fonction du temps d'irradiation pour des coupes de bois de sapin non traitées et traitées avec tous les mélanges envisageables à partir de UV2, A1 et H2.

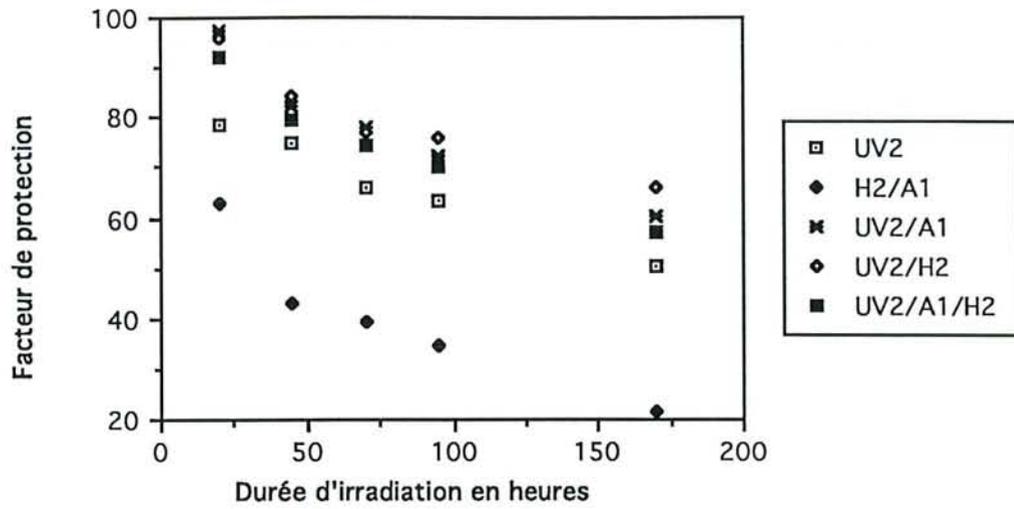


FIGURE 21 : Variations du facteur de protection (effet global) en fonction du temps d'irradiation pour des coupes de bois de Sapin non traitées et traitées avec tous les mélanges envisageables à partir de UV2, A1 et H2.

d'irradiation, celui traité avec le mélange A1 5%/UV2 5%, qui présente une stabilisation des coordonnées chromatiques très légèrement supérieure au traitement avec l'absorbeur UV2 seul. L'effet de synergie n'est donc pas durable.

Pour le mélange UV2 + I1, la meilleure synergie est obtenue avec le mélange UV2 5%/I1 5% pour les trois durées d'irradiation étudiées. La synergie est plus faible que dans le cas de UV2 + A1 et ne semble pas durable.

Pour compléter cette étude de la synergie des additifs des trois familles étudiées sur la stabilisation des changements de couleur du Sapin soumis à l'irradiation de type solaire, nous avons testé tous les mélanges envisageables à partir de solutions à 5% d'UV2 de A1 et de H2 (TABLEAU XIV en annexe 5, figure 19).

Pour comparer les performances de ces systèmes, nous avons suivi la variation avec la durée d'irradiation de la différence de la coordonnée chromatique jaune-bleue Δb entre un échantillon traité irradié et un échantillon traité non irradié. Nous notons que l'addition de H2 au mélange n'apporte pas une amélioration significative de l'efficacité.

Cette analyse ne permet pas de tenir compte des modifications de couleur induites par le traitement lui-même.

La différence Δb entre un échantillon traité non irradié et un échantillon non traité non irradié (TABLEAU XVa en annexe 5) dépend fortement du système stabilisant étudié.

Pour intégrer ce paramètre, nous avons suivi l'évolution en fonction du temps d'irradiation de la différence Δb entre un échantillon traité irradié et un échantillon témoin non traité non irradié (TABLEAU XVb en annexe 5, figure 20).

Les mélanges UV2 + A1 et UV2 + H2 présentent des performances remarquables. L'addition du composé H2 à A1 apporte une amélioration de l'efficacité qui reste conservée même aux fortes durées d'irradiation ; il faut noter que l'antioxydant A1 seul favorise le jaunissement de l'échantillon.

Pour un temps d'irradiation donné, nous pouvons exprimer le facteur de protection vis à vis du jaunissement par un système stabilisant par la relation :

$$\%protection = 100 \times \left[\frac{\Delta b_1 - \Delta b_2}{\Delta b_1} \right]$$

$\Delta b_1 = \Delta b$ échantillon non traité irradié

$\Delta b_2 = \Delta b$ échantillon traité irradié

Les variations de ce facteur avec la durée d'irradiation (figure 21) permettent de visualiser d'une part la synergie de ces additifs mis en mélange et d'autre part la durabilité de la protection apportée par les différents systèmes stabilisants étudiés.

Nous notons que les mélanges augmentent les performances de la protection mais n'améliorent pas sa durabilité.

Après 170 heures d'irradiation avec un flux moyen de 3 mW/cm^2 à 360 nm (environ 30 fois l'énergie solaire arrivant en surface de la terre en plaine), nous obtenons avec les systèmes les plus performants, une protection d'environ 70% de la couleur de l'échantillon de sapin.

IV-4- ETUDE DE LA PHOTOSTABILISATION DE LA COULEUR DU CHENE

D'un point de vue chimique, le bois de Chêne se différencie du bois de Sapin notamment par sa forte teneur en substances extractibles colorées.

C'est pourquoi, nous avons testé en solution l'efficacité des additifs sur la stabilisation de la couleur des substances extractibles de Chêne à l'acétone.

Nous avons choisi d'extraire les substances extractibles de Chêne à l'acétone car ce solvant permet d'obtenir une solution concentrée de substances extractibles colorées. De plus l'acétone est un bon solvant des additifs testés.

IV-4-1- Influence des systèmes stabilisants sur l'évolution des spectres d'absorption UV-visible des substances extractibles du chêne sous irradiation

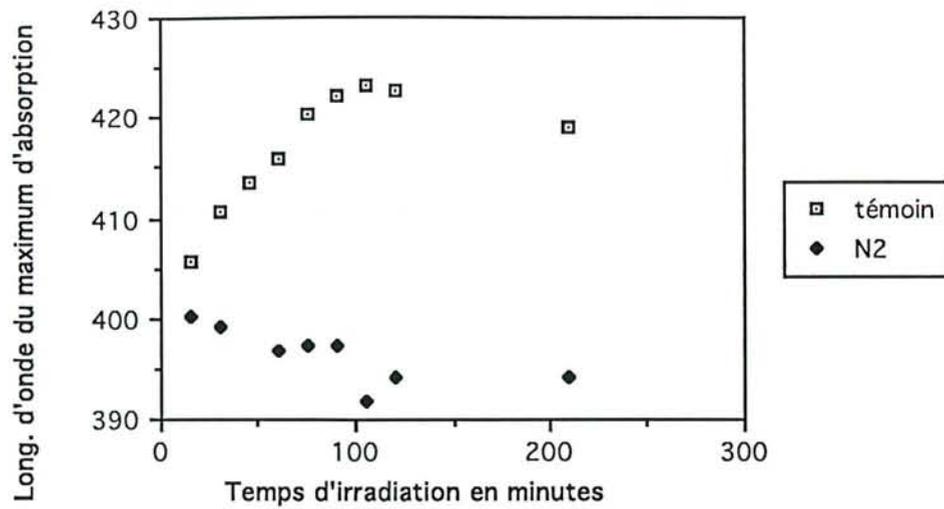


Figure 22a : Influence de l'oxygène

FIGURES 22 : Variations de la longueur d'onde du maximum d'absorption dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

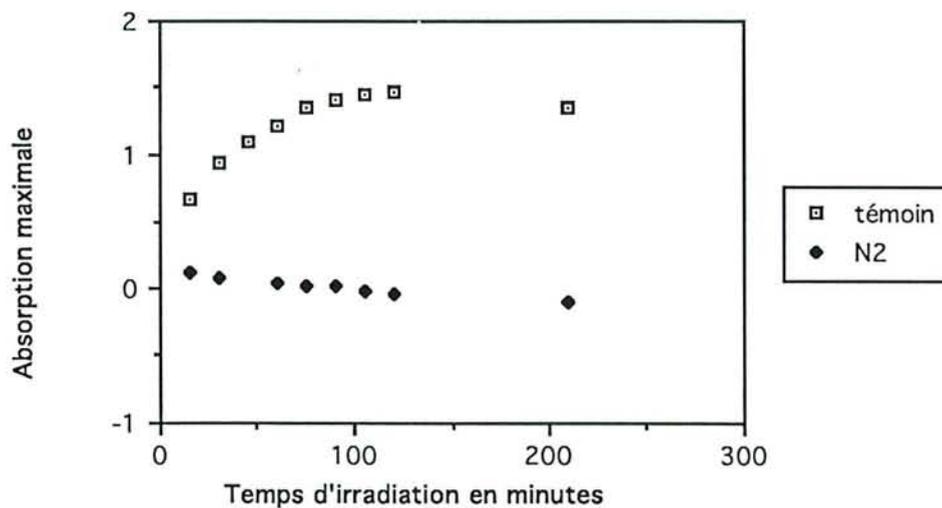


Figure 23a : Influence de l'oxygène

FIGURES 23 : Variations de la densité optique maximale dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

L'étude de l'évolution en intensité et en position du maximum d'absorption (vers 410 nm = jaunissement) en fonction de la durée d'irradiation (figures 22a et 23a) montre l'importance des phénomènes oxydatifs dans le comportement photochimique de ces substances : en présence d'oxygène, la solution se colore jusqu'à environ deux heures d'irradiation alors qu'en absence d'oxygène elle se décolore tout au long de l'exposition au rayonnement.

De plus, nous notons en présence d'oxygène un effet bathochrome (augmentation de la longueur d'onde du maximum d'absorption). Un léger effet hypochrome (diminution de la longueur d'onde du maximum d'absorption) est observé lors de l'irradiation en cellule fermée d'une solution ayant subi un barbotage d'azote.

Les différents additifs de stabilisation ont été dissous directement dans la solution d'extraction à une concentration de 1%.

Nous avons comparé, en fonction de la durée d'irradiation, les évolutions de la densité optique du maximum d'absorption d'une solution d'extractibles traitée par l'additif de stabilisation et d'une solution non traitée, toutes deux exposées au rayonnement lumineux dans les mêmes conditions.

Les mesures de la densité optique sont réalisées en mettant en référence respectivement une solution traitée non irradiée et une solution non traitée non irradiée.

Le composé A1 accentue le jaunissement de la solution d'extractibles (figures 22b et 23b) ; cela est probablement dû à l'instabilité photochimique de cet additif en solution dans l'acétone.

Les composés A2, A3, A4 et I1, antioxydants phénoliques, ont des comportements comparables. Ils ne deviennent efficaces pour freiner le jaunissement qu'après un temps d'irradiation qui dépend de la nature chimique de l'additif (figures 22c, d, e, f et 23c, d, e, f). Le composé A3 est le plus efficace et il présente la durée d'inefficacité la plus faible. Pourtant, la dégradation de l'absorption photochimique de cette molécule induisait en queue de bande une augmentation de l'absorption à ces longueurs d'onde.

Un frein de l'effet bathochrome observé en présence d'oxygène apparaît de façon concomitante à la diminution de l'intensité du maximum d'absorption. L'addition de l'antioxydant

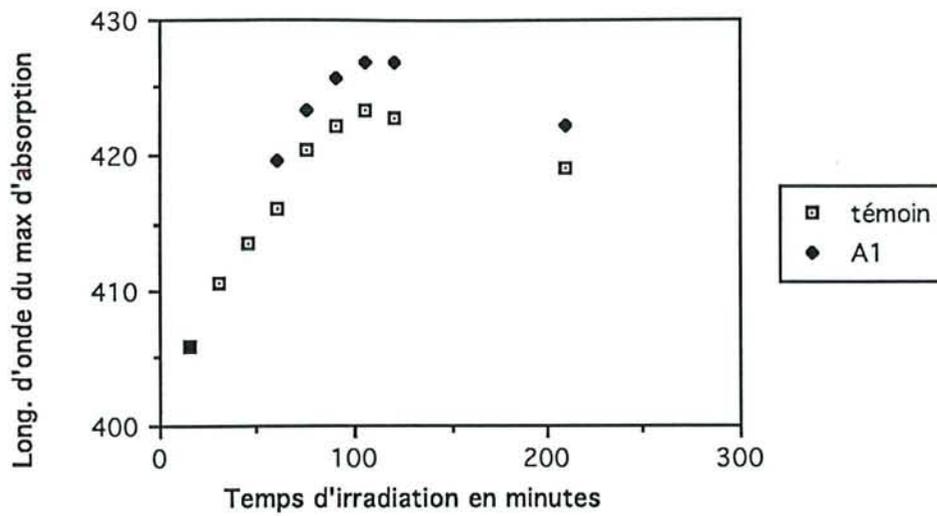


Figure 22b : A1

FIGURES 22 (suite) : Variations de la longueur d'onde du maximum d'absorption dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

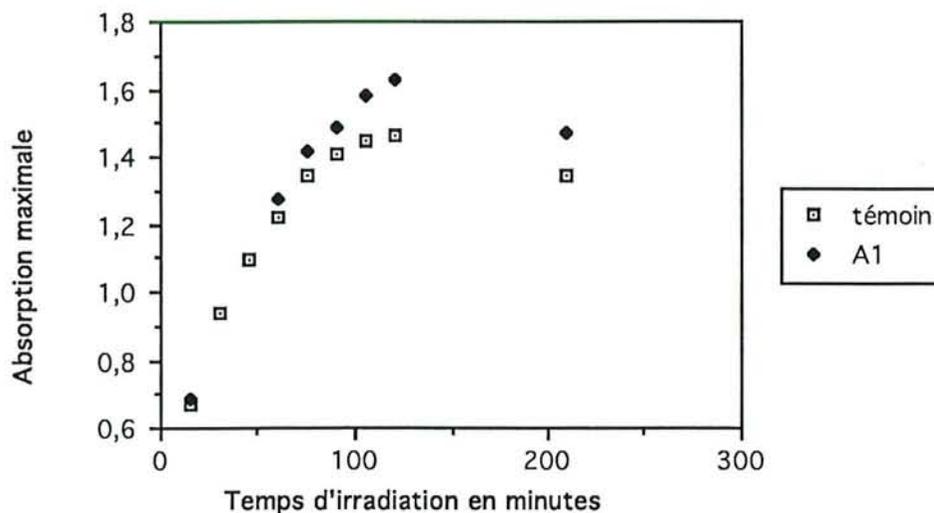


Figure 23b : A1

FIGURES 23 (suite) : Variations de la densité optique maximale dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

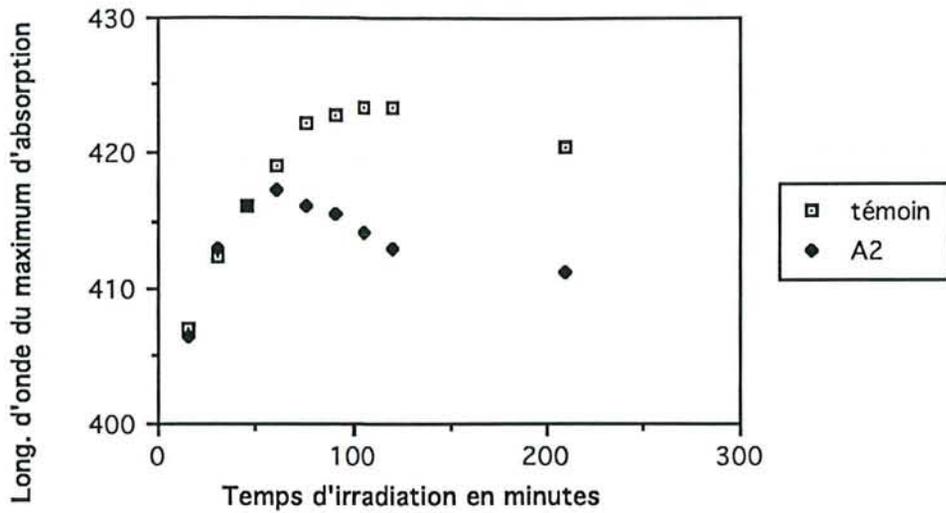


Figure 22c : A2

FIGURES 22 (suite) : Variations de la longueur d'onde du maximum d'absorption dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

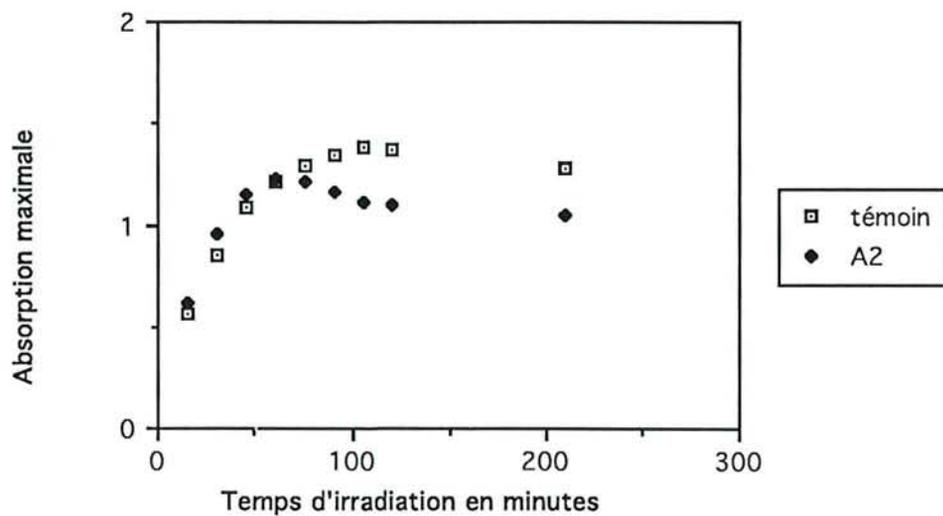


Figure 23c : A2

FIGURES 23 (suite) : Variations de la densité optique maximale dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

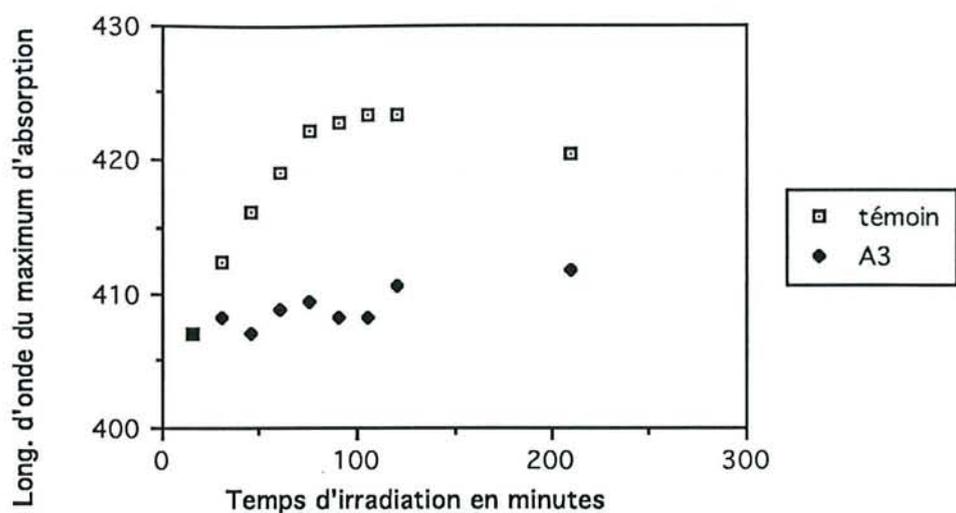


Figure 22d : A3

FIGURES 22 (suite) : Variations de la longueur d'onde du maximum d'absorption dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

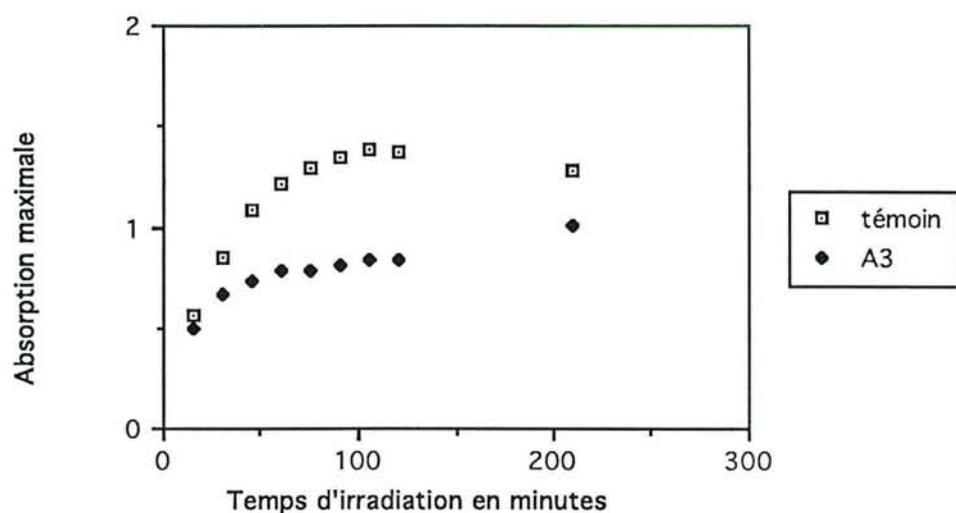


Figure 23d : A3

FIGURES 23 (suite) : Variations de la densité optique maximale dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

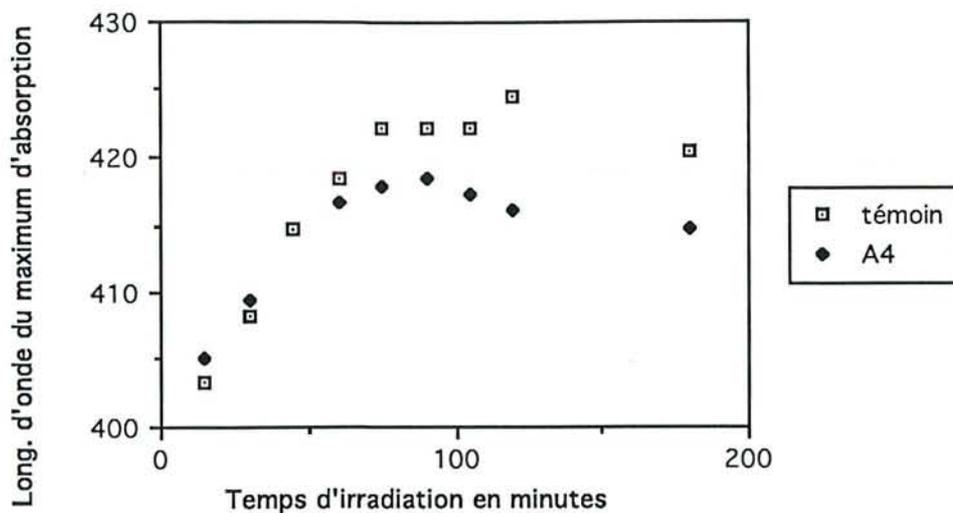


Figure 22e : A4

FIGURES 22 (suite) : Variations de la longueur d'onde du maximum d'absorption dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

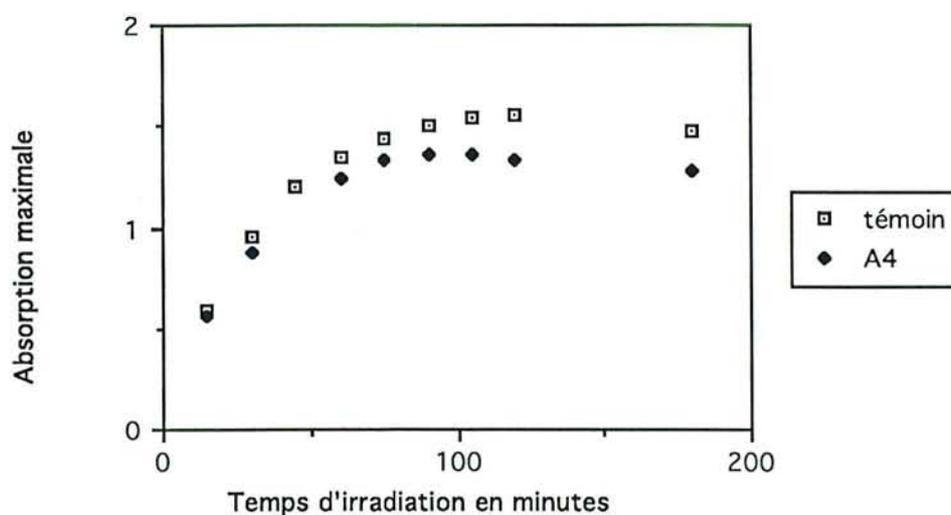


Figure 23e : A4

FIGURES 23 (suite) : Variations de la densité optique maximale dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

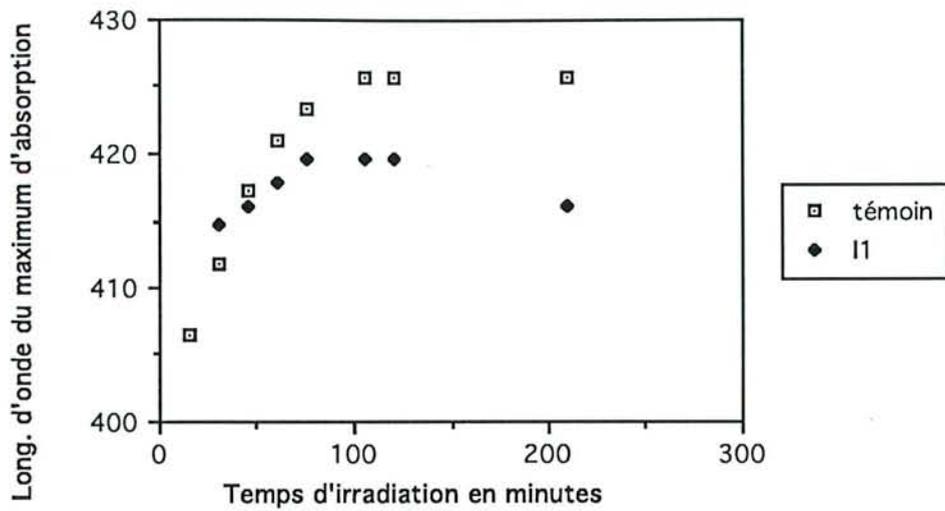


Figure 22f : I1

FIGURES 22 (suite) : Variations de la longueur d'onde du maximum d'absorption dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

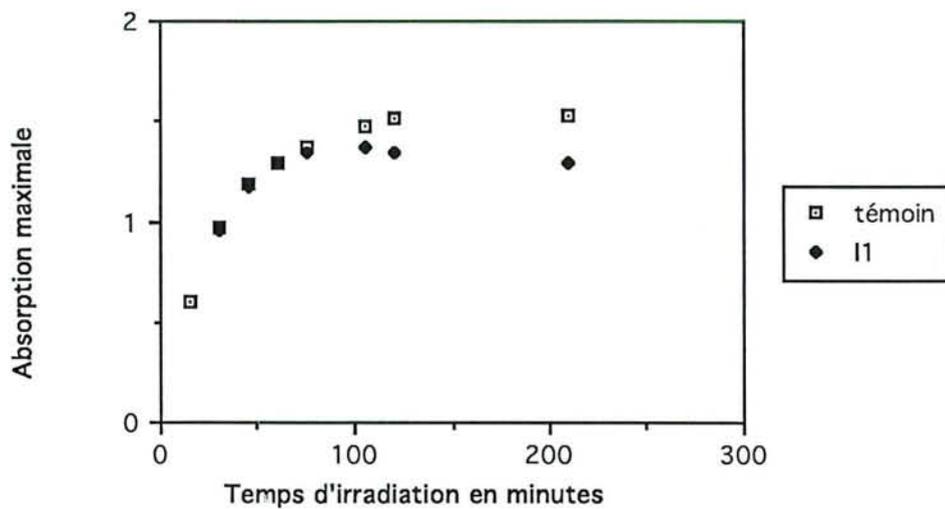


Figure 23f : I1

FIGURES 23 (suite) : Variations de la densité optique maximale dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

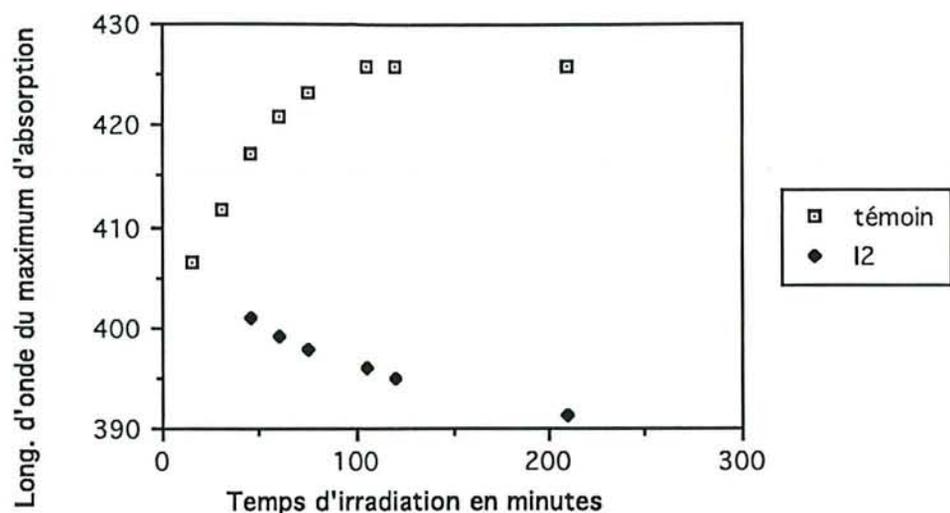


Figure 22g : I2

FIGURES 22 (suite) : Variations de la longueur d'onde du maximum d'absorption dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

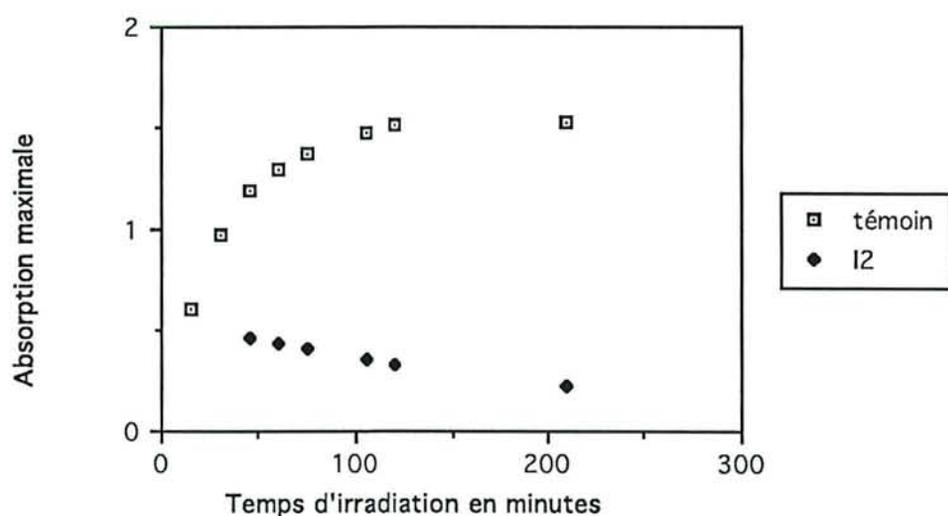


Figure 23g : I2

FIGURES 23 (suite) : Variations de la densité optique maximale dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

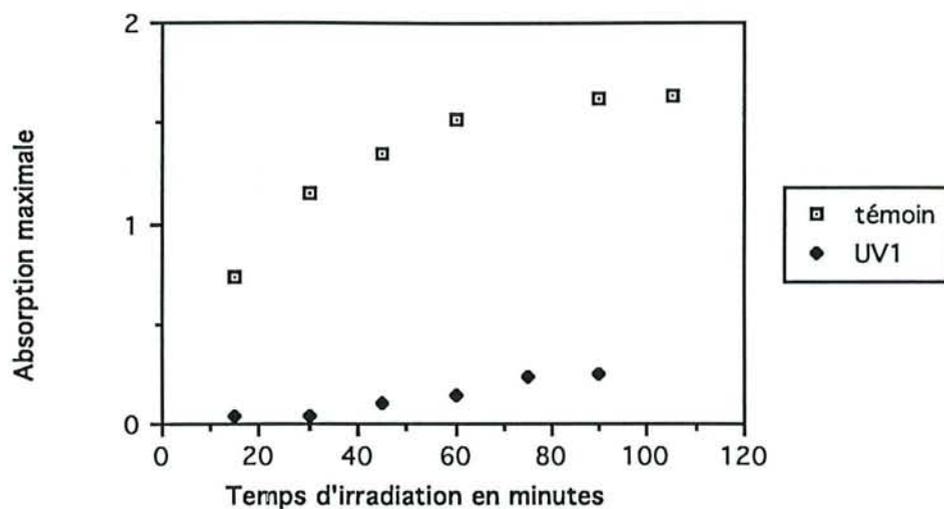


Figure 23h : UV1

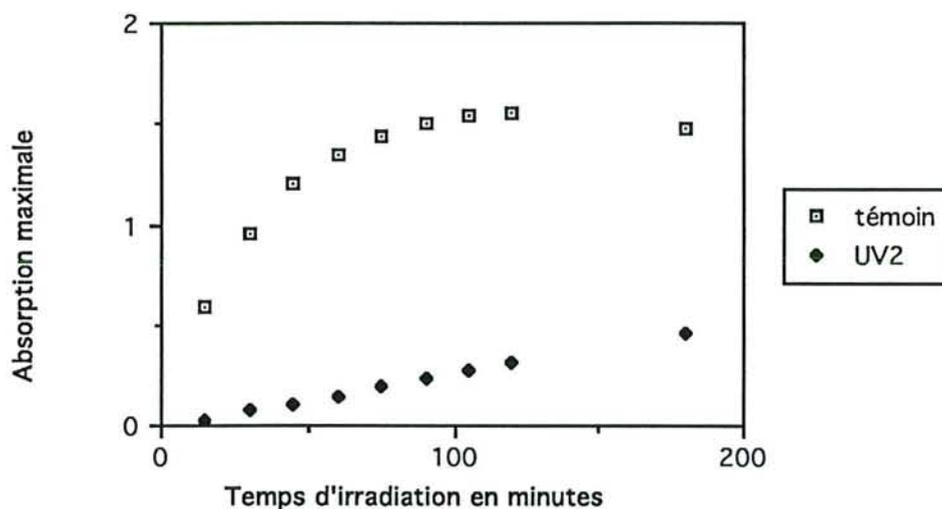


Figure 23i : UV2

FIGURES 23 (suite) : Variations de la densité optique maximale dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

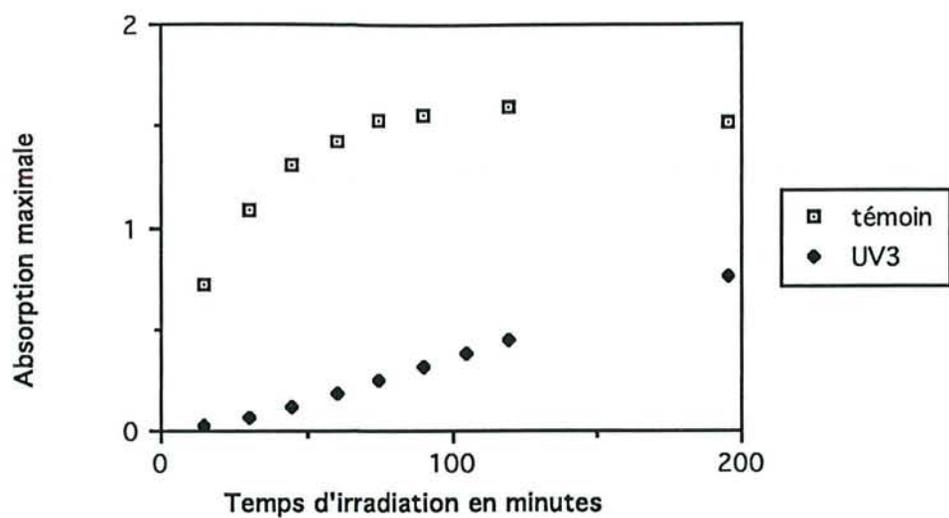


Figure 23j : UV3

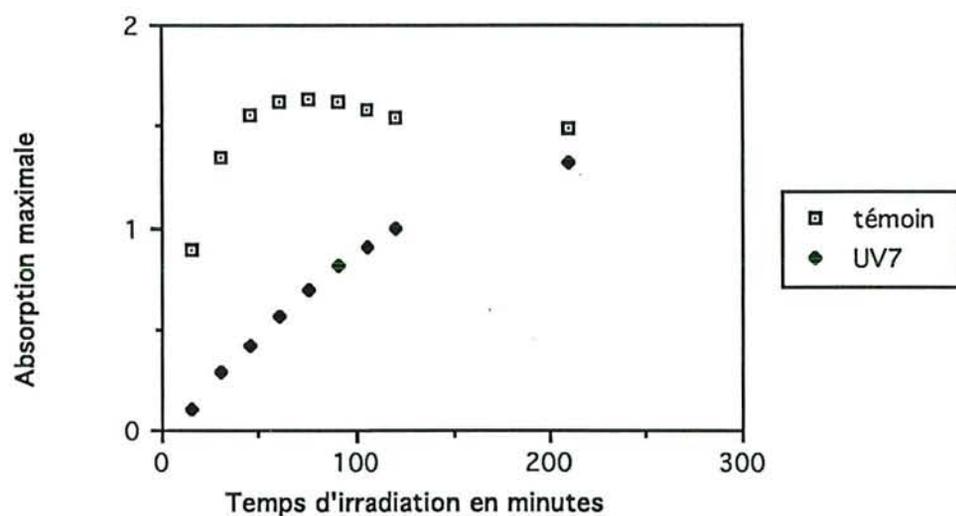


Figure 23k : UV7

FIGURES 23 (suite) : Variations de la densité optique maximale dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous azote ou sous air en présence d'additifs en fonction du temps d'irradiation.

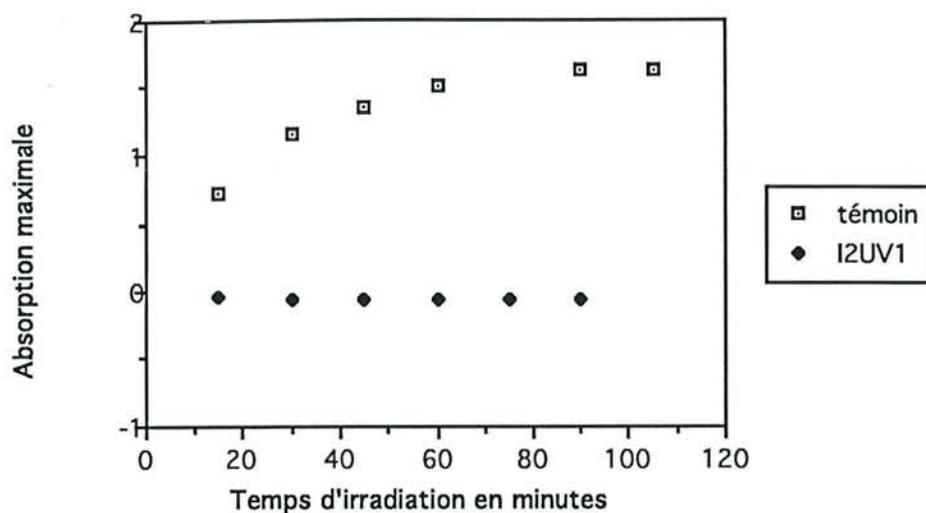


Figure 24a : I2 + UV1

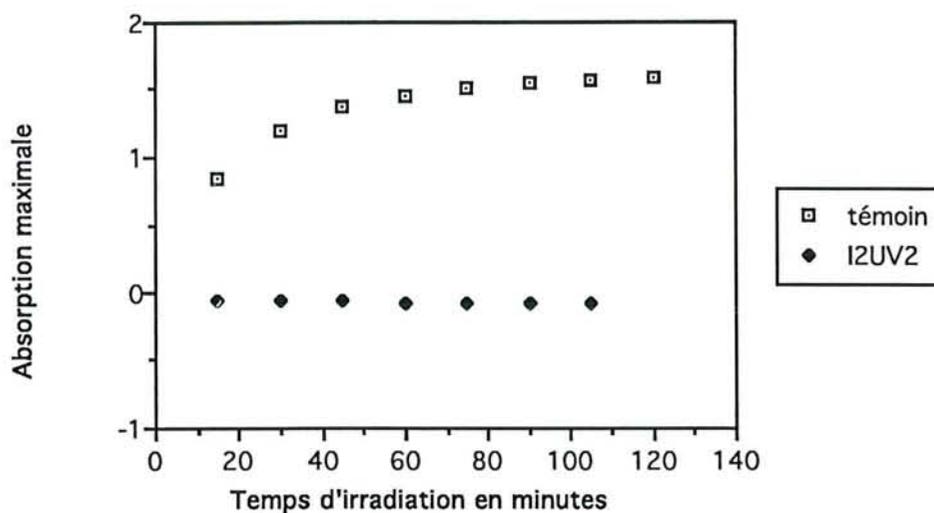


Figure 24b : I2 + UV2

FIGURES 24 : Variations de la densité optique maximale dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous air en présence de mélanges d'antioxydants et d'absorbants UV en fonction du temps d'irradiation

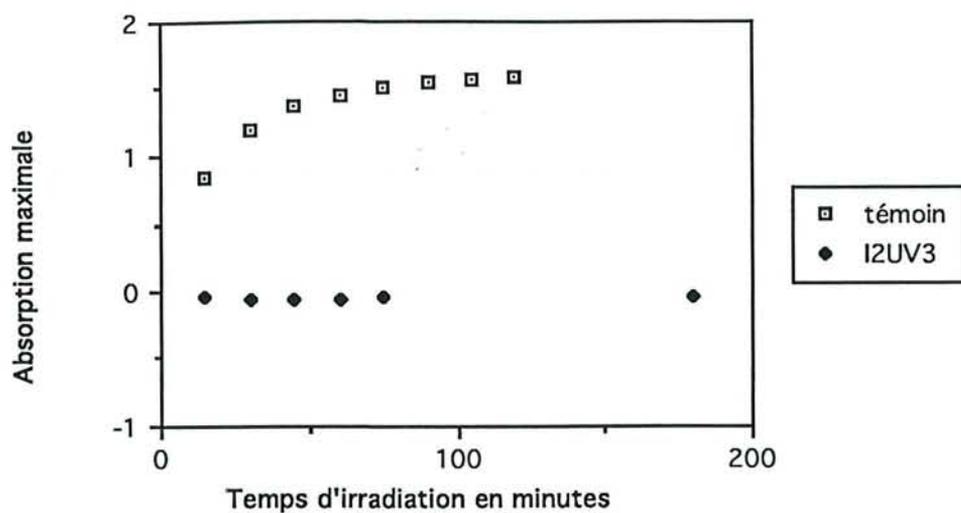


Figure 24c : I2 + UV3

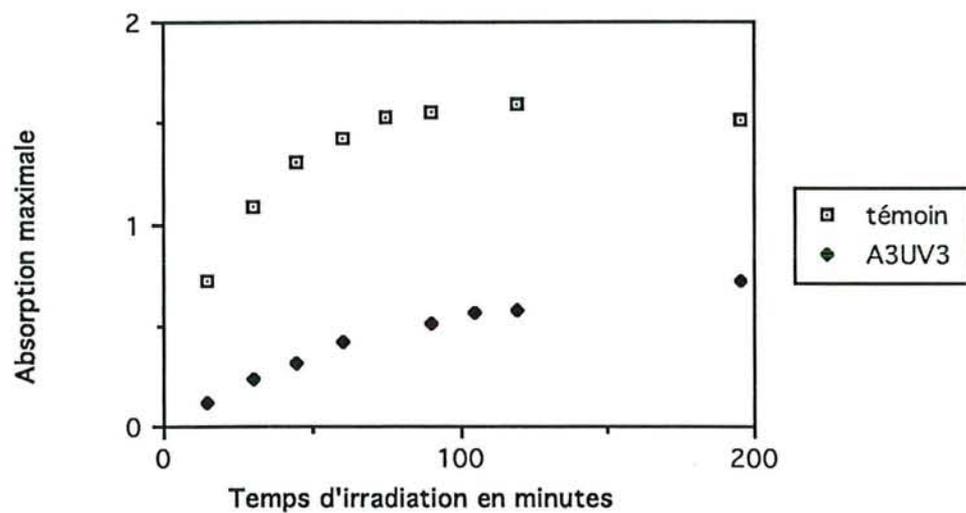


Figure 24d : A3 + UV3

FIGURES 24 (suite) : Variations de la densité optique maximale dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne sous air en présence de mélanges d'antioxydants et d'absorbants UV en fonction du temps d'irradiation

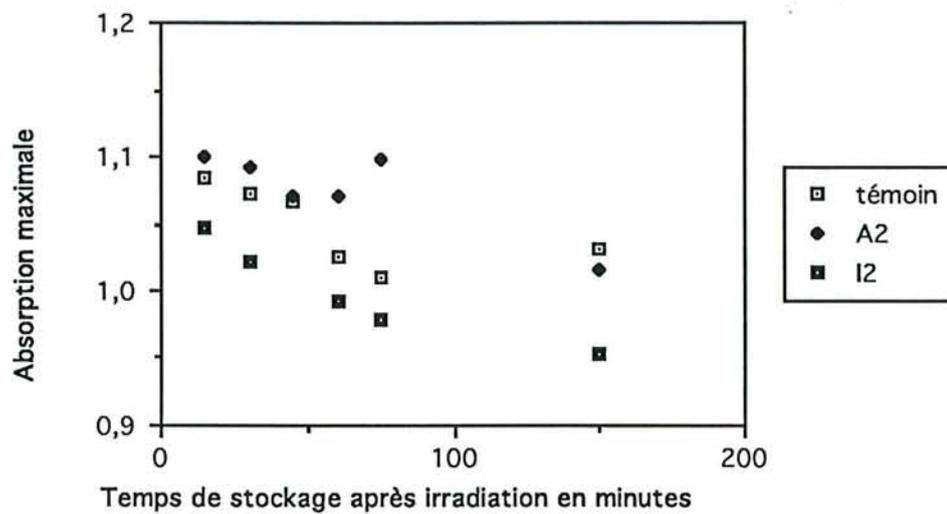


FIGURE 25 : Variations de la densité optique maximale dans le domaine UV-visible de solutions acétoniques d'extractibles de chêne irradiées puis traitées avec A2 et I2 et stockées à l'obscurité en fonction du temps de stockage.

I2 hydroquinonique apparaît très efficace pour inhiber la formation des photoproduits résultant de réactions oxydatives (figures 22g et 23g). Une solution aérée traitée par cet additif a un comportement analogue à une solution irradiée en absence d'oxygène.

Les trois absorbeurs UV1, 2, 3 et 7 solubles dans l'acétone montrent une efficacité similaire (figures 23h, i, j, k) : l'augmentation de l'intensité du maximum d'absorption est fortement freinée mais pas totalement inhibée. Les autres absorbeurs UV (4, 5 et 6) et les AES ne sont pas suffisamment solubles dans l'acétone pour être étudiés sur les substances extractibles.

Les mélanges de ces absorbeurs UV avec les antioxydants A3 et I2 montrent que des efficacités intermédiaires entre celles des deux additifs utilisés seuls (figures 24). Il semble donc pas y avoir de synergie entre ces deux types de composés. Dans le cas des mélanges avec I2 (figures 24a, b, c), nous notons une inhibition totale de l'augmentation de l'absorption. La décoloration observée dans le cas de I2 seul (figure 23g) est exactement compensée par la coloration que n'empêchaient pas les absorbeurs UV (figures 23h, i, j). Cette stabilisation du jaunissement de la solution semble durable au cours de l'irradiation.

Pour essayer de comprendre les comportements différents des antioxydants phénoliques et de l'antioxydant quinonique I2, nous avons suivi l'influence de l'addition de A2 et de I2 sur la disparition des photoproduits absorbant autour de 400 nm. Pour cela, nous avons ajouté les stabilisants A2 et I2 à des solutions acétoniques des extraits de chêne ayant subi préalablement une irradiation de 30 minutes. Nous avons ensuite suivi l'évolution de l'intensité du maximum d'absorption au cours d'un stockage à l'obscurité (figure 25). Pour une solution témoin non traitée par l'antioxydant, nous notons une disparition progressive des photoproduits. L'addition de I2 accélère cette diminution de l'absorption tandis que l'addition de A2 ne semble pas l'influencer.

IV-4-2- Photostabilisation de la couleur du bois de Chêne

IV-4-2-1- Performances des additifs utilisés seuls

Une imprégnation homogène par les solutions d'additifs du bois de Chêne est plus difficile que pour le bois

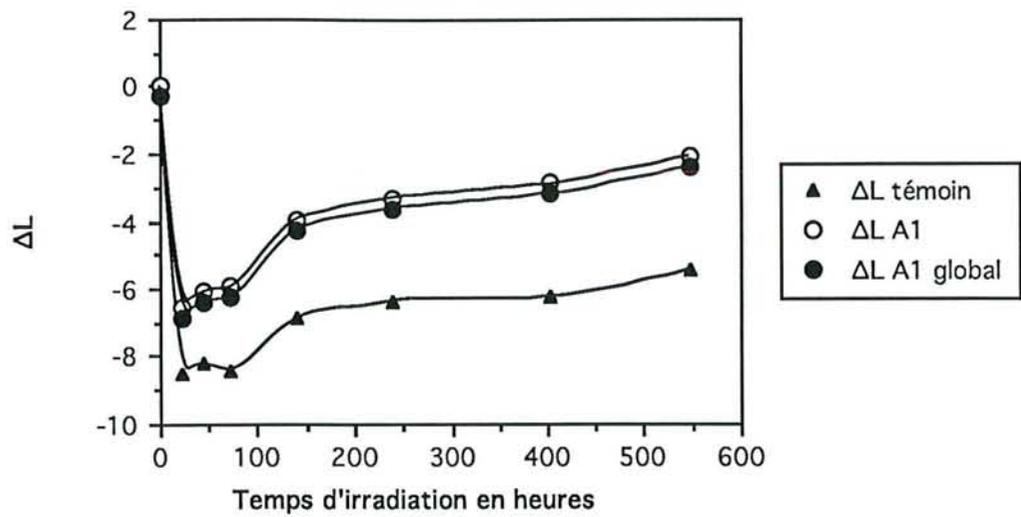


Figure 26a : A1

FIGURES 26 : Variations de ΔL en fonction du temps d'irradiation pour des échantillons de bois de Chêne traités avec les différents additifs

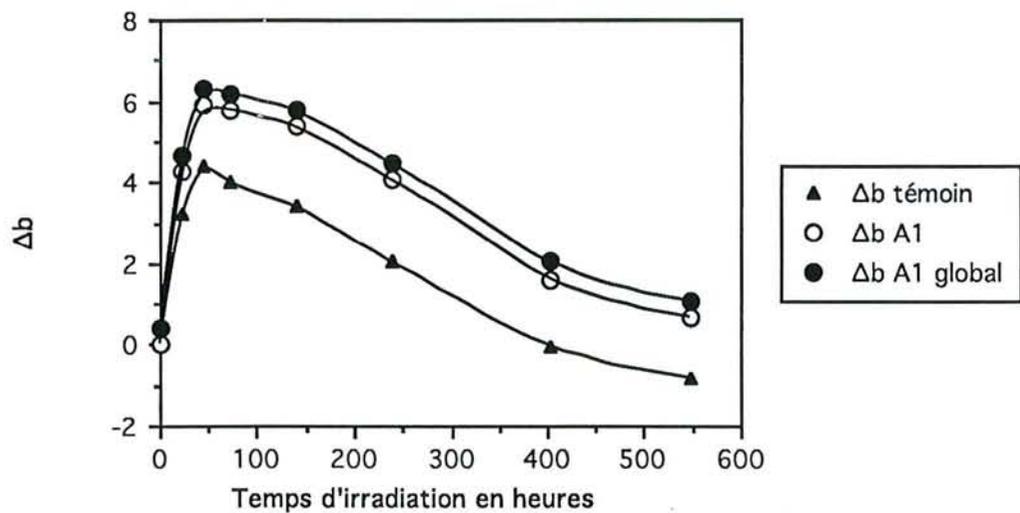


Figure 27a : A1

FIGURES 27 : Variations de Δb en fonction du temps d'irradiation pour des échantillons de bois de Chêne traités avec les différents additifs

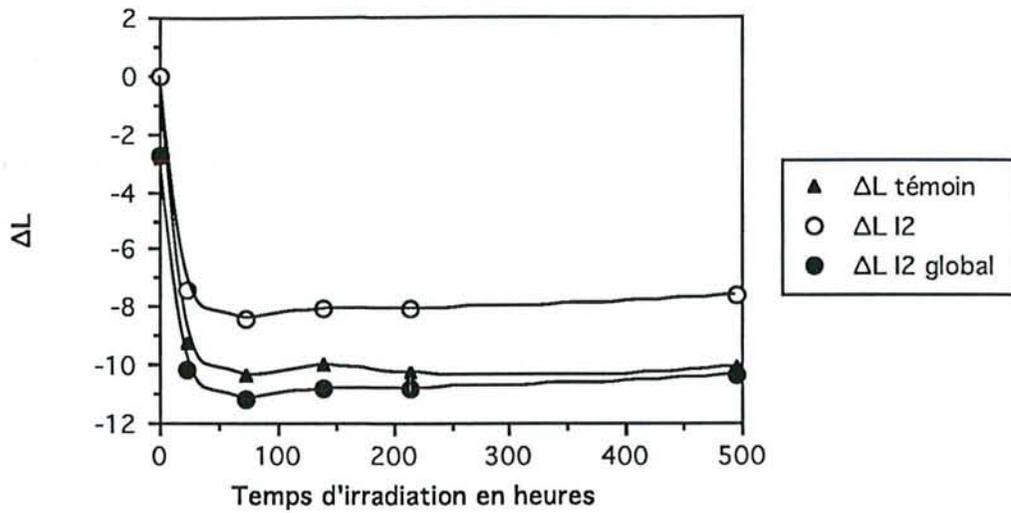


Figure 26b : I2

FIGURES 26 (suite) : Variations de ΔL en fonction du temps d'irradiation pour des échantillons de bois de Chêne traités avec les différents additifs

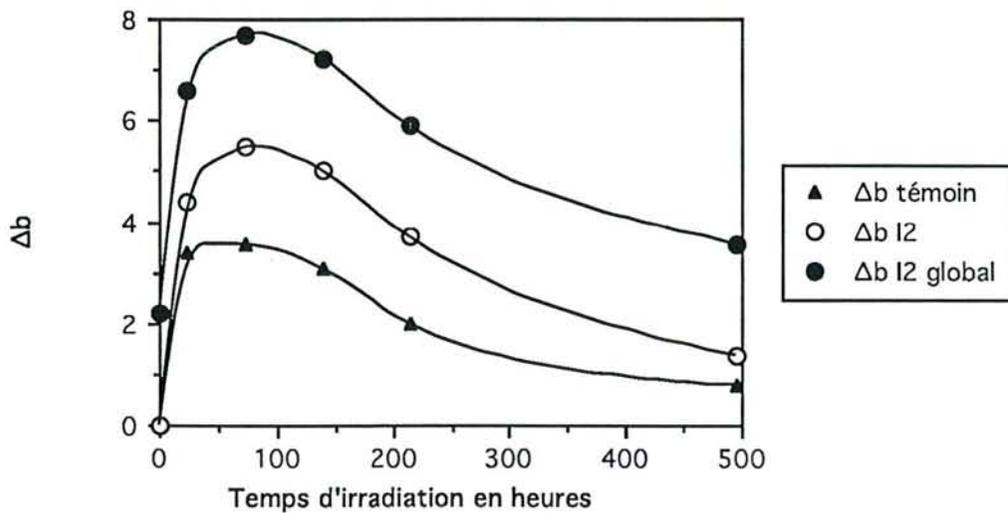


Figure 27b : I2

FIGURES 27 (suite) : Variations de Δb en fonction du temps d'irradiation pour des échantillons de bois de Chêne traités avec les différents additifs

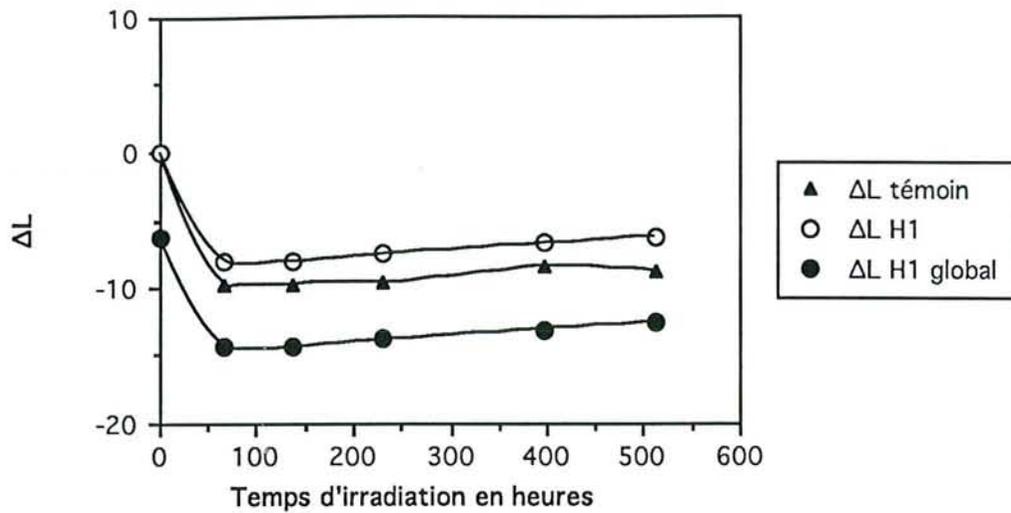


Figure 26c : H1

FIGURES 26 (suite) : Variations de ΔL en fonction du temps d'irradiation pour des échantillons de bois de Chêne traités avec les différents additifs

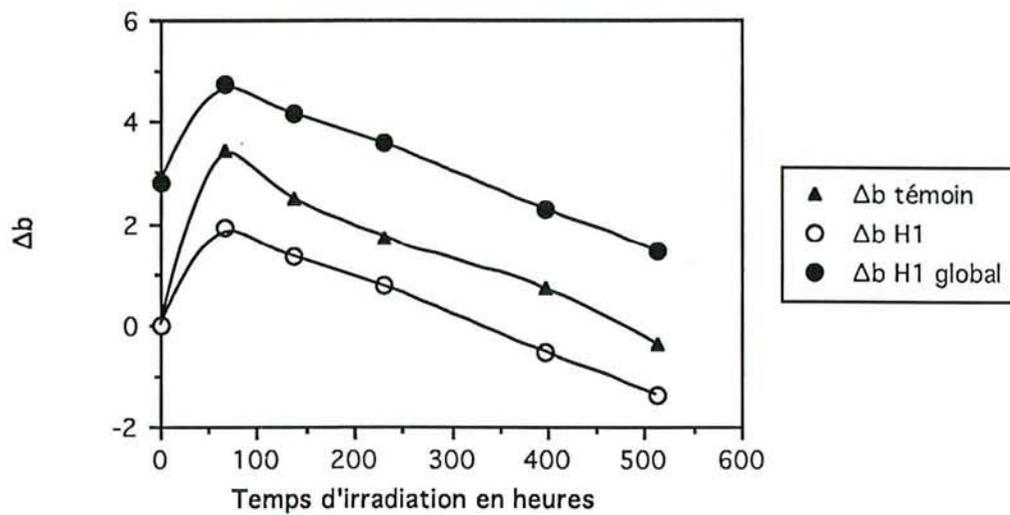


Figure 27c : H1

FIGURES 27 (suite) : Variations de Δb en fonction du temps d'irradiation pour des échantillons de bois de Chêne traités avec les différents additifs

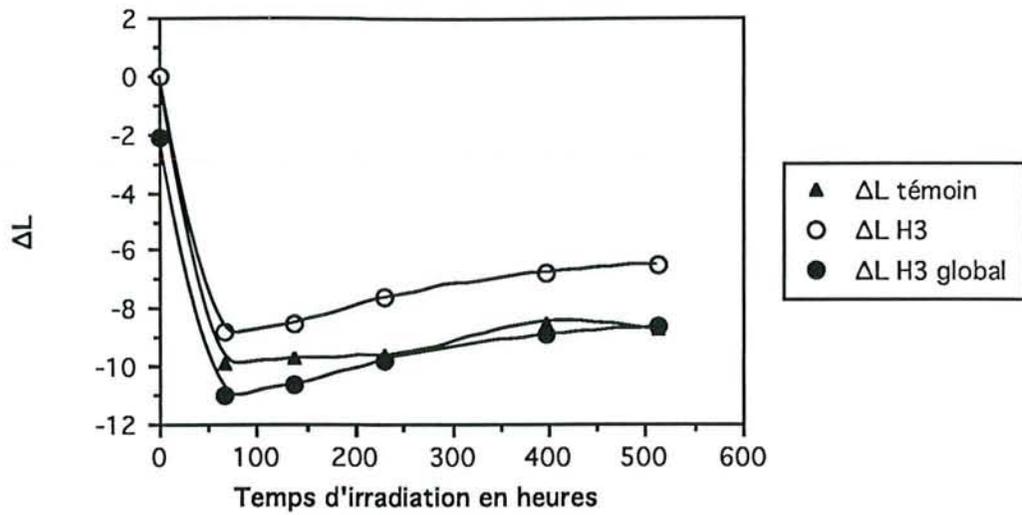


Figure 26d : H3

FIGURES 26 (suite) : Variations de ΔL en fonction du temps d'irradiation pour des échantillons de bois de Chêne traités avec les différents additifs

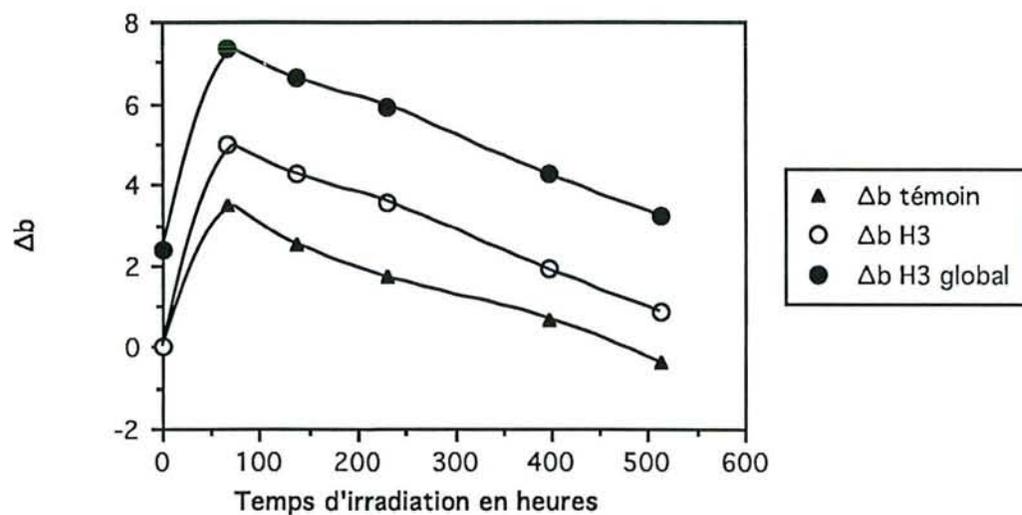


Figure 27d : H3

FIGURES 27 (suite) : Variations de Δb en fonction du temps d'irradiation pour des échantillons de bois de Chêne traités avec les différents additifs

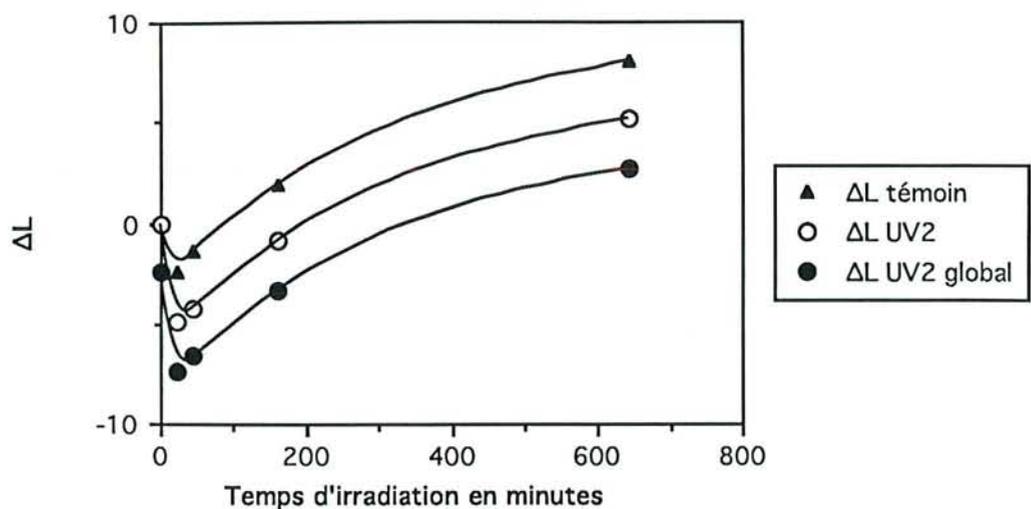


Figure 26e : UV2

FIGURES 26 (suite) : Variations de ΔL en fonction du temps d'irradiation pour des échantillons de bois de Chêne traités avec les différents additifs

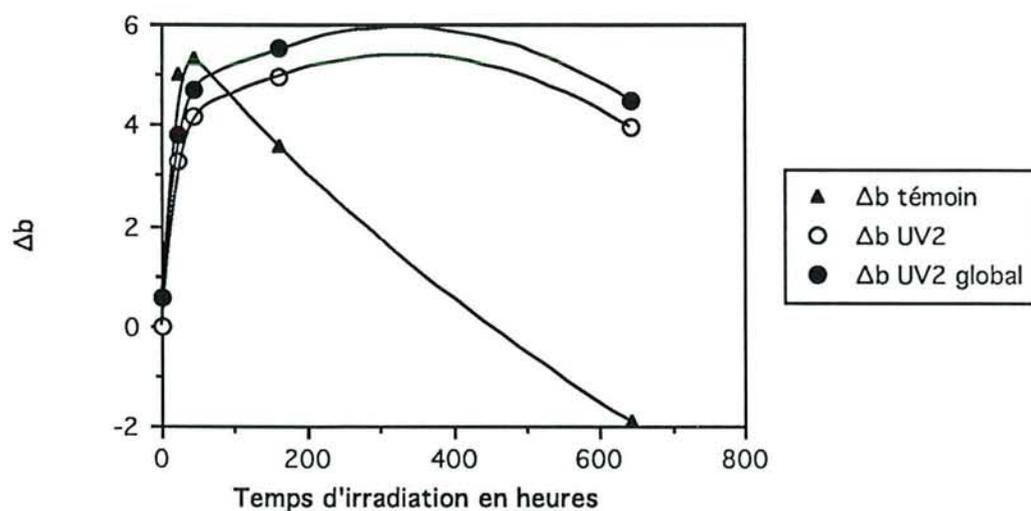


Figure 27e : UV2

FIGURES 27 (suite) : Variations de Δb en fonction du temps d'irradiation pour des échantillons de bois de Chêne traités avec les différents additifs

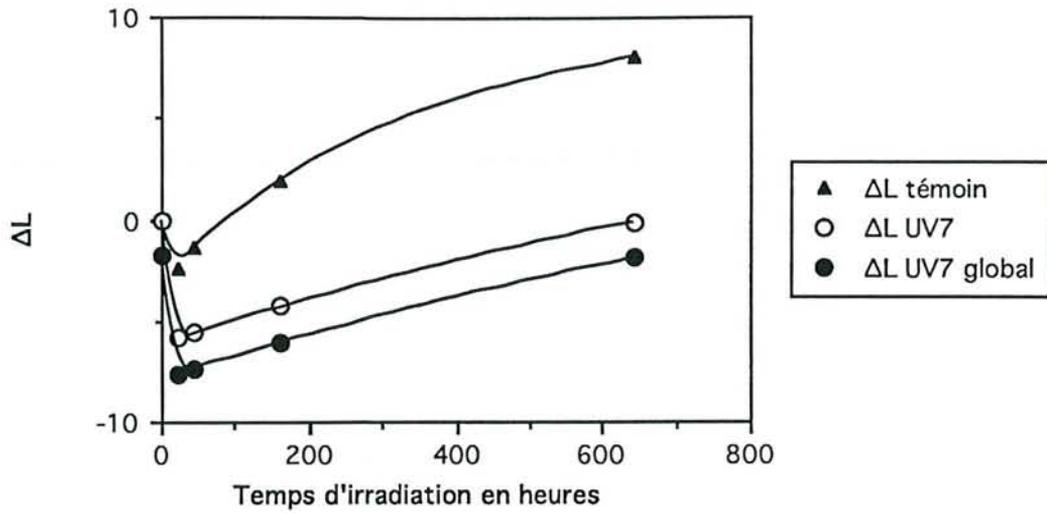


Figure 26f : UV7

FIGURES 26 (suite) : Variations de ΔL en fonction du temps d'irradiation pour des échantillons de bois de Chêne traités avec les différents additifs

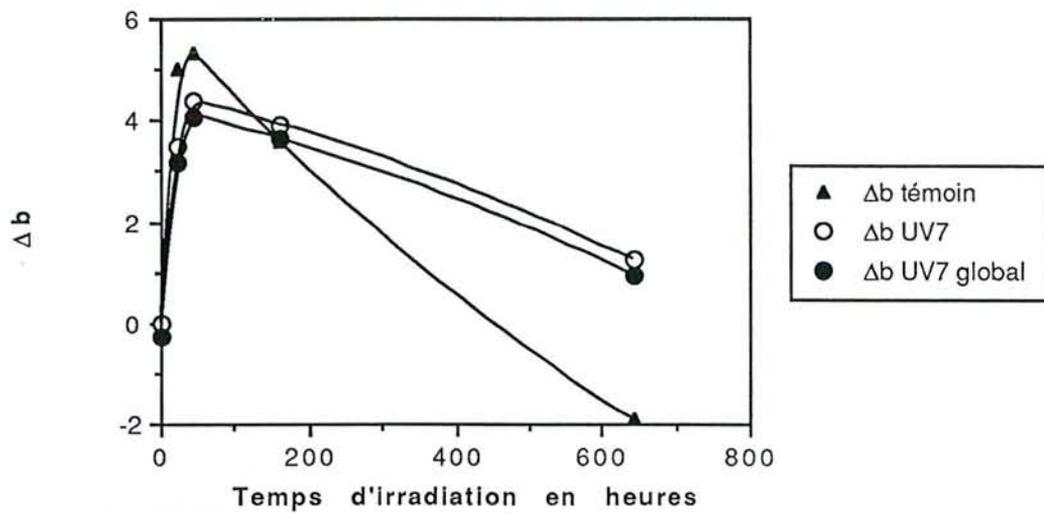


Figure 27f : UV7

FIGURES 27 (suite) : Variations de Δb en fonction du temps d'irradiation pour des échantillons de bois de Chêne traités avec les différents additifs

TABLEAU XVI :
 Changements de couleur des échantillons de bois de
 Chêne induits par les traitements par les additifs CIBA-
 GEIGY utilisés seuls ou en mélange

				MELANGES	
				TREMPAGE 15 MINUTES	TREMPAGE 16 HEURES
ACETONE	ΔL Δa Δb		1,01 -0,44 -0,56		
A 1	ΔL Δa Δb	-2,3 1,21 2,35	-0,31 -0,17 0,4	+ UV7 -5,31 2,23 3,41	
A 2	ΔL Δa Δb		-1,26 0,05 0,52		
A 3	ΔL Δa Δb		-0,91 -0,58 1,45		
A 4	ΔL Δa Δb	-4,22 1,54 2,58	0,76 -0,53 -0,24	+ UV1 -1,6 1,04 1,3	
UV1	ΔL Δa Δb	2,05 -0,92 -4,11	-1,73 -0,14 -1,41		
UV2	ΔL Δa Δb		-2,44 0,2 0,55		
UV3	ΔL Δa Δb		-1,96 0,22 0,61		
UV4	ΔL Δa Δb		-0,24 0,44 -1,2		
UV5	ΔL Δa Δb		-1,55 0,37 0,75		
UV6	ΔL Δa Δb		-1,6 0,16 0,66		
UV7	ΔL Δa Δb	-2,59 0,94 1,22	-1,78 -0,13 -0,29		
H1	ΔL Δa Δb		-6,31 2,25 2,82	+ UV7	-10,62 3,65 3,35
H2	ΔL Δa Δb	-1,94 0,11 0,55	-4,76 1,52 2,23	-3,38 1,11 1,89	-7,21 2,35 3,43
H3	ΔL Δa Δb		-2,15 0,8 2,36		-5,35 2,07 3,64
I1	ΔL Δa Δb		-3,16 1,06 2,3		-4,13 1,29 1,85
I2	ΔL Δa Δb	-2,79 0,59 1,09	-2,74 0,9 2,2	-6,46 1,78 2,58	-5,86 2,02 3,1

de Sapin. Nous avons réalisé l'imprégnation des échantillons par un trempage de 16 heures dans des solutions d'additifs à 5% dans l'acétone. Pour les mélanges d'additifs de stabilisation, nous avons fixé la concentration de chaque constituant à 5% et le trempage est de 15 minutes ou de 16 heures suivant les séries de mesures.

De plus, le solvant de la solution d'imprégnation entraîne en surface des substances extractibles colorées, ce qui provoque une modification de la couleur des échantillons traités. Pour en tenir compte, nous avons analysé en parallèle des échantillons "à blanc" imprégnés par l'acétone.

L'irradiation des échantillons est réalisée dans l'enceinte de vieillissement.

La dispersion des résultats est due à la complexité du comportement photochimique du Chêne et a nécessité une multiplication des analyses.

Nous avons reporté sur les figures 26 et 27 les évolutions respectives de ΔL et Δb (différence des coordonnées L et b entre le bois traité non irradié et le bois traité irradié) au cours de l'irradiation d'échantillons de chêne traités par des additifs seuls ou en mélange représentatifs des familles de stabilisants étudiées. Pour tenir compte des modifications de couleur induites au départ par le traitement lui-même, nous avons reporté sur ces figures l'évolution globale des coordonnées de couleur calculées par la différence entre le bois non traité non irradié et le bois traité irradié.

L'imprégnation par une solution de A1 modifie légèrement la couleur de l'échantillon (assombrissement et jaunissement) (tableau XVI). Les évolutions des composantes ΔL et Δb avec l'irradiation des échantillons traités et du témoin sont similaires (figure 26a et 27a). Ce traitement permet toutefois un assombrissement plus faible même en considérant les modifications globales de couleur, corrélativement le jaunissement est accentué. Ce comportement est général pour les antioxydants phénoliques que nous avons testés. Le fait que ces évolutions soient comparables pour le témoin et les échantillons traités montre que les différences observées dès les premières heures d'irradiation sont imputables à la photodégradation de l'additif lui-même, le traitement ayant peu d'effet sur le comportement photochimique du bois.

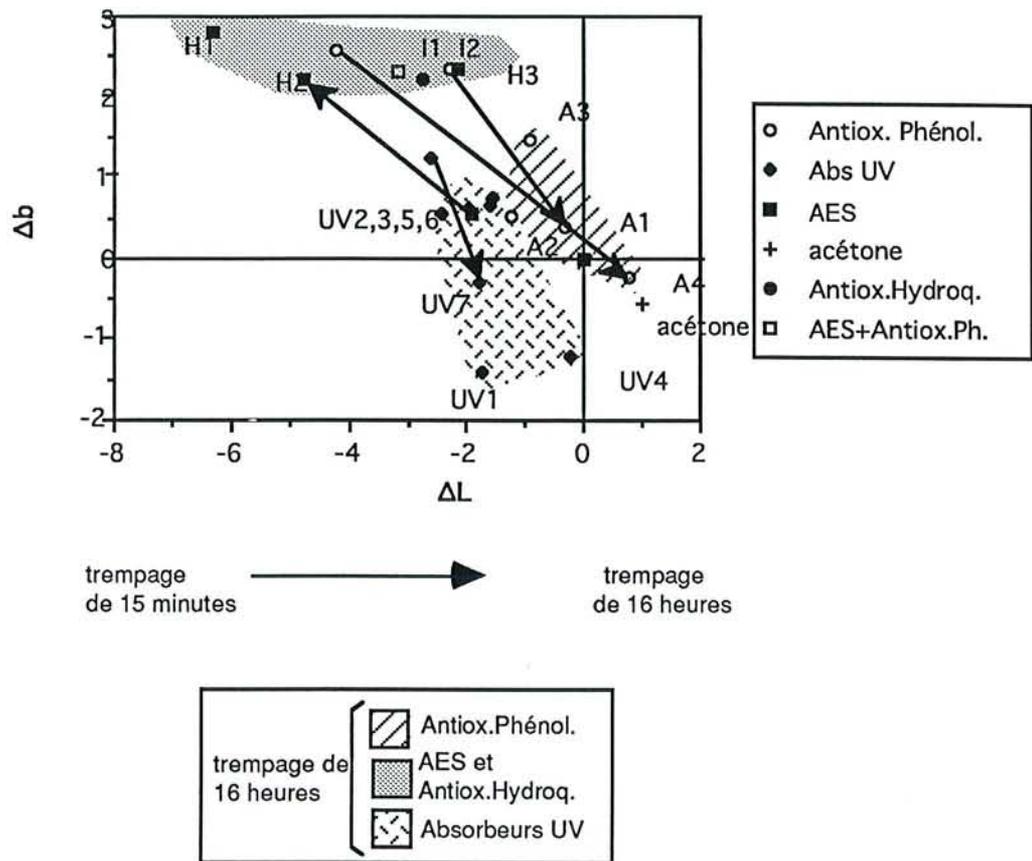


Figure 28 : Influence du traitement par trempage dans les solutions d'additifs sur la couleur dans le plan $\{\Delta L, \Delta b\}$ des échantillons de bois de Chêne

Le traitement par l'antioxydant I2 de type hydroquinone substituée (figures 26b et 27b) conduit à des évolutions de couleur similaires à celles du témoin avec, en début d'irradiation, un assombrissement plus faible et un jaunissement plus intense pour l'échantillon traité. Les modifications de couleur induites par le traitement (assombrissement et jaunissement) sont très importantes (tableau XVI) et le bois ainsi traité est particulièrement sombre après irradiation.

L'imprégnation par les AES modifie fortement la couleur du bois de chêne (tableau XVI). Comme pour les antioxydants phénoliques, le traitement par les amines encombrées stériquement a peu d'influence sur les évolutions de couleur des échantillons pour des durées d'exposition suffisamment longues (figures 26c, d et 27c, d).

L'additif serait consommé en début d'irradiation par cette réaction ce qui expliquerait les comportements parallèles des bois traités et du témoin pour des durées d'exposition suffisamment longues.

L'imprégnation par UV2 (figures 26e et 27e) provoque avant irradiation un assombrissement et un jaunissement de l'échantillon. En cours d'exposition au rayonnement de type solaire, la composante ΔL du bois traité subit une évolution parallèle à celle du témoin, l'assombrissement du bois traité étant plus intense durant toute l'irradiation. En début d'exposition, le jaunissement de l'échantillon traité est plus faible que celui du témoin même si l'on prend en compte le jaunissement induit par le traitement. Après 50 heures d'irradiation dans nos conditions opératoires, les comportements du bois traité et du témoin se distinguent. Alors que pour le bois témoin la composante Δb décroît très rapidement, elle semble se stabiliser avec le bois traité ; ce n'est qu'après 500 heures d'exposition qu'une légère diminution apparaît.

Par contre, l'imprégnation par UV7 (figures 26f et 27f) provoque, comme pour le témoin, une diminution de Δb après 50 heures d'exposition au rayonnement solaire. Cette décroissance de Δb est moins prononcée pour l'échantillon traité.

Visuellement, les échantillons traités par les absorbeurs UV présentent en fin d'irradiation (600 heures

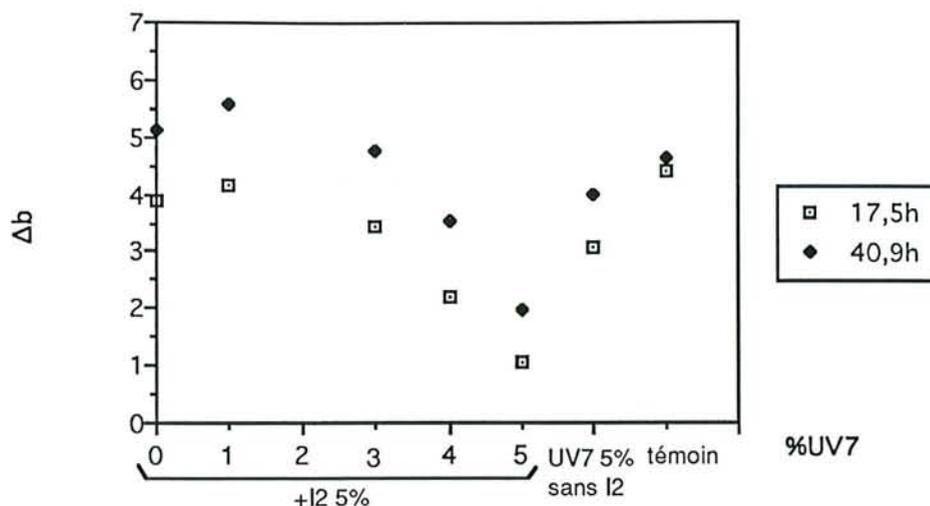


FIGURE 29 : Variations de Δb des échantillons de bois de Chêne en fonction de la concentration en absorbeur UV7 dans la solution de traitement (UV7 + I2) pour différents temps d'irradiation dans le cas d'un trempage court (effet de l'irradiation : changement de couleur entre l'échantillon traité irradié et l'échantillon traité non irradié)

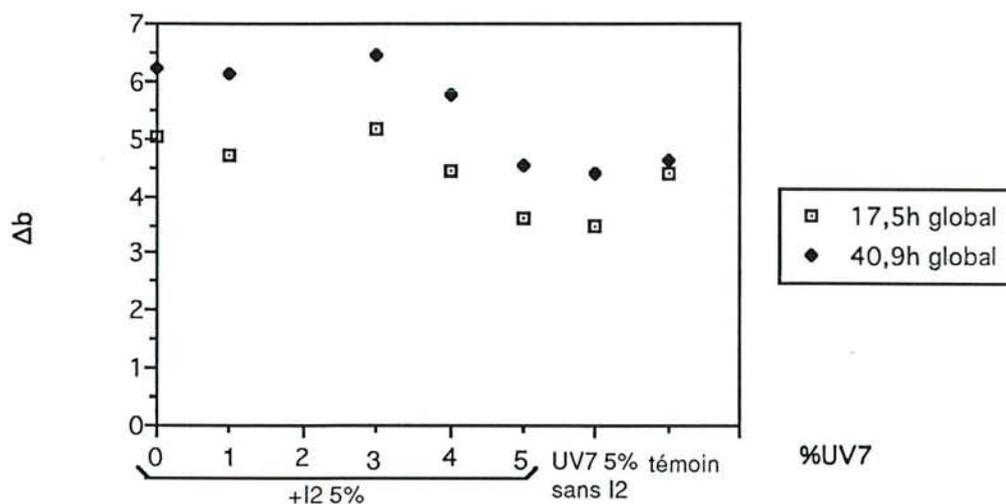


FIGURE 30 : Variations de Δb des échantillons de bois de Chêne en fonction de la concentration en absorbeur UV7 dans la solution de traitement (UV7 + I2) pour différents temps d'irradiation dans le cas d'un trempage court (effet global : changement de couleur entre l'échantillon traité irradié et l'échantillon non traité non irradié)

avec un flux moyen de 5 mW/cm^2 à 360 nm) une nette coloration jaune par rapport au témoin.

Nous avons vu que les imprégnations par les additifs étudiés s'accompagnent d'un assombrissement et d'une augmentation de Δb (tableau XVI).

En reportant sur un diagramme $\{\Delta L, \Delta b\}$ pour chaque additif le point de couleur correspondant à un échantillon de bois de Chêne après une imprégnation de 16 heures dans une solution acétonique à 5% ; on observe une partition des stabilisants dans les trois familles chimiques étudiées (figure 28). Le traitement par les absorbeurs UV et par les antioxydants phénoliques modifie modérément l'aspect coloré des échantillons. Par contre, l'imprégnation par les AES affecte fortement l'aspect naturel du bois et rend leur utilisation peu intéressante. Le composé I1 qui porte à la fois une fonction phénol et une fonction amine encombrée stériquement a un comportement analogue à celui des AES. Le composé I2 modifie également beaucoup la couleur du bois.

On note que l'imprégnation par l'acétone pure produit une légère extraction qui s'accompagne d'un faible éclaircissement et d'une diminution des composantes chromatiques Δa et Δb (tableau XVI, figure 28). Nous avons vérifié que cette imprégnation de 16 heures dans l'acétone pure ne modifiait pas le comportement photochimique du bois de Chêne.

Nous avons également suivi l'influence de la durée de l'imprégnation sur les modifications de couleur des échantillons (figure 28). L'aspect coloré du bois traité par des solutions d'absorbeurs UV ou d'antioxydants phénoliques est plus affecté pour un trempage court (15 minutes). Par contre, pour les AES, plus la durée d'imprégnation est longue, plus les modifications de la couleur sont importantes.

IV-4-2-2- Performances des additifs utilisés en mélange

Nous avons étudié les performances sur le bois de Chêne des mélanges de stabilisants suivants : UV7+A1, UV7+H2, UV7+I2 et UV1+A4, en trempage court et UV7+I2, UV7+H1 et UV7+H3 en trempage long.

Seul le mélange UV7+I2 présente un effet de synergie.

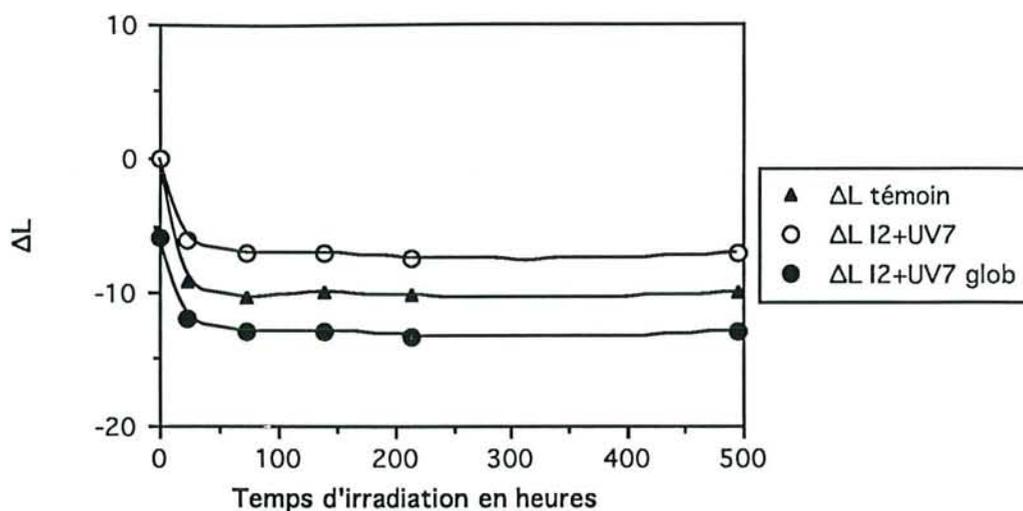


Figure 31a : I2 + UV7

FIGURES 31 : Variations de ΔL d'échantillons de bois de Chêne traités avec les mélanges d'additifs en fonction du temps d'irradiation dans le cas d'un trempage long (16 heures)

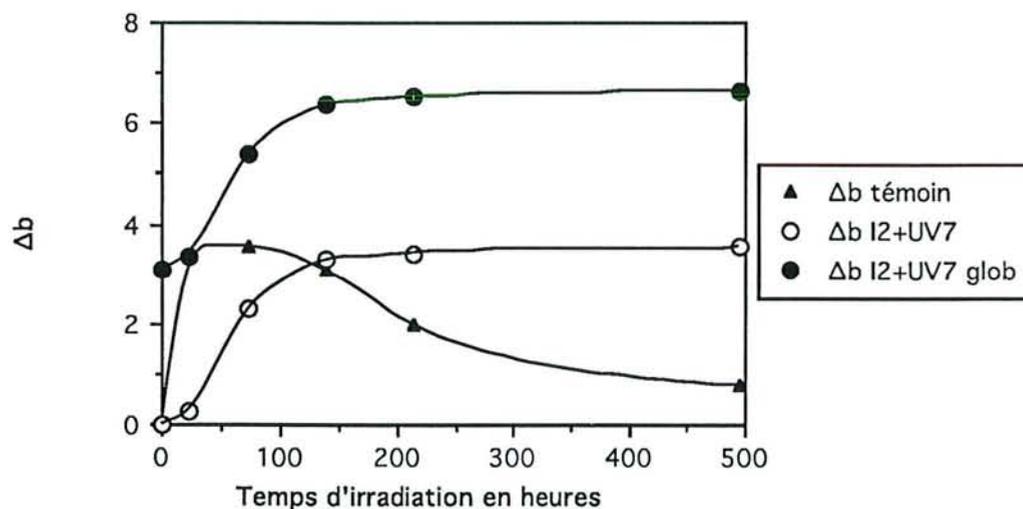


Figure 32a : I2 + UV7

FIGURES 32 : Variations de Δb d'échantillons de bois de Chêne traités avec les mélanges d'additifs en fonction du temps d'irradiation dans le cas d'un trempage long (16 heures)

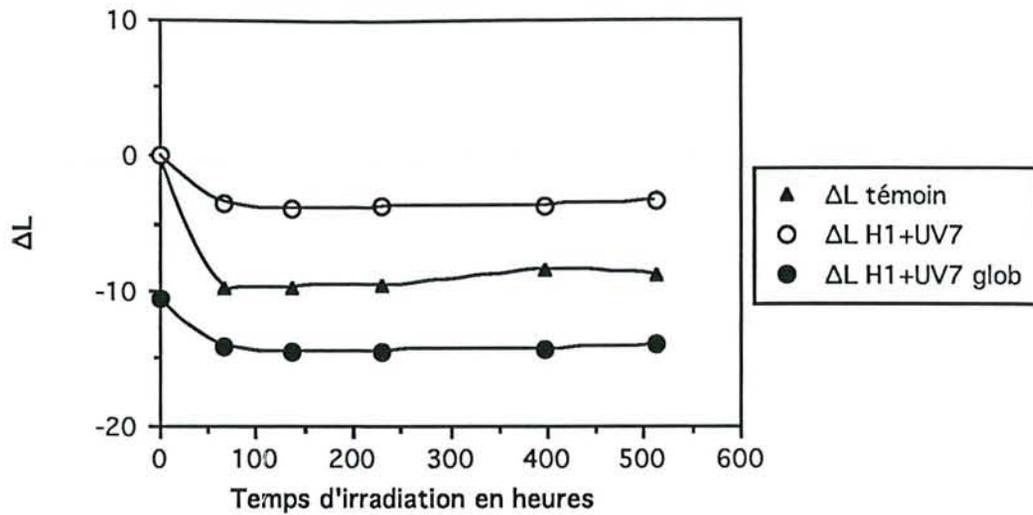


Figure 31b : H1 + UV7

FIGURES 31 (suite) : Variations de ΔL d'échantillons de bois de Chêne traités avec les mélanges d'additifs en fonction du temps d'irradiation dans le cas d'un trempe long (16 heures)

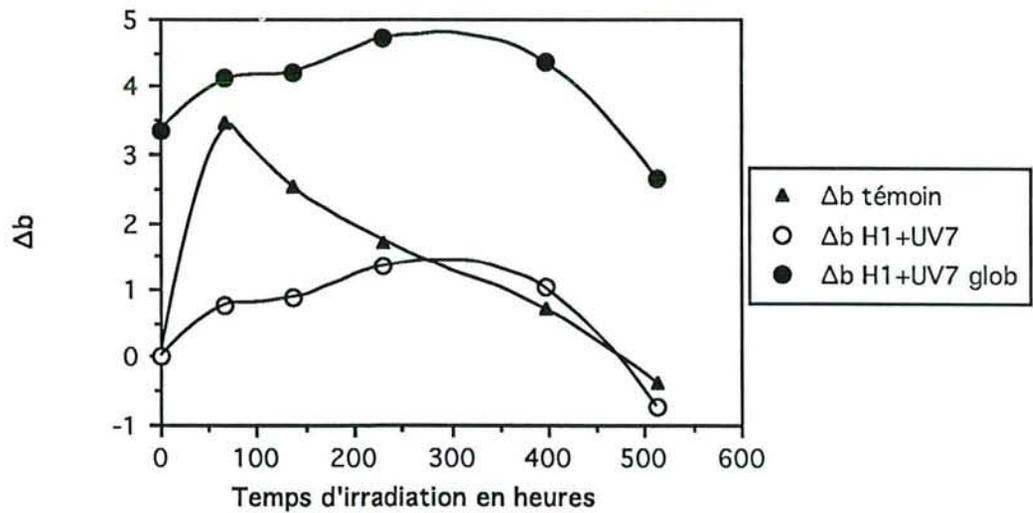


Figure 32b : H1 + UV7

FIGURES 32 (suite) : Variations de Δb d'échantillons de bois de Chêne traités avec les mélanges d'additifs en fonction du temps d'irradiation dans le cas d'un trempe long (16 heures)

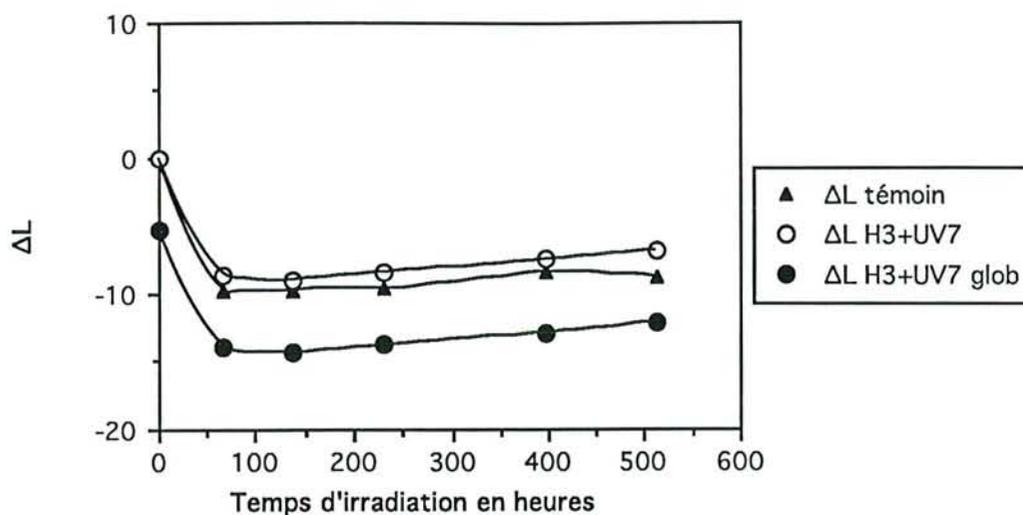


Figure 31c

FIGURES 31 (suite) : Variations de ΔL d'échantillons de bois de Chêne traités avec les mélanges d'additifs en fonction du temps d'irradiation dans le cas d'un trempe long (16 heures)

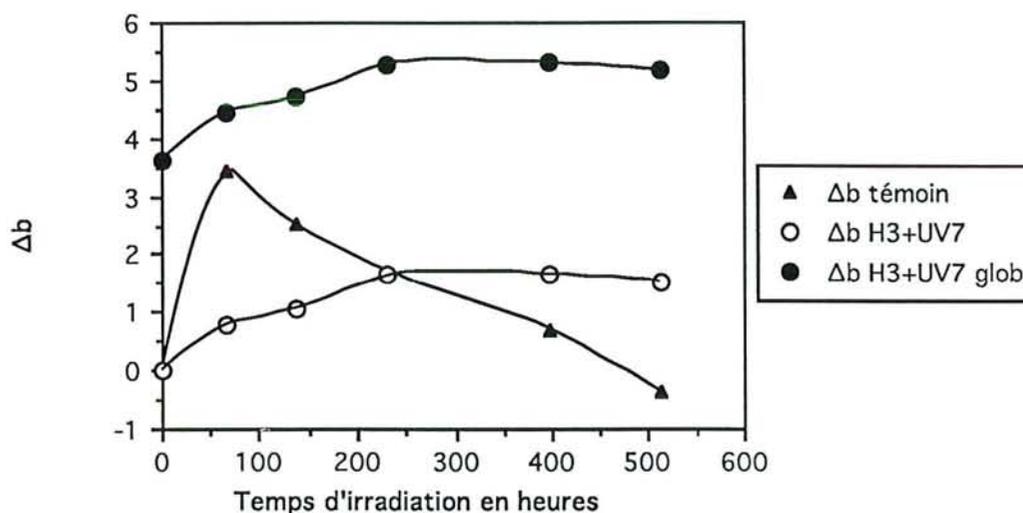


Figure 32c

FIGURES 32 (suite) : Variations de Δb d'échantillons de bois de Chêne traités avec les mélanges d'additifs en fonction du temps d'irradiation dans le cas d'un trempe long (16 heures)

Dans le cas du trempage court (figure 29), après 17,5 heures d'irradiation, l'échantillon traité avec un mélange UV7 5%/I2 5% a beaucoup moins jauni que le témoin. Entre 17,5 heures et 40,9 heures d'irradiation, la composante jaune du témoin a peu évolué alors que les échantillons traités ont subi un jaunissement non négligeable.

Lorsqu'on prend en compte les changements induits par le traitement lui-même, les échantillons traités présentent tous un jaunissement supérieur ou sensiblement égal à celui du témoin après 40,9 heures (figure 30).

Dans le cas du trempage long et d'une plus longue durée d'irradiation (figures 31a et 32a), on voit qu'un échantillon traité avec UV7 5%/I2 5% jaunit moins et s'assombrit moins en début d'irradiation que le témoin mais les changements de couleur induits par le traitement lui-même sont très importants et les changements de couleur globaux sont plus importants que les changements de couleur photoinduits du témoin.

De même, l'effet de stabilisation sur les composantes ΔL et Δb qui semble être apporté par le trempage long dans des mélanges UV7 5%/H1 5% et UV7 5%/H3 5% (figures 31b, c et 32b, c) peut être dû à un simple effet de filtre interne. En effet, ces traitements affectent fortement la couleur de l'échantillon ainsi traité (augmentation très prononcée de l'assombrissement et du jaunissement).

IV-5- CONCLUSION

Les résultats obtenus lors de l'étude des performances des additifs CIBA-GEIGY utilisés seuls ou en mélange pour photostabiliser le bois de Sapin, les substances extractibles et le bois de Chêne sont résumés dans le tableau récapitulatif XVII.

Sur le bois de Sapin, seuls les absorbeurs UV limitent le jaunissement des échantillons.

La plupart des additifs testés dans des solutions d'extractibles de Chêne montrent un effet positif. L'action la plus intéressante est celle de l'antioxydant hydroquinonique I2, qui inhibe complètement les processus oxydatifs en solution.

TABLEAU XVII:
 Stabilisation de la couleur : Tableau récapitulatif des résultats
 obtenus avec les additifs CIBA-GEIGY

	SAPIN		CHÊNE			
	Bois		Substances extractibles		Bois	
	Additif seul	Synergie avec abs UV	Additif seul	Synergie avec abs UV	Additif seul	Synergie avec abs UV
A1	▬	+	▬		▬	▬
A2	▬	▬	+		▬	▬
A3	▬	▬	+	⊙	▬	▬
A4	▬	▬	+		▬	▬
H1	▬	▬			▬	▬
H2	▬	▬			▬	▬
H3	▬	▬			▬	▬
I1	▬	+	+		▬	▬
I2	▬	▬	++	⊙	▬	+
UV1	+		+		▬	
UV2	+		+		▬	
UV3	+		+		▬	
UV4	⊙		+		▬	
UV5	+				▬	
UV6	+				▬	
UV7	+		+		▬	

L'influence des traitements avec les différents additifs sur le bois de Chêne est complexe pour différentes raisons :

-le bois de Chêne subit à la fois un jaunissement et un éclaircissement, ces deux phénomènes étant fortement liés. Il semblerait par exemple que, en limitant l'éclaircissement, les absorbeurs UV favorisent le phénomène de jaunissement.

-les traitements eux-mêmes changent fortement la couleur du bois. Les traitements à base de AES, par exemple, peuvent paraître efficaces lorsqu'on suit les changements de couleur uniquement dus à l'irradiation. Mais les traitements eux mêmes ayant fortement coloré le bois, cette efficacité apparente peut être due à un simple effet de filtre.

Aucun des traitements testés ne peut être considéré comme efficace pour stabiliser la couleur du bois de Chêne. Il est cependant intéressant de noter qu'un effet de synergie est décelé avec un mélange d'absorbeur UV et de l'antioxydant hydroquinonique I2 qui présente une action remarquable sur les substances extractibles colorées de cette même essence.

CHAPITRE V :
ETUDE DE LA PHOTOSTABILISATION DE LA COULEUR
DU BOIS PAR LE POLYETHYLENE GLYCOL

PLAN

V-1- Photostabilisation de la couleur du bois de Sapin par le polyéthylène glycol

V-2- Photostabilisation de la couleur du bois de Chêne par le polyéthylène glycol

V-2-1- Influence du polyéthylène glycol sur la photolyse des substances extractibles du Chêne

V-2-2- Photostabilisation de la couleur du bois de Chêne par le polyéthylène glycol

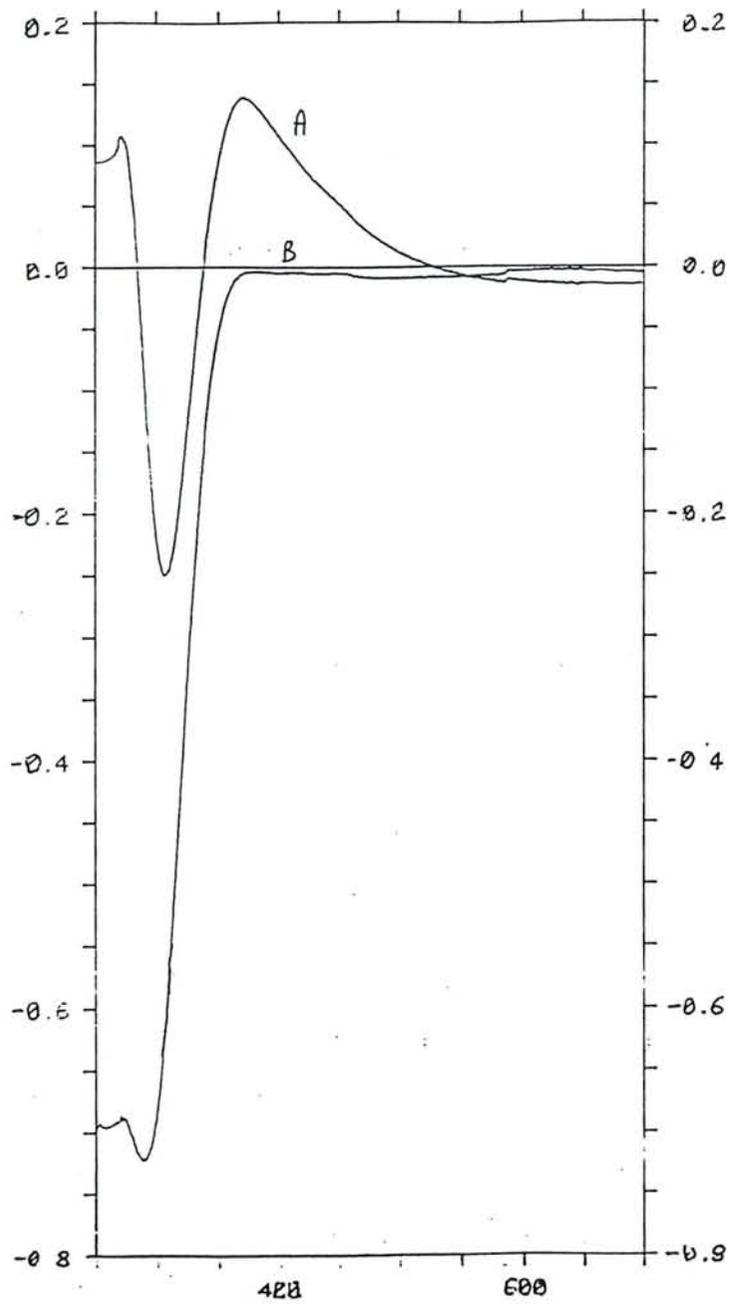


FIGURE 33 : Courbes de différence entre les spectres d'absorption UV-visible après et avant irradiation de coupes microtomées de bois de Sapin imprégnées de PEG400 (solution aqueuse à 30%) (A) et non imprégnées (B)

V-1- PHOTOSTABILISATION DE LA COULEUR DU SAPIN PAR LE POLYETHYLENE GLYCOL

Nous avons testé l'efficacité d'un traitement par imprégnation de polyéthylène glycol (PEG) de différents poids moléculaires sur la stabilisation de la couleur d'un échantillon de Sapin soumis à une irradiation de type solaire.

Dans un premier temps, nous avons imprégné des coupes de Sapin avec des solutions aqueuses à 10% et 30% en masse de PEG de poids moléculaire 400, 1000 et 1500. La comparaison des courbes de différence des spectres d'absorption UV-visible après et avant une irradiation de 1057 heures avec un flux lumineux moyen de $1,5 \text{ mW/cm}^2$ à 360 nm d'une coupe de Sapin traitée par une solution de PEG400 à 30% et d'une coupe non traitée (échantillon témoin) montre l'efficacité de ce traitement pour limiter le jaunissement (figure 33).

Nous observons pour l'échantillon traité l'absence de la bande d'absorption à 430 nm responsable du jaunissement et une diminution de l'absorption à 350 nm beaucoup plus intense que pour l'échantillon témoin. La longue exposition à laquelle est soumis l'échantillon montre que l'effet du PEG est durable.

L'influence du poids moléculaire du PEG sur la limitation du jaunissement mesurée par l'augmentation de la bande d'absorption centrée à 430 nm (figures 34a, b, c) est remarquable. Pour le PEG400, l'efficacité du traitement est liée à la concentration de la solution d'imprégnation ; une solution à 10% freine le jaunissement alors qu'une solution à 30% l'inhibe totalement pendant la durée d'irradiation de nos essais (625 heures avec un flux moyen de $1,5 \text{ mW/cm}^2$) (figure 34a). Pour les PEG de poids moléculaire plus élevé (1000 et 1500), les solutions à 10 et 30% conduisent à des résultats comparables (figures 34b et c). Nous notons que le traitement le plus efficace et le plus durable est obtenu avec une solution de PEG400 à 30%.

Nous avons également suivi la diminution de l'absorption à 350 nm avec le temps d'irradiation pour les échantillons imprégnés par les différentes solutions de PEG (figures 35a, b, c). Une relation directe entre la décroissance de la bande à 350 nm et l'augmentation de l'absorption à 430 nm semble établie (figure 36) ; plus le traitement est efficace pour limiter l'augmentation de l'absorption à 430 nm, plus la diminution de l'absorption à 350 nm

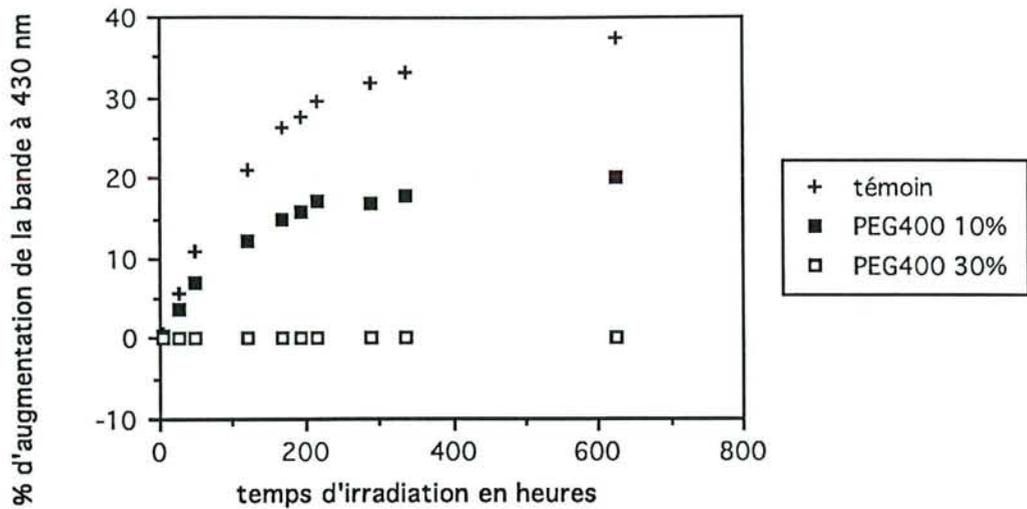


Figure 34a : PEG400

FIGURES 34 : Variations du pourcentage d'augmentation de la bande d'absorption UV-visible à 430 nm en fonction du temps d'irradiation pour des coupes de bois de Sapin imprégnées par différentes solutions de PEG

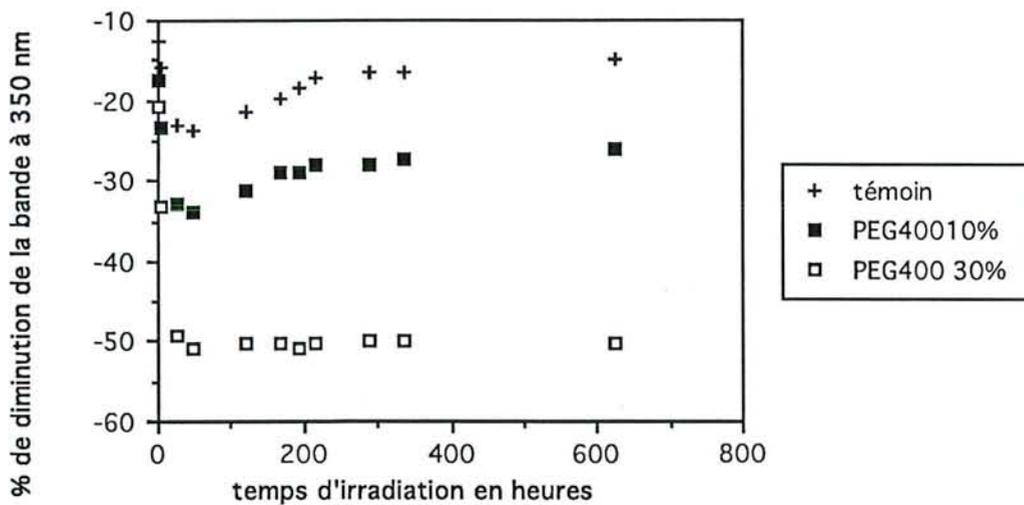


Figure 35a : PEG400

FIGURE 35 : Variations du pourcentage de diminution de la bande d'absorption UV-visible à 350 nm en fonction du temps d'irradiation pour des coupes de bois de Sapin imprégnées par différentes solutions de PEG

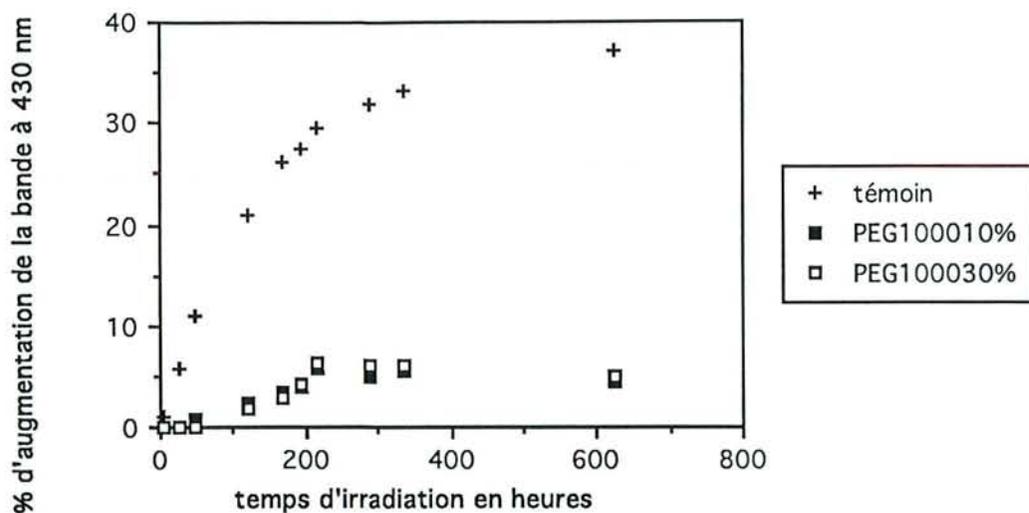


Figure 34b : PEG1000

FIGURES 34 (suite) : Variations du pourcentage d'augmentation de la bande d'absorption UV-visible à 430 nm en fonction du temps d'irradiation pour des coupes de bois de Sapin imprégnées par différentes solutions de PEG

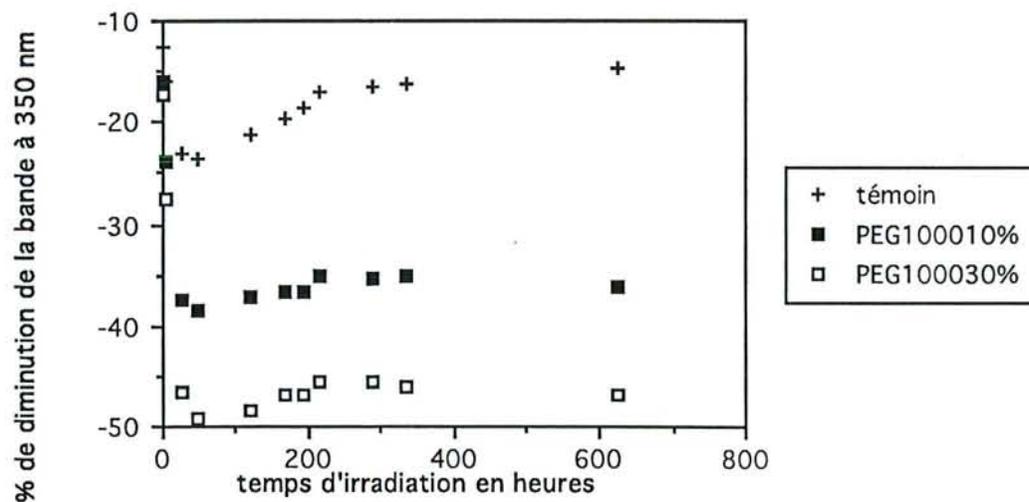


Figure 35b : PEG1000

FIGURE 35 (suite) : Variations du pourcentage de diminution de la bande d'absorption UV-visible à 350 nm en fonction du temps d'irradiation pour des coupes de bois de Sapin imprégnées par différentes solutions de PEG

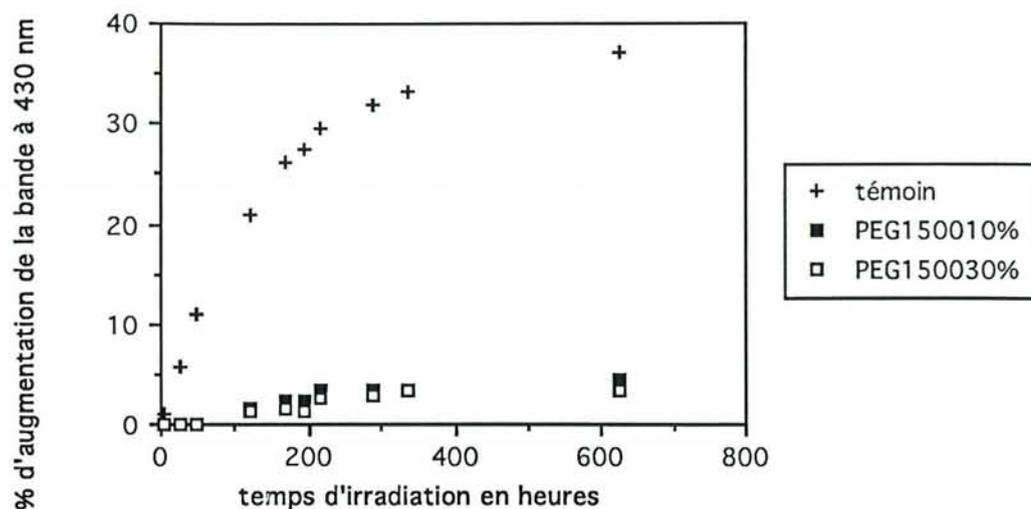


Figure 34c : PEG1500

FIGURES 34 (suite) : Variations du pourcentage d'augmentation de la bande d'absorption UV-visible à 430 nm en fonction du temps d'irradiation pour des coupes de bois de Sapin imprégnées par différentes solutions de PEG

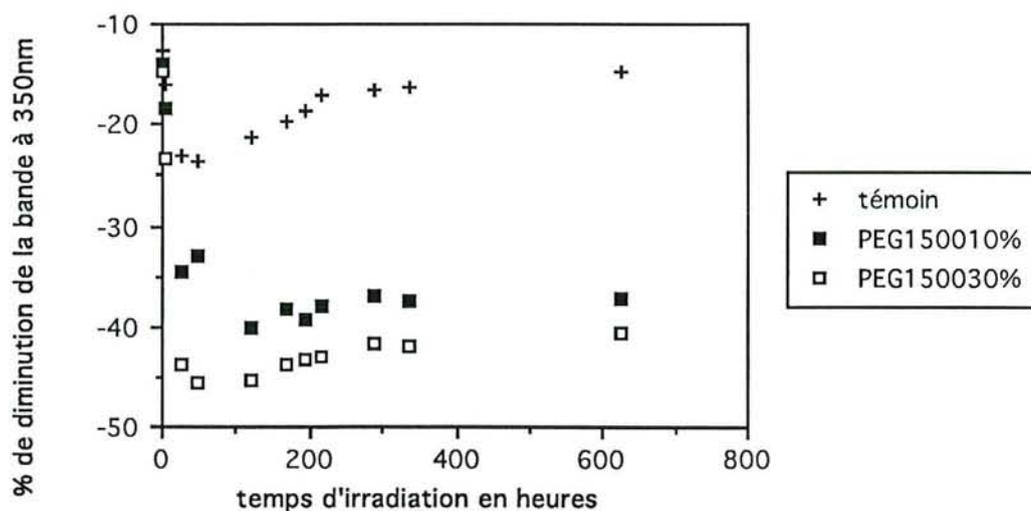


Figure 35c : PEG1500

FIGURE 35 (suite) : Variations du pourcentage de diminution de la bande d'absorption UV-visible à 350 nm en fonction du temps d'irradiation pour des coupes de bois de Sapin imprégnées par différentes solutions de PEG

TABLEAU XVIII :

Facteurs de jaunissement de coupes de bois de Sapin imprégnées sous vide et irradiées 164 heures devant la lampe à vapeur de mercure (flux moyen de 1,5 mW/cm² à 360 nm)

SOLUTION D'IMPREGNATION	10%	30%
EG (monomère)	42,29	38,80
PEG200	27,53	16,03
PEG300	23,36	14,01
PEG600	21,81	0
PEG2000	17,59	20,34
PEG3400	35,45	22,75
PEG10000	36,22	32,74
témoin	46,2	46,2

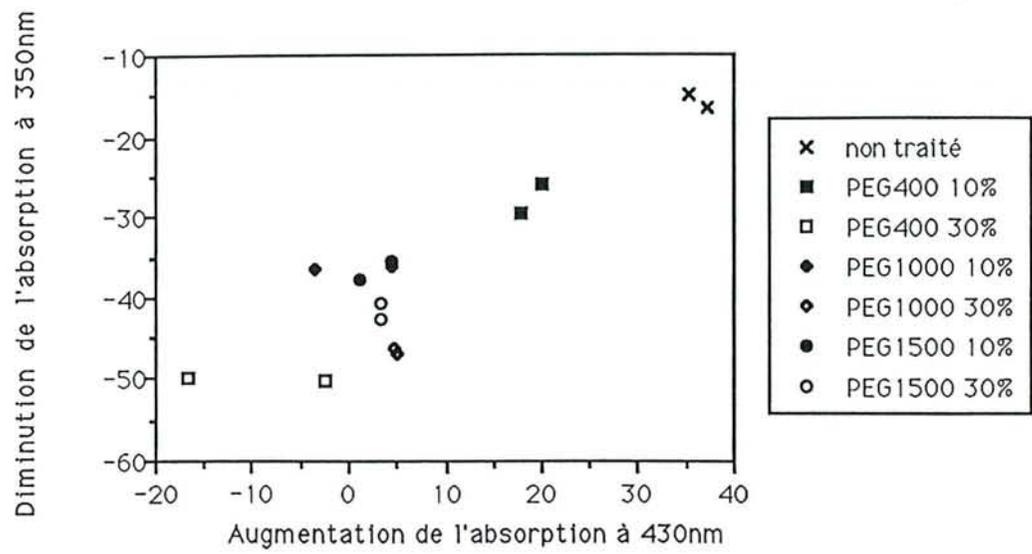


FIGURE 36 : Relation entre l'augmentation de l'absorption UV-visible à 430 nm (en pourcentage) et la diminution de l'absorption UV-visible à 350 nm (en pourcentage) pour les coupes microtomées de bois de Sapin imprégnées par différentes solutions de PEG après 620 heures d'irradiation

est intense. Nous observons également que la variation de l'absorption à cette longueur d'onde est très rapide en début d'irradiation.

Lorsque le jaunissement est totalement inhibé comme c'est le cas avec l'imprégnation par la solution à 30% de PEG400 (figure 35a), on atteint très rapidement un état stationnaire de l'absorption à 350 nm. Par contre, pour des échantillons non traités ou imprégnés par des solutions qui freinent le jaunissement sans l'inhiber complètement [par exemple le traitement par une solution à 10% de PEG400 (figure 35a)], l'évolution de l'absorption à 350 nm est plus complexe ; le pourcentage de diminution de l'absorption à cette longueur d'onde décroît très rapidement en début d'irradiation, passe par un minimum pour une durée d'irradiation d'environ 20 heures, croît de 20 à 250 heures avant d'atteindre un état stationnaire. Cette évolution peut être interprétée si on considère que l'absorption à 350 nm est la résultante de deux contributions : une diminution de l'absorption due à la disparition de chromophores absorbant à cette longueur d'onde et une augmentation de l'absorption due à l'apparition d'une large bande centrée à 430 nm et responsable des modifications de couleur de l'échantillon.

Nous avons élargi la gamme des poids moléculaires des PEG testés afin de dégager l'influence de ce paramètre sur l'efficacité du traitement. Les pourcentages de jaunissement observés pour les différents traitements sont donnés dans le tableau XVIII. Ces résultats ne permettent pas de définir une corrélation entre le poids moléculaire du PEG et l'efficacité du traitement. On note toutefois que ce sont les solutions aqueuses à 30% de PEG de poids moléculaire moyen qui conduisent aux meilleurs résultats. On observe que l'efficacité de l'éthylène glycol n'est pas nulle : la coupe de Sapin traitée avec une solution d'éthylène glycol à 30% subit un jaunissement de 38,8% alors qu'une coupe non traitée jaunit de 46,2%.

On peut penser que la quantité de polyéthylène glycol qui pénètre la structure du bois lors de l'imprégnation sous vide est liée à la taille de la molécule donc à son poids moléculaire. Les PEG de haut poids moléculaire dont la pénétration est limitée par l'encombrement stérique, sont uniquement déposés en surface du bois. Ceci est en accord avec le fait que l'effet de concentration est plus important dans le cas d'un PEG de bas poids moléculaire.

Nous avons également observé qu'une imprégnation par trempage (20 heures à température ambiante et séchage à l'obscurité) (tableau XIX) dans des solutions aqueuses de PEG à 30%

TABLEAU XIX :

Facteurs de jaunissement de coupes de bois de Sapin traitées par trempage et irradiées 63,3 heures dans l'enceinte d'irradiation (flux moyen de 4,5 mW/cm² à 360 nm)

SOLUTION D'IMPREGNATION	30%
EG (monomère)	44,25
PEG200	27,15
PEG300	24,37
PEG400	23,90
PEG600	25,47
PEG1000	21,59
PEG1500	22,67
PEG2000	23,16
PEG3400	23,96
PEG10000	28,11
TEMOIN	44,91

conduisait à des efficacités très voisines en limitant le jaunissement à environ 25% alors que l'échantillon témoin non traité présentait un pourcentage de jaunissement moyen de 45%. On remarque cependant que, comme dans le cas d'un traitement sous vide, la meilleure efficacité est obtenue avec des PEG de poids moléculaires voisins de 1000. Il faut noter que pour cette série de tests, l'irradiation a été menée dans l'enceinte d'irradiation pendant 63h30 avec un flux lumineux moyen de $4,5\text{mW/cm}^2$ à 360 nm. Ces résultats sont difficilement comparables à ceux obtenus par l'imprégnation sous vide pour lesquels les irradiations ont été réalisées avec la lampe à vapeur de mercure moyenne pression émettant un flux lumineux moyen de $1,5\text{ mW/cm}^2$ à 360 nm.

On peut penser que l'imprégnation par trempage ne permet pas une pénétration très importante du PEG dans la structure microporeuse du bois et on aurait donc uniquement du PEG déposé en surface de l'échantillon.

L'ensemble de ces résultats montre que l'efficacité d'un traitement par le PEG pour limiter le jaunissement obéit à deux paramètres :

- le degré de polymérisation du PEG. Les molécules de poids moléculaire moyen (400 à 1500) semblent les plus efficaces.

- la pénétration du PEG dans la structure du bois qui est aussi évidemment liée à la taille de la molécule.

V-2- PHOTOSTABILISATION DE LA COULEUR DU CHENE PAR LE POLYÉTHYLENE GLYCOL

V-2-1- Influence du polyéthylène glycol sur la photolyse des substances extractibles du Chêne

Pour cette étude, l'extraction de sciure calibrée de Chêne est effectuée à l'eau dans un soxhlet pendant 8 heures. La solution aqueuse est utilisée après refroidissement et décantation.

Le comportement photochimique des substances extraites du Chêne par l'eau est étudié en présence de PEG de différents poids moléculaires et à différentes concentrations (figures 37a, b, c).

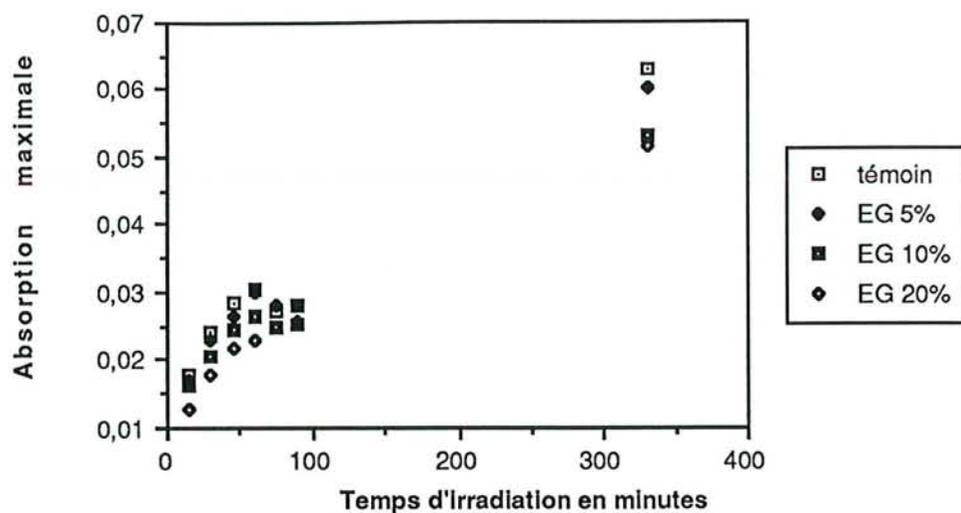


Figure 37a : EG

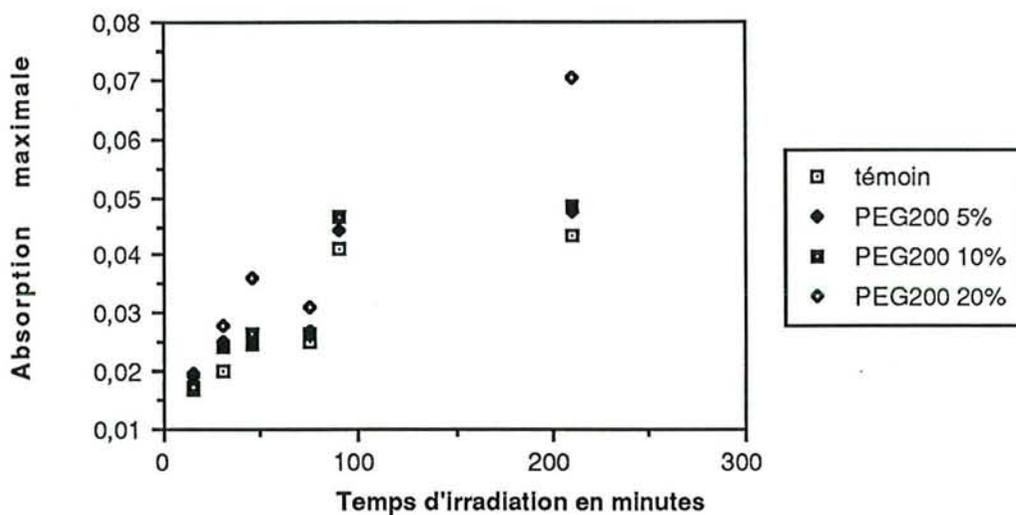


Figure 37b : PEG200

FIGURES 37 : Variations de l'absorption maximale dans le domaine UV-visible de solutions aqueuses d'extractibles de Chêne sous air en présence de différents PEG

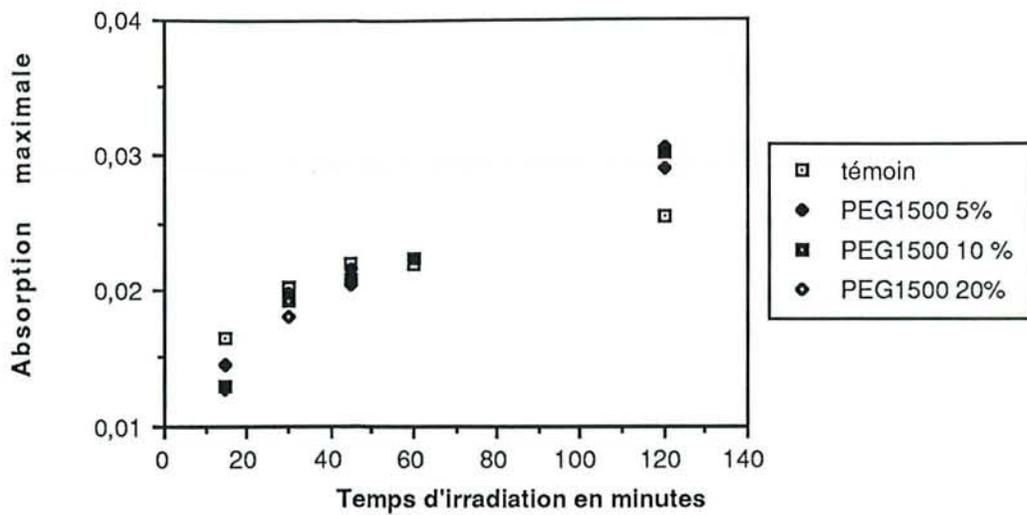


Figure 37c : PEG1500

FIGURES 37 (suite) : Variations de l'absorption maximale dans le domaine UV-visible de solutions aqueuses d'extractibles de Chêne sous air en présence de différents PEG

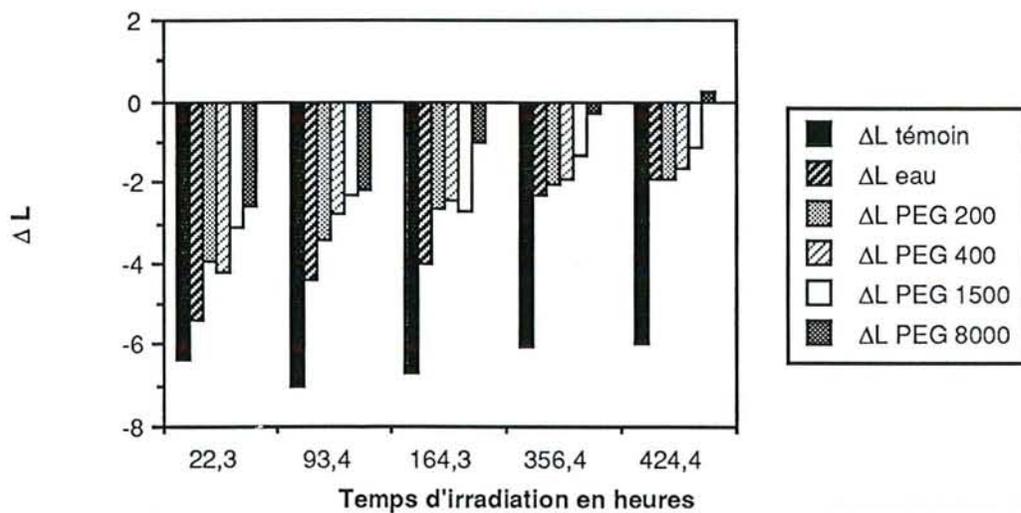


Figure 38a : ΔL

FIGURES 38 : Variations des coordonnées chromatiques d'échantillons de bois de Chêne imprégnés de différentes solutions de PEG en fonction du temps d'irradiation

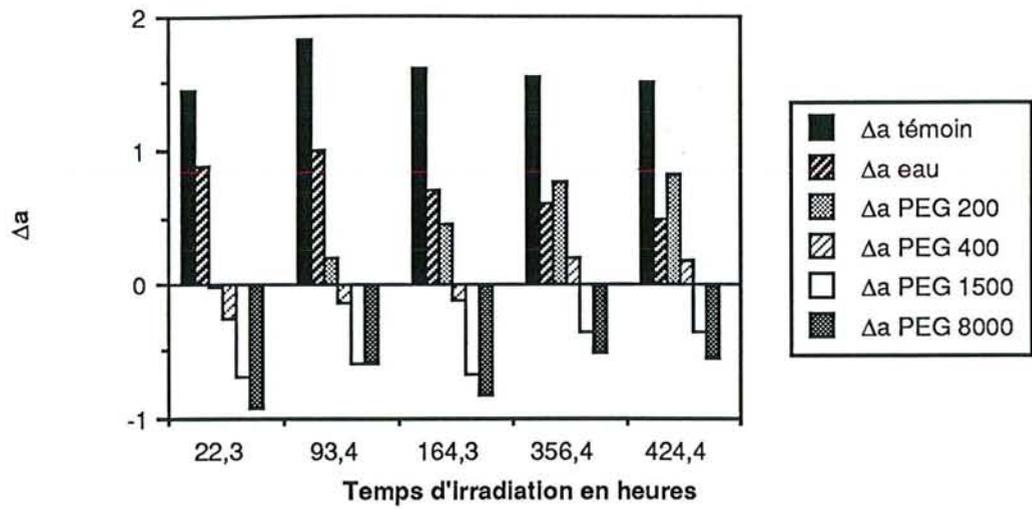


Figure 38b : Δa

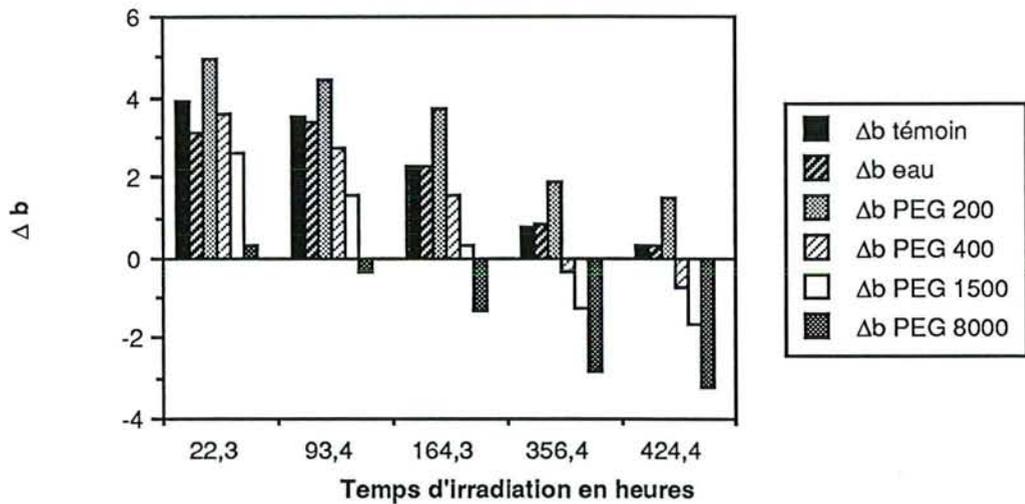


Figure 38c : Δb

FIGURES 38 (suite) : Variations des coordonnées chromatiques d'échantillons de bois de Chêne imprégnés de différentes solutions de PEG en fonction du temps d'irradiation

Nous notons que le PEG influence peu la photochimie de ces extraits.

Le mode d'action du PEG semble donc défavorisé en solution par rapport à un milieu condensé.

V-2-2-Photostabilisation de la couleur du Chêne par le PEG

Pour le Chêne, essence contenant des substances extractibles à l'eau, nous comparons les comportements des échantillons imprégnés par des solutions aqueuses de PEG et d'un échantillon ayant subi une imprégnation identique à l'eau pure.

En suivant les variations des paramètres de couleur L, a et b au cours de l'irradiation, nous observons que les traitements les plus efficaces étaient obtenus pour les poids moléculaires les plus élevés (figures 38a, b et c). Ce résultat est en contradiction avec les résultats obtenus sur la photostabilisation de la couleur du Sapin.

Nous observons visuellement que le traitement par le PEG accentue le contraste fibres-vaisseau. Les valeurs des paramètres L, a et b pour des échantillons d'aspect aussi hétérogène ne sont plus exploitables. Le traitement des échantillons de Chêne par le PEG confère au cours du vieillissement un aspect de surface peu esthétique et ne pourra être envisagé sur des placages destinés à une utilisation décorative.

CHAPITRE VI
INFLUENCE D'UN TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES
MODIFICATIONS DE COULEUR D'UN ECHANTILLON DE
BOIS DE CHENE SOUMIS A UN RAYONNEMENT DE TYPE
SOLAIRE

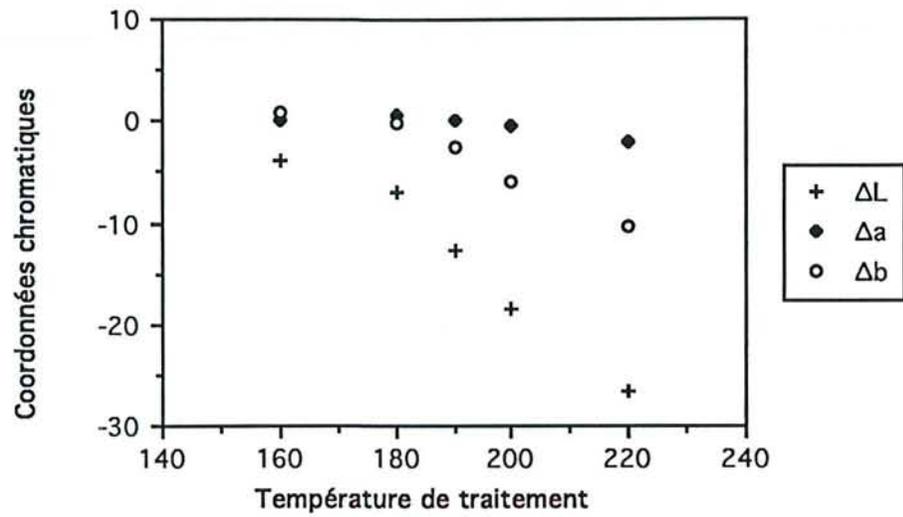


FIGURE 39 : Variations des coordonnées chromatiques d'échantillons de bois de Chêne après traitement thermique en fonction de la température de traitement

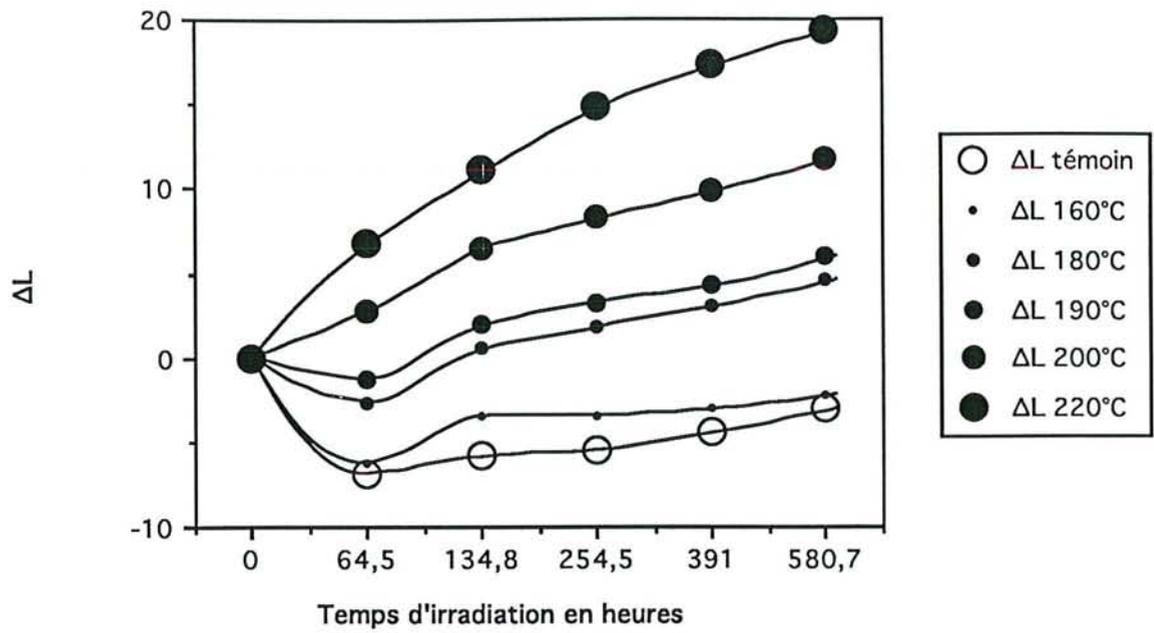


Figure 40a : ΔL

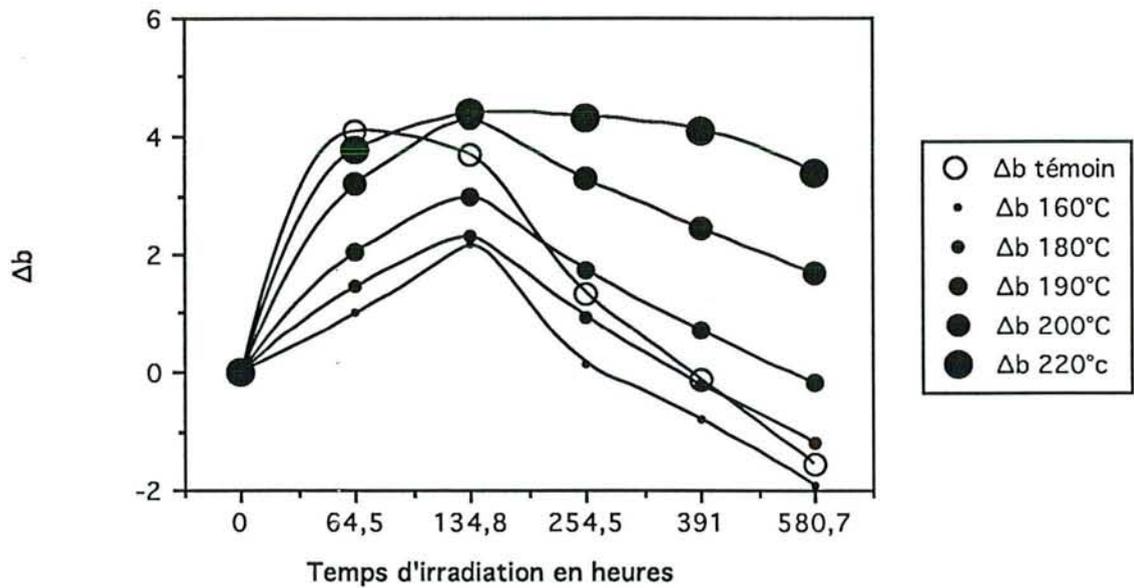


Figure 40b : Δb

FIGURES 40 : Variations des coordonnées chromatiques des échantillons de bois de Chêne traités thermiquement en fonction du temps d'irradiation et pour différentes températures de traitement.

Les échantillons de bois de Chêne ont été chauffés en présence d'air dans un four pendant 10 minutes à différentes températures. La figure 39 montre que le traitement thermique entraîne un assombrissement et une diminution de la composante jaune Δb d'autant plus prononcés que la température du four est élevée. La composante rouge Δa est peu touchée par ce traitement.

Nous avons observé que les échantillons ayant subi un chauffage préalable présente des évolutions de couleur au cours de l'irradiation différentes de celles du bois témoin (figures 40). L'assombrissement en début d'irradiation est d'autant moins prononcé que la température du traitement thermique est élevée ; après un chauffage à une température supérieure à 200°C, le bois s'éclaircit dès le début de l'irradiation. On note que plus le traitement thermique a assombri le bois, plus l'irradiation l'éclaircit. Le chauffage préalable influe également sur le temps d'exposition à partir duquel Δb commence à diminuer : pour l'échantillon témoin dans nos conditions opératoires la décroissance de Δb est amorcée après 60 heures d'exposition ; pour les échantillons ayant subi le traitement thermique le jaunissement continue à augmenter jusqu'à 140 heures. Ce temps d'exposition paraît être indépendant de la température de chauffage (figure 40b). Nous notons que plus la température du traitement thermique est élevée, plus la diminution de Δb est ralentie.

Ces observations montrent qu'un traitement thermique préalable d'un échantillon de bois de Chêne ne permet pas une stabilisation de sa couleur. En effet, le chauffage modifie fortement la couleur du bois et n'évite pas d'importantes variations lors de son exposition au rayonnement de type solaire.

CHAPITRE VII RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

PLAN

- VII-1- Signaux obtenus avant irradiation
- VII-2- Signaux obtenus lors de l'irradiation : Rôle des extractibles dans le cas du Chêne
- VII-3- Cinétique de formation et de disparition des radicaux dans le bois non traité : Rôle de l'oxygène et de la nature du rayonnement
- VII-4- Influence d'une imprégnation de polyéthylène glycol
- VII-5- Influence d'une imprégnation d'absorbeur UV

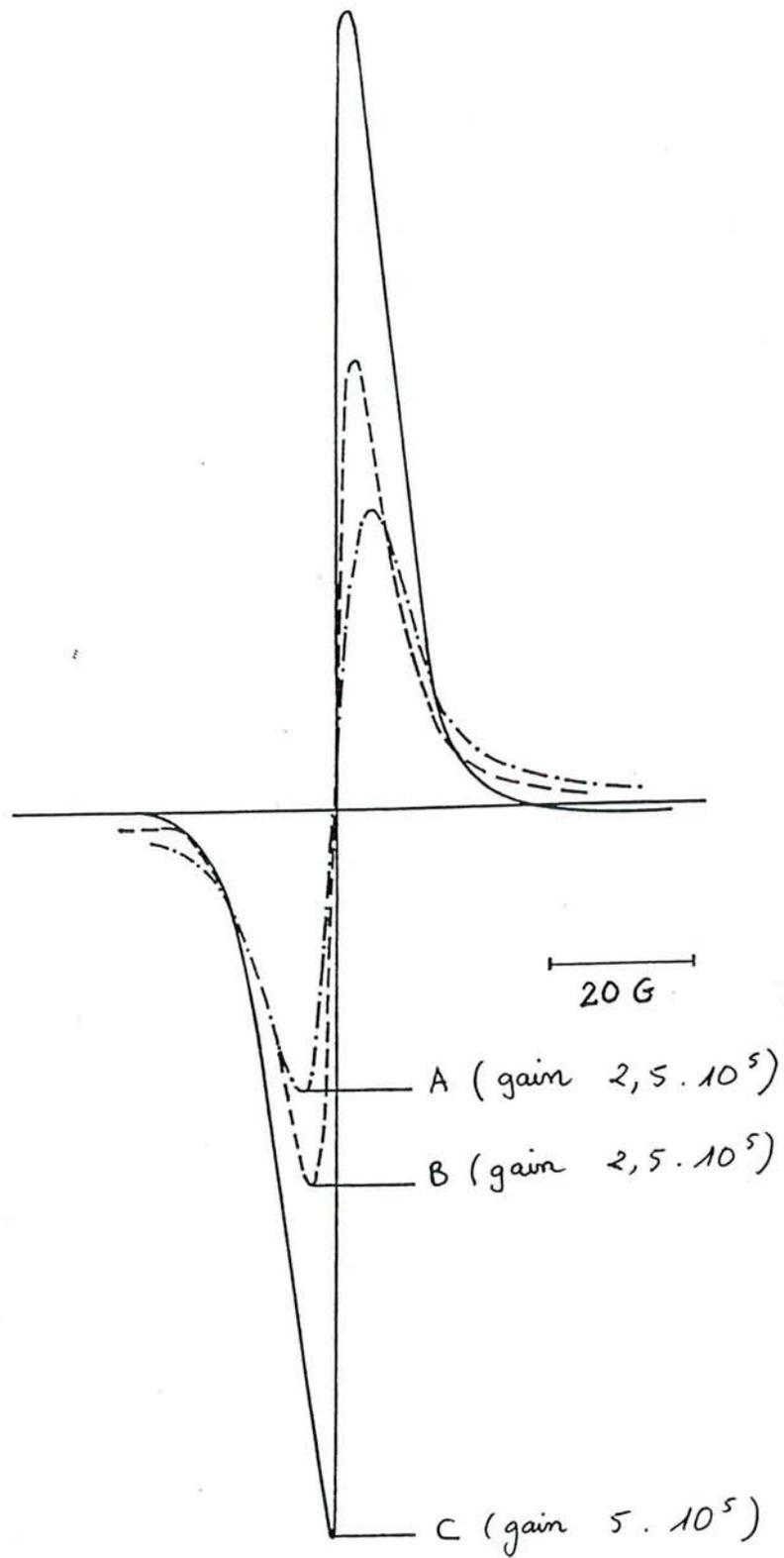


FIGURE 41 : Signaux RPE du bois de Sapin (A), du bois de Chêne (B) et de la lignine (C) avant irradiation

Il a pu être montré au laboratoire que quelle que soit la nature du chromophore considéré des lignines et aussi des substances extractibles colorés pour les essences feuillues comme le Chêne, les photoproduits ont tous comme origine exclusive un radical de type phénoxy (radical gaiacoxy dans le cas du Sapin).

La technique de spectroscopie par résonance paramagnétique semble donc un outil adapté pour suivre d'une part la cinétique avec la durée d'irradiation de formation de ce radical responsable des modifications de couleur du bois traité et d'autre part l'action des additifs de stabilisation sur la formation, la concentration à l'état stationnaire et la stabilité de cette espèce radicalaire.

VII-1- SIGNAUX OBTENUS AVANT IRRADIATION

Un signal RPE est observé sur les échantillons de bois avant irradiation. Un singulet de même largeur (14G environ) est détecté avec les échantillons de Sapin et de Chêne ($g \approx 2,003$ par comparaison avec le signal de DPPH). Ce signal est identique en position et en largeur à celui obtenu avec de la lignine de Sapin extraite au dioxanne (figure 41).

L'intensité du signal est beaucoup plus forte avec de la lignine pure qu'avec les échantillons de bois. On peut donc attribuer le signal avant irradiation à l'action de la lumière ambiante sur le bois, suffisante pour établir une concentration stationnaire de radicaux décelable par RPE. HON (1983) avait déjà observé, lors d'une étude des réactions mécano-chimiques sur des composés lignocellulosiques, la présence d'une absorption RPE avant le traitement sous la forme d'un singulet de 15G de large.

La décroissance de ce signal est très lente lors d'un stockage à l'obscurité. La longue durée de vie de cette espèce radicalaire est compatible avec une structure phénoxy stabilisée par résonance.

VII-2- SIGNAUX OBTENUS EN COURS D'IRRADIATION : ROLE DES EXTRACTIBLES DANS LE CAS DU CHENE

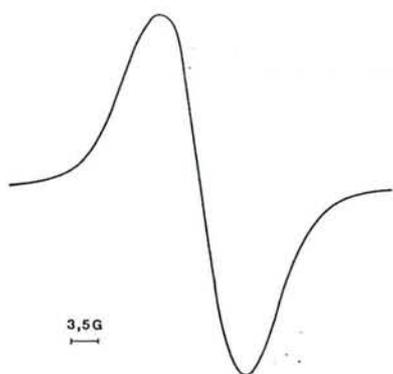


FIGURE 42 : Spectre RPE d'un échantillon de bois de Sapin irradié 90 minutes (modulation 4 Gpp)

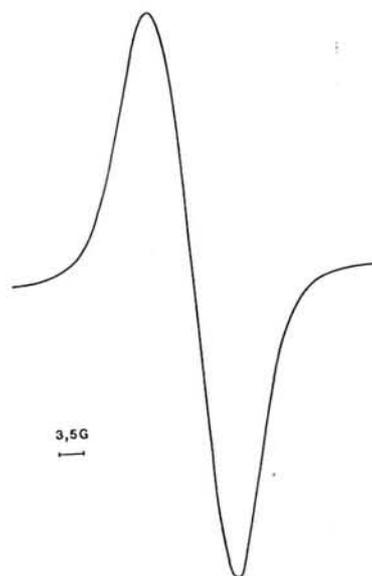


FIGURE 43 : Spectre RPE de lignines de type Stake irradiées 90 minutes (modulation 4 Gpp)

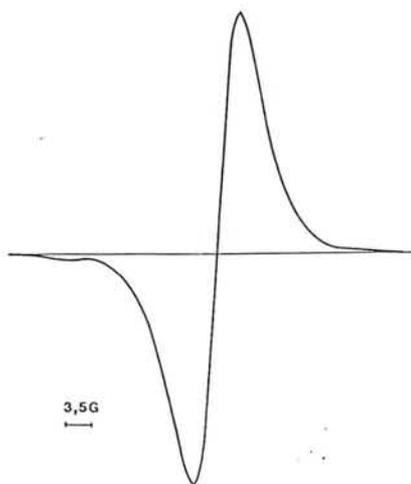


FIGURE 44 : Spectre RPE obtenu par réaction en solution dans le dioxane du DPPH[°] sur les lignines de type Stake (modulation 4 Gpp)

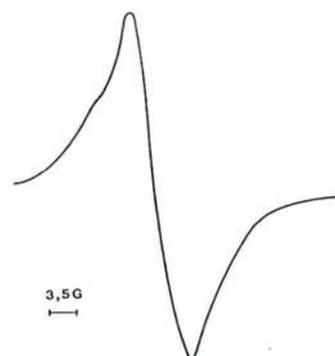


FIGURE 45 : Spectre RPE d'un échantillon de bois de Chêne irradié 90 minutes (modulation 1 Gpp)

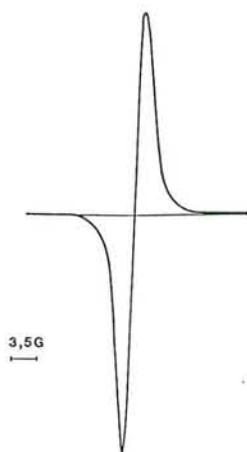


FIGURE 46 : Spectre RPE obtenu par réaction en solution dans le dioxanne du DPPH° sur les substances extractibles du bois de Chêne (modulation 4 Gpp)

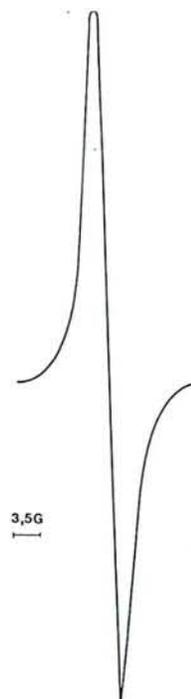


FIGURE 47 : Spectre RPE des substances extractibles du bois de Chêne à l'état solide irradiées 90 minutes (modulation 4 Gpp)

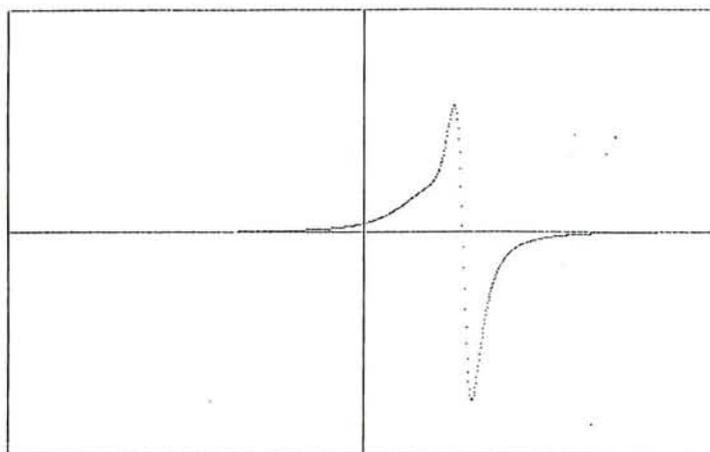
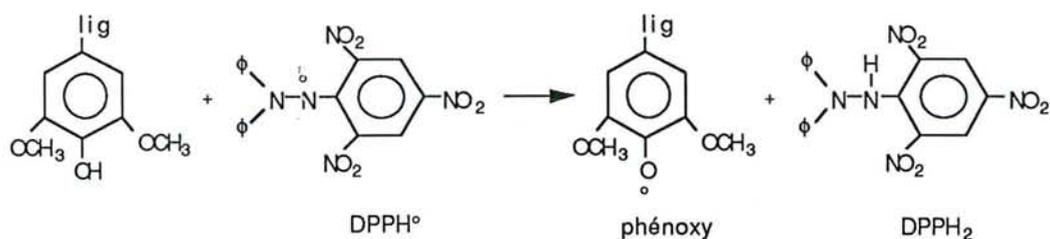


FIGURE 48 : Simulation du spectre RPE du bois de Chêne à partir des données expérimentales des spectres RPE des lignines et des substances extractibles.

La photochimie du bois de Chêne est rendue plus complexe que celle du bois de Sapin par sa forte teneur en substances extractibles colorées. Comme pour les lignines, les chromophores présents dans la structure de ces composés susceptibles d'absorber le rayonnement solaire sont de nature phénolique et leur photodégradation conduit également à la formation de radicaux phénoxy. Le signal obtenu lors de l'exposition du bois de Sapin est identique en forme et en position à celui observé par irradiation des lignines isolées (lignines de type Stake). On obtient un singulet de largeur 6,5 Gauss avec un facteur de décomposition de l'ordre de 2,0046 (figures 42 et 43) que l'on a pu attribuer au radical phénoxy formé par arrachement d'hydrogène sur les fonctions phénoliques des chromophores des lignines. On obtient également un signal identique par réaction du radical libre DPPH° (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) sur une solution de lignines dans le dioxane (figure 44). Le radical libre DPPH° en solution ne réagit ni avec l'oxygène ni avec lui-même ; il disparaît par contre très rapidement en présence de substances possédant des atomes d'hydrogène mobiles (RICHARD-1986). L'hydrogène labile des fonctions phénoliques des lignines réagit donc sur le DPPH° avec formation d'un radical phénoxy qui est identique à celui généré par l'irradiation :



Aucune structure hyperfine du signal RPE attribué à ce radical phénoxy n'a pu être détectée.

La dissymétrie du spectre RPE du bois de Chêne obtenu après 90 minutes d'irradiation avec un flux lumineux moyen de 25mW/cm² à 360 nm (figure 45) montre que les espèces radicalaires formées n'ont plus seulement pour origine les lignines.

Le signal RPE observé lors de l'irradiation d'une solution concentrée de substances extractibles du bois de Chêne est faible et difficilement interprétable. Ces substances extractibles étant fortement colorées, on peut penser que, par un effet de filtre interne, peu de chromophores sont atteints par le rayonnement lumineux. Si l'on veut s'affranchir de ce phénomène en diluant la solution d'extractibles, on obtient une concentration en radicaux à l'état stationnaire trop faible pour être détectée par spectroscopie

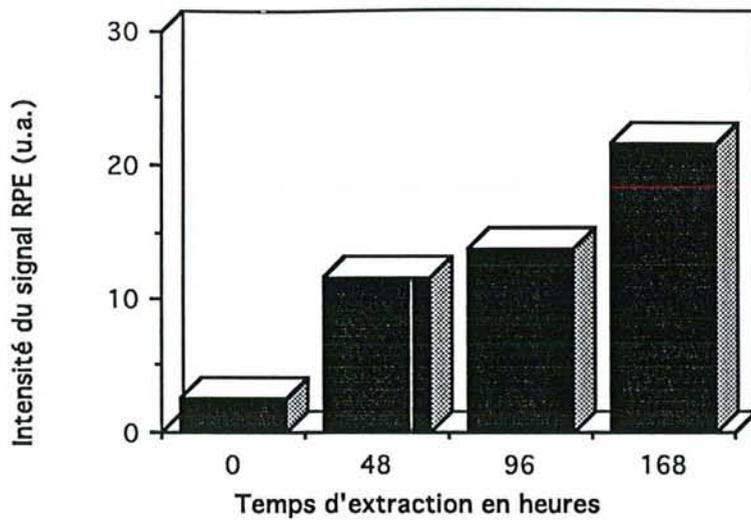


Figure 49a : extraction à l'eau

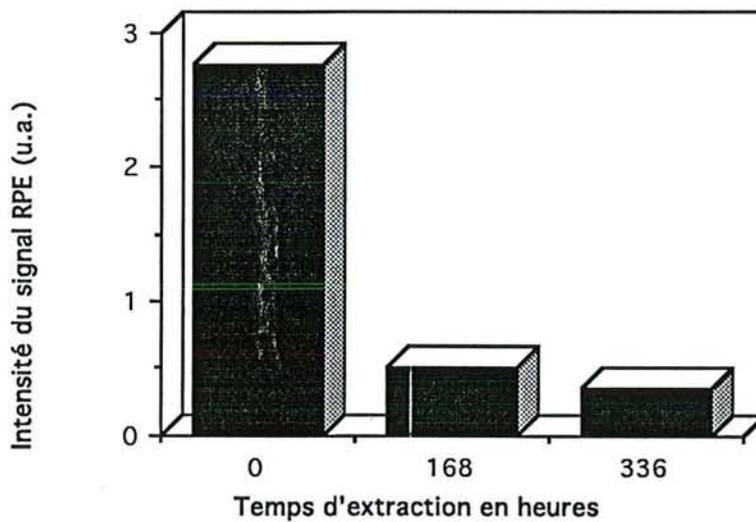


Figure 49b : extraction au mélange éthanol-toluène

FIGURES 49 : Variations de l'intensité du signal RPE obtenu avec des échantillons de bois de Chêne extraits en fonction du temps d'extraction.

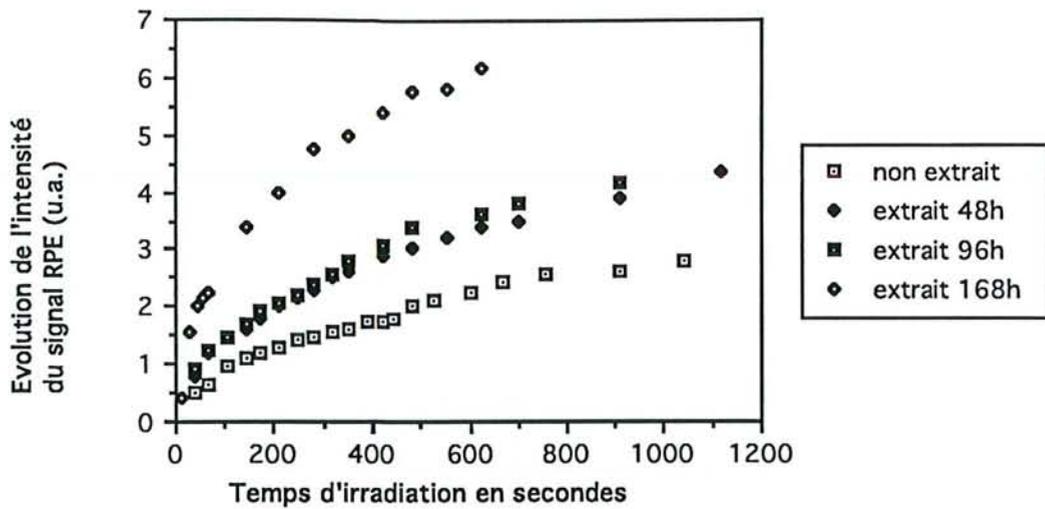


Figure 50a : extraction à l'eau

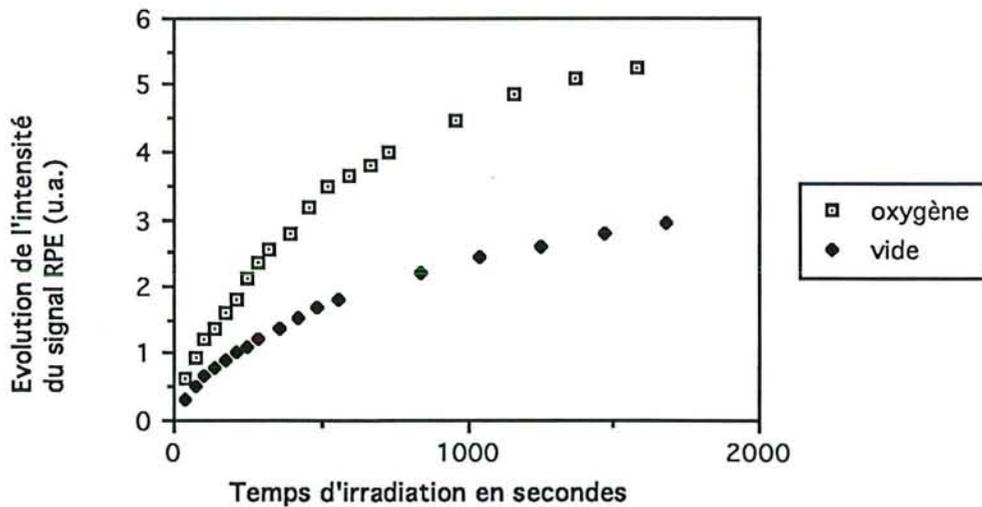


Figure 50b : extraction au mélange éthanol-toluène (168 heures)

FIGURES 50 : Variations de l'intensité du signal RPE obtenu avec des échantillons de bois de Chêne extraits en fonction du temps d'irradiation pour différents temps d'extraction.

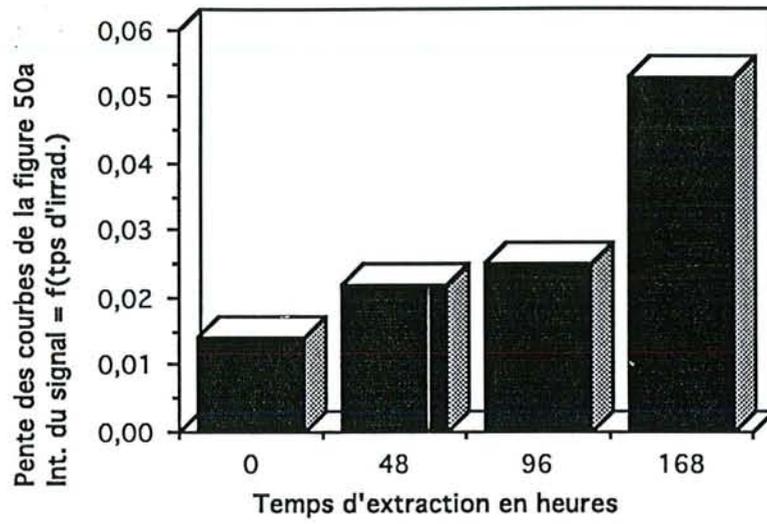


FIGURE 51 : Variation de la pente des courbes de la figure 50a en fonction du temps d'extraction à l'eau

RPE. Par contre, le radical libre DPPH° en solution réagit très rapidement sur une solution d'extractibles de bois de Chêne, la coloration violette caractéristique du radical libre DPPH° en solution disparaît rapidement.

Le signal RPE observé, un singulet de 3 Gauss de large avec un facteur de décomposition de 2,0036, est attribué aux radicaux phénoxy formés par arrachement d'un atome d'hydrogène sur les chromophores phénoliques des substances extractibles (figure 46). Aucune structure hyperfine de ce signal RPE n'a pu être détectée à l'état stationnaire. On obtient un signal RPE identique par irradiation des extraits de Chêne à l'état solide (figure 47).

En modélisant la courbe d'absorption par une fonction lorentzienne, nous avons pu simuler le spectre RPE du bois de Chêne par une combinaison linéaire des fonctions construites à partir des données expérimentales obtenues sur les substances extractibles de cette essence (figure 48). La méthode et le programme permettant cette simulation sont donnés en annexe 4.

Cette étude de l'influence des substances extractibles sur le comportement photochimique du bois de Chêne a été poursuivie en suivant l'évolution du signal RPE avec la durée d'exposition au rayonnement solaire sur des échantillons ayant subi une extraction dans un courant d'eau à 40°C. Nous avons observé que l'intensité du signal RPE avant l'irradiation augmente avec le temps d'extraction (figure 49a). De plus, l'épaulement dû à la superposition des singulets attribués aux lignines et aux substances extractibles devient de moins en moins visible avec la durée de l'extraction. En fixant le champ à la valeur correspondant au maximum du singulet attribué aux substances extractibles, nous avons suivi l'évolution de l'intensité du signal RPE avec le temps d'irradiation. La concentration en radicaux à l'état stationnaire est d'autant plus élevée que le temps d'extraction est grand (Figure 50a). De même, la vitesse de l'évolution du signal RPE en début d'irradiation est liée à la durée d'extraction à l'eau (Figure 51). Ces résultats montrent que le traitement par un courant d'eau à 40°C concentre en surface des échantillons les substances extractibles.

Des mesures de couleur ne sont pas réalisables car l'extraction rend l'aspect des échantillons peu homogène.

Par contre, l'extraction des échantillons de bois de Chêne au Soxhlet dans un mélange éthanol/toluène induit une diminution du signal RPE avant irradiation (figure 49b). Nous avons également observé que le signal RPE s'élargit et devient plus symétrique pour les échantillons extraits. Les évolutions des intensités du signal RPE

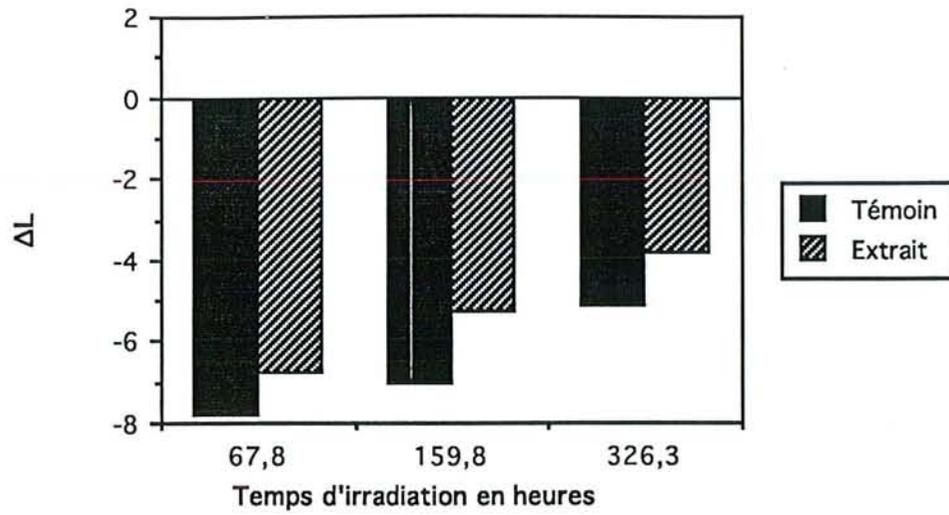


Figure 52a : ΔL

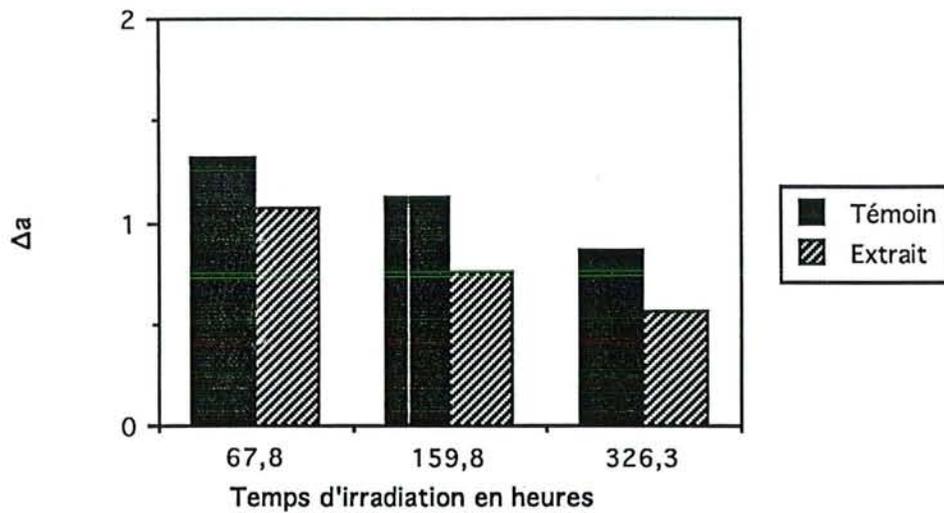


Figure 52b : Δa

FIGURES 52 : Variations des coordonnées chromatiques d'échantillons de bois de Chêne extraits au mélange éthanol-toluène en fonction du temps d'irradiation.

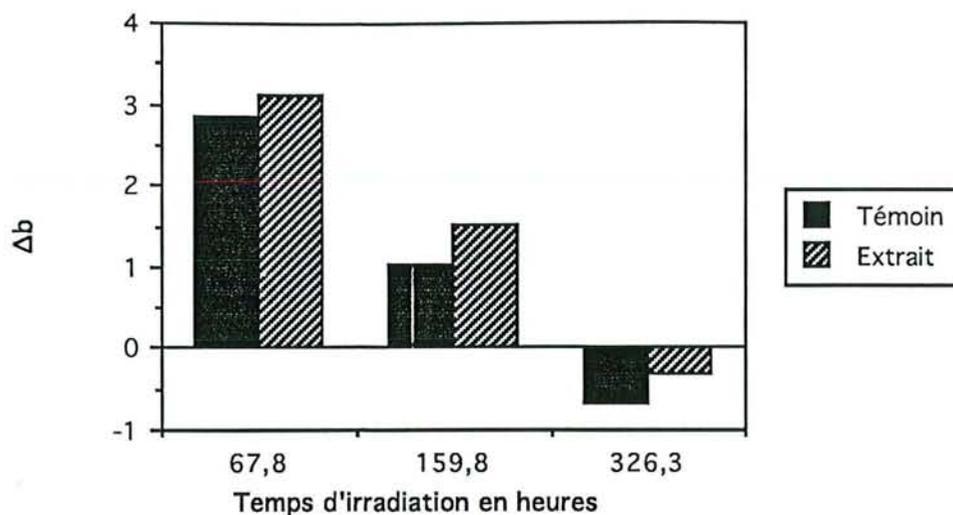


Figure 52c : Δb

FIGURES 52 (suite) : Variations des coordonnées chromatiques d'échantillons de bois de Chêne extraits au mélange éthanol-toluène en fonction du temps d'irradiation.

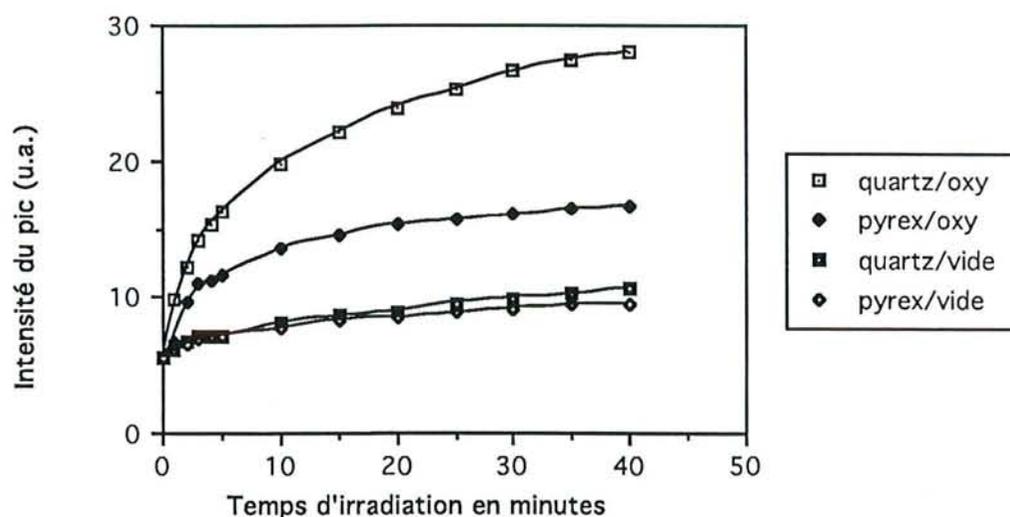


Figure 53a : Sapin

FIGURES 53 : Variations de l'intensité du signal RPE obtenu en fonction du temps d'irradiation dans différentes conditions expérimentales

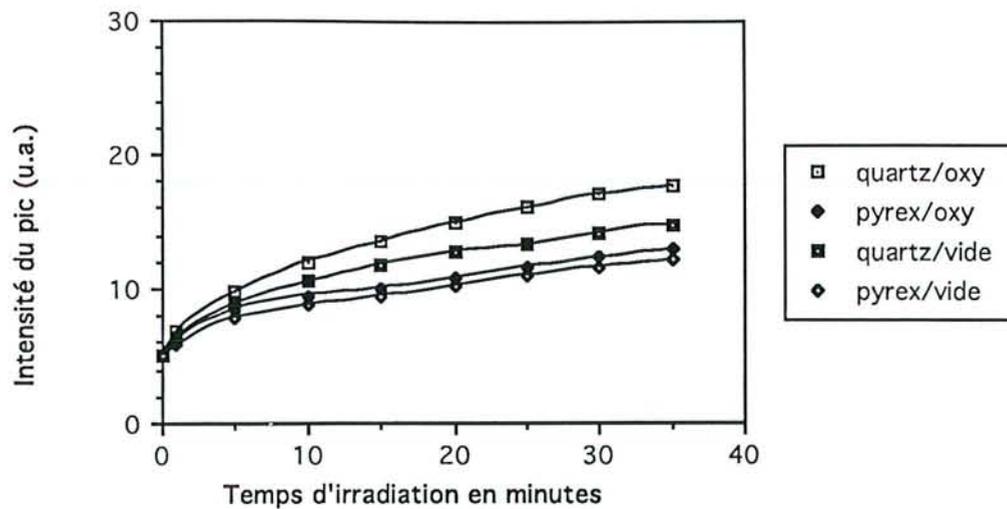


Figure 53b : Chêne

FIGURES 53 (suite) : Variations de l'intensité du signal RPE obtenu en fonction du temps d'irradiation dans différentes conditions expérimentales.

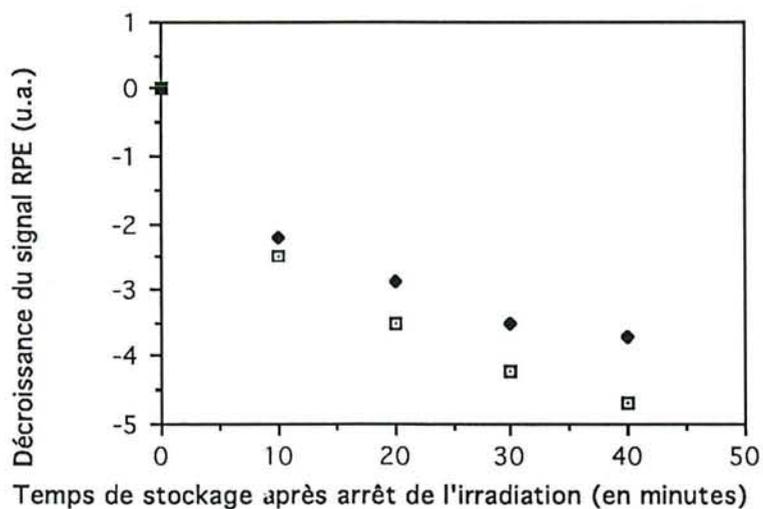


FIGURE 54 : Variations de l'intensité du signal RPE obtenu avec un échantillon de bois de Chêne après irradiation en fonction du temps de stockage à l'obscurité.

avec l'irradiation des échantillons extraits 168 et 336 heures sont voisines. L'augmentation de l'intensité du signal RPE avec l'irradiation est sensible à la présence d'oxygène (figure 50b). Cette extraction au soxhlet en milieu solvant ne concentre pas les substances extractibles en surface des échantillons. Elle a d'ailleurs peu d'effet sur la couleur des échantillons (tableau XX). Les modifications de couleur induites par une irradiation de type solaire des échantillons traités sont peu différentes de celles du témoin (figures 52).

TABLEAU XX :
Modifications des composantes trichromatiques dans le système CIELab au cours d'une extraction au soxhlet (1 semaine) dans un mélange éthanol-toluène

ΔL	Δa	Δb
5,3	-1,98	-1,21

Il faut également noter que les deux types d'extraction étudiés n'éliminent pas les mêmes composés. Toutefois les spectres RPE obtenus par action du DPPH° sur les solutions de ces extractibles sont comparables quant à leur position et à leur largeur.

VII-3- CINÉTIQUE DE FORMATION ET DE DISPARITION DES RADICAUX DANS LE BOIS NON TRAITÉ : ROLE DE L'OXYGÈNE ET DE LA NATURE DU RAYONNEMENT

Nous avons suivi dans différentes conditions opératoires, la variation de l'intensité du signal par mesure de sa demi-hauteur en fonction de la durée d'irradiation (figure 53a pour le Sapin et 53b pour le Chêne). Si pour les deux essences, nous notons que la cinétique de formation et la concentration à l'état stationnaire sont influencées par la présence d'oxygène, les phénomènes oxydatifs semblent plus conséquents dans le cas du Sapin. En présence d'oxygène et quelque soit la nature spectral du rayonnement (tube en quartz ou en pyrex), la vitesse de formation des radicaux et la concentration à l'état stationnaire sont plus importantes pour le Sapin que pour le Chêne avec un rayonnement filtré ou non. La

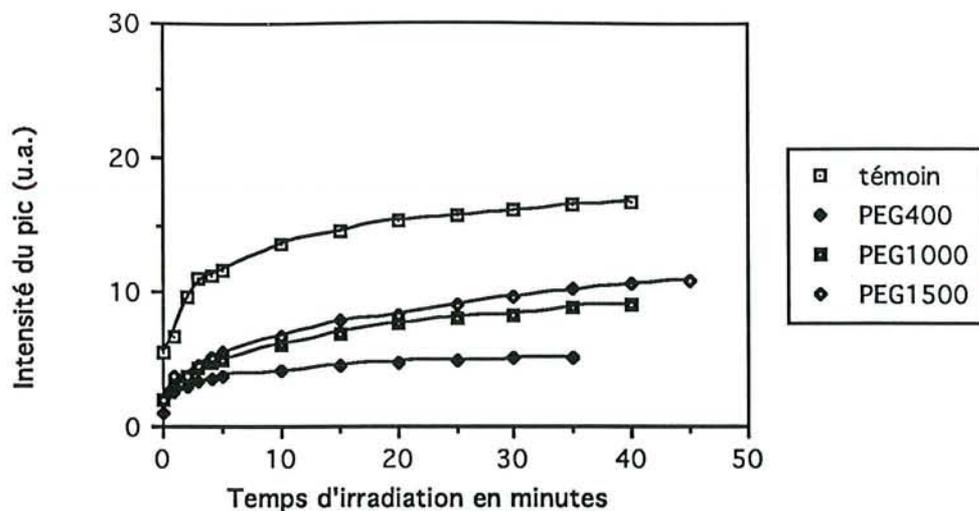


Figure 55 a : Tube pyrex, en présence d'oxygène

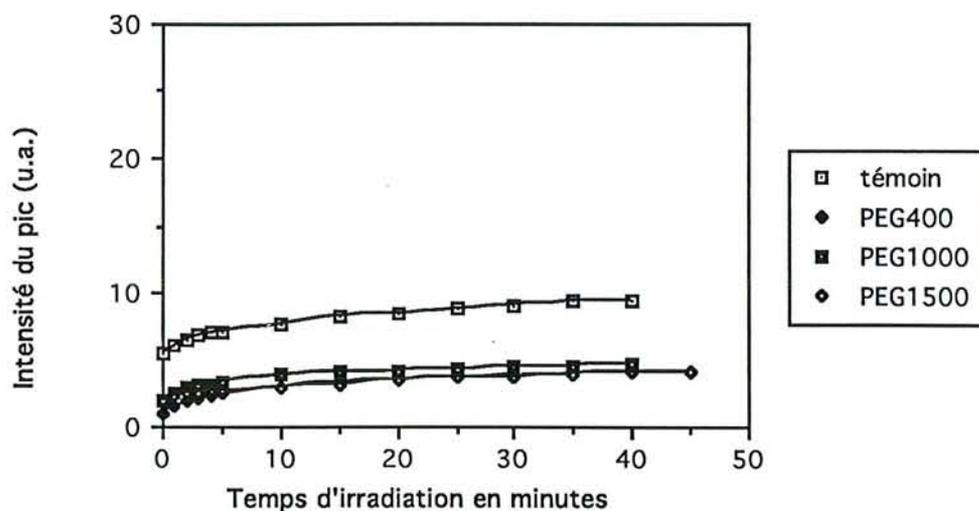


Figure 55b : Tube pyrex, en absence d'oxygène

FIGURES 55 : Variations de l'intensité du signal RPE obtenu avec des échantillons de bois de Sapin imprégnés de PEG en fonction du temps d'irradiation

nature spectral du rayonnement a d'ailleurs peu d'influence sur la cinétique de formation des radicaux lors de l'irradiation sous vide d'un échantillon de Sapin.

Nous avons également suivi la diminution du signal RPE après l'arrêt de l'excitation lumineuse. Avec le Sapin, la disparition des espèces radicalaires est très lente, après un stockage à l'obscurité de 5 heures la diminution relative du signal est inférieure à 10%. Après 10 jours de stockage à l'obscurité, le signal RPE n'a pas retrouvé l'intensité qu'il avait avant l'irradiation.

Pour le Chêne, la durée de vie du radical est moins importante et la cinétique de sa désactivation se déroule dans un intervalle de temps compatible avec une mesure RPE. La décroissance du signal RPE est favorisée par l'oxygène (figure 54).

VII-4- INFLUENCE D'UNE IMPRÉGNATION DE POLYÉTHYLENE GLYCOL

Les échantillons de Sapin imprégnés par des solutions de PEG présentent avant irradiation le même signal singulet qu'en absence de traitement mais avec des intensités beaucoup plus faibles. La cinétique de formation des radicaux avec le temps d'irradiation est ralentie par le traitement au PEG. La concentration des espèces radicalaires à l'état stationnaire est également diminuée (figures 55a et b).

Ces résultats préliminaires montrent que l'imprégnation par le PEG 400 semble la plus efficace pour ralentir la formation des radicaux en présence d'oxygène (figure 55a). En absence d'oxygène, les traitements avec les PEG400, 1000 et 1500 présentent des efficacités voisines (figure 55b).

VII-5- INFLUENCE D'UNE IMPRÉGNATION D'ABSORBEUR UV

Dans le cas des échantillons de bois de Sapin imprégnés par une solution d'absorbeur UV2 à 5%, la cinétique de formation des radicaux avec le temps d'irradiation est ralentie par rapport au témoin (figure 56).

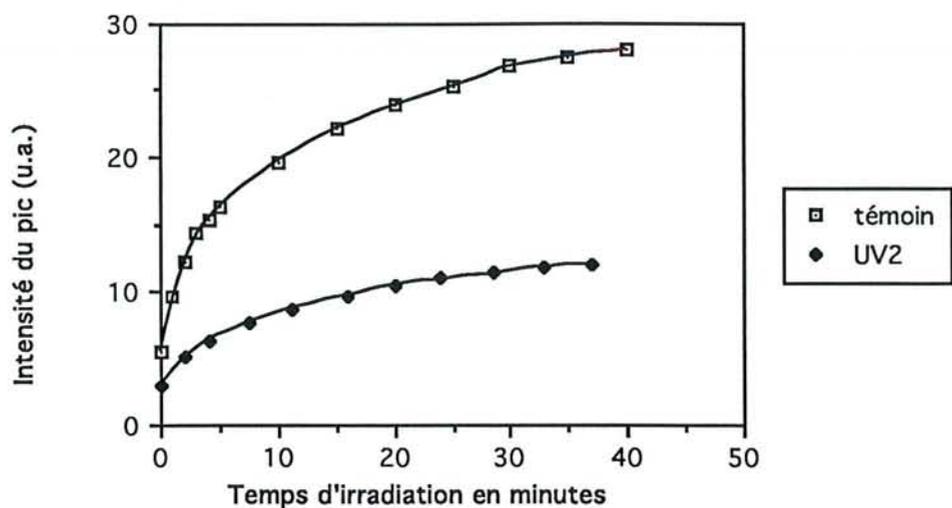


FIGURE 56 : Variation de l'intensité du signal RPE obtenu avec un échantillon de bois de Sapin trité avec une solution d'absorbeur UV2 à 5% en fonction du temps d'irradiation

CHAPITRE VIII
ETUDE DE LA PHOTODEGRADATION ET DE LA
PHOTOSTABILISATION DU BOIS PAR ANALYSE
THERMOMECHANIQUE

PLAN

VIII-1-Introduction

VIII-2-Résultats et discussion

VIII-2-1-Suivi de la photodégradation du bois de Sapin

VIII-2-2-Influence des additifs de stabilisation sur le
comportement viscoélastique du bois de Sapin

VIII-2-3-Etude de la stabilisation dimensionnelle par le PEG

VIII-2-4-Etude de la plastification du bois par le PEG

VIII-1-INTRODUCTION

A partir de la connaissance à l'échelle moléculaire des processus de photodégradation des bois, Olivier DIRCKX a proposé plusieurs stratégies pour stabiliser la couleur des échantillons (voir page 18).

Une de ces stratégies consistent à défavoriser les voies de désactivation des espèces transitoires conduisant à des photoproduits colorés stables ; une autre à dégrader les photoproduits colorés pour donner des composés stables incolores.

Ces deux types de traitements, s'ils permettent d'inhiber les modifications de la couleur du bois exposé au rayonnement de type solaire, ne limitent pas la dégradation mécanique des échantillons, les réactions de coupure de liaisons dans les lignines n'étant pas évitées.

Comme il n'est pas possible de suivre, in situ sur des échantillons massifs de bois, l'importance de ces réactions de coupure, nous avons étudié, par analyse thermomécanique, les modifications des températures de ramollissement des constituants polymères amorphes du bois qui rendent compte de l'évolution des propriétés viscoélastiques lors de la photodégradation du bois.

De plus, lorsqu'un additif est appliqué sur le bois, la couleur du matériau est modifiée. Les changements de couleur photoinduits sont en partie dus à la photodégradation du bois traité, plus ou moins limitée par l'addition de stabilisant, mais également aux modifications induites par l'additif lui-même.

L'évaluation des performances de systèmes stabilisants vis à vis de ces propriétés thermomécaniques a permis de compléter les informations que nous avons obtenues en suivant l'évolution de la couleur au cours de l'irradiation des échantillons traités par des additifs.

Nous avons également utilisé l'analyse thermomécanique pour étudier le PEG en tant que stabilisant dimensionnel et plastifiant du bois.

VIII-2- RÉSULTATS ET DISCUSSION

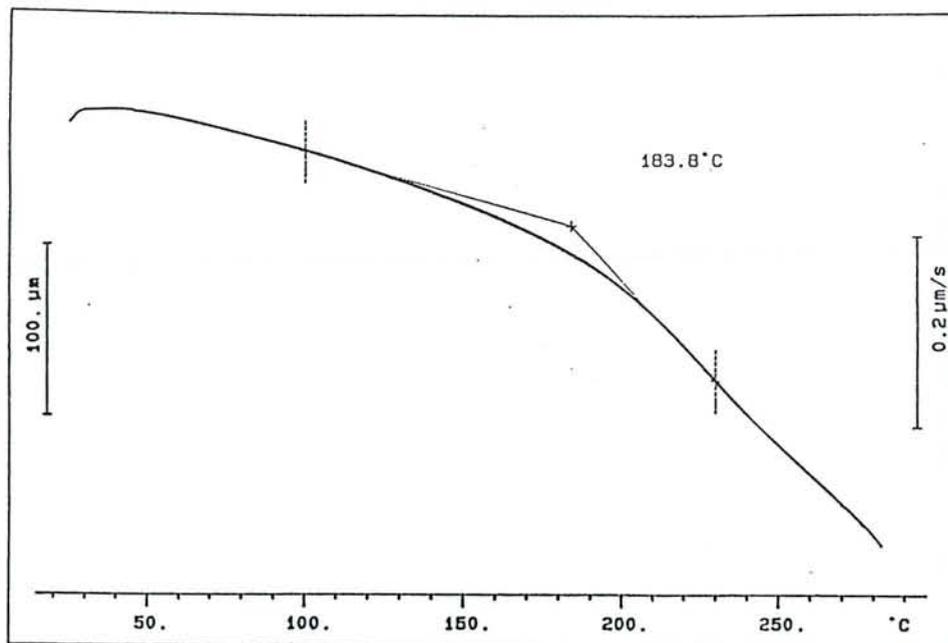


Figure 57a : avant irradiation

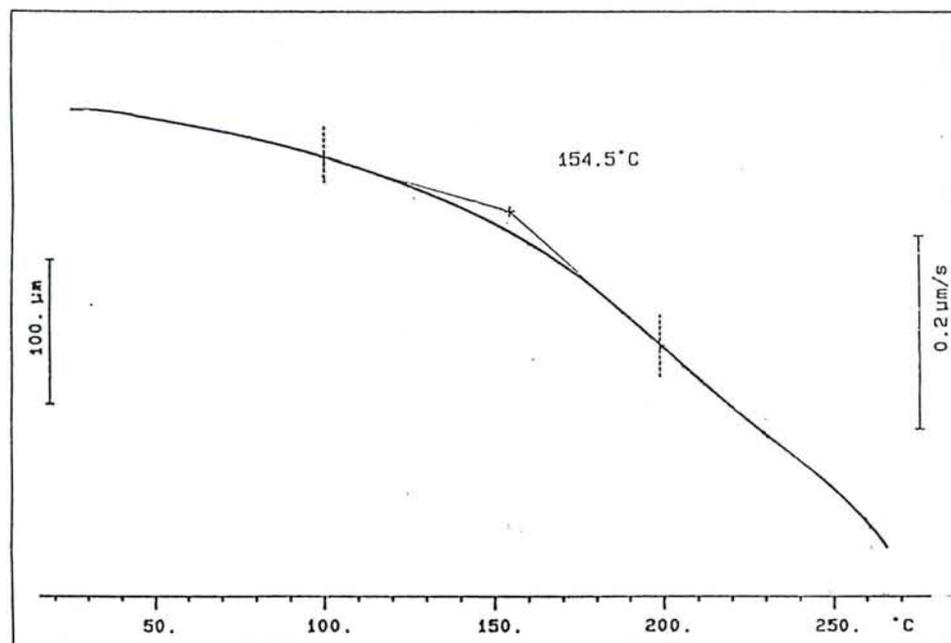


Figure 57b : après une irradiation de 15 jours

FIGURES 57 : Thermogrammes TMA de **coupes** microtomées de bois de Sapin de 75 μm d'épaisseur sèches à l'air sollicitées en traction parallèle aux fibres.

VIII-2-1- Suivi de la photodégradation du Sapin

Les thermogrammes obtenus entre 30°C et 280°C lors des essais en traction parallèle (figure 57a) et perpendiculaire (figure 58a) aux fibres d'une coupe de bois de Sapin présentent un point d'inflexion qui correspond à une variation brusque du coefficient de dilatation. Cette modification de la pente de la courbe de mesure est caractéristique d'un ramollissement ou d'une transition vitreuse du matériau. La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de rotation ou de translation de longs segments de chaînes d'un matériau polymère amorphe directement activés thermiquement ou rendus possibles par la cassure de liaisons. Elle marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.

Dans le cas d'un matériau complexe comme le bois où les interactions entre les constituants macromoléculaires créent une structure organisée, les mouvements moléculaires de chacun des constituants ne sont plus totalement libres. Les modifications des propriétés viscoélastiques du bois observées dans ce domaine de température par cette analyse thermomécanique correspondent au ramollissement des constituants macromoléculaires amorphes. Le terme de transition vitreuse est relatif à un polymère isolé pour lequel les mouvements moléculaires qui apparaissent dans la phase amorphe au-delà de la température de transition sont totalement libres.

Les valeurs moyennes de la température de la transition unique observée sur les thermogrammes ont été obtenues pour l'analyse de cinq échantillons différents et ont été estimées à 185°C en traction longitudinale (figure 57a) et à 190°C en traction transversale (figure 58a). Pour ces essais en traction, la mesure ne peut pas être poursuivie à des températures supérieures à 280°C. Au-delà, la dégradation thermique fragilise la coupe de bois et, sous l'action de la force appliquée pour l'analyse, la rupture de l'échantillon est atteinte. L'analyse en compression d'un empilement croisé de 8 coupes microtomées peut être conduite à plus haute température ; les thermogrammes obtenus ne présentent pas de singularité avant 300°C (figure 59a). A cette température, la brusque variation dimensionnelle révèle une dégradation thermique importante de l'échantillon. On note deux changements de pente à 195°C et à 300°C (figure 60a) des courbes de mesure obtenues par compression de poudre de bois de Sapin.

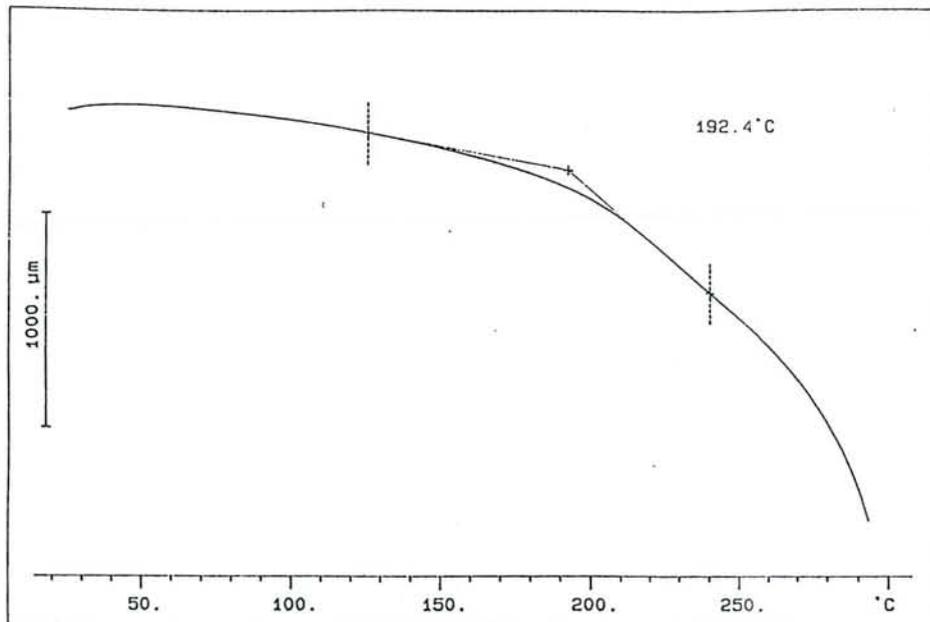


Figure 58a : avant irradiation

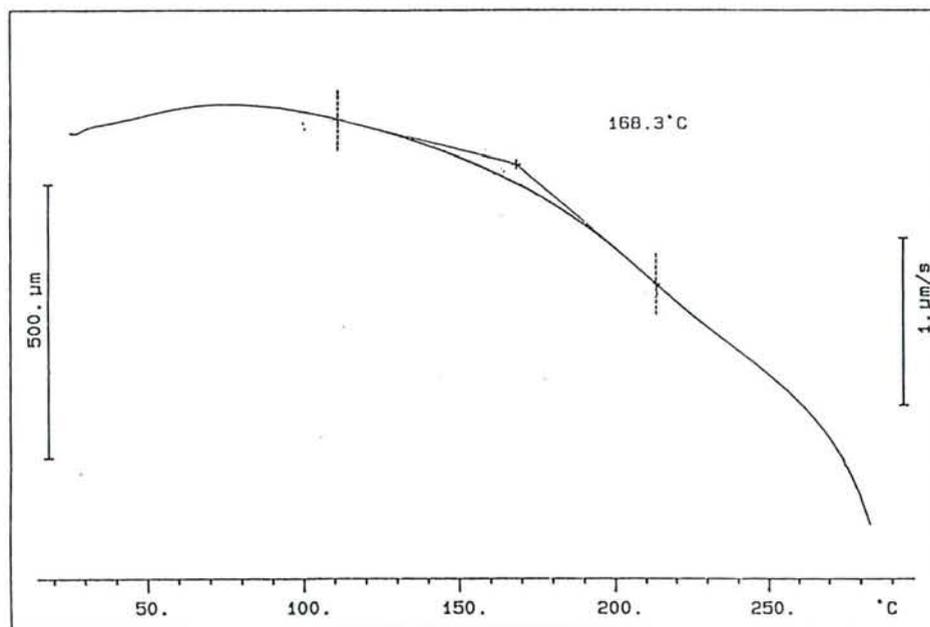


Figure 58b : après une irradiation de 120 heures

FIGURES 58 : Thermogrammes TMA de **coupes** microtomées de bois de Sapin de 150 μm d'épaisseur sèches à l'air sollicitées en traction perpendiculaire aux fibres.

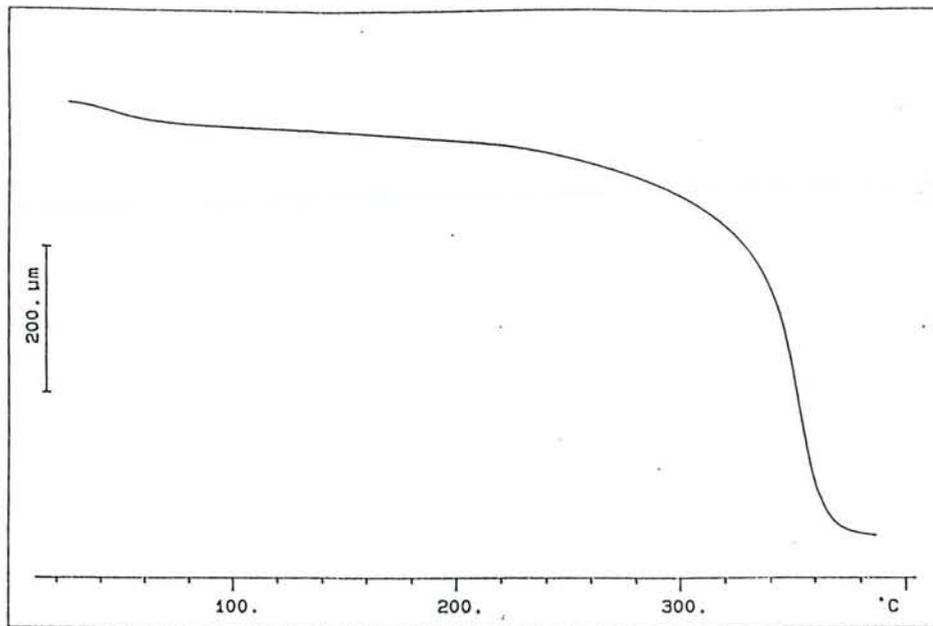


Figure 59a : avant irradiation

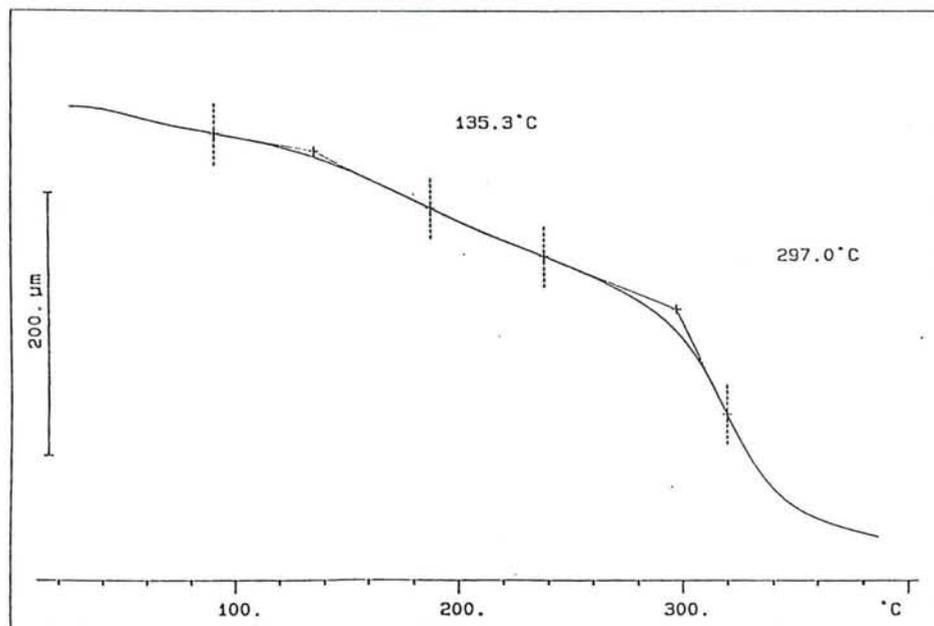


Figure 59b : après une irradiation de 6 mois

FIGURES 59 : Thermogrammes TMA d'empilements de coupes microtomées de bois de Sapin de 75 μm d'épaisseur sèches à l'air sollicitées en compression.

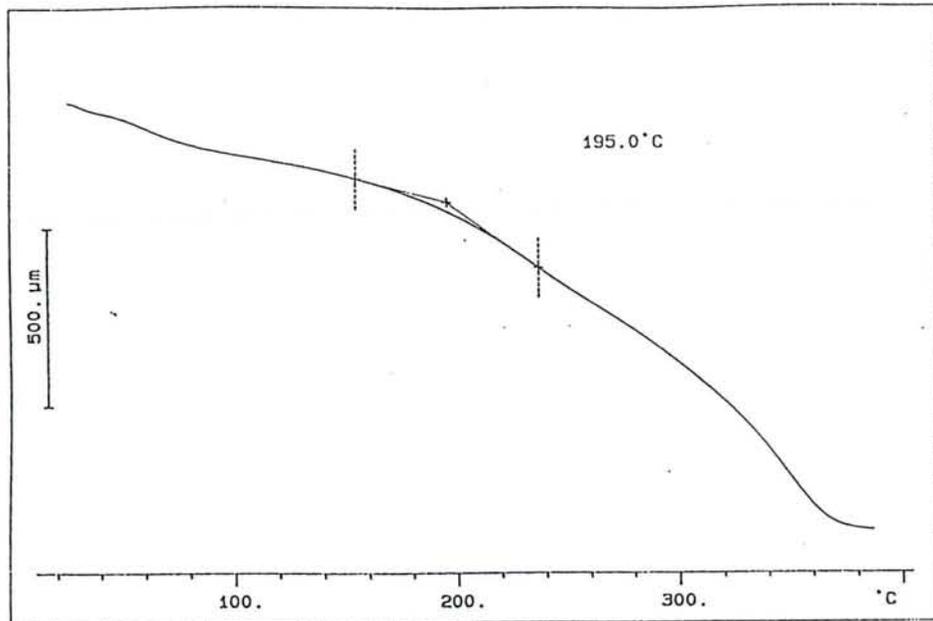


Figure 60a : avant irradiation

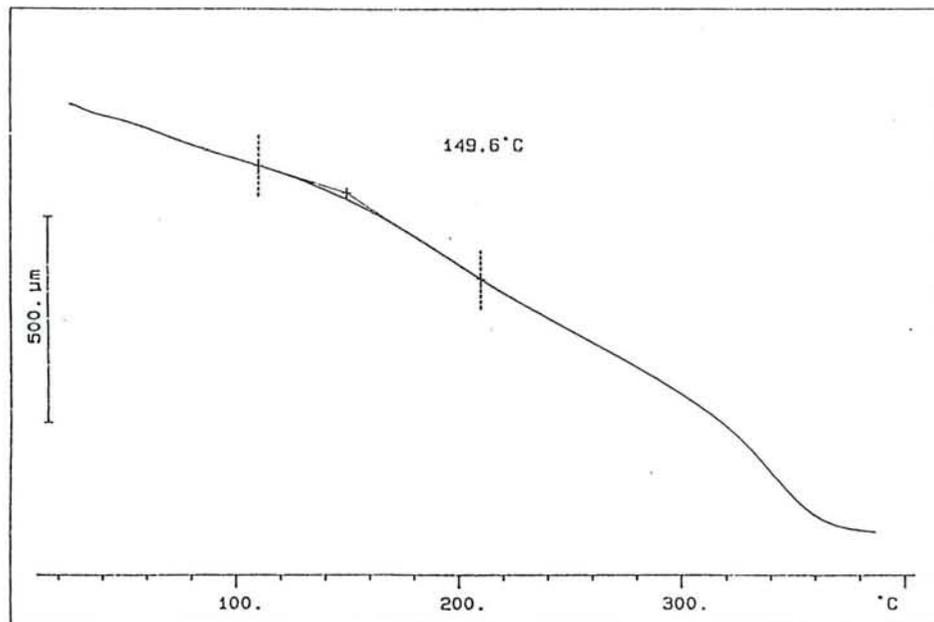


Figure 60b : après une irradiation de 15 jours

FIGURES 60 : Thermogrammes TMA de poudre de bois de Sapin sèche à l'air sollicitées en compression.

La comparaison des figures 57a et 58a montre que la sollicitation d'une coupe de bois en traction perpendiculaire aux fibres permet de visualiser une rupture de pente plus nette bien que les ramollissements dans les directions parallèles et perpendiculaires aux fibres soient dus aux mêmes phénomènes (BACK et SALMEN, 1982). Lors d'une traction longitudinale, les constituants étant sollicités en parallèle, la cellulose plus rigide impose son comportement au matériau. En traction transversale, la force étant appliquée sur un arrangement en série des constituants du bois, la différenciation du comportement in situ de chacun des constituants est mieux révélée. Ces observations montrent également que l'extrapolation au matériau bois des comportements viscoélastiques des constituants isolés est délicate car elle doit tenir compte de l'arrangement de ces macromolécules dans la structure du bois. De plus, les procédés d'extraction sont accompagnés d'une dégradation importante des constituants du bois, les lignines étant les plus affectées par ce traitement (GUPTA et coll., 1962 ; GORING, 1963 ; IRVINE, 1980 ; TANAHASHI et coll., 1982 ; BACK et SALMEN, 1982).

L'étude du comportement viscoélastique du bois dans son intégrité et à l'état sec conduit à des résultats présentant une grande variabilité liée à la forme physique des échantillons (poudre et massif), à l'intensité de la charge appliquée, à la vitesse de chauffe, à la fréquence dans le cas des mesures en analyse thermomécanique différentielle (GORING, 1963, HILLIS et ROZCA, 1978, SALMEN, 1984). Certains auteurs (GORING, 1963, HILLIS et ROZCA, 1978) notent même l'absence de transition vitreuse dans le bois sec à la température ambiante, les mouvements moléculaires étant empêchés par l'imbrication dans une structure organisée des constituants principaux (lignine, hémicellulose, cellulose). SHIRAIISHI (1991) attribue la faible thermoplasticité du bois sec à la forte cristallinité de la cellulose (taux de cristallinité allant de 50 à 70%), à la structure tridimensionnelle des lignines à haut poids moléculaire et aux interactions chimiques entre ces constituants qui peuvent, par exemple, former des complexes du type lignines-carbohydrates (LCC). La variation de la température de transition avec l'humidité contenue dans un échantillon de bois massif, modélisée par l'équation de KWEI, (KWEI, 1984 ; KELLEY et al., 1987) prévoit, pour une extrapolation à 0% d'humidité, une température de ramollissement d'environ 200°C pour le bois sec (WOLCOTT et coll., 1990). La cristallinité de la cellulose dans le bois étant élevée, seules les lignines et les hémicelluloses sont suffisamment amorphes pour intervenir dans les phénomènes de ramollissement et on pourrait attribuer la transition unique

observée sur les thermogrammes du bois à ces deux polymères agissant comme un copolymère (IRVINE, 1980). Toutefois, dans la structure du bois, ces deux constituants sont séparés en blocs suffisamment larges pour que les transitions caractéristiques des deux constituants puissent être visualisées séparément (IRVINE, 1984). L'évolution de la température de la transition avec l'humidité d'un échantillon de bois étant identique à celles observées pour l'analyse de bois mélangé à des lignines ou de lignines isolées, on peut conclure que la transition des hémicelluloses n'est pas détectée lors de l'analyse thermomécanique du bois (IRVINE, 1980). Bien que considérées comme un matériau amorphe, les hémicelluloses sont, au moins partiellement, orientées parallèlement aux fibres. Cet arrangement rend difficile les mouvements moléculaires de longs segments des macromolécules d'hémicelluloses. L'association étroite des hémicelluloses et de la cellulose dans la paroi cellulaire pourrait également expliquer que seule la transition des lignines est observée dans l'étude thermomécanique des échantillons de bois. Ainsi GORING (1966) a rapporté qu'une pâte de peuplier contenant 22,9% d'eau présente une seule transition vers 200°C alors qu'une pâte ayant subi un prétraitement à la vapeur présente, pour la même humidité, deux transitions à 108°C et à 208°C. Ce traitement à la vapeur a pour effet de casser les interactions entre les constituants amorphes du bois et la cellulose et de permettre les mouvements moléculaires des hémicelluloses et des lignines, indépendamment de la cellulose.

Pour les quatre types d'essais thermomécaniques que nous avons effectués, l'irradiation provoque une diminution de la température de la transition observée sur les thermogrammes du bois sec de Sapin (figures 57b, 58b, 59b, 60b). L'analyse des coupes en compression révèle, après une longue irradiation de type solaire (6 mois avec un flux lumineux moyen de 2 mW/cm² à 360 nm), une transition à 135°C (figure 59b) alors qu'avant l'irradiation, aucune rupture de pente de la courbe de mesure n'était observée avant 300°C (figure 59a).

L'étude des modifications des absorptions UV-visible et infrarouge des coupes de bois de Sapin nous avait montré que le rayonnement solaire avait principalement une action sur les lignines ; la cellulose et les hémicelluloses n'étant pas affectées par cette lumière (DIRCKX, 1988, DIRCKX et coll., 1992). Ces résultats confortent l'attribution de la transition observée sur les thermogrammes à un ramollissement des lignines ; les mouvements moléculaires dans la structure de ce composé deviennent plus faciles.

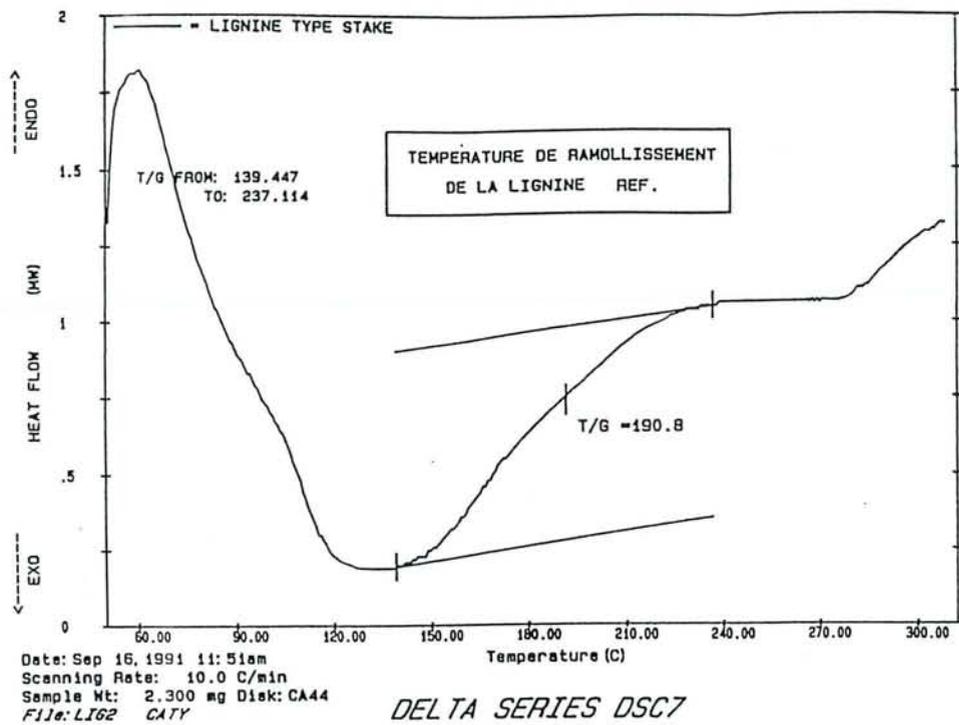


Figure 61a : avant irradiation

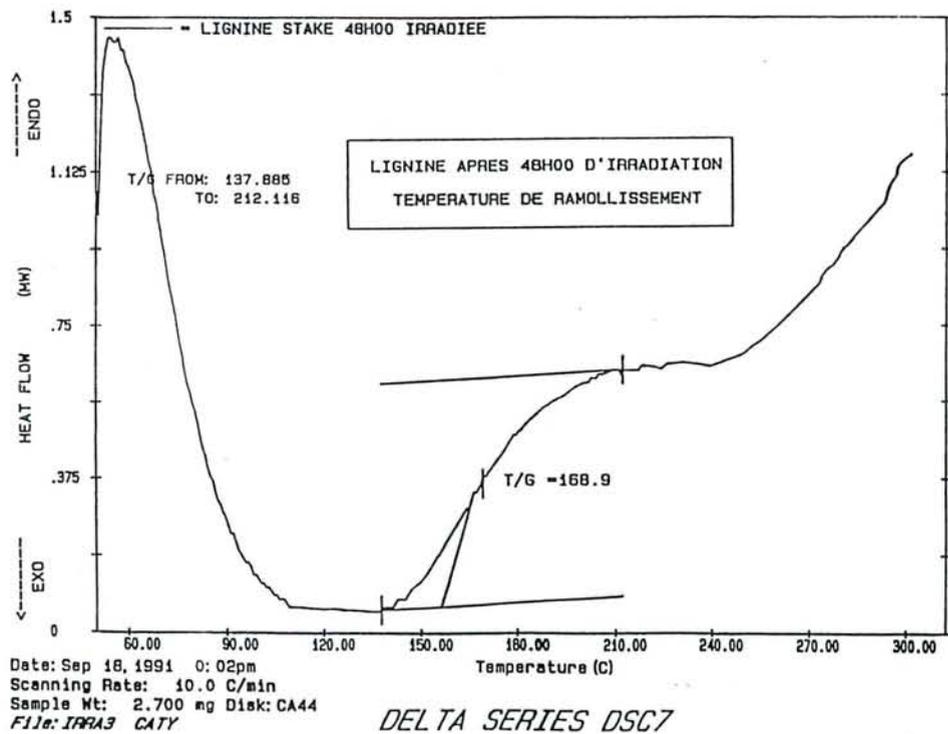


Figure 61b : après une irradiation de 48 heures

FIGURES 61 : Thermogrammes DSC de lignines de type STAKE

Nous avons vérifié par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) que la température de transition de la lignine isolée (lignine de type STAKE) diminuait en cours d'irradiation (figures 61a et b). Nous observons également par analyse thermomécanique que les interactions entre la cellulose et les hémicelluloses ne sont pas amoindries par le rayonnement de type solaire, le ramollissement des hémicelluloses n'étant pas révélé au cours de l'exposition.

La photodégradation doit être également accompagnée d'une diminution des interactions lignines-carbohydrates qui rend les mouvements moléculaires des segments des lignines plus aisés.

Le comportement thermomécanique du bois est souvent étudié en atmosphère humide car il décrit le processus de défibrage thermomécanique lors de la fabrication des pâtes à papier (ATAACK, 1972 ; HOGLUNG et coll., 1976 ; KURDIN, 1977 ; HIGGINS et coll., 1978 ; IRVINE, 1980 ; BACK et SALMEN, 1982 ; SALMEN, 1984) et des panneaux de fibres (SPALT, 1977 ; WOLCOTT et coll., 1990). L'absorption d'eau abaisse les températures de transition vitreuse des polymères amorphes constitutifs du bois (BECKER et NOACK, 1968 ; SALMEN et BACK, 1977 ; BACK et SALMEN, 1982 ; SALMEN, 1984 ; KELLEY et coll., 1987).

En modélisant l'évolution du comportement viscoélastique du bois massif avec le taux d'humidité par l'équation de KWEI (1984), KELLEY (KELLEY et coll., 1987) a établi que la température de "transition vitreuse" de la lignine in situ se stabilise autour de 60°C pour des taux d'humidité supérieurs à 15% alors que celle des hémicelluloses décroît jusqu'à - 20°C pour un taux d'humidité de l'ordre de 30% (figure 61). Cette différence de comportement est confirmée par la détection séparée du ramollissement des lignines ($T_g \approx 92^\circ\text{C}$) et des hémicelluloses ($T_g \approx 70^\circ\text{C}$) en suivant la vitesse de torsion d'un échantillon massif de bois vert de *Pinus radiata* soumis à un couple constant en fonction de la température (HILLIS et ROZCA, 1978) CHOW et PICKLES (1972) observent qu'à des taux d'humidité supérieurs à 10%, les températures de ramollissement mesurées sur des échantillons de poudre de bois et d'écorces de différentes essences feuillues et résineuses se fixent à $160 \pm 5^\circ\text{C}$.

L'abaissement des températures de ramollissement du bois par l'humidité montre que les molécules d'eau favorisent les mouvements moléculaires de longs segments des constituants polymères amorphes du bois. On peut penser que les molécules

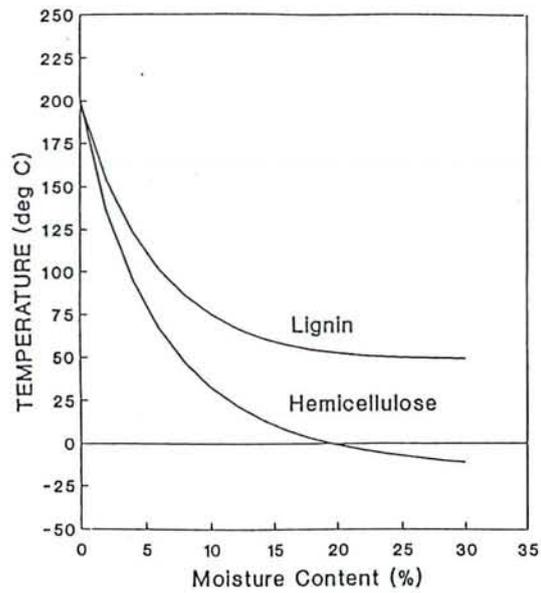


FIGURE 62 : Relation entre l'humidité et la température de transition vitreuse pour la lignine et les hémicelluloses in situ d'après le modèle de KWEI (KELLEY et coll., 1987)

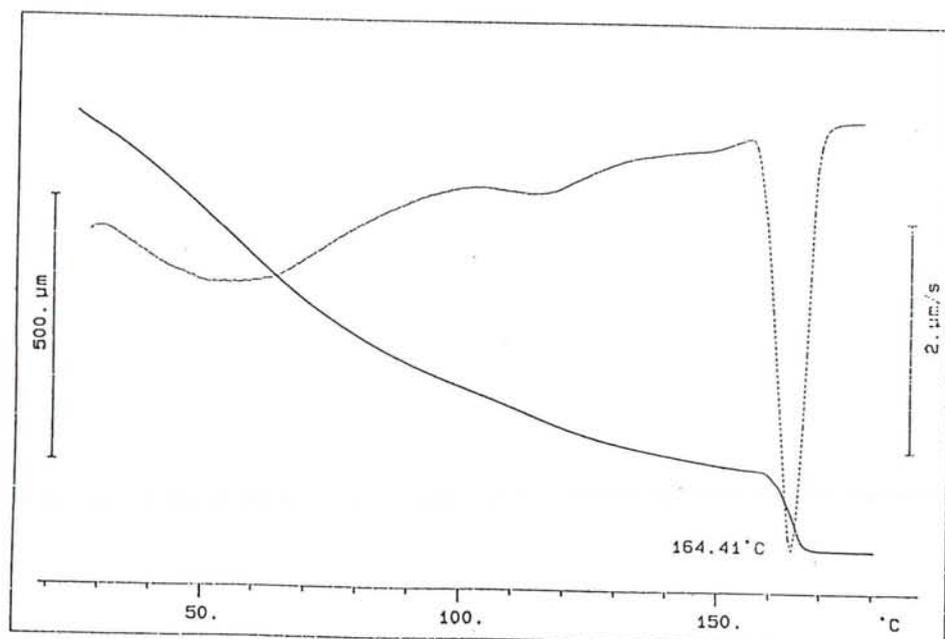


FIGURE 63 : Thermogramme TMA de poudre de bois de Sapin non irradiée saturée d'eau sollicitée en compression.

d'eau jouent le rôle de plastifiant ou d'agent gonflant en détruisant partiellement les interactions entre les chaînes en s'insérant entre elles et en les écartant.

Il nous est apparu intéressant de suivre, par analyse thermomécanique, l'évolution de la plastification par l'eau du bois au cours de sa photodégradation. Pour cela, après l'exposition à la lumière, l'échantillon de bois est trempé dans l'eau 15 minutes. Après un léger égouttage, il est déposé dans une coupelle en aluminium qui retient le surplus d'eau. Comme il n'est pas possible de connaître précisément la quantité d'eau absorbée par l'échantillon au cours de la mesure, nous nous sommes assurés que le bois restait saturé (taux d'humidité supérieur à 30%) jusqu'à ce que le phénomène de ramollissement soit atteint. Ces essais thermomécaniques ont été réalisés en compression sur des empilements croisés de coupes microtomées et sur de la poudre de Sapin. On observe sur le thermogramme de la poudre de bois de Sapin non irradié et saturé en eau (figure 63) un ramollissement à $160 \pm 8^\circ\text{C}$. Aucune autre transition n'apparaît dans le domaine de température étudié. Ce résultat est en accord avec les travaux de CHOW et PICKLES (1972) qui avaient également étudié des échantillons de bois sous forme de poudre. La comparaison des thermogrammes de poudre de Sapin sec (figure 60a) et saturé en eau (figure 63) montre que la plastification par l'eau de ce type d'échantillon abaisse la température de ramollissement d'environ 35°C . Nous notons également que la saturation en eau provoque, à la transition, une variation dimensionnelle de l'échantillon plus brusque qui se traduit par un pic étroit sur la courbe dérivée du thermogramme.

Le thermogramme en traction longitudinale d'une coupe de bois de Sapin saturé en eau présente deux transitions à 150°C et à 163°C ; la variation dimensionnelle de l'échantillon à 163°C est beaucoup plus importante et plus brusque (figure 64). Ces deux transitions sont beaucoup mieux révélées par une traction transversale de la coupe de bois de Sapin saturé d'eau (figure 65).

La compression d'un empilement de coupes microtomées de bois de Sapin non irradié et saturé en eau révèle également deux transitions à 120°C et à 135°C , la variation dimensionnelle de l'échantillon à 120°C étant faible (figure 66a). La même analyse sur du bois sec ne révélait aucune transition dans ce domaine de température.

En s'appuyant sur les études du comportement viscoélastique du bois en atmosphère humide (SALMEN et BACK,

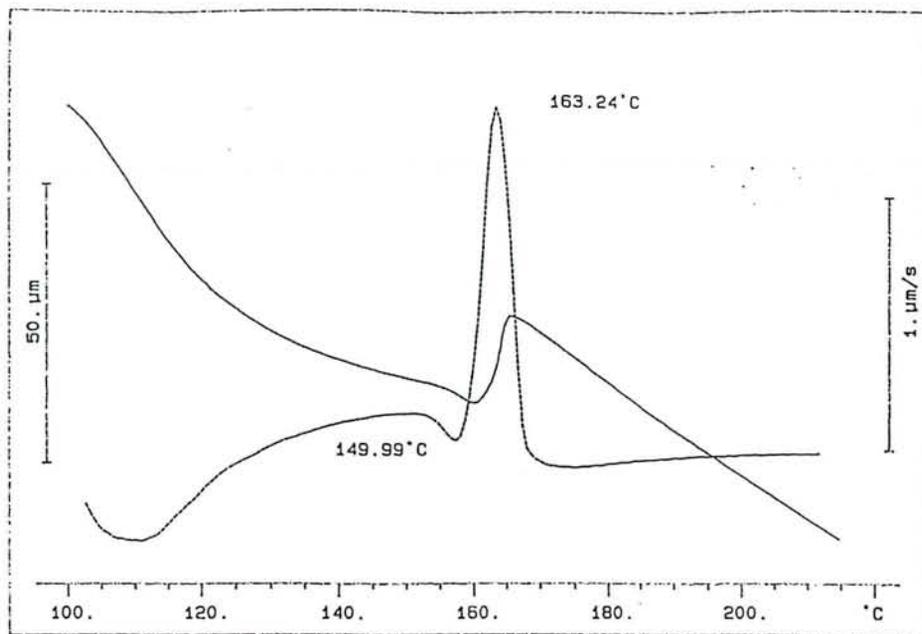


FIGURE 64 : Thermogramme TMA d'une **coupe** microtomée de bois de Sapin de 75 μm d'épaisseur **non irradiée saturée d'eau** sollicitée en traction **parallèle** aux fibres.

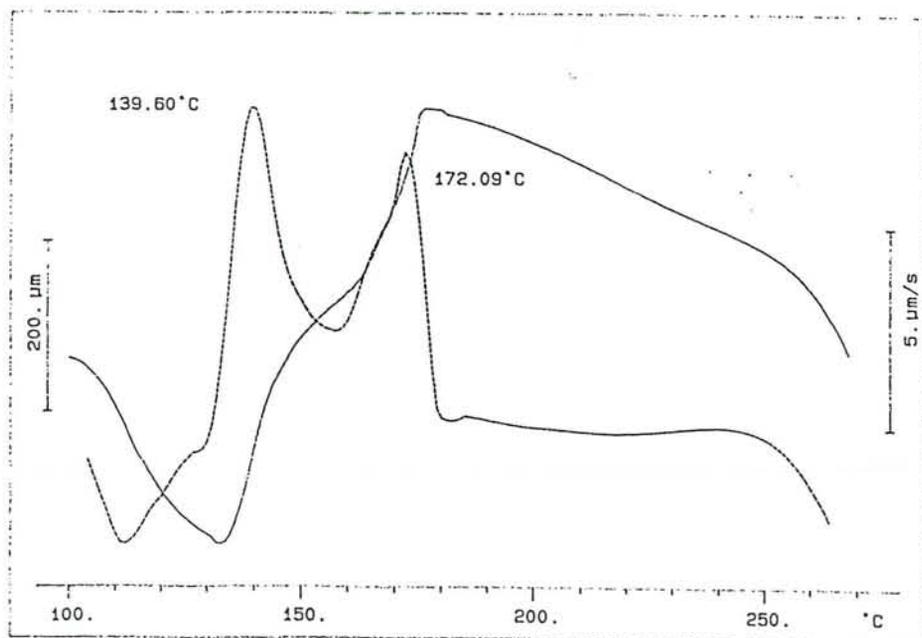


FIGURE 65 : Thermogramme TMA d'une **coupe** microtomée de bois de Sapin de 75 mm d'épaisseur **non irradiée saturée d'eau** sollicitée en traction **perpendiculaire** aux fibres.

1977, IRVINE, 1980, KELLEY et coll., 1987), nous pouvons attribuer les deux transitions à 120°C et à 135°C respectivement aux ramollissements des hémicelluloses et des lignines.

Ces résultats montrent que l'étude du comportement thermomécanique du bois sous forme de poudre donne des informations incomplètes qui ne tiennent pas compte de l'organisation des constituants dans la paroi cellulaire et des interactions entre les différents constituants et entre ces constituants et l'eau au sein de la structure du bois. Plusieurs auteurs notent d'ailleurs l'influence du broyage sur les interactions lignines-carbohydrates responsables de la formation des complexes lignines-carbohydrates (LCC) (KOSHIJIMA, 1972) et sur l'accessibilité des lignines (BLAND et MENSUN, 1973).

L'effet de la photodégradation sur le comportement du bois de Sapin saturé d'eau a été suivi par analyse en compression d'empilements croisés de coupes microtomées. Nous observons (figures 66b et c) que les transitions attribuées aux ramollissements des lignines et des hémicelluloses se déplacent vers les hautes températures avec l'irradiation des échantillons. Ce déplacement est plus important pour la température de ramollissement des hémicelluloses ; après 6 mois d'exposition (figure 66c), on note sur la courbe dérivée que le pic lié à la transition des hémicelluloses ne forme plus qu'un épaulement sur le pic attribué au ramollissement des lignines.

Le déplacement des transitions de ramollissement vers les hautes températures peut s'expliquer par une diminution de l'affinité pour l'eau du bois de Sapin photodégradé.

L'étude de l'évolution des absorptions infrarouge et UV-visible du bois de Sapin au cours de l'irradiation avait montré que ce sont les lignines qui sont les plus affectées par le rayonnement de type solaire, les autres constituants (hémicelluloses, cellulose) n'étant pas touchés (DIRCKX, 1988). Ce déplacement de la transition des lignines est donc la résultante de deux phénomènes antagonistes : une diminution de l'hydrophilie du bois au cours de la photodégradation qui provoque un déplacement vers les hautes températures, une photodégradation des lignines qui est accompagnée d'une diminution de la température de ramollissement comme l'avait montré l'étude thermomécanique du bois de Sapin sec. Par contre, le déplacement du pic attribué aux hémicelluloses est uniquement dû à la variation de l'affinité du bois pour l'eau.

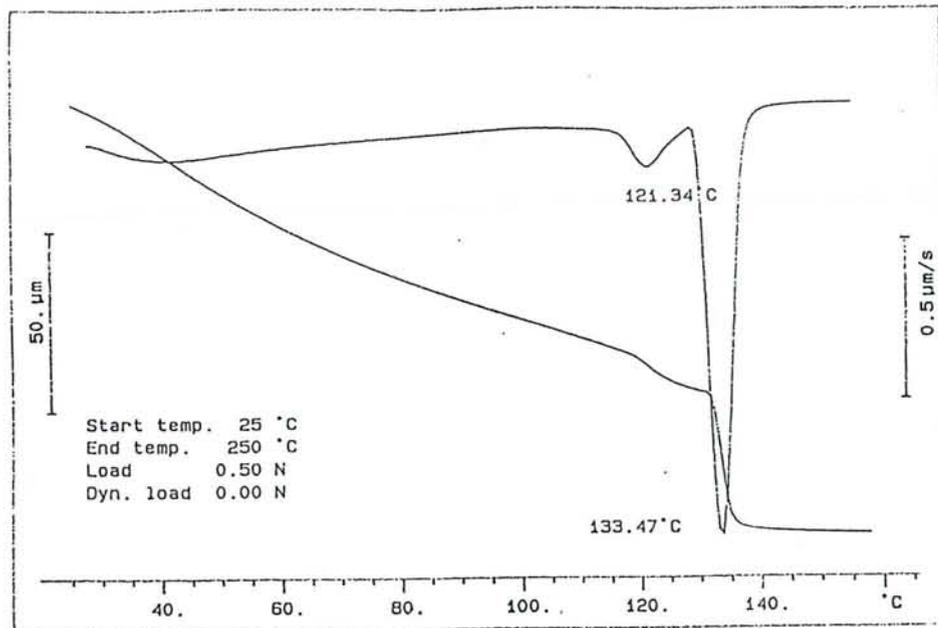


Figure 66a : avant irradiation

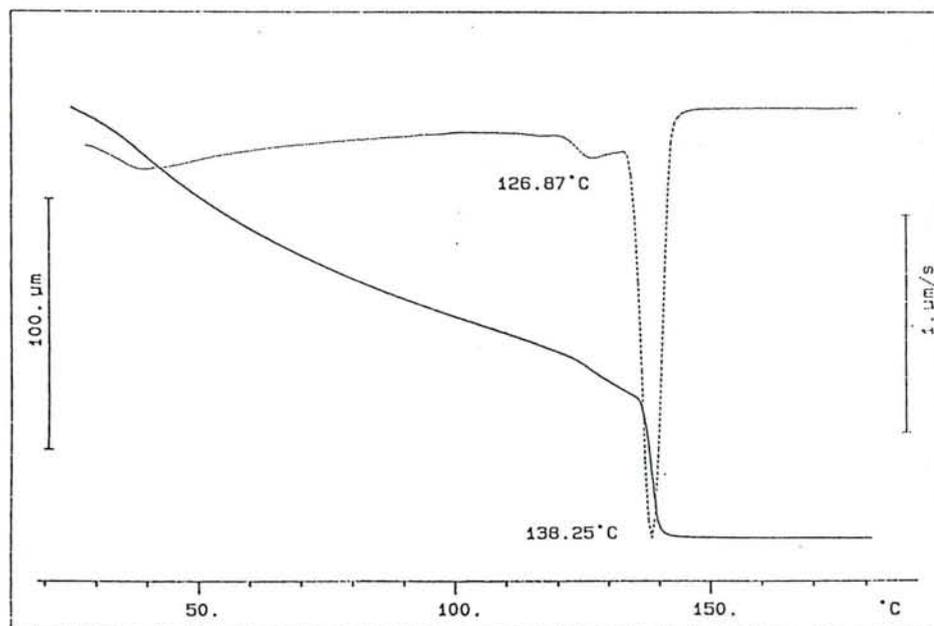


Figure 66b : après une irradiation de 1 mois

FIGURES 66 : Thermogrammes TMA d'empilements croisés de coupes microtomées de bois de Sapin de 75 μm d'épaisseur saturées d'eau sollicités en compression.

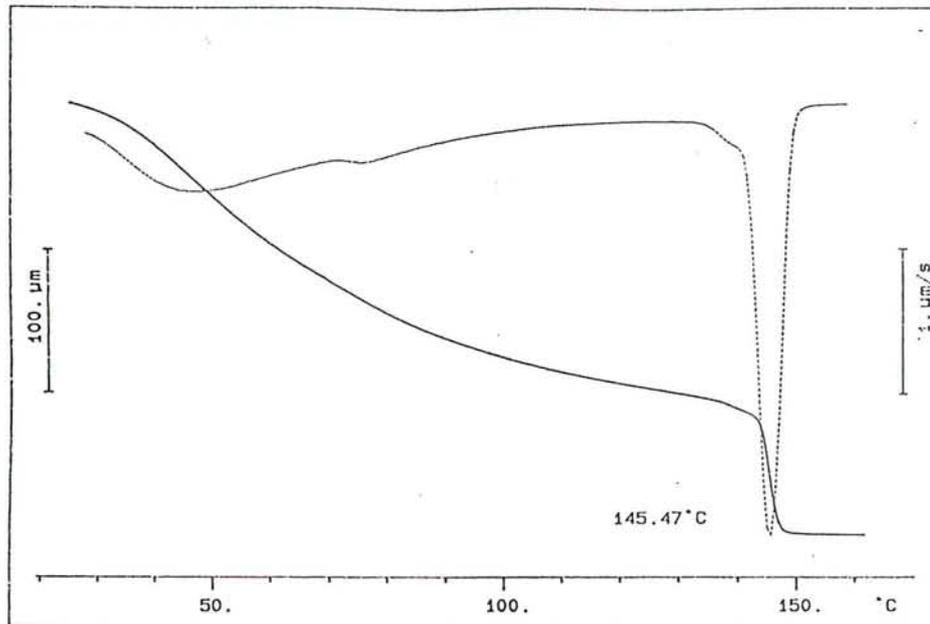


Figure 66c : après une irradiation de 6 mois

FIGURES 66 (suite) : Thermogrammes TMA d'empilements croisés de **coupes** microtomées de bois de Sapin de 75 μm d'épaisseur saturées d'eau sollicités en **compression**.

VIII-2-2-Influence des additifs de stabilisation sur le comportement viscoélastique du bois de Sapin

Nous avons testé l'action des additifs sur le déplacement de la température de transition attribuée au ramollissement des lignines et suivie par analyse thermomécanique du bois de Sapin sec soumis à une lumière de type solaire. Nous avons mesuré en parallèle l'évolution de la couleur des échantillons avec la durée d'exposition.

L'analyse en traction transversale est difficile car la fragilisation des coupes microtomées (même d'épaisseur 150 μm) due à la photodégradation augmente le risque de rupture au cours de la mesure. Nous avons également observé qu'en suivant la compression d'empilement croisé de coupes, le ramollissement des lignines n'est détecté que pour des échantillons fortement photodégradés (figures 59a et 59b).

L'échantillonnage sous forme de poudre ne nous est pas apparu souhaitable ; d'une part il nécessite la mise au point de nouveaux protocoles expérimentaux pour les irradiations et les mesures de couleur, d'autre part l'extrapolation des résultats au bois massif est toujours délicate.

Pour ces raisons, nous avons effectué les analyses thermomécaniques sur des coupes de bois de Sapin en traction longitudinale ou parallèle aux fibres. Pour les échantillons traités par les absorbeurs UV de la famille des hydroxyphénylbenzotriazoles, l'additif limite les modifications de couleur quantifiées par le facteur de jaunissement J et corrélativement le déplacement vers les basses températures de la température de ramollissement des lignines (tableau XXI).

En limitant l'absorption de photons par les chromophores du bois, la dégradation des lignines est freinée (diminution faible de la température de ramollissement) et il en découle une limitation des modifications de la couleur des échantillons au cours de l'irradiation.

Nous avons vérifié par calorimétrie différentielle à balayage que ces composés étaient stables thermiquement dans le domaine de température étudié (figures 67a et b) afin de s'assurer que la thermodégradation de l'additif ne perturbe pas l'analyse thermomécanique de l'échantillon traité.

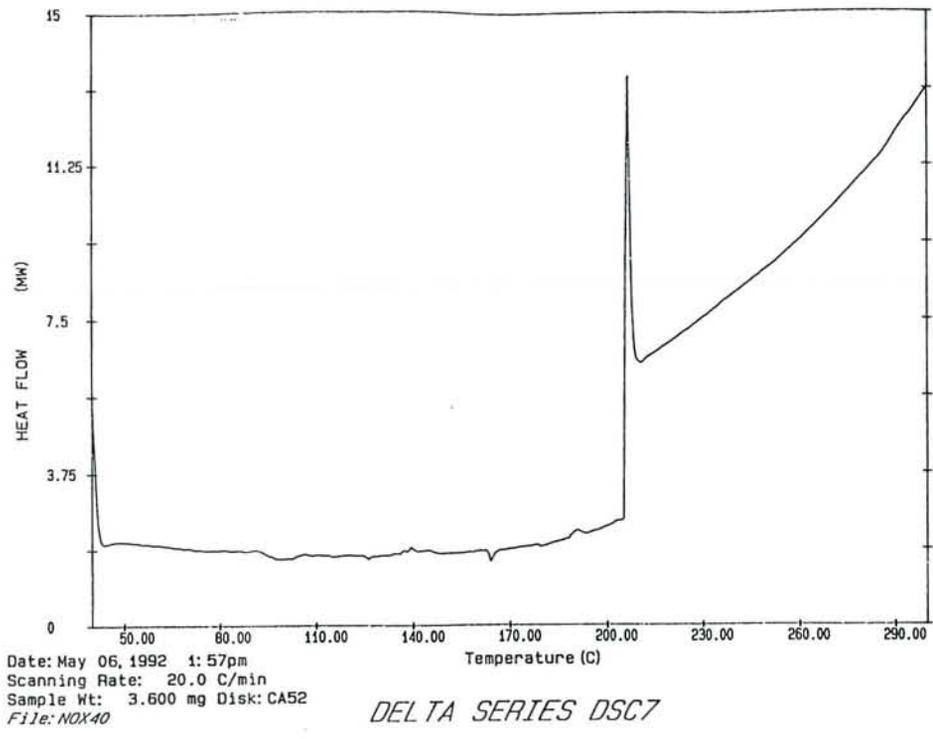


Figure 67a : UV2

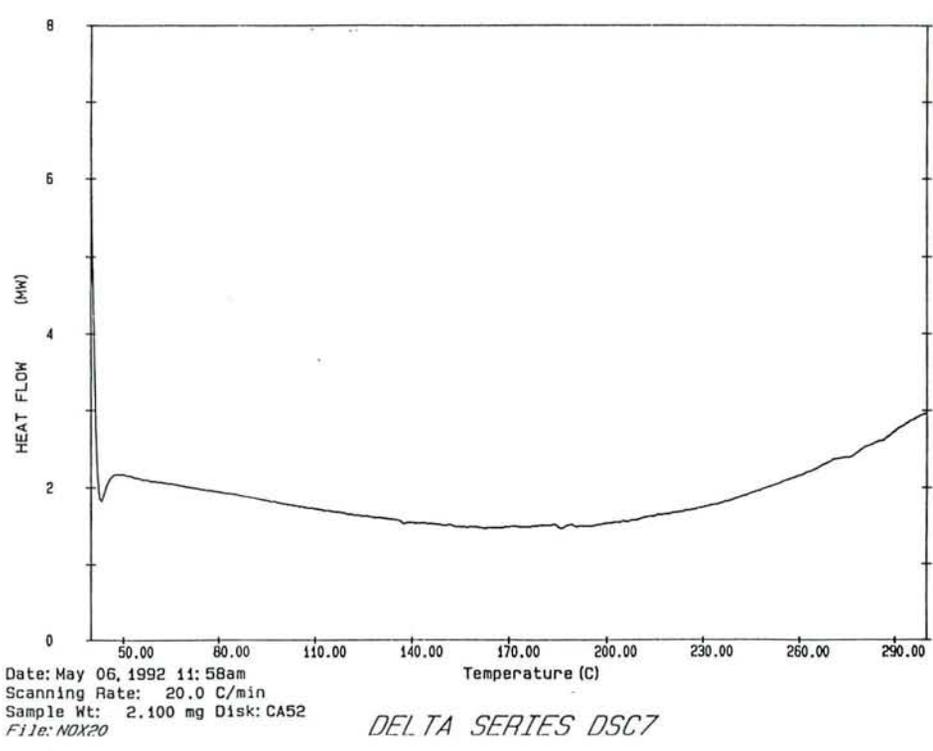


Figure 67b : UV3

FIGURES 67 : Thermogrammes DSC des additifs.

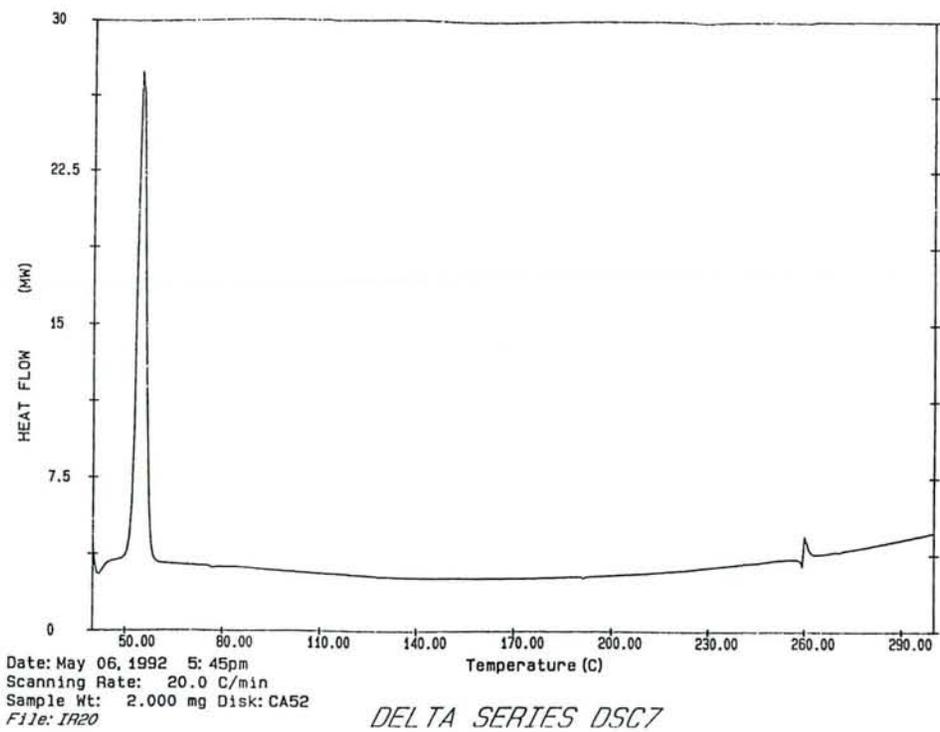


Figure 67c : A1

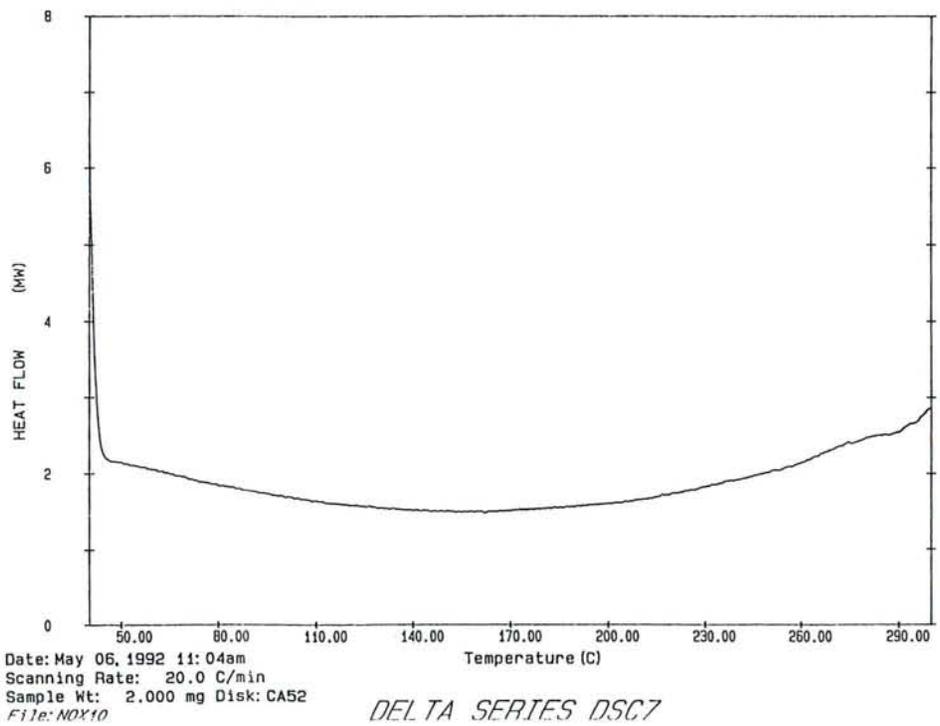


Figure 67d : A3

FIGURES 67 (suite) : Thermogrammes DSC des additifs.

TABLEAU XXI:

Jaunissement et température de ramollissement de coupes microtomées de bois de Sapin de 75 μ m d'épaisseur traitées par les absorbeurs UV2 et UV3, sollicitées en traction parallèle aux fibres

		Coupes non traitées		Coupes traitées par une solution à 5%	
		non irradiées	irradiées 20 heures	non irradiées	irradiées 20 heures
UV2	Température de ramollissement	184,3°C	159,4°C	182,4°C	179,4°C
	ΔT^*		-25°C		-3°C
	Jaunissement		60%		17%
UV3	Température de ramollissement	184°C	158,7°C	186,9°C	163,6°C
	ΔT^*		-26°C		-23,3°C
	Jaunissement		57%		30%

TABLEAU XXII:

Jaunissement et température de ramollissement de coupes microtomées de bois de Sapin de 75 μ m d'épaisseur traitées par l'antioxydant phénolique A1, sollicitées en traction parallèle aux fibres

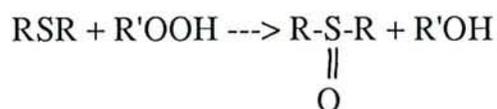
	Coupes non traitées		Coupes traitées par une solution à 5%	
	non irradiées	irradiées 20 heures	non irradiées	irradiées 20 heures
Température de ramollissement	184,3°C	158,7°C	187,9°C	157,8°C
ΔT^*		-25,6°C		-30,1°C
Jaunissement		57%		65%

* Différence entre la température de ramollissement de l'échantillon irradié et de l'échantillon non irradié

L'imprégnation des coupes de bois de Sapin par les solutions d'antioxydants phénoliques a peu d'effet sur le déplacement de la température de ramollissement. Par contre, le jaunissement est plus important pour le bois traité que pour l'échantillon témoin (tableau XXII). Le fait que la température de ramollissement du bois soit peu affectée par l'additif montre que les lignines ne sont pas protégées par ce traitement.

Comme les absorbeurs UV, les antioxydants phénoliques sont stables dans le domaine de température étudié (figures 67c et d).

Dans la famille des antioxydants porteurs d'une fonction phénol encombrée stériquement que nous avons testés, le composé A₃ présente un comportement singulier (tableau XXIII) : l'imprégnation par ce composé accentue le photojaunissement, mais permet une limitation du déplacement de la température de ramollissement des lignines. L'antioxydant A₃ possède un substituant soufré - CH₂S C₁₈H₃₇ qui apporte une protection au niveau de la thermodégradation du matériau. En effet, les thioéthers influent sur la tenue à la chaleur des polymères (RÅNBY et RABEK, 1975) car ce sont de bons décomposeurs de peroxydes suivant la réaction :



Il faut noter que, dans cette réaction, l'additif est consommé. Nous avons d'ailleurs observé que le déplacement de la température de ramollissement de l'échantillon traité par A₃ est inhibé durant les premières heures d'irradiation et fortement limité pour les durées d'exposition plus importantes. Nous avons également noté (tableau XXIV) que l'imprégnation par une solution de A₃ d'un échantillon déjà photodégradé permettait d'obtenir une température de ramollissement comparable à celle obtenue avec un échantillon traité avant irradiation. Cette observation montre que l'additif n'agit pas directement sur les processus photochimiques qui conduisent à la photodégradation du matériau.

Le traitement par les AES, composés porteurs de fonctions amine et phénol encombrés stériquement, conduit aux mêmes résultats que les antioxydants phénoliques : accentuation du jaunissement et pas d'influence sur le déplacement de la température de ramollissement (tableau XXV). Les AES n'auraient donc pas d'action sur la photodégradation du bois et

TABLEAU XXIII:

Jaunissement et température de ramollissement de coupes microtomées de bois de Sapin de 75µm d'épaisseur traitées par l'antioxydant phénolique A3, sollicitées en traction parallèle aux fibres

	Coupes non traitées		Coupes traitées par une solution à 5%	
	non irradiées	irradiées 50 heures	non irradiées	irradiées 50 heures
Température de ramollissement	184,3°C	147,8°C	202,8°C	193°C
ΔT^*		-36,5°C		-9,8°C
Jaunissement		47%		59%

TABLEAU XXIV:

Température de ramollissement de coupes microtomées de bois de Sapin de 75µm d'épaisseur sollicitées en traction parallèle aux fibres : Influence de l'imprégnation par l'antioxydant phénolique A3 avant et après irradiation

	Coupes non traitées	Coupes traitées après irradiation	Coupes traitées avant irradiation
Coupes non irradiées	182,2°C		203,3°C
Coupes irradiées 20 heures	164,7°C	198,9°C	196,1°C
Coupes irradiées 216 heures	141,8°C	153,5°C	150,9°C

* Différence entre la température de ramollissement de l'échantillon irradié et de l'échantillon non irradié

TABLEAU XXV:

Jaunissement et température de ramollissement de coupes microtomées de bois de Sapin de 75 μ m d'épaisseur traitées par l'AES H1, sollicitées en traction parallèle aux fibres

	Coupes non traitées		Coupes traitées par une solution à 5%	
	non irradiées	irradiées 20 heures	non irradiées	irradiées 20 heures
Température de ramollissement	184,3°C	153,8°C	182°C	150,4°C
ΔT^*		-30,5°C		-31,6°C
Jaunissement		50%		74%

* Différence entre la température de ramollissement de l'échantillon irradié et de l'échantillon non irradié

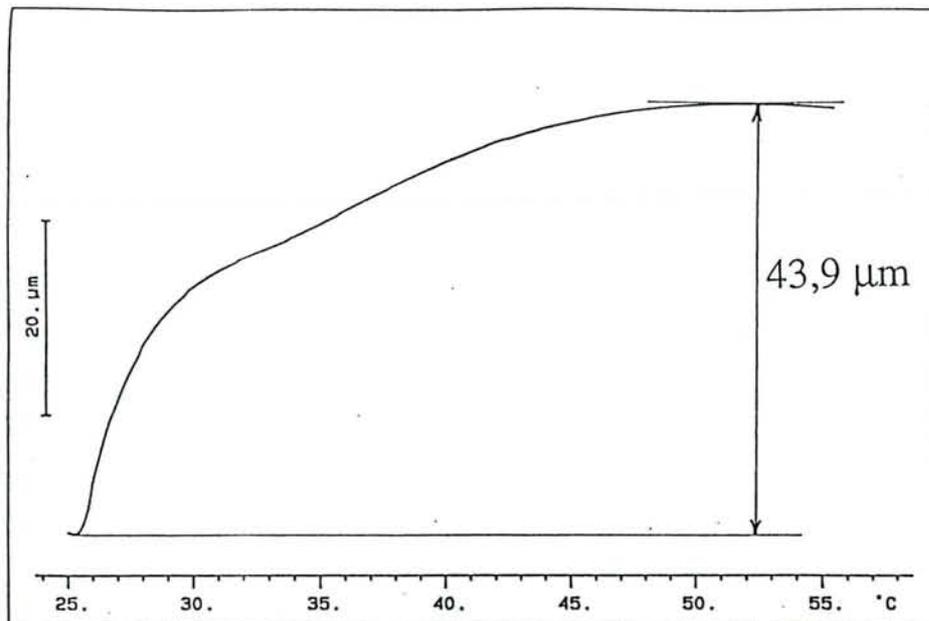


Figure 68a : Sapin sans traitement

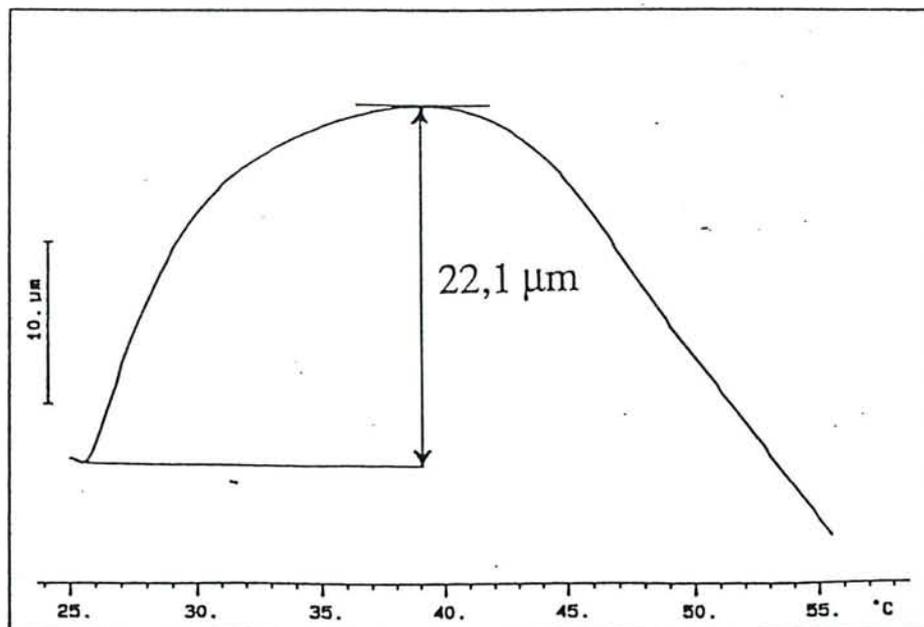


Figure 68 b : Sapin + 10%PEG10000

FIGURES 68 : Thermogrammes TMA de coupes microtomées de bois de Sapin de 100 μm d'épaisseur imprégnées sous vide par différentes solutions aqueuses de PEG sollicitées en traction perpendiculaire aux fibres: observation du retrait initial dû au séchage.

l'accentuation du jaunissement serait due à la photolyse de l'additif avec formation de photoproduits colorés.

VIII-2-3-Etude de la stabilisation dimensionnelle du bois par le PEG

L'étude de la stabilisation dimensionnelle du bois par le PEG est réalisée sur des coupes microtomées d'Abiès grandis de 100 μm d'épaisseur imprégnées sous vide par des solutions de PEG de poids moléculaire et de concentration variable. Les coupes sont sollicitées en traction transversale. Nous nous intéressons au retrait initial de l'échantillon soumis à une force constante de 0,1N lors d'une montée en température. Ce retrait initial est attribué au phénomène de séchage. Des mesures relatives sont effectuées sur des échantillons non imprégnés et imprégnés sous vide par les différentes solutions de PEG, séchés et stockés dans les mêmes conditions.

Nous avons constaté que ce sont les PEG de bas poids moléculaire qui sont les plus efficaces pour stabiliser dimensionnellement le bois (figures 68a, b, c et d).

Nous avons suivi la durabilité de cette stabilisation dimensionnelle lors de l'exposition de l'échantillon à une lumière de type solaire (figures 68e et f). Nous notons que l'effet du traitement diminue au cours de l'irradiation. Toutefois, après 13 jours d'exposition avec un flux lumineux moyen de 4,5 mW/cm^2 à 360nm, la variation dimensionnelle de l'échantillon reste faible.

Le traitement est d'autant plus durable que la concentration en PEG de la solution d'imprégnation est élevée.

VIII-2-4-Etude de la plastification du bois par le PEG

Le PEG étudié est le PEG1500. Nous n'avons pas étudié l'influence du poids moléculaire sur la plastification du bois.

Le PEG a une action plastifiante sur le bois (figures 69, 70 et 71a). Cette action est particulièrement nette lors des essais en compression de poudre (figure 72). En traction, elle est plus visible quand l'échantillon est sollicité dans le sens transversal (figure 70) que dans le sens longitudinal (figure 69).

Cette action plastifiante s'atténue en cours d'irradiation (figure 71b).

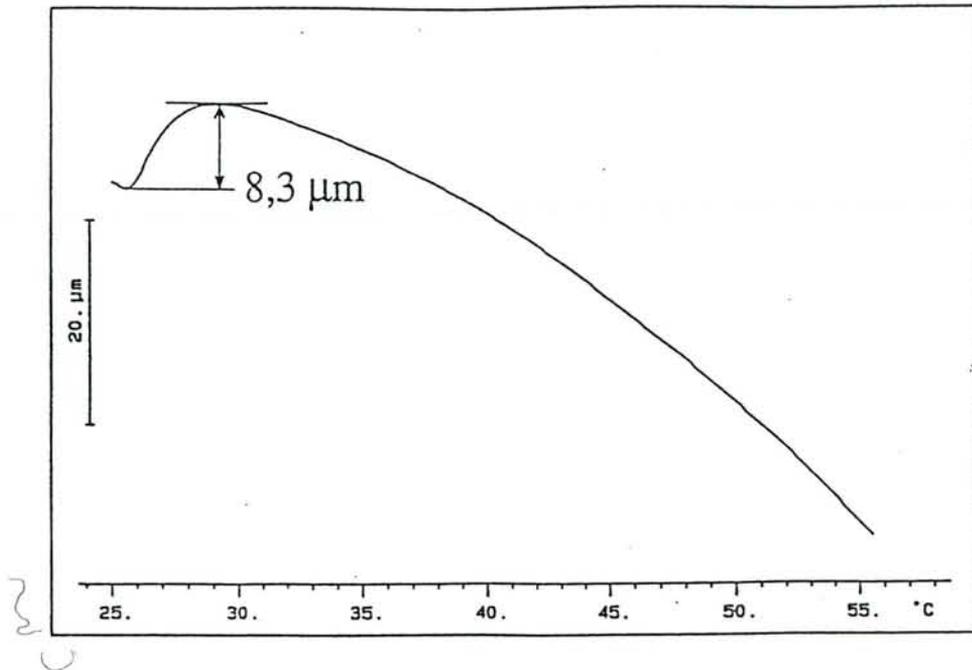


Figure 68c : Sapin + 10%PEG1500

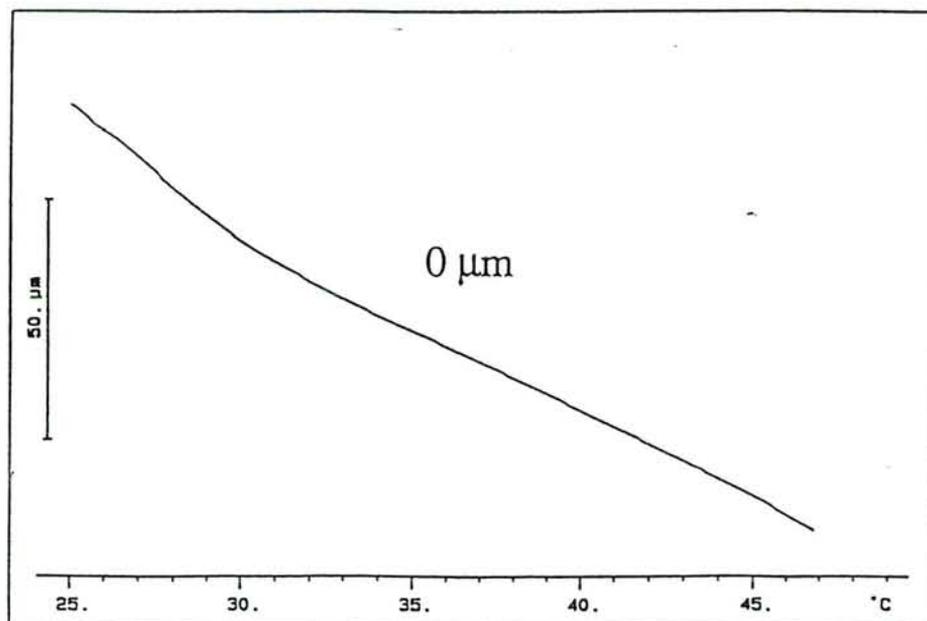


Figure 68 d : Sapin + 10%PEG400

FIGURES 68 (suite) : Thermogrammes TMA de coupes microtomées de bois de Sapin de 100 μm d'épaisseur imprégnées sous vide par différentes solutions aqueuses de PEG sollicitées en traction perpendiculaire aux fibres: observation du retrait initial dû au séchage.

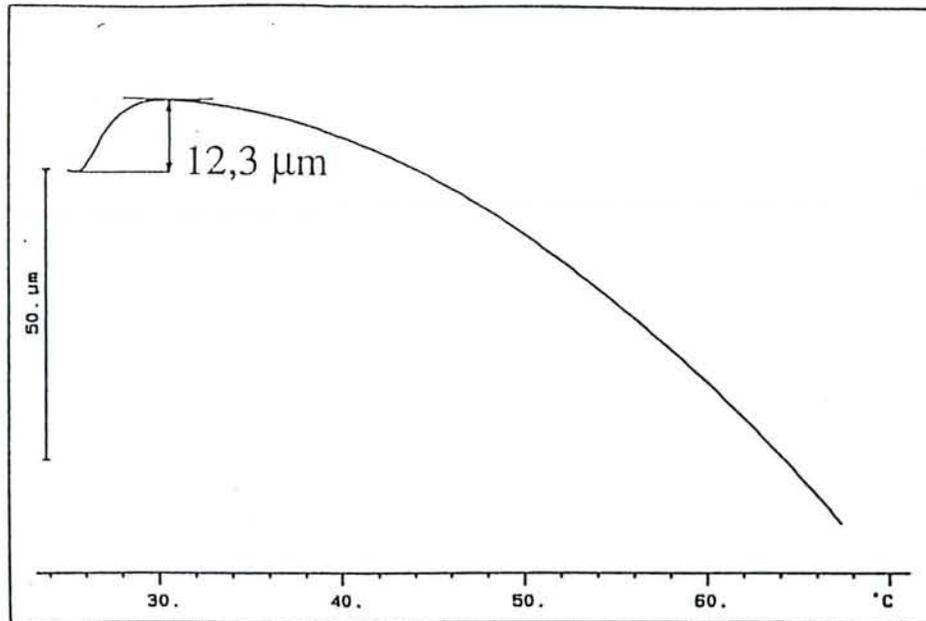


Figure 68e : Sapin + 10%PEG400 irradié 13 jours

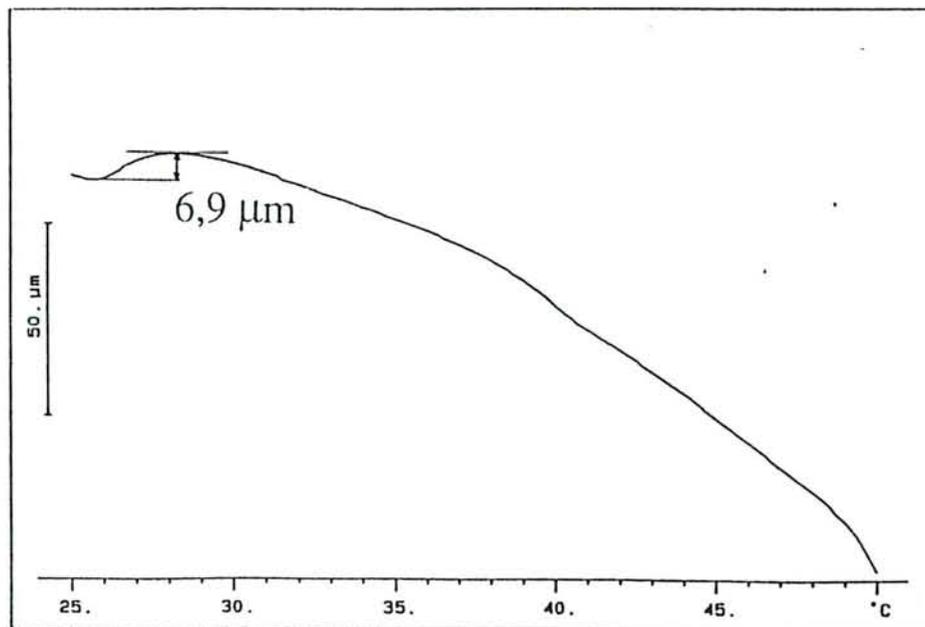


Figure 68 f : Sapin + 30%PEG400 irradié 13 jours

FIGURES 68(suite) : Thermogrammes TMA de coupes microtomées de bois de Sapin de 100 µm d'épaisseur imprégnées sous vide par différentes solutions aqueuses de PEG sollicitées en traction perpendiculaire aux fibres: observation du retrait initial dû au séchage.

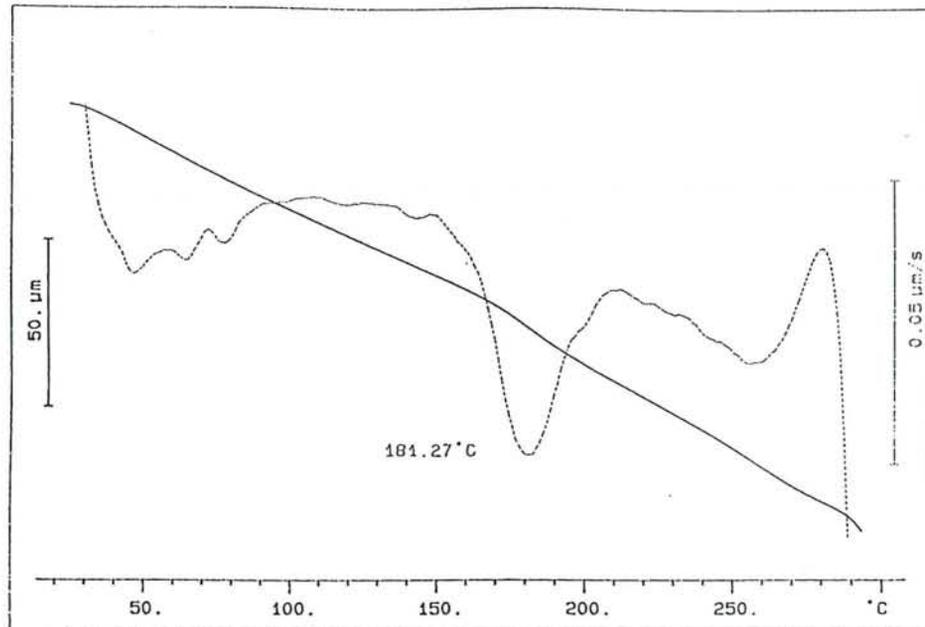


FIGURE 69 : Thermogramme TMA d'une coupe microtomée de bois de Sapin de 75 µm d'épaisseur imprégnée de PEG1500 (imprégnation sous vide avec une solution aqueuse à 30%) et sollicitée en traction parallèle aux fibres

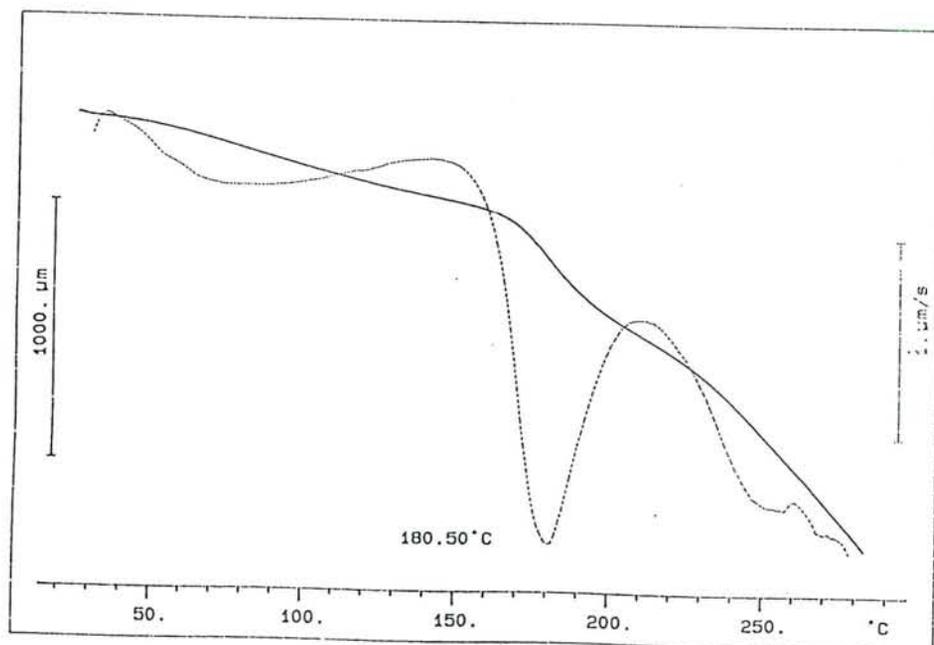


FIGURE 70 : Thermogramme TMA d'une coupe microtomée de bois de Sapin de 150 µm d'épaisseur imprégnée de PEG1500 (imprégnation sous vide avec une solution aqueuse à 30%) et sollicitée en traction perpendiculaire

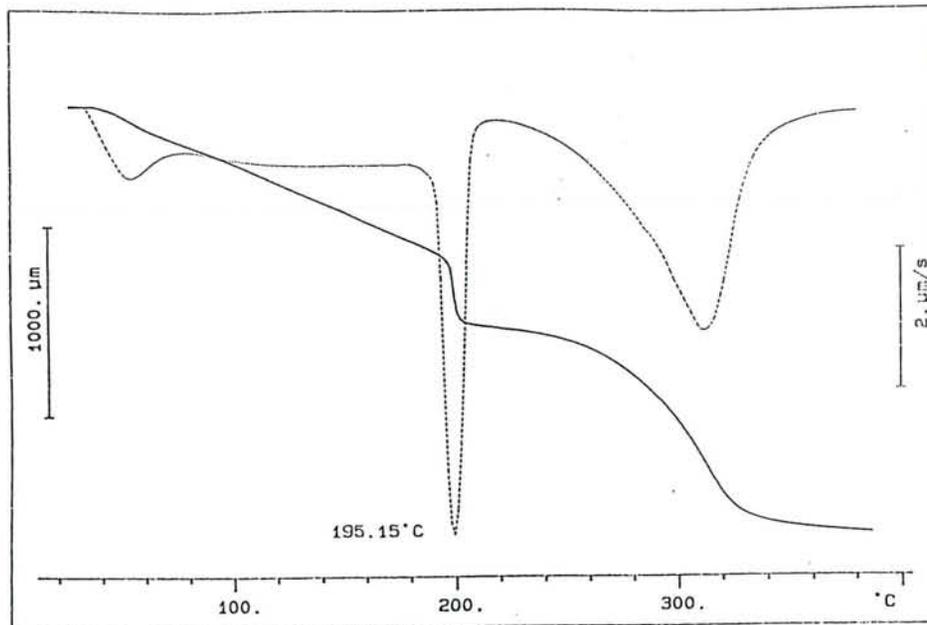


Figure 71a : avant irradiation

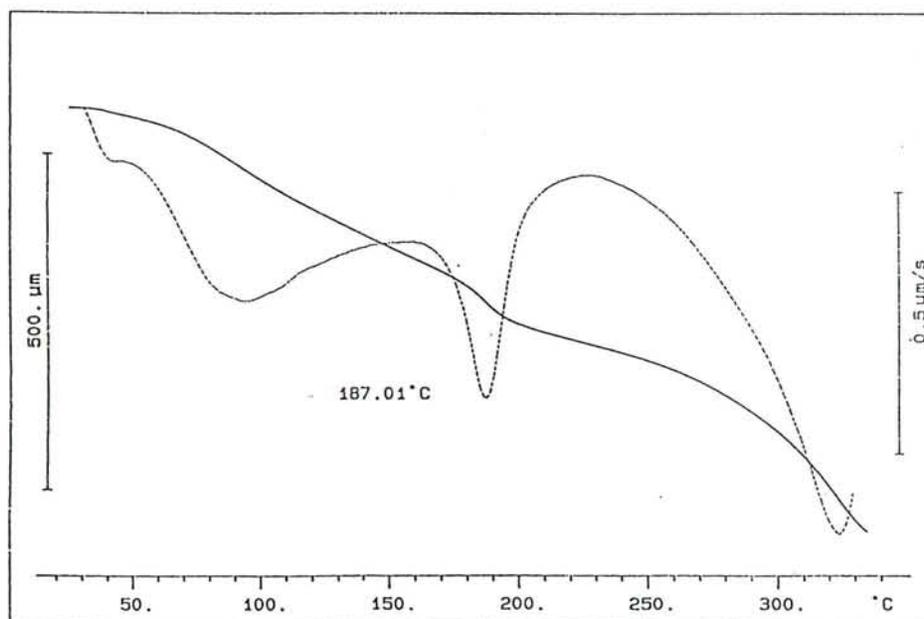


Figure 71b : après une irradiation de 15 jours

FIGURES 71 : Thermogrammes TMA de poudre de bois de Sapin imprégnée de PEG1500 (imprégnation sous vide avec une solution aqueuse à 30%) et sollicitée en compression.

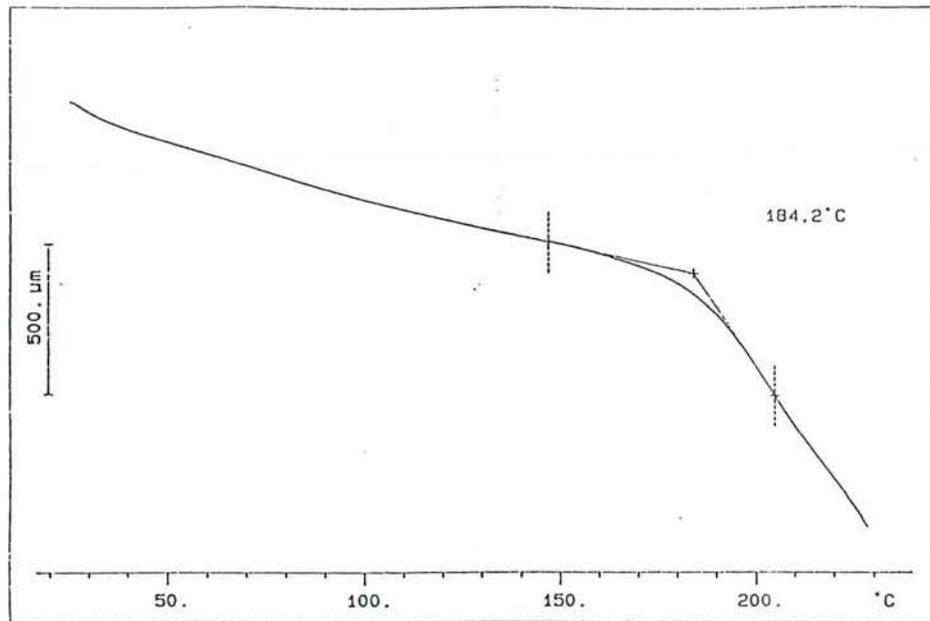


FIGURE 72 : Thermogramme TMA d'une coupe microtomée de bois de Sapin de 150 μm d'épaisseur **imprégnée après irradiation (120 heures) de PEG1500** (imprégnation sous vide avec une solution aqueuse à 30%) et sollicitée en **traction perpendiculaire aux fibres**

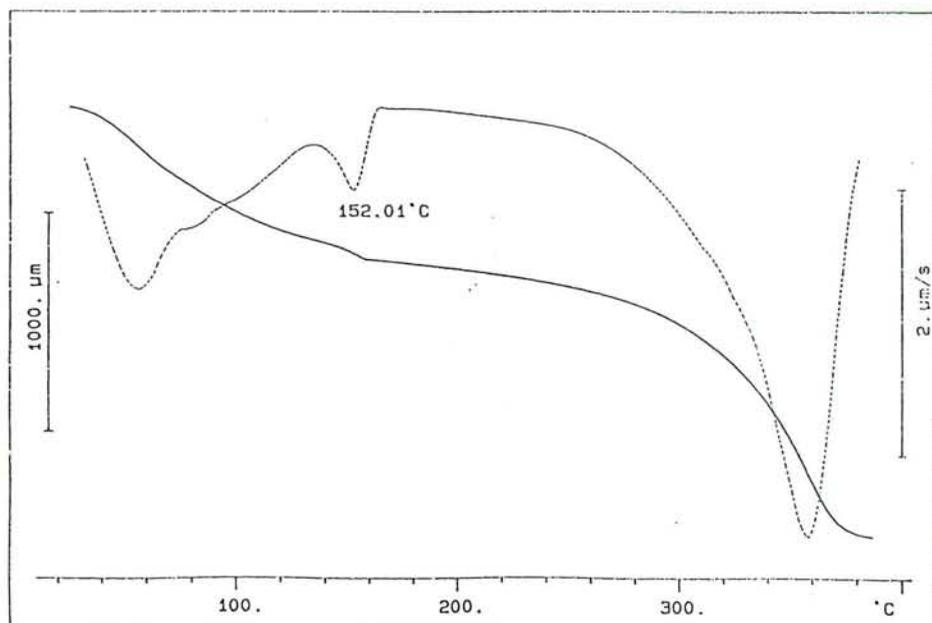


FIGURE 73 : Thermogramme TMA de **poudre** de bois de Sapin **imprégnée de PEG1500** (imprégnation sous vide avec une solution aqueuse à 30%) et saturée d'eau (thermogramme enregistré aussitôt après imprégnation sans séchage) sollicitée en **compression**.

Le pic est plus fin dans le cas de la poudre que dans le cas des coupes microtomées. L'irradiation du bois imprégné a pour effet de diminuer la finesse du pic.

SADOH (1987) estime que la finesse des pics de plastification traduit l'homogénéité du composite bois-agent de gonflement obtenu.

L'addition de PEG après irradiation a été étudiée en traction transversale (figure 72). Elle ne permet pas de visualiser une plastification aussi nette que sur le bois non irradié. L'action du PEG se traduit par un déplacement du changement de pente vers les hautes températures (changement de pente à 168,3°C pour le bois irradié 120 heures et à 184,2°C pour le bois imprégné de PEG1500 après cette même durée irradiation).

L'action plastifiante du PEG masque son efficacité en tant que stabilisant photochimique. On note que les interactions bois-PEG ne sont pas stables en cours d'irradiation. Cette constatation rejoint celle faite lors de l'étude de la stabilisation dimensionnelle par le PEG .

Lorsque le bois est à la fois plastifié par l'eau et par le PEG (figure 73), c'est l'eau qui impose la température de plastification du bois, mais cette plastification est différente par son amplitude et par sa forme de la plastification du bois par l'eau seule.

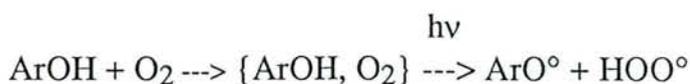
CHAPITRE IX
DISCUSSION DES RESULTATS

Les absorbeurs UV sont efficaces pour retarder la photodégradation du bois de Sapin sans toutefois l'inhiber complètement (Figures 14a et 14g). L'action de ces additifs sur le bois de Chêne est plus complexe (figure 26e, 27e, 26f, 27f).

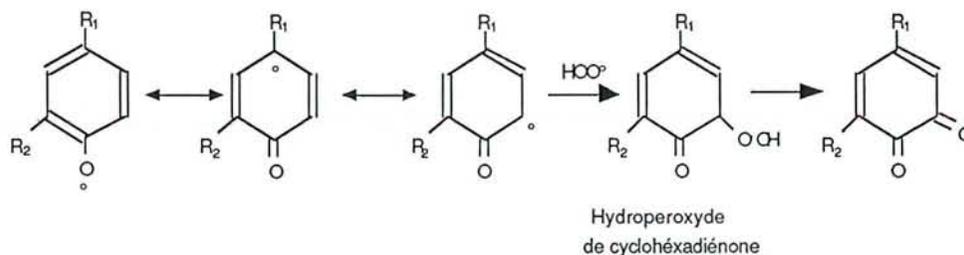
Les antioxydants phénoliques semblent accentuer le jaunissement du Sapin (figures 12a, b, c et d) et du Chêne (figures 26a et 27a). Les chromophores présents dans la structure du bois et susceptibles d'absorber le rayonnement solaire sont aussi de nature phénolique. La fonction phénol possède un atome d'hydrogène mobile qui peut intervenir dans le processus de photoréduction de l'état triplet des chromophores formés par l'excitation lumineuse. Ces additifs concurrencent la réaction d'arrachement d'hydrogène sur les fonctions phénoliques des lignines et des substances extractibles. La grande stabilité des macroradicaux phénoxy formés à partir des constituants du bois que nous avons suivie par spectroscopie RPE montre que la photoréduction des états triplets par les additifs phénoliques sera peu favorisée, les radicaux phénoxy formés étant moins stables. Nous avons d'ailleurs observé que l'évolution de l'intensité du signal RPE avec l'irradiation d'un échantillon de Sapin traité par les antioxydants phénoliques, est peu différente de celle d'un échantillon non traité. Le photojaunissement renforcé par l'imprégnation du bois par ces composés peut être attribué à une photolyse directe de l'additif. Nous avons d'ailleurs noté qu'une irradiation stationnaire à l'air d'une solution d'antioxydant phénolique A1 (voir tableau 1) conduisait à la formation de photoproduits colorés. En présence comme en absence d'oxygène, la formation de radicaux phénoxy lors de l'irradiation d'un composé phénolique substitué a été mise en évidence par photolyse éclair (LAND et PORTER, 1963 ; EBBESEN et PREVITALI, 1985) suivant la réaction :



En présence d'air des complexes entre phénol et oxygène peut conduire, par irradiation UV, à des radicaux phénoxy et hydroperoxydes (RABEK et coll.) :

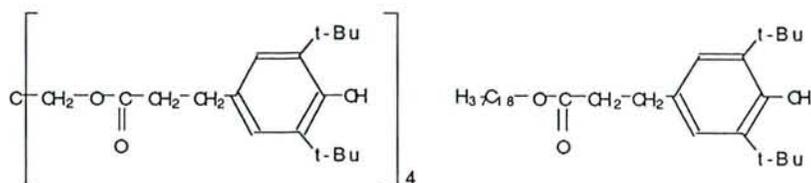


Ces deux radicaux formés peuvent se recombiner et conduire à des photoproduits colorés :



Nous n'avons pas observé par spectroscopie RPE la formation de radicaux phénoxy par irradiation directe d'une solution concentrée d'antioxydant phénolique A1 (voir tableau 1). Même en solution concentrée, l'absorption de cet additif dans le domaine du proche UV reste faible. La concentration à l'état stationnaire en radicaux phénoxy formés par une irradiation de type solaire est trop faible pour être détectée par RPE. Par contre, une solution de DPPH° est très rapidement décolorée par l'addition de ces antioxydants phénoliques. Le signal RPE obtenu par ce mode de production des radicaux phénoxy est peu intense et sa décroissance très rapide montre la faible stabilité du radical phénoxy formé. L'action du DPPH° sur l'antioxydant phénolique A4 (voir tableau 1) permet la formation d'un radical phénoxy plus stable. L'étude de la cinétique de la réaction du DPPH° sur les antioxydants phénoliques par spectrophotométrie à écoulement bloqué est actuellement en cours au laboratoire. La mise au point d'une cellule RPE permettant le mélange directement dans la cavité des solutions de DPPH° et d'additifs permet d'envisager l'étude de la stabilité des radicaux phénoxy formés.

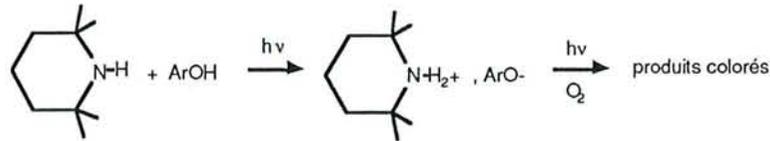
L'inefficacité des composés phénoliques sur la stabilisation de la couleur du bois est également observé sur des papiers de pâtes à haut rendement sur lesquels sont absorbés ces composés (LEONE-COLOMBO, 1990). COLE (1986) note également que l'utilisation des composés phénoliques suivants :



accentue le jaunissement des papiers soumis à la lumière solaire.

L'imprégnation par les AES modifie fortement la couleur du bois de Chêne (figure 28). L'inefficacité des AES notée sur le bois de Sapin (figures 13a, b et c) et de Chêne (figures 26c, 27c, 26d, 27d) peut être expliquée par un mécanisme de transfert de protons des

phénols de la lignine à l'état excité pour former des ions phénates qui sont susceptibles de s'oxyder photochimiquement en dérivés colorés (LEONE-COLOMBO, 1990).



L'étude de l'influence des additifs sur la photolyse des substances extractibles de Chêne (figures 22b à 22g, 23b à 23k) montre que l'antioxydant hydroquinonique I2 (voir tableau 1) est efficace en solution (figures 22g et 23g). Il permet d'obtenir un comportement photochimique des extractibles identique à celui obtenu en absence d'oxygène. Il agirait notamment en décomposant les photoproduits colorés. Cet antioxydant présente d'ailleurs un effet de synergie avec UV7 (figures 29 et 30) alors que dans le cas du Sapin, des synergies avaient été observées dans le cas des mélanges UV2 + A1 (figures 15a, 17) et UV2 + I1 (figures 15e, 18). Cependant, le traitement avec I2 entraîne une modification importante de la couleur du Chêne avant irradiation (figure 28).

Le polyéthylène glycol inhibe le jaunissement et entraîne un éclaircissement du bois (figure 23). Ce traitement convient à un bois clair comme le Sapin mais donne à un bois coloré comme le Chêne un aspect inhomogène peu esthétique. La même constatation avait été faite par MINEMURA et UMEHARA (1979).

L'imprégnation de PEG entraîne une diminution de la concentration en radicaux formés en cours d'irradiation détectée en spectroscopie RPE (figures 55a et 55b).

La comparaison des comportements photochimiques des échantillons d'une part traités par le PEG et d'autre part acétylés est intéressante : tout comme l'imprégnation par le PEG, le traitement d'acétylation de matériaux lignocellulosiques (jute, bois, papier, pâte à papier,...) élimine presque totalement le jaunissement de l'échantillon tout en provoquant un éclaircissement (ALLOW, 1947 ; LEARY, 1968 ; LORAS, 1968). L'acétylation agit essentiellement en remplaçant les groupes hydroxyles HO- des structures phénoliques de la lignine par des groupes acétyles CH₃-CO-O-. Il est possible que l'action du PEG passe également par un blocage des groupements hydroxyles qui pourrait être assuré par la création de liaisons hydrogènes.

Cependant, l'analyse thermomécanique, qui permet d'étudier les actions de stabilisation dimensionnelle (figures 68a à f) et de plastification (figures 69 à 73) du bois par le PEG, apporte des éléments nouveaux. Ces actions ont pour origine le blocage des groupements hydroxyles du bois par insertion de PEG entre les chaînes polymériques constitutives du bois. Parce que ces deux actions s'atténuent en cours d'irradiation, le blocage des groupements hydroxyles semble n'être actif qu'en début d'irradiation. L'efficacité du PEG pour limiter le jaunissement s'expliquerait plutôt par une action de blanchiment due à la formation de peroxydes, comme le proposent MINEMURA et UMEHARA (1979).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

A partir de mesures de couleur, nous avons pu mettre en évidence l'efficacité de plusieurs systèmes stabilisants (CIBA-GEIGY) pour limiter le photojaunissement du bois de Sapin sans toutefois l'inhiber complètement.

Dans le cas du bois de Chêne, aucun traitement n'a donné de résultats satisfaisants.

Une imprégnation par le polyéthylène glycol (PEG) a été réalisée pour limiter les changements de couleur du bois exposé à la lumière solaire. Le PEG inhibe le photojaunissement du bois de Sapin de façon durable.

Mais si ce traitement convient à un bois clair, il ne pourra être envisagé dans le cas du bois de Chêne car il lui confère un aspect inhomogène. Il faut noter que, compte-tenu de la solubilité du PEG dans l'eau, ce traitement ne résistera pas à un lessivage. Une stabilisation efficace et durable de la couleur du bois par ce composé nécessitera un traitement permettant sa fixation.

Les mécanismes de photostabilisation des matériaux lignocellulosiques par le PEG ne sont pas encore élucidés. Nos résultats, obtenus en analyse thermomécanique, montrent que le blocage des groupements hydroxyles du bois ne peut pas être le seul mode d'action mis en jeu. Une étude comparative du comportement à la lumière de bois imprégné de PEG et de bois acétylé sera susceptible de nous faire comprendre l'importance de ce mécanisme.

D'autre part, nous avons montré que l'analyse thermomécanique est un outil nouveau permettant une approche originale de la photodégradation et de la photostabilisation du bois. Une étude cinétique de la variation de la température de ramollissement de la lignine en fonction du temps d'irradiation, en corrélation avec le jaunissement, est envisagée.

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique nous a permis de suivre l'influence de différents traitements sur les cinétiques d'apparition et de disparition de radicaux dans le bois. nous avons pu également vérifier que les radicaux formés dans le bois de Chêne ont deux origines : les lignines et les substances extractibles.

L'importance du rôle joué par les substances extractibles dans la photodégradation du bois de Chêne peut expliquer la

difficulté à comparer les résultats obtenus sur le bois de Sapin et ceux obtenus sur le bois de Chêne.

Une étude plus systématique est actuellement en cours au laboratoire pour comprendre l'influence des substances extractibles lors de la photodégradation et de la photostabilisation du bois de Chêne :

- L'étude cinétique dans un réacteur à flux bloqué ("stop flow") permet de connaître le caractère antioxydant de substances extractibles et de molécules modèles de ces substances.

- L'étude de l'influence de ces mêmes composés sur l'amorçage par un dérivé de benzoïne de la photopolymérisation d'un triacrylate est menée par néphélométrie laser.

- L'étude de la photostabilisation d'échantillons de bois de Sapin imprégnés de substances extractibles de Chêne permettra de comprendre les interactions entre les substances extractibles, les additifs de stabilisation, les produits de préservation, les revêtements de surface (...) dans une matrice solide qui commence à nous être familière : le bois de Sapin.

Enfin, ces études permettront d'aborder à nouveau la photostabilisation du bois de Chêne, à l'aide de connaissances solides sur le rôle des substances extractibles. Cependant, des problèmes liés à l'anatomie et à la structure du bois de Chêne devront être pris en compte pour obtenir une imprégnation efficace du matériau.

ANNEXES

Annexe 1 : La photodégradation des polymères synthétiques

Annexe 2 : Structure anatomique et composition chimique du bois

Annexe 3 : Spectroscopie de résonance paramagnétique de l'électron : RPE

Annexe 4 : Simulation des spectres RPE

Annexe 5 : Tableaux

ANNEXE 1

LA PHOTODÉGRADATION DES POLYMERES SYNTHÉTIQUES

Tous les polymères naturels et synthétiques sont susceptibles d'être détériorés. Cette détérioration peut être thermique, chimique, photochimique ou biologique. La durabilité du polymère dépend fortement de sa composition chimique, de sa structure moléculaire et de la façon dont il est mis en oeuvre et utilisé.

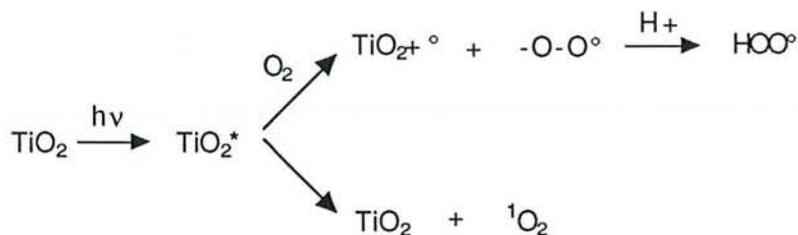
Le terme dégradation couvre les réactions initiées par la chaleur, la lumière et/ou l'énergie mécanique en absence d'oxygène. Cependant, la plupart des réactions au sein du polymère sont des réactions d'oxydation (CHIRINOS-PADRON, 1989).

La première étape de photodégradation est l'absorption de lumière.

Le rayonnement solaire à la surface de la terre ne comporte pratiquement que des photons de longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Paradoxalement, la très grande majorité des polymères industriels courants ont un motif structural régulier totalement transparent à ces longueurs d'onde.

En fait, l'instabilité des polymères est liée à la conjonction de deux causes : la présence d'impuretés, d'adjuvants ou d'irrégularités structurales susceptibles d'absorber des photons de longueurs d'onde supérieures à 300 nm et leur aptitude à subir des processus d'oxydation en chaîne (VERDU, 1984).

Les impuretés photosensibles présentes dans les polymères sont par exemple les restes de catalyseur. Le dioxyde de titane est un pigment blanc couramment utilisé mais également un sous-produit d'un catalyseur de polymérisation, qui sous sa forme photoactive, est capable de sensibiliser l'oxygène en espèce radicalaire ou en oxygène singulet :

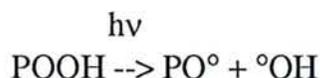


L'oxygène singulet est un sensibilisateur puissant dans les polymères polyinsaturés parce qu'il réagit avec les doubles liaisons (SCOTT, 1984).

D'autres adjuvants peuvent être à l'origine de la photodégradation par l'intermédiaire de leur produit de réaction.

Parmi les irrégularités structurales responsables de la dégradation à la lumière des polymères, les plus importantes sont les hydroperoxydes : POOH. Ils résultent généralement de la thermo-oxydation ou de la mécano-oxydation du polymère pendant sa mise en oeuvre.

Les hydroperoxydes présentent une très faible absorption au dessus de 380 nm dans le proche ultraviolet. L'absorption de lumière dans cette région spectrale est suivie d'une rupture de liaison instantanée très efficace qui aboutit à la formation de deux radicaux libres alkoxy et hydroxy :



Les radicaux PO^\bullet et $\text{}^\bullet\text{OH}$ peuvent alors initier des réactions en chaîne par arrachement d'hydrogène.

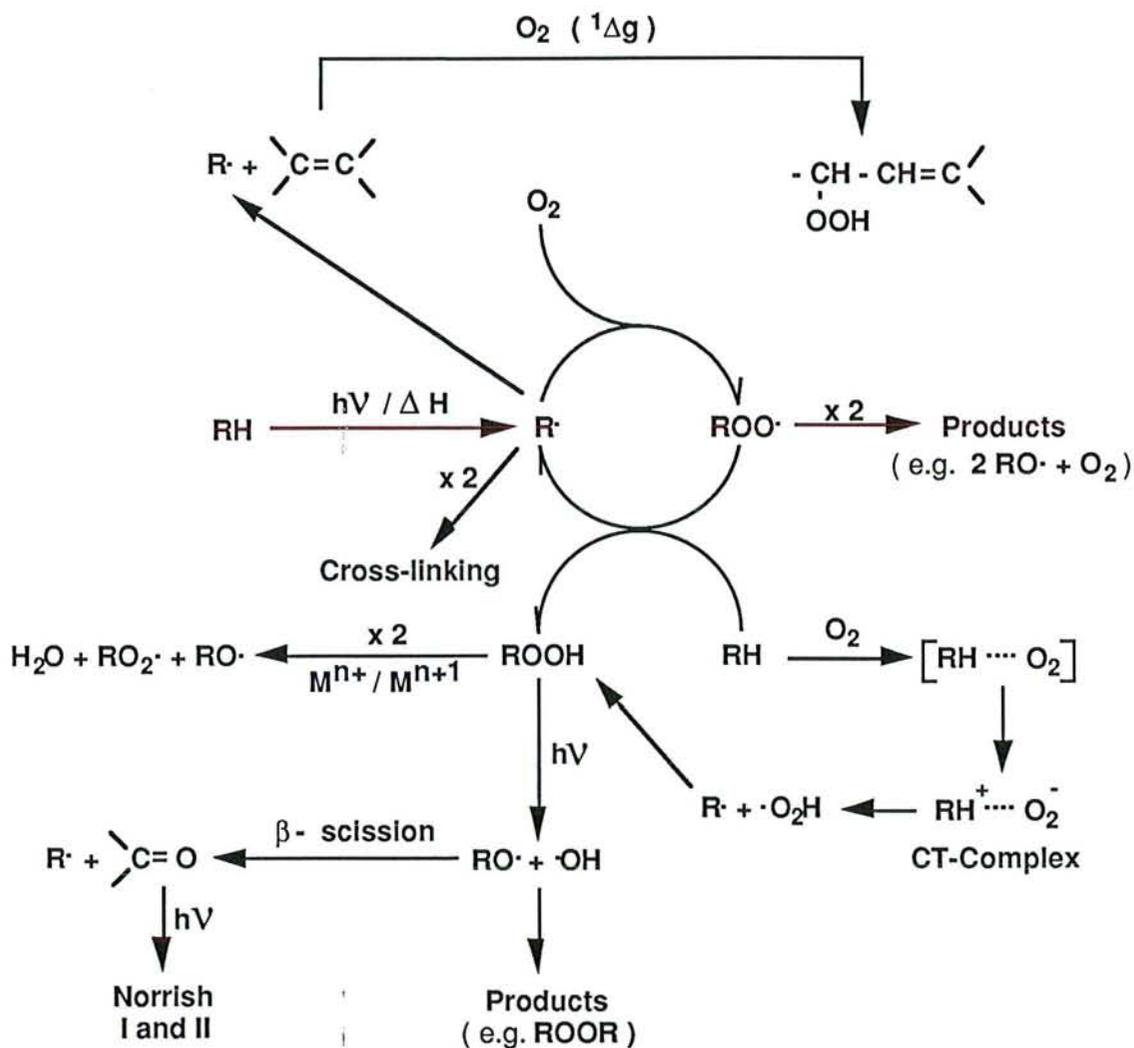
Des impuretés métalliques peuvent influencer la photooxydation en favorisant la décomposition ionique des hydroperoxydes.

Des complexes oxygène-polymère par transfert de charge peuvent également être à l'origine de la formation de groupements hydroperoxydes (CHIRINOS-PADRON, 1989) ou d'oxygène singulet (SCOTT, 1984).

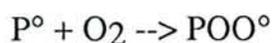
Les groupements carbonyles (cétones et aldéhydes) ont des coefficients d'extinction molaire élevés et sont donc susceptibles d'initialiser la photodégradation mais les hydroperoxydes sont certainement des générateurs de radicaux plus efficaces. L'importance du rôle des groupements carbonyles dans la

photooxydation des polymères reste un sujet de polémique (ALLEN, 1986, FELDER et coll., 1981).

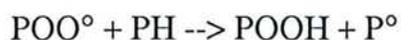
Un mécanisme général de l'oxydation est proposé par CHIRINOS-PADRON (1989) :



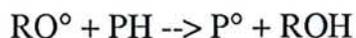
Les macroradicaux formés pendant la phase d'initiation réagissent facilement avec les molécules d'oxygène pour former un radical peroxy :



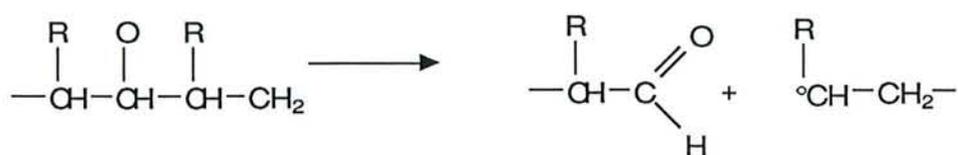
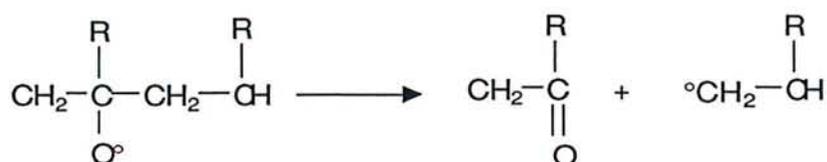
Ce radical peroxy peut ensuite arracher un atome d'hydrogène d'une autre molécule de polymère pour former un hydroperoxyde :



Comme nous l'avons vu lors de la phase d'initiation, l'hydroperoxyde se décompose instantanément sous l'effet de la lumière pour former des radicaux alkoxy et hydroxy, qui peuvent alors initier des réactions en chaîne par arrachement d'hydrogène :



Cependant, dans le cas du radical alkoxy, une rupture en β est le mécanisme le plus courant et aboutit à la formation d'une cétone ou d'un aldéhyde (ALLEN, 1986 ; RÅNBY et RABEK, 1975) :

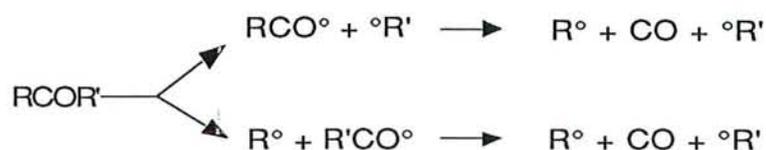


Ce processus joue un rôle important dans la rupture de la chaîne polymérique et dans la formation de radicaux alkyl en bout de chaîne.

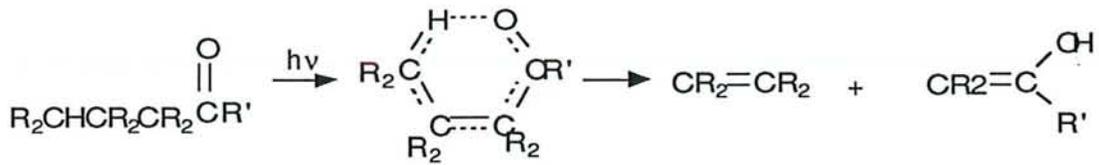
Les groupements carbonyle peuvent également être formés à partir des hydroperoxydes (RÅNBY et RABEK, 1975).

Les carbonyles excités dans un état singulet ou triplet subissent une photolyse par des réactions de type Norrish I et Norrish II (CARISSON et WILES, 1980 ; VERDU, 1984 ; CHIRINOS PADRON, 1989) :

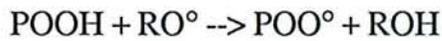
Norrish I :



Norrish II :



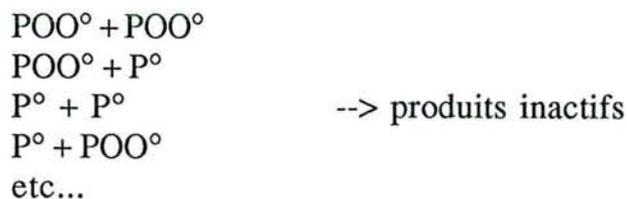
Les radicaux alkoxy et hydroxy peuvent aussi prendre part à une décomposition radicalaire des hydroperoxydes pour former un radical peroxy :



La propagation intramoléculaire des radicaux peroxy est une réaction importante lors de l'oxydation des polymères.

Dans les polydiènes, les radicaux libres peuvent s'additionner aux doubles liaisons pour générer de nouveaux radicaux libres et réticuler les macromolécules. Ces deux derniers éléments sont à l'origine des changements des propriétés chimiques et physiques des élastomères (RABEK et coll., 1982).

La terminaison d'une réaction en chaîne radicalaire est due à des combinaisons de radicaux aboutissant à la formation de produits inactifs :



Suivant la richesse du milieu en oxygène, telle ou telle réaction prédomine. Les combinaisons peuvent être intramoléculaires pour former des peroxydes ou des époxydes cycliques stables (RANBY et RABEK, 1975).

*DEFINITIONS (VENET, 1986; KELLER, 1986)

Aubier: Région externe du bois correspondant aux couches les plus récemment formées, de coloration souvent moins accusée, plus ou moins distincte suivant les essences, et comportant encore des cellules vivantes.

Bois d'été: pour les régions tempérées de l'hémisphère nord, bois final, constitué par des tissus denses, compacts, de couleur plus foncée.

Bois de printemps: pour les régions tempérées de l'hémisphère nord, bois initial, généralement constitué par des tissus d'aspect poreux, tendes, peu colorés.

Bois parfait: Région interne du bois correspondant aux couches les plus anciennement formées et ne comportant plus de cellules vivantes.

Cerne: section transversale de la couche d'accroissement.

Couche ou zone d'accroissement: quantité de bois produite apparemment pendant la saison de végétation.

Duramen: Bois parfait chez les essences où sa coloration est plus marquée et où il diffère des parties externes (aubier) par ses propriétés et sa durabilité, la différence étant plus ou moins accusée suivant les essences.

Essence: Ensemble des arbres ayant le même plan ligneux. Ils appartiennent normalement à une même espèce, quelquefois à plusieurs espèces voisines, ou à des variétés d'une même espèce.

Grain: Impression visuelle, produite par la dimension des éléments du bois et spécialement des vaisseaux.

Texture: dans les bois hétérogènes (cas du Sapin et du Chêne), rapport de la largeur de la zone de bois d'été, à la largeur totale de la couche d'accroissement.

Thylles: membranes émises par le parenchyme et qui obstruent les vaisseaux lors de la duraménisation ou par suite d'attaques ou de blessures.

Zone poreuse: zone d'accumulation de vaisseaux de fort diamètre, caractérisant le bois initial de certaines essences (chêne).

ANNEXE 2

STRUCTURE ANATOMIQUE ET COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS

Le bois est constitué d'un ensemble de cellules organisées en différents tissus spécifiques remplissant chacun des fonctions fondamentales : soutien, circulation de la sève, accumulation de réserves.

On appelle "plan ligneux" l'ensemble des caractères de nature et de disposition de ces différentes cellules (cellules parenchymateuses longitudinales et de rayons ligneux, fibres, vaisseaux, trachéïdes,...).

Nous nous intéressons ici aux plans ligneux du Sapin et du Chêne, qui sont les deux essences utilisées dans la présente étude.

PLAN LIGNEUX DU SAPIN (KELLER 1983, 1986)

Le plan ligneux des résineux présente une organisation relativement simple (FIGURE A). Les cellules sont de deux types :

- les trachéïdes qui ont un rôle de soutien et de conduction ;
- les cellules de parenchyme qui ont un rôle de conduction, sécrétion ou stockage/restitution, selon le type de parenchyme.

Les seuls éléments que l'on retrouve chez tous les résineux sont les trachéïdes longitudinales et les cellules de parenchyme des rayons ligneux.

Les trachéïdes longitudinales représentent environ 90% de la masse du bois. Leur longueur varie entre 3 et 10 mm pour une section carrée d'environ 50 μm dans le bois de printemps. Les parois des trachéïdes présentent de nombreuses ponctuations qui assurent leur rôle de conduction.

Les cellules de parenchyme des rayons ligneux sont ainsi dénommées car, en grand nombre, elles constituent des formations appelées rayons ligneux, riches en substances de réserves et assurant la conduction radiale.

Chez certains résineux, des canaux résinifères sont présents. Ce n'est pas le cas des Sapins (PLANCHE A).

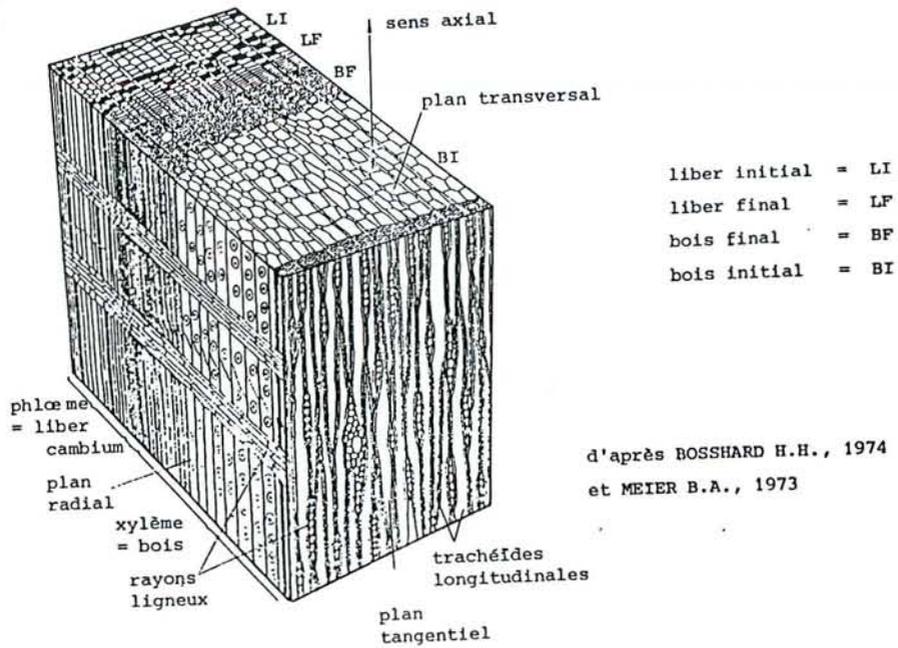


FIGURE A : Plan ligneux des Gymnospermes (Sapin)

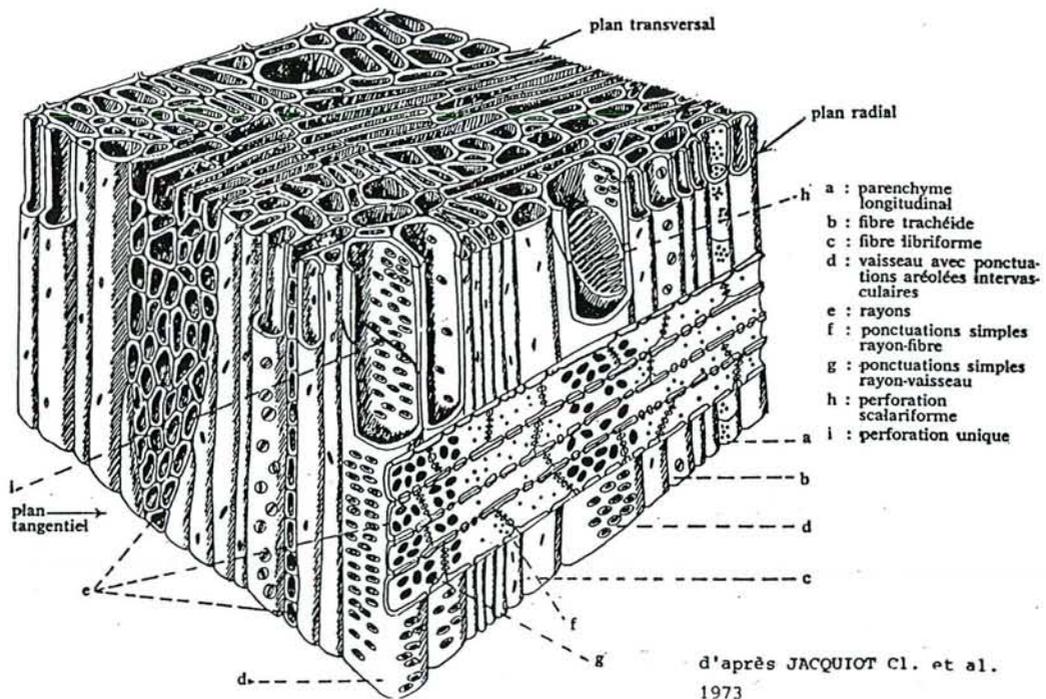
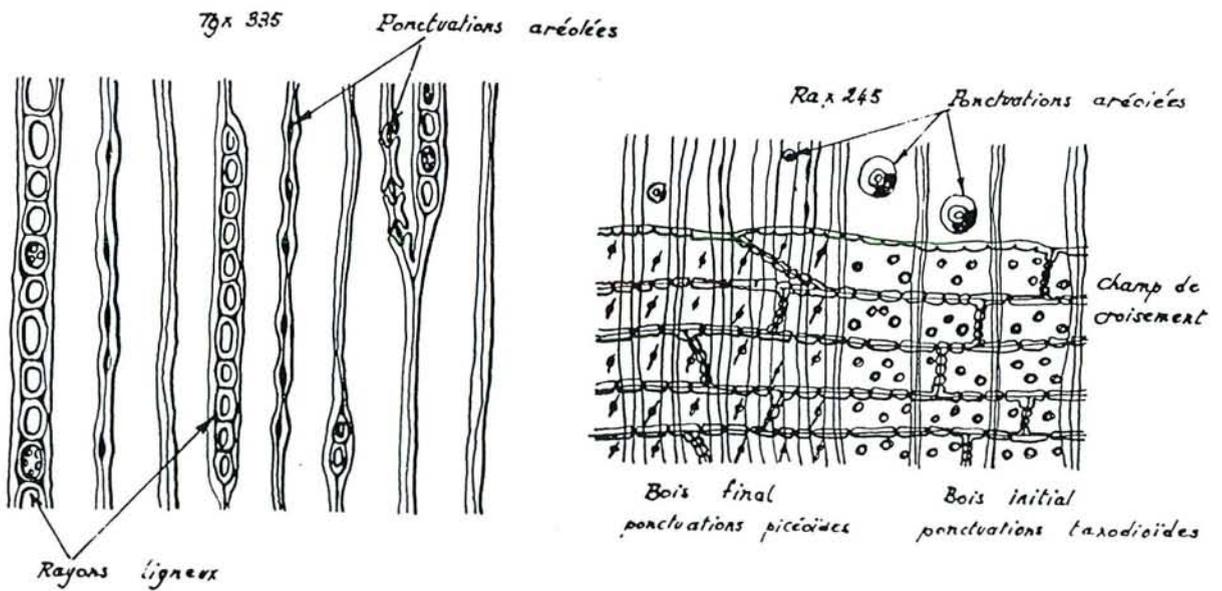
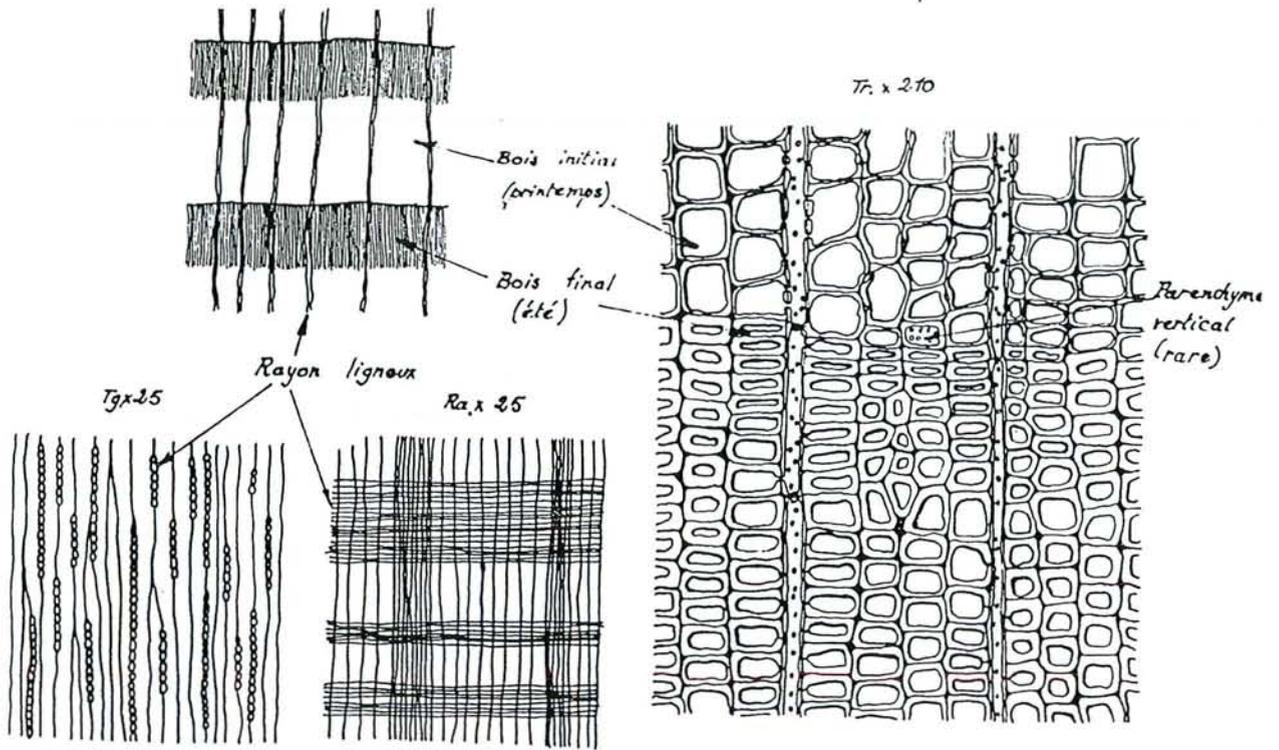
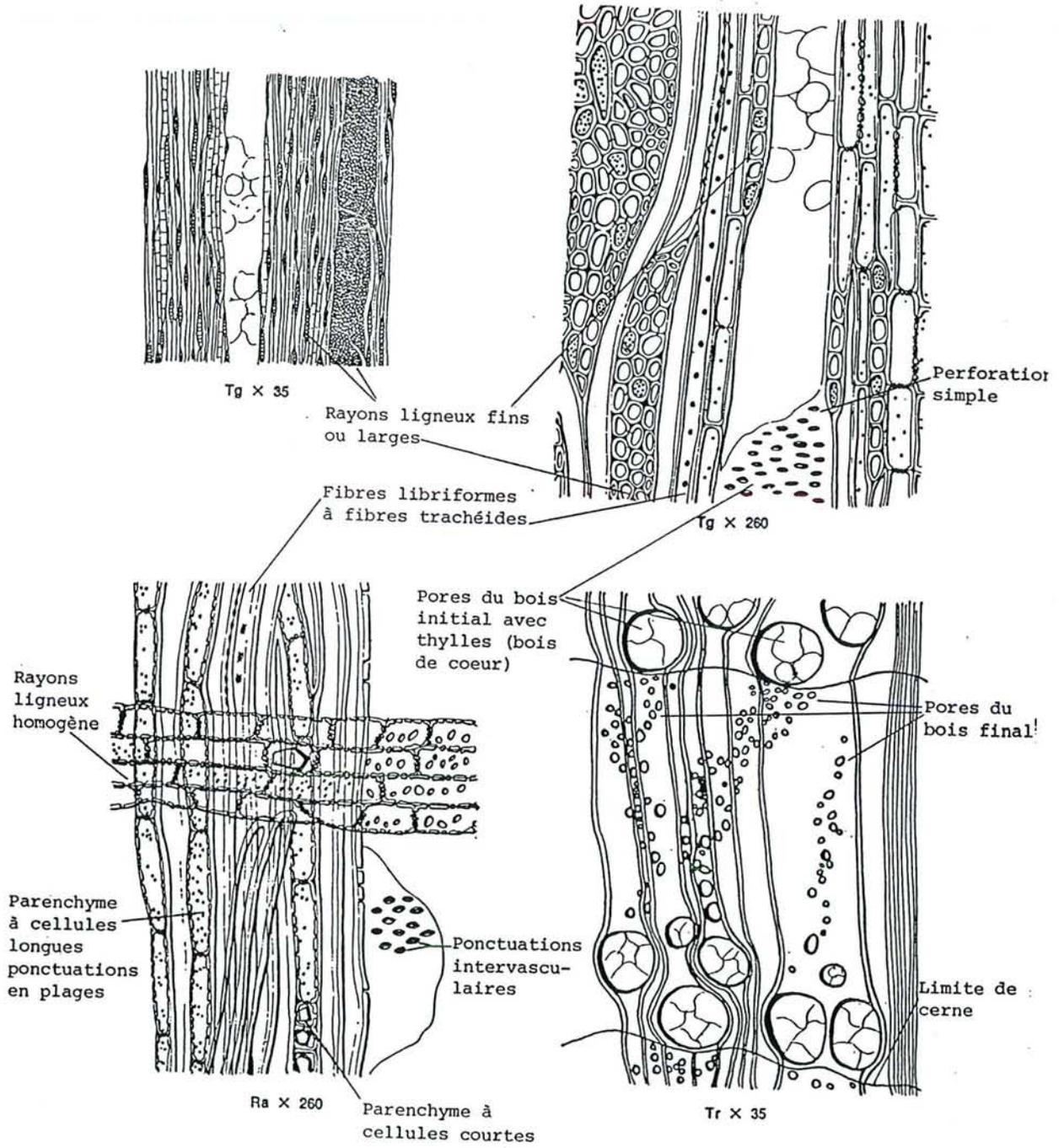


FIGURE B : Plan ligneux des Angiospermes (Chêne)

Abies pectinata



Caractères analogues chez *A. cephalonica*, *A. Nordmanniana*, *A. cilicica*,
A. pinsapo, *A. rumidica*, *A. balsamea*, *A. grandis*.



d'après JACQUIOT et al., 1973

Les espèces du genre *Abies* présentent des zones d'accroissement très apparentes et un bois parfait* de la même couleur que l'aubier*.

Le bois d'*Abies grandis* en particulier, a des couches d'accroissements* presque toujours larges, à texture* faible et est sensiblement plus léger, à grain* plus grossier et à propriétés mécaniques nettement inférieures à celles des autres *Abies*. Ces caractéristiques permettent d'obtenir facilement de nombreux échantillons homogènes à partir du bois de printemps d'un seul cerne, sur lesquelles peuvent être effectuées des séries de mesures comparatives.

PLAN LIGNEUX DU CHENE (KELLER 1983, 1986)

Le bois des feuillus présente dans sa structure une diversité beaucoup plus grande que celle du bois relativement uniforme des résineux. Alors que chez ces derniers, les trachéïdes longitudinales remplissent la double fonction de soutien et de conduction, chez les feuillus, ce sont deux types de cellules qui assurent séparément les deux fonctions (FIGURE B).

Les vaisseaux sont spécialisés dans le transport de la sève brute (ascendante) alors que la fonction de résistance mécanique est assurée par les fibres.

La conduction et l'accumulation de substances nutritives sont assurées, comme chez les résineux, par les parenchymes longitudinal et radial.

Le Chêne est un feuillu à zone poreuse* de bois de printemps différenciée (PLANCHE B).

La largeur des cernes varie beaucoup sous l'influence de la station.

Les rayons ligneux sont inégaux, les uns sont larges et parfaitement visibles à l'oeil nu, les autres sont fins et n'apparaissent qu'à la loupe.

Les pores de la zone initiale (bois de printemps*) sont très gros et contiennent des thyllés* dans le duramen*. Les pores du bois d'été* forment des alignements radiaux à contour plus ou moins flexueux.

Des cellules parenchymateuses enrobent les alignements de vaisseaux du bois d'été et forment aussi de très fines lignes tangentielles au sein des plages de tissu fibreux.

Le tissu fibreux occupe les zones laissées libres par les vaisseaux de bois d'été. Le bois est d'autant plus dense et dur que ces plages sont nombreuses.

Le duramen est bien différencié et présente une couleur plus ou moins foncée alors que l'aubier est blanc-jaunâtre.

ASPECT CHIMIQUE DU BOIS (KELLER, 1983) :

Les membranes et les couches d'épaississement dans les cellules du bois

Chaque cellule présente, de l'extérieur vers l'intérieur :

- une membrane mitoyenne qui soude la cellule à sa voisine ;
- une membrane primaire qui tapisse la précédente ;
- une membrane secondaire qui se dépose sur la membrane primaire.

La membrane mitoyenne

Cette couche intercellulaire réunit les cellules les unes aux autres. Optiquement isotrope, elle est constituée de substances pectiques puis se charge de lignine au cours de la différenciation. Cette fine membrane de séparation a une épaisseur oscillant de 0,5 μm à 1,5 μm .

La membrane primaire

Cette très fine paroi élastique vient se plaquer sur la membrane mitoyenne. Elle est constituée de plusieurs couches de microfibrilles de cellulose orientées plus ou moins perpendiculairement à l'axe de la cellule dans lesquelles se dépose de la lignine, des substances pectiques et des hémicelluloses.

La membrane secondaire

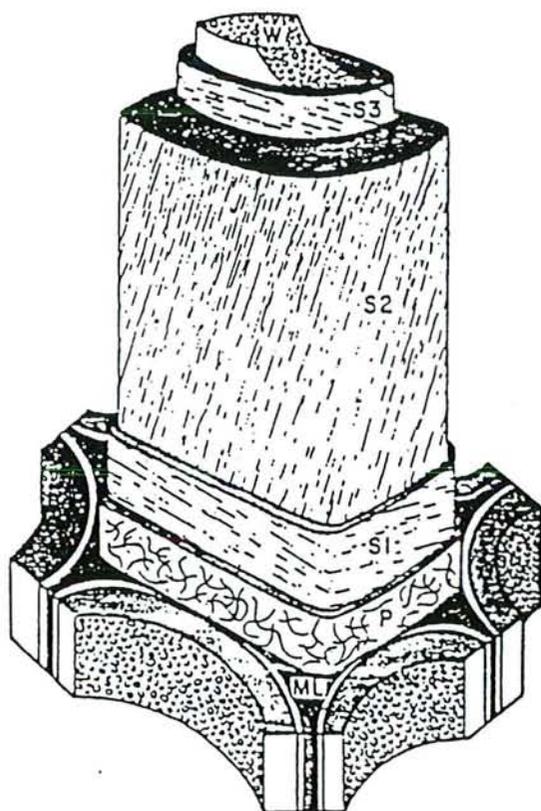
C'est une membrane relativement dense et rigide, contenant une forte proportion de cellulose. Elle présente une structure en couches, constituées de microfibrilles de cellulose comprenant également des matières pectiques, des hémicelluloses et de la lignine qui vient s'y déposer à la façon d'une substance incrustante.

La membrane secondaire comporte 3 couches :

-la couche externe S1 : elle représente 5 à 10% de l'épaisseur totale de la membrane secondaire. Les microfibrilles de cellulose sont très inclinées par rapport à l'axe de la cellule.

-la couche centrale S2 : elle constitue la partie la plus volumineuse de la membrane secondaire, l'angle des microfibrilles par rapport à l'axe des microfibrilles par rapport à l'axe de la cellule est compris entre 5° et 30°. Cette couche représente 75 à 85% de l'épaisseur totale de la membrane cellulaire.

-la couche interne S3 : elle est relativement mince ; l'orientation générale des microfibrilles fait un angle de 60 à 90° par rapport à l'axe de la cellule.



ML : lamelle moyenne
 P : paroi primaire
 S1, S2, S3 : couches de la paroi secondaire
 W : couche verruqueuse

L'orientation générale des microfibrilles de cellulose est indiquée dans chacune des couches.

Schéma de la structure lamellaire de la paroi des fibres ligneuses (d'après W.COTE - Wood Ultrastructure, 1977).

Les constituants du bois (HALUK, 1983)

Le bois est formé de l'association de trois constituants fondamentaux :

-la cellulose

- les hémicelluloses
- la lignine

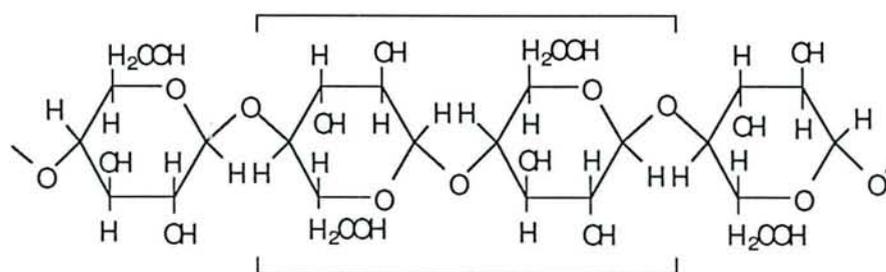
A côté de ces macromolécules, le bois contient également des molécules de faible poids moléculaire que l'on appelle les extraits.

	SAPIN	CHENE
Cellulose	48,2%	44,0%
Hémicelluloses		
-pentosanes	10,2%	19,0%
-mannanes	9,3%	-
-galactanes	1%	-
Lignines	26,9%	20,0%
Substances protéiques	0,6%	-
Extrait eau chaude (tanins, gommages,...)	3,7%	13,5%
Cendres	0,66%	0,40%

La cellulose

C'est le constituant majeur du bois (40 à 50 %). Cet homopolymère à haut poids moléculaire est formé d'unités glucose reliées entre elles par des liaisons $\beta(1'4)$. Il est insoluble dans l'eau et les solvants organiques.

CHAINE DE CELLULOSE



unité de cellobiose (1,03 nm)

La longue chaîne de cellulose est formée par la répétition régulière du motif dimère fondamental, le cellobiose, caractérisé par une liaison glucosidique β entre deux maillons de D-glucose ayant la conformation chaise $4C_1$. La cellulose joue un rôle de soutien en formant une trame fibrillaire dans la paroi cellulaire végétale.

Les hémicelluloses

Ce sont des polysaccharides à chaînes ramifiées et plus courtes que la cellulose. On distingue :

-les pentosanes (xylanes), polymères de sucres à 5 carbones (xylose, arabinose). Ils sont majoritaires dans les hémicelluloses de feuillus.

-les hexosanes (mannanes), polymères de sucres à 6 carbones (glucose, mannose, galactose).

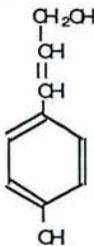
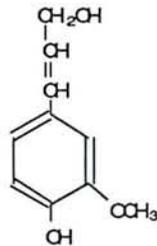
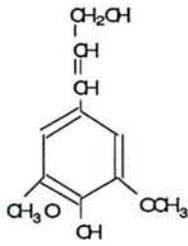
Les lignines

La fraction non glucidique la plus importante est représentée par la lignine, polymère de nature principalement phénolique et dont la structure tridimensionnelle complexe n'est pas encore connue de façon très exacte. Il contribue pour environ 18 à 30% de la masse totale du bois. La teneur est plus élevée dans les conifères (23 à 33%) que dans les feuillus (16 à 25%).

Leur rôle est essentiellement de renforcer les propriétés mécaniques du bois et d'accroître sa résistance aux micro-organismes.

La lignine est constituée d'un certain nombre d'unités répétitives, unités phénylpropanes liées entre elles par des liaisons alkyl-alkyl, éther-aryl-alkyl et diphényle ainsi que des structures cycliques entre les chaînes latérales et les noyaux benzéniques.

Les trois monomères qui constituent ces unités, correspondent aux structures suivantes :

	Alcool coumarylique	Alcool coniférylique	Alcool sinapylique
			
Résineux	14%	80%	6%
Feuillus	6%	47%	47%

Comme le montre le tableau ci-dessus, les proportions relatives des trois monomères diffèrent beaucoup entre les résineux et les feuillus.

L'extraction de la lignine est difficile sans provoquer la rupture de certaines liaisons. C'est avec le dioxane que l'on obtient la lignine la plus proche de la lignine native mais le rendement est très faible, de l'ordre de 1 à 2 %.

Les molécules de faible poids moléculaire

Le matériel extractible soluble dans les solvants neutres constitue 4 à 10% du poids sec des essences tempérées. Il peut dépasser les 20% dans les essences tropicales. Les extraits sont des composés organiques tels que les graisses, les cires, les protéines, les composés phénoliques simples et complexes, les sucres simples, les pectines, les gommés, les résines, les terpènes et les huiles essentielles. Certains interviennent dans le métabolisme de l'arbre, d'autres participent aux mécanismes de défense, d'autres enfin contribuent à certaines propriétés comme l'odeur, la couleur et la résistance contre à la pourriture.

Le bois de Sapin de Vancouver contient peu d'extractibles colorés. Par contre, les molécules de bas poids moléculaire constituent 15% de la masse totale du bois de coeur du Chêne européen. CHARRIER (1992) a fait une étude bibliographique détaillée concernant la constitution chimique du bois de Chêne et notamment les extraits.

Ils peuvent être divisés en deux catégories : les extraits organiques et les extraits minéraux.

Les tanins, les dérivés de lignine et les sucres sont les substances majeures des extraits organiques du Chêne. Celles-ci

sont aisément solubilisées dans les solvants polaires comme le mélange acétone-eau (SCALBERT et col., 1989). Si la majorité des extraits organiques possèdent des structures polaires, il existe cependant une faible quantité de composés solubles dans des solvants apolaires comme l'éther de pétrole. Ces molécules font partie des familles des terpènes, terpénoïdes, stéroïdes et acides gras.

Les tanins des végétaux sont des composés phénoliques solubles de masse moléculaire relative comprise entre 500 et 3000 capables de précipiter des alcaloïdes et des protéines (WHITE, 1957). Des travaux importants menés depuis plus de trente ans sur les tanins de Chêne ont permis de caractériser les molécules de castalgine et vescalgine comme constituant 44% de la fraction tanante de *Quercus robur* (L.) (MAYER et col., 1967a ; 1967b ; 1969 ; 1971a ; 1971b). Les mêmes auteurs mirent en évidence d'autres tanins mineurs comme la vescaline et la castaline. Récemment des travaux menés par SCALBERT et col. (1990) et HERVE du PENHOAT et col. (1991) ont permis de séparer et d'identifier quatre autres tanins de Chêne.

A côté de ces ellagitanins, on trouve en faible quantité (inférieure à 1,5%/MS) un nombre important d'extraits organiques de plus faible poids moléculaires. Ils sont répertoriés en différentes catégories :

- Acides gallique et ellagique (structures de base ou produits de dégradation des ellagitanins).

- Acides et aldéhydes benzoïques et cinnamiques (coniféraldéhyde, vanilline, sinapaldéhyde, acide vanillique, acide syringique).

- Lignanes (lyonirésinol, syringarésinol).

- Composés volatiles.

- Sucres.

- Extraits apolaires solubles dans l'éther de pétrole : terpènes (bétuline, friedeline, l' α et le β -amyrine), acides gras (acides palmitique, stéarique, oléique),...

Les constituants non organiques (Ca, K, Mg, Mn, Fe, Cl, Na) sont présents en très faible quantité.

ANNEXE 3

SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE PARAMAGNETIQUE ÉLECTRONIQUE (BROWNING, 1974)

PRINCIPE

La résonance de spin électronique, ou résonance paramagnétique de l'électron (RPE), est une technique de spectroscopie d'absorption permettant la détection du paramagnétisme. La méthode s'applique aux ions et aux complexes des métaux de transition, aux radicaux libres, aux états triplets et aux électrons de conduction des métaux, tous caractérisés par la présence d'un ou de plusieurs électrons non appariés (ou célibataires) impliquant l'existence de moments magnétiques à l'origine du paramagnétisme.

L'électron est une particule chargée qui, du fait de son moment angulaire, possède un moment magnétique μ_e . Les composantes de μ_e accessibles à l'expérience sont $g\beta M_s$, M_s correspondant au nombre quantique magnétique (de valeurs $\pm 1/2$), β au magnéton de Bohr (ou unité du moment magnétique) et g au facteur de dédoublement spectroscopique, c'est-à-dire au rapport entre le moment angulaire et le moment magnétique de l'électron, exprimés respectivement en unités β et $h/2\pi$. Par exemple, g a pour valeur 2,0023 dans le cas d'un électron libre.

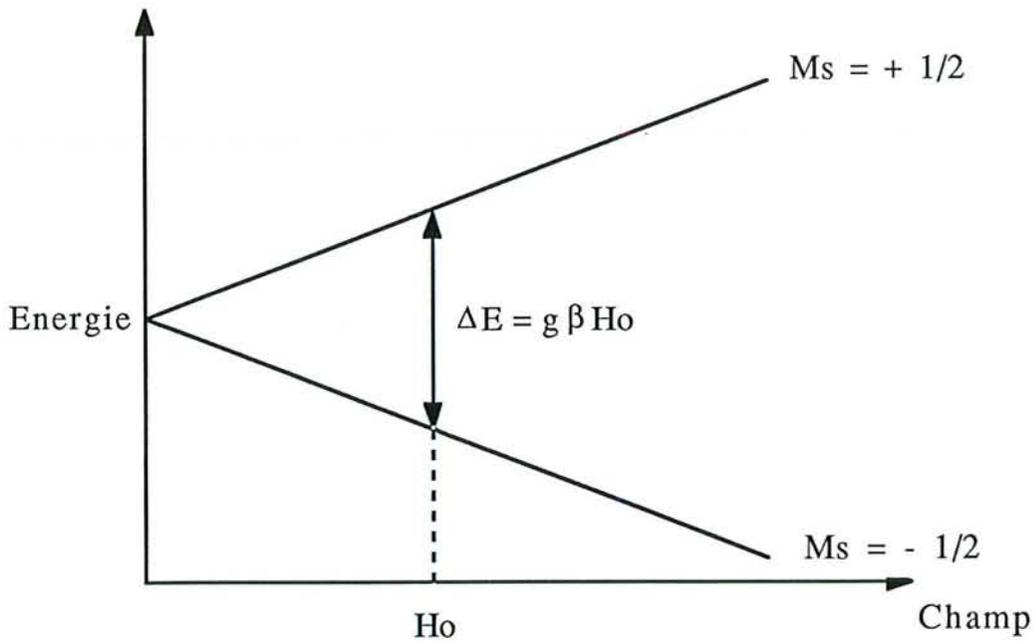
Les moments magnétiques peuvent être détectés grâce à leurs interactions avec les champs magnétiques. Dans un champ nul, les moments électroniques des électrons célibataires ont des directions réparties au hasard ; mais en présence d'un champ H , les moments électroniques s'alignent parallèlement ou antiparallèlement au champ donnant ainsi naissance à deux états d'énergie différents. Et comme l'énergie d'un moment magnétique sous un champ H est donnée par l'expression :

$$E = -\mu \cdot H$$

on a dans le cas des moments électroniques :

$$E = g\beta H M_s, \text{ avec } M_s = \pm 1/2$$

Ainsi, les électrons célibataires ont deux niveaux d'énergie proportionnels à H comme le montre la figure ci-dessous :



D'où la différence d'énergie entre ces deux niveaux pour une valeur H_0 du champ :

$$\Delta E = g\beta H_0$$

Lorsqu'un échantillon présentant des électrons non appariés est en équilibre thermodynamique dans un champ magnétique, leur répartition dans les deux niveaux d'énergie est définie par la statistique de Boltzmann :

$$n_1/n_2 = \exp(-\Delta E/kT) = \exp(-g\beta H_0/kT)$$

où n_1 et n_2 sont respectivement les densités de population des niveaux supérieur et inférieur ; le niveau inférieur se trouve ainsi le plus peuplé.

L'échantillon entre en résonance pour une radiation de fréquence ν d'énergie égale à la différence d'énergie des états électroniques, soit :

$$h\nu = \Delta E = g\beta H_0$$

Les électrons du niveau inférieur absorbent alors l'énergie de la radiation et sont excités jusqu'au niveau supérieur ; ceux du niveau supérieur émettent au contraire des photons de même fréquence ν en retombant au niveau inférieur. Dans la mesure où l'équilibre n'est pas sensiblement perturbé, on observe une nette absorption d'énergie puisque la densité de population est plus forte au niveau inférieur. Evidemment, pour que le régime reste stationnaire, il faut faire intervenir le phénomène dit de

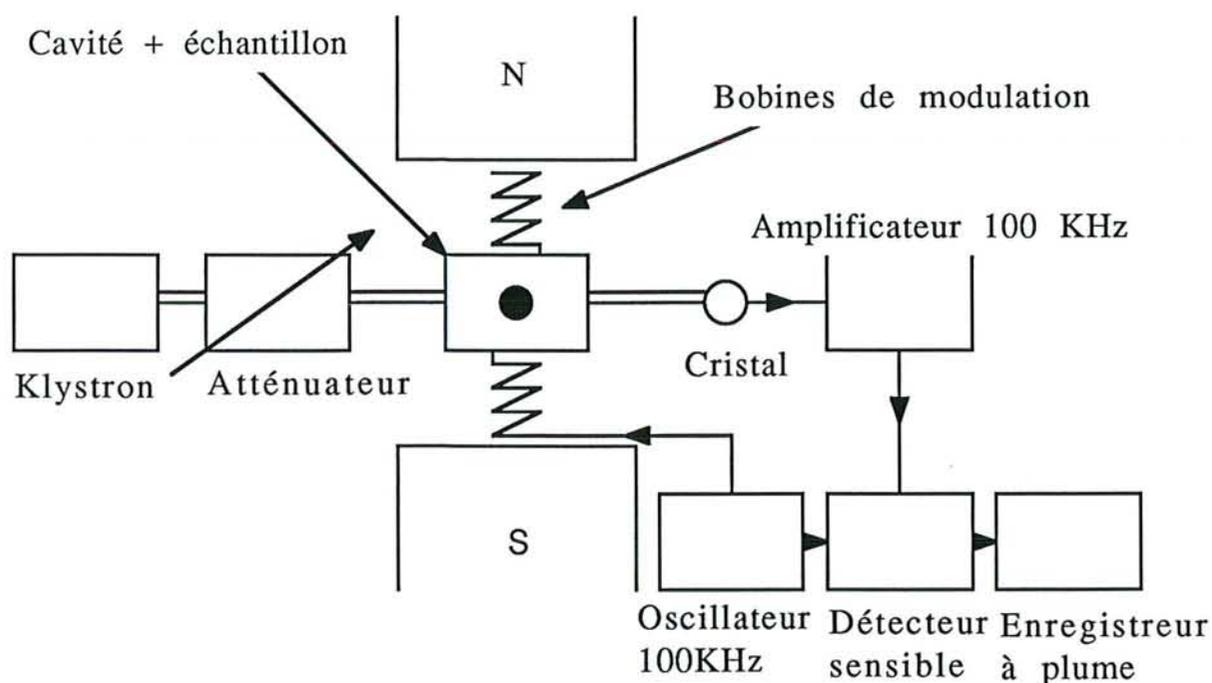
"relaxation" par lequel les électrons excités au niveau supérieur peuvent céder de l'énergie au milieu (réseau) et retourner au niveau inférieur. Sinon, l'absorption d'énergie se poursuivrait jusqu'à ce que les deux niveaux aient la même densité de population ; aucune nouvelle absorption et par suite aucun signal de résonance ne serait plus alors observé. Une telle "saturation" est habituellement évitée en RPE par l'emploi d'une radiation excitatrice de faible puissance.

La détection de signaux de résonance prouve la présence d'électrons non appariés. L'intensité de la raie d'absorption, qui est proportionnelle au nombre d'électrons non appariés, rend la mesure quantitative par comparaison avec un étalon dont la concentration de spin est connue. L'étude de la largeur et du profil de la raie d'absorption RPE fournit par ailleurs des indications sur les processus de relaxation dans l'échantillon.

Dans de nombreux cas l'existence d'une "structure hyperfine", résultant de l'interaction des électrons célibataires et des noyaux magnétiques dans les composés paramagnétiques, permet d'identifier sans ambiguïté les espèces chimiques. Ce n'est pas le cas dans la présente étude où nous intéressons à des milieux condensés, solide ou liquide.

INSTRUMENTATION

Les éléments fondamentaux d'un spectromètre RPE comprennent une source de radiation électromagnétique, une cellule pour l'échantillon et un détecteur mesurant l'absorption de la radiation à travers l'échantillon. En spectroscopie, la nature et la structure des molécules déterminent généralement les niveaux d'énergie entre lesquels s'effectuent les transitions, et il faut modifier la fréquence de la source pour observer ces transitions. Mais dans le cas de la RPE, on peut faire varier l'intervalle séparant les niveaux d'énergie en agissant sur le champ magnétique, de sorte que les transitions électroniques peuvent être détectées par balayage du champ magnétique avec une source de radiation monochromatique. Une telle méthode est de pratique courante car il est difficile d'opérer, aux fréquences élevées, par balayage de fréquence de la source en présence d'un champ magnétique constant.



La figure ci-dessus représente le montage simplifié d'un spectromètre RPE. Le champ magnétique est fourni par un électroaimant opérant en principe entre 1000 et 6000 gauss. Dans le cas de radicaux libres, avec des facteurs g voisins de 2,0, il faut en effet un champ de l'ordre de 3200 gauss pour une source de 9000 MHz, cette dernière étant assurée par un oscillateur klystron de fréquence généralement comprise entre 9000 et 10000 MHz. Un tel intervalle de fréquence correspondant au domaine des "microondes", l'énergie de la radiation doit être transmise le long de tubes métalliques rectangulaires appelés "guides d'onde". L'énergie microonde agit à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité résonante (qui est l'équivalent en microonde d'un circuit accordé) par le jeu de petits trous, ou "iris", ménagés sur les parois extrêmes. L'orientation de la cavité dans l'entrefer de l'aimant est telle que le vecteur magnétique du champ de microonde induisant les transitions entre les niveaux d'énergie de l'électron célibataire est perpendiculaire au champ magnétique principal H . L'échantillon à étudier est placé au centre de la cavité, là où le vecteur magnétique a une valeur maximale. L'énergie de la microonde dans la cavité est contrôlée par un détecteur à cristal dont les variations de courant, qui répondent aux variations d'énergie dues à l'absorption de l'échantillon paramagnétique, peuvent être amplifiées et observées sur un oscilloscope ou bien enregistrées à l'aide d'un enregistreur à plume.

Pour rechercher un signal de résonance, on augmente progressivement le champ magnétique par balayage linéaire

jusqu'à la valeur critique H_0 satisfaisant à la condition de résonance. L'énergie

$$h\nu = g\beta H_0$$

est alors absorbée par l'échantillon et l'on note une variation de courant du détecteur à cristal. Dans la pratique, on améliore considérablement la sensibilité en ajoutant autour de la cavité une paire de bobines d'Helmholz alimentées par un oscillateur de fréquence 100kHz. Au champ magnétique se superpose alors une modulation sinusoïdale d'amplitude variable. Et si cette dernière est suffisamment faible par rapport à la largeur de la raie d'absorption RPE, le signal reçu par le détecteur microonde sera proportionnel à la pente de la raie puisque le balayage du champ se poursuit au cours de la résonance. Le signal observé correspond donc à la dérivée première de la raie d'absorption par rapport aux variations du champ.

ANNEXE 4

PROGRAMME DE SIMULATION DES SPECTRES RPE

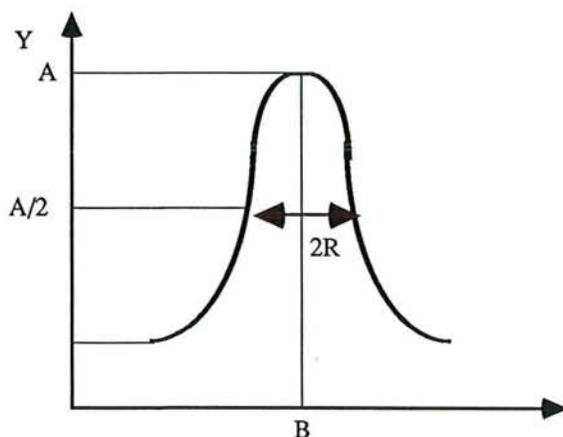
A l'aide d'un programme informatique, nous avons tenté de simuler le spectre RPE du bois de Chêne massif exposé à un rayonnement de type solaire en utilisant les données expérimentales obtenues à partir des spectres RPE attribuées aux radicaux formés par réaction des lignines et des substances extractibles avec le radical libre DPPH°.

Pour cela, nous avons supposé que l'équation du pic d'absorption (intégrale du spectre obtenu expérimentalement) est une lorentzienne :

$$Y = \frac{A}{1 + \frac{(B - x)^2}{R^2}}$$

avec

- A : hauteur relative du pic
- B : position de pic en Gauss
- R : demi-largeur du pic à mi-hauteur



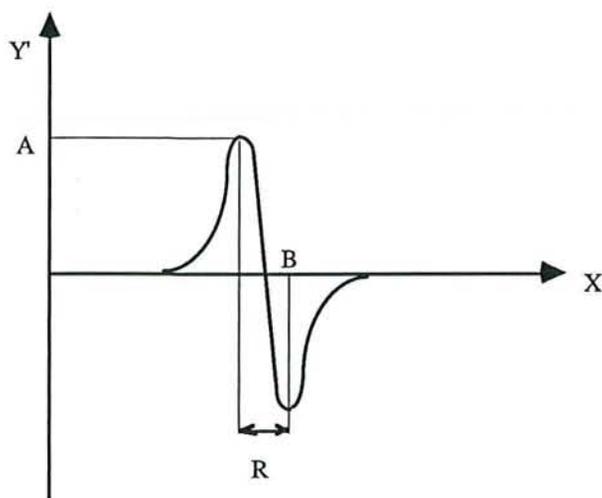
Nous nous intéressons en fait à la dérivée de cette équation :

$$Y' = \frac{A(B - x)R^2}{\left[1 + \frac{(B - x)^2}{R^2}\right]^2}$$

```

10 REM *****
20 REM     SIMULATION DES SPECTRES R.P.E.
30 REM     DU BOIS DE CHENE
40 REM *****
50 CLS
60 INPUT " CHAMP CENTRAL =";FC
70 INPUT " BALAYAGE =";SW
80 FOR U=1 TO 2
90 IF U=1 THEN PRINT " ENTREE DES VALEURS ATTRIBUEES A LA LIGNINE " ELSE
PRINT "ENTREE DES VALEURS ATTRIBUEES AUX EXTRAITS"
100 PRINT
110 INPUT " HAUTEUR RELATIVE DU PIC ";A(U)
120 INPUT " POSITION DU PIC EN GAUSS ";B(U)
130 INPUT " DEMI-LARGEUR DU PIC A MI-HAUTEUR ";R(U)
140 NEXT U
150 CLS
160 SCREEN 9
170 LINE (0,0)-(450,300),1 ,BF
180 LINE (225,0)-(225,300)
190 LINE (0,150)-(450,150)
200 G=FC-SW/2
210 H = FC+SW/2
220 FOR I = G TO H STEP .05
230 X = (450/SW)*(I-G)
240 FOR U=1 TO 2
250 Z(U)=((2/(R(U)*R(U)))*A(U)*(B(U)-I))/((1+((B(U)-I)*(B(U)-I)/(R(U)*R(U))))^2)
260 NEXT U
270 Z = 150-(Z(1)+Z(2))
280 PSET (X,Z),14
290 NEXT I
310 LOCATE 5,55
320 PRINT "CHAMP CENTRAL:";FC;"G"
330 LOCATE 6,55
340 PRINT "BALAYAGE:";SW;"G"
350 LOCATE 7,55
360 PRINT "Intensité lignine :";A(1)
370 LOCATE 8,55
380 PRINT "Intensité extrait :";A(2)
390 LOCATE 22,65:PRINT" "
400 A$=INKEY$
410 IF A$="" THEN 400 ELSE 420
420 IF ASC(A$)=27 THEN 430 ELSE 400
430 END

```



Nous aurions pu utiliser une gaussienne $Y = A \exp(-Bx^2)$ pour représenter les pics. En général, les fonctions lorentziennes décrivent correctement les signaux RPE en permettant des calculs plus rapides.

ANNEXE 5 TABLEAUX

TABLEAU V :
Synergie absorbeur UV2 + antioxydant phénolique A1

UV2		0%	1%	2%	3%	4%	5%	5%	0%
A1		5%	5%	5%	5%	5%	5%	0%	0%
Changements de couleur après application du traitement	ΔL	0,79	-0,49	-1,24	-1,55	-2,83	0,19	-1,59	
	Δa	-0,21	-0,14	-0,22	-0,6	-0,55	-0,76	-0,88	
	Δb	-1,39	-1,17	-1,03	-1,13	-0,75	-0,16	0,38	
	ΔC	-1,41	1,78	1,05	1,28	0,93	0,78	0,96	
	ΔE	1,61	1,28	1,63	2,01	2,98	0,8	1,86	
Changements de couleur du bois traité après 20 heures d'irradiation	ΔL	-0,81	-4,17	-2,74	-4,78	-3,44	0,39	-2,53	-2,02
	Δa	0,11	-0,19	0,13	-0,15	-0,42	-0,67	-0,83	0,14
	Δb	1,77	0,66	0,12	0,29	0,25	0,62	0,97	3,99
	ΔC	1,77	0,69	0,18	0,33	0,49	0,91	1,28	3,99
	ΔE	1,95	4,23	2,75	4,79	3,47	0,99	2,83	4,47
Changements de couleur du bois traité après 45 heures d'irradiation	ΔL	-1,68	-4,46	-0,15	-1,83	-3,77	-0,98	-2,04	-1,92
	Δa	-0,03	0,3	0,25	0,4	-0,4	-0,62	-0,91	0,08
	Δb	4,53	2,9	2,2	2,11	0,8	1,26	1,8	5,35
	ΔC	4,53	2,92	2,21	2,15	0,89	1,40	2,02	5,35
	ΔE	4,83	5,33	2,22	2,82	3,87	1,71	2,87	5,68
Changements de couleur du bois traité après 70 heures d'irradiation	ΔL	-2,68	-3,89	-0,74	-2,4	-0,51	-1,82	-0,74	-2,42
	Δa	-0,03	0,26	0,3	0,45	0,1	0,18	-0,06	0,13
	Δb	5,24	3,66	2,83	2,56	2,07	1,82	1,87	5,86
	ΔC	5,24	3,67	2,85	2,6	2,07	1,83	1,87	5,86
	ΔE	5,88	5,35	2,94	3,54	2,13	2,58	2,01	6,34

TABLEAU VI :
Synergie absorbeur UV2 + antioxydant phénolique A2

UV2		0 %	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	5 %	0 %
A2		5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	0 %	0 %
Changements de couleur après application du traitement	ΔL	1,48	1,34	1,83	0,58	1,15	0,99	0,35	
	Δa	-0,27	-0,27	-0,43	-0,53	-0,61	-0,62	-0,56	
	Δb	-1,66	-1,11	-1,26	-0,88	-0,77	-0,8	0,14	
	ΔC	1,68	1,14	1,33	1,03	0,98	1,01	0,58	
	ΔE	2,24	1,76	2,26	1,18	1,51	1,41	0,67	
Changements de couleur du bois traité après 20 heures d'irradiation	ΔL	-8,48	-4,97	-11,7	-2,33	-3,16	-3,98	-2,01	-2,13
	Δa	0,67	0,27	0,98	0,26	0,34	0,41	0,36	0,22
	Δb	5,83	3,71	2,31	3,03	2,43	1,6	1,09	4,43
	ΔC	5,87	3,72	2,51	3,04	2,45	1,65	1,15	4,44
	ΔE	10,31	6,21	12,0	3,83	4,00	4,31	2,31	4,92
Changements de couleur du bois traité après 45 heures d'irradiation	ΔL	-4,02	-3,78	-7,59	-4,51	-4,31	-3,17	-1,53	-2,99
	Δa	0,46	0,24	0,76	0,35	0,34	0,26	0,37	0,4
	Δb	9,14	6,46	5,05	4,66	5,09	4,5	3,13	7,33
	ΔC	9,15	6,46	5,11	4,67	5,10	4,51	3,15	7,34
	ΔE	10	7,49	9,15	6,49	6,68	5,51	3,50	7,93
Changements de couleur du bois traité après 70 heures d'irradiation	ΔL	-3,55	-4,03	-9,01	-3,26	-3,59	-3,19	-1,86	-2,57
	Δa	0,39	0,27	0,88	0,27	0,32	0,29	0,39	0,43
	Δb	9,37	6,91	5,52	5,29	5,56	4,68	3,77	8,04
	ΔC	9,38	6,92	5,59	5,30	5,57	4,69	3,79	8,05
	ΔE	10,03	8,00	10,6	6,22	6,23	5,67	4,22	8,45

TABLEAU VII :
Synergie absorbeur UV2 + antioxydant phénolique A3

UV2		0 %	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	5 %	0 %
A3		5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	0 %	0 %
Changements de couleur après application du traitement	ΔL	-1,78	2,12	-0,31	-0,96	2,96	0,99	0,47	
	Δa	-0,2	-0,21	-0,09	-0,31	0,3	-0,47	-0,83	
	Δb	-1,33	-1,26	-1,23	-1,06	-1,34	-0,43	1,05	
	ΔC	1,34	1,27	1,23	1,11	1,37	0,64	1,34	
	ΔE	2,23	2,47	1,27	1,46	3,26	1,78	1,42	
Changements de couleur du bois traité après 20 heures d'irradiation	ΔL	-2	-1,95	-4,3	-2,3	-2,27	-1,3	-2,33	-2,42
	Δa	-0,44	-0,46	-0,4	-0,45	-0,14	-0,35	-0,03	0,27
	Δb	7,19	5,63	5,4	4,44	3,35	3,25	2,38	5,92
	ΔC	7,20	5,65	5,42	4,46	3,35	3,27	2,38	5,93
	ΔE	7,48	5,98	6,91	5,02	4,05	3,52	3,33	6,40
Changements de couleur du bois traité après 90 heures d'irradiation	ΔL	-3,8	-4,05	-6,7	-4,5	-2,47	-2,36	-1,9	-3,99
	Δa	-3,7	-3,9	-3,5	-3,8	-3,43	-4,14	-3,55	-3,48
	Δb	13,14	12,6	11,1	10,44	10	9,57	8,68	11,6
	ΔC	13,65	13,2	11,7	11,11	10,6	10,4	9,38	12,2
	ΔE	14,17	13,8	13,5	11,99	10,9	10,7	9,57	12,8
Changements de couleur du bois traité après 115 heures d'irradiation	ΔL	-7,78	-4,76	-6	-4,57	-4,57	-3,18	-3,44	-5,34
	Δa	-2,97	-3,7	-3,43	-3,73	-3,17	-4,06	-3,33	-3,26
	Δb	16,44	13,5	12,5	11,44	10,6	10,3	9,28	12
	ΔC	16,71	13,9	12,9	12,03	11,1	11,1	9,86	12,4
	ΔE	18,43	14,9	14,3	12,87	11,9	11,5	10,44	13,5

TABLEAU VIII :
Synergie absorbeur UV2 + antioxydant phénolique A4

UV2		0 %	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	5 %	0 %
A 4		5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	0 %	0 %
Changements de couleur après application du traitement	ΔL	-1,27	-0,61	-0,06	0,08	-0,65	-3,16	-6,22	
	Δa	0,08	-0,15	-0,42	-0,45	-0,71	-0,65	-0,63	
	Δb	-0,77	-1,09	-0,77	-0,39	-0,46	-0,18	-0,09	
	ΔC	0,77	1,1	0,88	0,59	0,85	0,67	0,64	
	ΔE	1,49	1,26	0,88	0,6	1,07	3,23	6,25	
Changements de couleur du bois traité après 20 heures d'irradiation	ΔL	-4,83	-2,86	-1,65	-2,69	-2,92	-4,52	-1,37	2,18
	Δa	0,08	-0,14	-0,36	-0,5	-0,56	-0,33	0,56	0,04
	Δb	4,54	2,12	1,92	1,79	1,52	1,32	0,93	4,87
	ΔC	4,54	2,13	1,95	1,86	1,62	1,36	1,09	4,87
	ΔE	6,63	3,56	2,56	3,27	3,34	4,72	1,75	5,34
Changements de couleur du bois traité après 45 heures d'irradiation	ΔL	-5,71	-2,5	-2,41	-1,58	-2,01	-3,45	-2,53	-2,99
	Δa	0,27	0,06	0,12	-0,04	0,21	0,37	0,15	0,33
	Δb	6,47	4,07	3,86	3,37	2,66	2,14	1,63	5,81
	ΔC	6,48	4,07	3,86	3,37	2,67	2,17	1,64	5,82
	ΔE	8,63	4,78	4,55	3,72	3,34	4,08	3,01	6,54
Changements de couleur du bois traité après 120 heures d'irradiation	ΔL	-5,13	-1,38	-2,06	-1,41	-2,41	-3,56	-1,82	-3,41
	Δa	0,32	-0,04	0,06	-0,06	0,26	0,35	0,12	0,57
	Δb	8,18	5,82	5,86	4,61	3,78	3,25	2,74	7,11
	ΔC	8,19	5,82	5,86	4,61	3,79	3,27	2,74	7,13
	ΔE	9,66	5,98	6,21	4,82	4,49	4,83	3,29	7,91

TABLEAU IX :
Synergie absorbeur UV2 + AES H1

UV2		0 %	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	5 %	0 %
H1		5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	0 %	0 %
Changements de couleur après application du traitement	ΔL	-0,42	-1,18	-0,88	-0,38	-1,71	-0,9	-0,18	
	Δa	0,03	-0,15	-0,23	-0,38	-0,3	-0,28	-0,45	
	Δb	-0,78	-0,59	0,1	-0,43	-0,32	-0,35	0,27	
	ΔC	0,78	0,61	0,25	0,57	0,44	0,45	0,53	
	ΔE	0,89	1,33	0,92	0,69	1,76	1,01	0,56	
Changements de couleur du bois traité après 20 heures d'irradiation	ΔL	-1,93	-4,35	-1,56	-2,26	-1,31	-1,59	-0,32	-2,47
	Δa	-0,15	0,19	0	0,09	0,1	0,02	-0,01	0,02
	Δb	5,27	2,57	2,33	2,3	1,66	1,57	1,16	4,5
	ΔC	5,27	2,58	2,33	2,3	1,66	1,57	1,16	4,5
	ΔE	5,61	5,06	2,80	3,23	2,12	2,24	1,20	5,13
Changements de couleur du bois traité après 45 heures d'irradiation	ΔL	-2,84	-4,27	-3,52	-1,88	-1,45	-1,78	-0,71	-3,58
	Δa	-0,12	0,05	0,02	-0,05	0,03	-0,04	-0,06	0,14
	Δb	6,69	4,08	3,26	3,88	2,9	2,91	2,5	6,17
	ΔC	6,69	4,08	3,26	3,88	2,9	2,91	2,5	6,17
	ΔE	7,27	5,91	4,8	4,31	3,24	3,41	2,6	7,14
Changements de couleur du bois traité après 70 heures d'irradiation	ΔL	-3,97	-3,82	-4,72	-2,69	-1,9	-2,9	-1,5	-3,76
	Δa	0,05	0,06	0,15	0,06	0,06	0,01	-0,02	0,25
	Δb	7,1	4,79	3,76	4,4	3,71	3,4	3,15	6,93
	ΔC	7,1	4,79	3,76	4,4	3,71	3,4	3,15	6,94
	ΔE	8,14	6,13	6,04	5,16	4,17	4,47	3,49	7,89

TABLEAU X :
Synergie absorbeur UV2 + AES H2

UV2		0%	1%	2%	3%	4%	5%	5%	0%
H2		5%	5%	5%	5%	5%	5%	0%	0%
Changements de couleur après application du traitement	ΔL	-1,33	-1,07	-0,81	-0,65	-1,26	-0,16	-1,28	
	Δa	0,07	0,15	0,03	-0,04	-0,18	-0,13	-0,33	
	Δb	-0,25	-0,01	0,08	0,27	0,05	0,2	0,85	
	ΔC	0,26	0,15	0,09	0,27	0,19	0,24	0,91	
	ΔE	1,36	1,08	0,81	0,71	1,27	0,29	1,57	
Changements de couleur du bois traité après 20 heures d'irradiation	ΔL	-4,53	-3,71	-4,26	-1,92	-0,52	-0,92	-0,15	-5,48
	Δa	2,28	2,04	2	1,23	1,04	0,97	0,71	2,53
	Δb	5,41	2,54	2,87	2,19	0,9	0,86	0,58	5,73
	ΔC	5,87	3,26	3,5	2,51	1,38	1,3	0,92	6,26
	ΔE	7,42	4,94	5,51	3,16	1,47	1,59	0,93	8,32
Changements de couleur du bois traité après 45 heures d'irradiation	ΔL	-6,87	-5,62	-5,27	-3,49	-2,25	-2,77	-1,78	-7,67
	Δa	3,12	3,08	2,73	1,85	1,57	1,54	1,29	3,81
	Δb	7,83	4,8	4,84	3,79	2,11	2,2	2,2	7,81
	ΔC	8,43	5,70	5,56	4,22	2,63	2,69	2,55	8,69
	ΔE	10,87	8,01	7,66	5,47	3,46	3,86	3,11	11,6
Changements de couleur du bois traité après 70 heures d'irradiation	ΔL	-8,5	-7,61	-7,75	-5,03	-3,4	-4,21	-3,03	-9,62
	Δa	3,6	3,7	3,31	2,23	1,88	1,93	1,53	4,46
	Δb	9	6,05	6,19	5,19	3	3,32	2,96	8,82
	ΔC	9,69	7,09	7,02	5,65	3,54	3,84	3,33	9,88
	ΔE	12,89	10,4	10,5	7,56	4,91	5,7	4,50	13,8

TABLEAU XI :
Synergie absorbeur UV2 + AES H3

UV2		0 %	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	5 %	0 %
H3		5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	0 %	0 %
Changements de couleur après application du traitement	ΔL	1,8	1,59	-2,14	2,17	-1,1	-3,98	3,82	
	Δa	-0,27	-0,3	-0,21	-0,46	-0,34	-0,09	-0,74	
	Δb	-0,42	-0,57	-0,48	-0,63	-0,23	-0,72	-0,02	
	ΔC	0,5	0,64	0,52	0,78	0,41	0,73	0,74	
	ΔE	1,87	1,72	2,20	2,31	1,17	4,05	3,89	
Changements de couleur du bois traité après 20 heures d'irradiation	ΔL	-1,88	-1,58	-0,73	-1,98	-1,16	-0,65	-1,1	-2,7
	Δa	-0,06	-0,23	-0,24	-0,05	-0,14	-0,18	0,07	0,09
	Δb	7,77	5,31	4,27	3,01	2,7	3,57	1,28	5,29
	ΔC	7,77	5,31	4,28	3,01	2,7	3,58	1,28	5,29
	ΔE	7,99	5,55	4,34	3,60	2,94	6,63	1,69	5,94
Changements de couleur du bois traité après 45 heures d'irradiation	ΔL	3,45	-2,59	0,08	-2,03	-1,46	-1,45	-2,45	-3,67
	Δa	0,2	-0,17	-0,35	-0,13	-0,23	-0,21	0,11	0,29
	Δb	8,71	7,18	6,13	4,91	4,34	5,18	2,58	6,39
	ΔC	8,71	7,18	6,14	4,91	4,35	5,18	2,58	6,4
	ΔE	9,37	7,64	6,14	5,32	4,59	5,38	3,56	7,38
Changements de couleur du bois traité après 70 heures d'irradiation	ΔL	-3,85	-3,33	-2,16	-2,96	-2,44	-1,66	-2,42	-4,16
	Δa	0,4	-0,04	-0,16	-0,02	-0,17	-0,12	0,1	0,51
	Δb	9,38	7,63	6,37	5,87	5,44	6,27	3,56	6,81
	ΔC	9,39	7,63	6,37	5,87	5,44	6,27	3,56	6,83
	ΔE	10,15	8,33	6,73	6,57	5,97	6,49	4,31	8,00

TABLEAU XII :
Synergie absorbeur UV2 + antioxydant AES I1

UV2		0 %	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	5 %	0 %
I 1		5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	0 %	0 %
Changements de couleur après application du traitement	ΔL	-0,43	0,25	-0,45	-1,97	-1,51	-0,3	0,62	
	Δa	0,06	-0,17	-0,24	-0,24	-0,46	-0,49	-0,47	
	Δb	-0,83	-0,47	-0,38	-0,43	-0,17	-0,02	0,18	
	ΔC	0,83	0,5	0,45	0,49	0,49	0,49	0,50	
	ΔE	0,94	0,56	0,64	2,03	1,59	0,58	0,8	
Changements de couleur du bois traité après 20 heures d'irradiation	ΔL	-2,01	-2,14	-2,67	-1,08	-1,9	-1,24	-0,59	-3,57
	Δa	-0,36	-0,09	-0,02	-0,05	-0,01	0,07	-0,26	0,18
	Δb	6,04	3,29	3	2,7	2,23	1,77	2,5	5,99
	ΔC	6,05	3,29	3	2,7	2,23	1,77	2,51	5,99
	ΔE	6,38	3,93	4,02	2,91	2,93	2,16	2,58	6,98
Changements de couleur du bois traité après 45 heures d'irradiation	ΔL	-1,55	-1,98	-3,41	-1,03	-1,9	-0,42	-1,12	-3,23
	Δa	-0,28	-0,12	0,14	-0,07	-0,01	0,01	-0,2	0,37
	Δb	7,09	4,67	3,68	3,86	3,19	3,08	3,46	7,1
	ΔC	7,1	4,67	3,68	3,86	3,19	3,08	3,47	7,11
	ΔE	7,26	5,07	5,02	4,00	3,71	3,11	3,64	7,81
Changements de couleur du bois traité après 120 heures d'irradiation	ΔL	-2,7	-2,64	-4,24	-1,69	-2,16	-1,52	-1,45	-4,08
	Δa	0,07	-0,05	0,13	0,02	-0,04	0,05	-0,19	0,72
	Δb	8,17	6,53	5,44	5,77	5,02	5,04	5,42	8,38
	ΔC	8,17	6,53	5,44	5,77	5,02	5,04	5,42	8,41
	ΔE	8,61	7,04	6,90	6,01	5,47	5,26	5,61	9,35

TABLEAU XIII :
Synergie absorbeur UV2 + antioxydant hydroquinonique I2

UV2		0 %	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	5 %	0 %
I 2		5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	0 %	0 %
Changements de couleur après application du traitement	ΔL	1,72	0,73	-0,36	-0,69	-0,24	0,22	0,78	
	Δa	-0,27	-0,24	-0,29	-0,49	-0,48	-0,73	-0,75	
	Δb	-1,23	-1,2	-0,97	-0,56	-0,76	-0,35	-0,39	
	ΔC	1,26	1,22	1,01	0,74	0,9	0,81	0,85	
	ΔE	2,13	1,43	1,08	1,02	0,93	0,84	1,15	
Changements de couleur du bois traité après 20 heures d'irradiation	ΔL	-1,69	-1,85	-2,36	-0,23	0,74	-1,58	-2,97	-2,55
	Δa	-0,17	-0,03	-0,03	0,02	0,13	-0,03	0,31	0,06
	Δb	3,82	2,37	1,3	0,87	0,84	1,17	0,26	3,02
	ΔC	3,82	2,37	1,3	0,87	0,85	1,17	0,41	3,02
	ΔE	4,18	3,01	2,7	0,9	1,13	1,97	3,00	3,95
Changements de couleur du bois traité après 95 heures d'irradiation	ΔL	-4,25	-4,65	-4,08	-0,03	-0,19	-2,96	-2,33	-3,52
	Δa	-0,1	-0,05	-0,18	-0,25	-0,3	-0,23	0,24	0,09
	Δb	7,32	5,63	4,24	3,97	3,51	3,84	1,68	6,1
	ΔC	7,32	5,63	4,24	3,98	3,52	3,85	1,70	6,1
	ΔE	8,47	7,30	5,89	3,98	3,53	4,85	2,88	7,04

TABLEAU XIV :

Changements de couleur dus à l'irradiation des échantillons de bois de Sapin traités avec tous les mélanges envisageables avec A1, H2 et UV2

UV2		0,05	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,05	0,00
H2		0,00	0,00	0,05	0,05	0,00	0,05	0,05	0,00
A1		0,00	0,05	0,00	0,05	0,05	0,00	0,05	0,00
Changements de couleur du bois traité après 20 heures d'irradiation	Δb	0,85	3,91	3,37	2,96	0,67	1,07	0,77	3,62
Changements de couleur du bois traité après 45 heures d'irradiation	Δb	1,3	5,13	4,67	4,4	1,43	1,68	1,5	4,9
Changements de couleur du bois traité après 70 heures d'irradiation	Δb	2	5,97	5,64	5,07	1,83	2,21	1,95	5,68
Changements de couleur du bois traité après 95 heures d'irradiation	Δb	2,34	6,65	4,72	5,7	2,29	2,4	2,35	6,22
Changements de couleur du bois traité après 170 heures d'irradiation	Δb	3,58	8,09	7,65	7,14	3,37	3,31	3,53	7,06

TABLEAU XVa :

Changements de couleur dus au traitement des échantillons de bois de Sapin traités avec tous les mélanges envisageables avec A1, H2 et UV2

UV2		0,05	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,05	0,00
H2		0,00	0,00	0,05	0,05	0,00	0,05	0,05	0,00
A1		0,00	0,05	0,00	0,05	0,05	0,00	0,05	0,00
Changements de couleur du bois après traitement	Δb	-0,08	-0,4	-1,64	-1,62	-0,57	-0,91	-0,91	

TABLEAU XVb :

Changements de couleur globaux des échantillons de bois de Sapin traités avec tous les mélanges envisageables avec A1, H2 et UV2

UV2		0,05	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,05	0,00
H2		0,00	0,00	0,05	0,05	0,00	0,05	0,05	0,00
A1		0,00	0,05	0,00	0,05	0,05	0,00	0,05	0,00
Changement de couleur global du bois après 20 heures d'irradiation	Δb	0,77	3,51	1,73	1,34	0,1	0,16	0,28	3,62
Changements de couleur global du bois traité après 45 heures d'irradiation	Δb	1,22	4,73	3,03	2,78	0,86	0,77	1,01	4,9
Changements de couleur global du bois traité après 70 heures d'irradiation	Δb	1,92	5,57	4	3,45	1,26	1,3	1,46	5,68
Changements de couleur global du bois traité après 95 heures d'irradiation	Δb	2,26	6,25	3,08	4,08	1,72	1,49	1,86	6,22
Changements de couleur global du bois traité après 170 heures d'irradiation	Δb	3,5	7,69	6,01	5,52	2,8	2,4	3,04	7,06

BIBLIOGRAPHIE

ADLER E.-1977-Wood Sci. Technol.-**11** : 169-218.

ALLEN N.S.-1980-81-"Catalytic thermal oxidation of phenolic antioxidants by hindered piperidine compounds"-Polymer Degradation and Stability-**3** : 73-81.

ALLEN N.S.-1983-"Photostabilizing Action of ortho-Hydroxy Aromatic Compounds : A critical review"-Polym. Photochem.-**3** : 167-187.

ALLEN N.S.-1986-"Recent advances in the photo-oxidation and stabilization of polymers"-Chem.Soc.Rev.-**15** : 373-404.

ALLEN N.S., GARDETTE J-L. et **LEMAIRE J.**-1981-"Interaction between antioxidants and hindered piperidine compounds in the photostabilisation of polypropylene : influence of processing history"-Polym. Photochem.-**1** : 111-121.

ALLEN N.S., MUDHER M. et **GREEN P.**-1984-"Photo-stabilising action of ortho-hydroxy aromatic compounds in polypropylene film : UV absorption versus radical scavenging"-Polymer Degradation and Stability-**7** : 83-94.

ATAK D. -1972-"On the characterization of pressurized refiner mechanical pulps"-Svensk Papperstidning-**75** : 89-94

BACK E.L. ET SALMEN N.L.-1982-"Glass transitions of wood components hold implications for molding and pulping processes."-TAPPI-**65**(7) : 107-110

BERNIER G., REMBOLD M. et ROGEZ D.-1982-"Stabilisants anti-UV pour peintures et vernis Nouveaux développements dans le cas de finitions pour carosseries automobiles"-Double liaison-**320** :151-159.

BERNIER G., REMBOLD M. et ROGEZ D.-1983-"Stabilisants anti-UV pour peintures et vernis"-Surfaces-**158** :40-49.

BLACK J M et MRAZ E.A.-1974-"Inorganic surface treatments for weather resistant natural finishes"-Research paper FPL :232.

BLAND D.E. et MENSUN M.-1973-"The effect of milling and alkali treatments on the accessibility of the lignins of *Pinus radiata* and *Eucalyptus regnans*"-Holzforschung-27(2) : 33-36

BROWNE F.L. et SIMONSON H.C.-1957-"The penetration of light into wood"-Forest Products Journal : 308-314.

BROWNING D.R.-1974-Méthodes spectroscopiques-Masson et Cie-Paris.

BRUNOW G. et ERICKSSON B.-1971-" α -carbonyl groups as sensitizers in the photohydrogenation of phenolic structures of lignin"-Acta Chemica Scandinavia-25(7) : 2779-2781.

BRUNOW.G. et SIVONEN M.-1975-"The yellowing of lignin - Part II : The participation of oxygen in the photodehydrogenation of lignin model compounds"-Papper och trä-Specialnummer 4a,215-220.

CALLOW H.J.-1947-Action of light upon jute"-Nature-4035 :309.

CAMERON F.A. et PIZZI A.-1985-"Effect of excessive pretreatment of Pine timbers with CCA wood preservatives on the bond quality of PRF and TRF wood adhesives"-Holz als Roh und Werkstoff-43 :149-151.

CARLSSON D.J. et WILES D.M.-1980-"Photostabilization mechanisms in polymers"-Polymer News-6 :152-156.

CASTELLAN A.-1989-Communication au Club Photochimie EDF - PARIS - 14/12/1989.

CASTELLAN A.-1991-"Etude de l'action d'additifs en vue de stabiliser la couleur du bois"-Rapport CTBA 25 janvier 1991.

CASTELLAN A., COLOMBO N., FORNIER DE VIOLET Ph., NOUMAMODE A. et BOUAS-LAURENT H.-1989-"Photodegradation of lignin : a photochemical study of bleached CTMP and lignin model molecules"-Wood and Pulping Chemistry-TAPPI Proceedings-421-436.

CASTELLAN A., VANUCCI C. et BOUAS-LAURENT H.-1987-
"Photochemical degradation of lignin through α -C-O bond cleavage
of non-phenolic benzylarylether units - A study of the
photochemistry of α (2',4',6' triméthyl phenoxy)-
3,4dimethoxytoluene"-Holzforchung-**41**(4) :231-238.

CHAKRABORTY K.B. et SCOTT G.-1977-"Mechanism of
antioxidant action : synergism between antioxidants and UV
absorbers"-European Polymer Journal-**13** :1007-1013.

CHANG S.T. - 1985 -"Weathering of wood surfaces"- Thèse-
Université de Clemson-Caroline du Sud.

CHARRIER B.-1992-"Les discolorations brunes du Chêne
apparaissant pendant le séchage artificiel : Etude fondamentale de
mise en place de techniques de prévention"-Thèse INPL-Nancy.

CHIRINOS PADRON A.J.-1989-"Mechanistic aspects of polymer
photostabilization"-J. of Photochem. and Photobiol., A : Chem.-**49** :
1-39.

CHOW S.Z. et PICKLES K.J.-1972-"Thermal softening and
degradation of wood and bark"-Wood and Fiber-**3** : 166-168.

COLE B. J. N., SARKANEN K.V. et HOOPER J.E.-1987-"Sulfur
containing pulp brightness stabilizers"-ISWPC :321-325-Paris
1987.

COLE B.-1986-Thèse- Université de Washington.

DENISOV E.T.-1988-"Mechanisms of hindered nitroxyl and
aromatic amines"- "Techniques and Mechanisms of Polymer
Degradation and Stabilization", SUSSEX, England, Septembre 1988.

DIRCKX O.-1988-"Etude du comportement photochimique de
l'Abies grandis sous irradiation solaire"-Thèse de 3^o Cycle-
Université de Nancy I.

**DIRCKX O., TRIBOULOT-TROUY M.C., MERLIN A. et
DEGLISE X.**-1992-"Etude des modifications de la couleur du Bois
d'Abies grandis exposé à la lumière solaire"-Ann.Sci.For.-**49** : 425-
447.

DOLENKO A. J. et DESAI R.L.-1977-"Exterior durability of some eastern canadian wood species treated with zinc salts"-J. Coat. Technol.-**49**(635) : 79-86.

EBBESEN T.N. et PREVITALI C.M.-1985-"Spectral evidence for long-lived radical-electron pairs : photoionization of phenol in alcohols"-J. Photochem.-**31** : 193-97.

FEIST W. C.-1979-"Protection of wood surface with chromium"-USDA For.Serv.Res.Pap.-FLP 339-For.Prod.Lab.Madison, WI.

FEIST W.C. et ELLIS W.D.-1978-"Fixation of hexavalent chromium on wood surface"-Wood Science-**17**(2)75-81.

FELDER B., SCHUMACHER R. et SITEK F.-1981-"Hindered Amine Light Stabilizers : A mechanistic study"-in "Photodegradation and Photostabilisation of Coating"-S.P.PAPPAS et F.H.WINSLOW-151 ACS.

FISHER K.-1992-"Oxygen radicals and their actions in the plant and wood chemistry"-Second European Workshop on lignocellulosics and Pulp (EWLP)-Grenoble 2-4 septembre 1992.

GAILLARD J.M.-1984-"Photodégradation de systèmes bois-finitions (résines alkydes)"-Thèse de 3e cycle en Sciences du bois-Université de Nancy I.

GELLERSTEDT G. et PETTERSON E. V.-1975-"Light induced oxidation of lignin : The behaviour of structural units containing a ring conjugated double bond"-Acta Chemica Scandinavia-**B29**(10) : 1005-1010.

GELLERSTEDT G. et PETTERSON E. V.-1977-"Light induced oxidation of lignin-Part 2 : The oxydative degradation of aromatic rings"-Svensk. Papperstidning-**80**(1) : 15-21.

GIERER J. et LIN S.Y.-1972-"Photodegradation of lignin-A contribution to the mechanism of chromophore formation"-Svensk Papperstidning-**75** : 233-239.

GORING D.A.I.-1963-"Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose"-Pulp Paper Mag. Can.-**64**, T517

GORING D.A.I.-1966-"Thermal softening, adhesive properties and glass transitions in lignin, hemicellulose and cellulose"-in F.BOLAM (Ed.)-Consolidation of the paper Web. Tech. Sect. Brit. Pap. Board Makers Ass.-LONDON : 555-575.

GUILLORY J.P. et COOK C.F.-1971-"Mechanism of stabilization of polypropylène by UV absorbers"-J. of Polym. Sci.-Part A1-9 :1529.

GUPTA P.R., REZANOWICK A. et GORING D.A.I.-1962-"The adhesive properties of lignin"-Pulp Paper Mag. Can.-63, T21

HALUK P.-1983-"Les constituants du bois"-dans "Le matériau bois, propriétés technologiques, mise en oeuvre"-Ecole d'hiver d'ALBE-Document ARBOLOR.

HERVE DU PENHOAT C.L.M., OHASSAN M.F.V., PENG S., SCALBERT A. et GAGE D.-1991-"Roburin A, a dimeric ellagitannin from heartwood of *Quercus robur*"-Phytochemistry-30 : 329-332.

HIGGINS H.G., IRVINE G.M., PURI V. et WARDROP A.B.-1978- "Conditions for obtaining optimum properties of radiata and slash Pine thermomechanical and chimithermomechanical pulps."-Appita-32(1) : 23-33

HILLIS W.E. et ROZCA A.N.-1978- The softening temperatures of wood-Holzforschung-32(2) : 68-73

HOGLUND H., SOKLIN U. et TISTAD G.-1976- Physical properties of wood in relation to chip refining-TAPPI-59(6) : 144-147.

HON D.N.S.-1975-"Formation of free radicals in photoirradiated cellulose-I- Effect of wavelength"-J. of Polym. Sci.-13 : 1347-1362.

HON D.N.S.-1979-"ESR studies of the photodegradation of cellulose graft copolymers"-J. of Appl. Polym. Sci.-23 :3591-3600.

HON D.N.S.-1983-"Mechanical reactions of lignocellulosic materials"-J. of Appl. Polym. Sci.-Applied Polymer Symposium-33 :461-480.

HON D.N.S., CHANG S.T. et FEIST W.C.-1985-"Protection of Wood surfaces against photooxidation"-J. Appl. Polym. Sci.-30 :1429.

HON D.N.S. et FEIST W.C.-1992-"Hydroperoxidation in photoirradiated wood surfaces"-Wood and Fiber Science-24(4) : 448-455.

HON D.N.S. et GLASSER W.-1979-"On possible chromophoric structures in wood and pulps. A survey on the present state of knowledge"-Polym. Plast. Technologies-12(2) :159-179.

HON D.N.S. et IFJU G.-1978-Measuring penetration of light into wood by detection of photoinduced free radicals"-Wood Science-11(2) :118-127.

HON D.N.S. et MINEMURA N.-1991-"Color and Discoloration"-in "Wood and Cellulosic Chemistry"-D.N.S. HON, N. SHIRAISHI (Ed)-Marcel Dekker, Inc-New York and Basel-Chap 9 :395-454.

IRVINE G.M.-1980-"The glass transition of lignin and its relevance to thermomechanical pulping"-CSIRO Division of Chemical Technology Research Review : 33-43

IRVINE G.M.-1984-"The glass transition of lignin and hemicellulose and their measurement by differential thermal analysis"-TAPPI Journal-67(5) : 118-121

JANSON J. and FORSSKAHL I.-1987-"Studies on Factors affecting the Yellowing of Lignin rich Pulps"- Actes du 4^o Symposium International sur le Bois et la Chimie des Pâtes (Fourth International Symposium on wood and pulping chemistry)-Paris, 1 : 313-314

KALNINS M.A., STEELINK C. et TARKOW H.-1966-"Light induced free radical in wood"-FLP58.

KELLER R.-1983-"Structure, composition, formation du bois"-dans "Le matériau bois, propriétés technologiques, mise en oeuvre"-Ecole d'hiver d'ALBE-Document ARBOLOR.

KELLER R.-1986-"Identification et classement des bois français"-EDITION ENGREF-Nancy.

KELLEY M.W., RIALS T.G. et GLASSER W.G.-1987-"Relaxation behaviour of the amorphous components of wood"-J. Mater. Sci.-22, 617-624.

KOSHIJIMA T., TANIGUCHI T. et TANAKA R.-1972-"Lignin carbohydrate complex. Part I : The influence of milling of wood upon the Björkman LCC"-Holzforschung-26(6) : 211-218.

KRINGSTADT K.P.-1969-"Degradation of wood and high yields pulps by light-A survey of the present state of knowledge"-TAPPI-52(6) :1070-1074.

KRINGSTADT K.P. et LIN S.Y.-1970-"Mechanism in the yellowing of high yield pulps by light - Structure and reactivity of free radical intermediates in the photodegradation of lignin"-TAPPI-53(12) :2296-2301.

KURDIN J.A.-1977-"Controversy in thermomechanical pulping"-Appita-30(4), 347-351.

KWEI T.K.-1984-"The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures"-Journal of polymer Science-Polym. Lett.-22 : 307-313.

LABLACHE - COMBIER A.-1985-"Photochimie et polymères"-L'Actualité chimique, janvier 1985 : 39-60

LAND E.J. et PORTER G.-1963- "Primary Photochemical Process in aromatic Molecules"-Farad. Trans. Soc.-59 : 2016-26.

LEARY G.J.-1968-"The yellowing of Wood by Light, Part II"-TAPPI-51(6) :257-260.

LEONE-COLOMBO N.-1990- "Etude photochimique de molécules modèles de lignine à motif gaiacyle ; Photostabilisation des papiers de pâtes à haut rendement blanchies"-Thèse Université Bordeaux I.

LIN S.Y. et KRINGSTADT K.P.-1970a-"Photosensitive group in lignin and lignin model compounds"-TAPPI-53(4) :658-663.

LIN S.Y. et KRINGSTADT K.P.-1970b-"Stabilization of lignin and lignin model compounds to photodegradation"-TAPPI-53(9) :1675,1677.

- LIN S.Y. et KRINGSTADT K.P.-1971-"Some reactions in the photoinduced discoloration of lignin"-Norsk. Skogindustri-25(9) :252-256.
- LORAS V.-1968-"Bleaching and stabilizing of flash dried mechanical pulp"-Pulp Paper Mag. Can.-69(1) :57-63.
- LUCKI J., RABEK J.F. et RÅNBY B.-1984-"ESR study of interaction between hindered piperidine stabilizers and antioxidants or photostabilizers"-Polymer Preprints-25 : 38-39.
- LUNER P.-1960-"Brightness of high yield pulps-II-Reductive bleaching of cold soda pulp from White Birch with sodium borohydride"-TAPPI-43(10) : 8-9.
- LUNER P. et SUPKA R.-1961-"Brightness of high yield pulps-III Further studies in bleaching with sodium borohydride"-TAPPI-44(9) :620-624.
- MATSUURA T. et YOSHIMURA N., NISHINUYA A. et SATIO I.-1972-"Photoinduced reactions-VI-Participation of singlet oxygen in the hydrogen abstraction from a phenol in the photosensitized oxygenation"-Tetrahedron-28 : 4933.
- MAYER W.C. et DONOFRIO C.P.-1960-"Reductive bleaching of mechanical pulp with sodium borohydride exploratory"-TAPPI-43(1) :438A-444A.
- MAYER W., EINWILLER A. et JOCHIMS J.C.-1967-"Über die Gerbstoffe aus Holz der Edelkastanie und der Eiche, III : Die Struktur des Castalins.-Liebigs Annalen der Chemie-707 : 182-189.
- MAYER W., GABLER W., RIESTER A. et KORGER H.-1967-"Über die Gerbstoffe aus Holz der Edelkastanie und der Eiche, II : Die Isolierung von Castalgin, Vescalagin, Castalin und Vescalin.-Liebigs Annalen der Chemie-707 : 177-181.
- MAYER W., KUHLMANN F. et SCHILLING G.-1971-"Über die Gerbstoffe aus Holz der Edelkastanie und der Eiche, V : Die Struktur des Vescalins.-Liebigs Annalen der Chemie-747 : 51-59.

MAYER W., SEITZ H. et JOCHIMS J.C.-1969-"Über die Gerbstoffe aus Holz der Edelkastanie und der Eiche, IV : Die Struktur des Castalgins.-Liebigs Annalen der Chemie-721 : 186-193.

MAYER W., SEITZ H., JOCHIMS J.C. et SCHILLING G.-1971-"Über die Gerbstoffe aus Holz der Edelkastanie und der Eiche, VI : Die Struktur des Vescalagins.-Liebigs Annalen der Chemie-751 : 60-68.

MAZET J.F.-1988 - Couleur et qualité des placages de Chêne et étude de leur comportement photochimique-Thèse de l'Université de Nancy I

MAZET J.F., TRIBOULOT-TROUY M.C., MERLIN A. et DEGLISE X.-1992-"Etude de la modification de couleur du bois de Chênes européens exposés à la lumière solaire"-Ann.Sci.For.-Sous presse.

MEYER J.A.-1984-"Wood Polymer Materials"-in "The Chemistry of Solid Wood", ROWELL M.R. (Ed), Advances in Chemistry Series, 207, chp. 6 : 257-289.

MINEMURA N.-1978-"Control of the photo-induced discoloration of mechanical pulp with Polyethylene Glycol"- Mokuzai Gakkaishi, 24(8) : 587-588.

MINEMURA N. et UMEHARA K.-1979-"Color improvement of wood - Photoinduced discoloration and its control"-Hokkaido Forest Product Research Institute-68L92.

MORGAN J.W.W. et ORSLER R.J.-1968-"The chemistry of color changes in wood-I-The significance of stilbene"-Holzforschung-22(1) : 11-16.

NAQVI M.K.-1985-"Photodegradation and stabilization of polyolefins : Part 2-Photostabilization"-Journal of Scientific and Industrial Research-44 : 244-255.

NÉMETH K., VANO V. et FAIX O.-1992-"The effect of wood extractives on the photodegradation of wood"-Second European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP)-Grenoble-2-4 septembre 1992.

NEUMANN M.G., DE GROOTE R.A. et MACHADO A.E.-1986-
Polym.Photochem.-7 : 461-468.

NEUMANN M.G. et MACHADO A.E.-1989-
J.Photochem.Photobiol., B : Biol.-3 : 473-481.

NOLAN P.-1945-"The "fading" of groundwood by light-
V Inhibition of fading through the use of ultraviolet absorbing
compounds"-TAPPI-Paper Trade Journal-121(23) :219-223.

NOLAN P., VAN DEN AKKER J.A. et WINK W.A.-1945-"The
fading of groundwood by light-II. The physical Mechanism of
fading"-TAPPI-Paper Trade Journal-121(11) : 101-105.

PIZZI A.-1979-"Wood waterproofing and lignin cross linking by
mean of chromium trioxide/guaiacyl units complexes"-
Holzforschung and Holzverwertung-31(6) :128-130.

PRESTON A.F. et LEHONG J.-1991-"Wood Chemical Interactions
and their effect on preservative performance"-in "The Chemistry
of Wood Preservation"-R Thompson-Royal Society of Chemistry.

RABEK J.F., RÅNBY B. et ARCT J.-1982-"Stabilisation of cis-1,
4-polybutadiene against photooxidation and singlet oxygen
oxidation by hindered phenols"-Polymer Degradation and
Stability-5 : 65-77.

RABEK J.F., SANETRA J. et RÅNBY B.-1986-"Charge transfer
complexes between molecular oxygen and polystyrenes"-
Macromol.-19 : 1674-84.

RÅNBY B. and RABEK J.F.-1975- Photodegradation,
photooxidation and photostabilization of polymers-WILEY
Interscience Publication.

REINECK E.A. et LEWIS H.F.-1945-"The "fading" of groundwood
by light-IV. A search for an inhibitor to prevent the fading of
groundwood"-Paper Trade Journal-121(20) :27.

RHONE-POULENC SPÉCIALITÉS ORGANIQUES / TECHNO-
NATHAN-1987-"La stabilisation des polymères".

RICHARD C.-1986-"Inhibition de l'oxydation induite de linoléate
de méthyle par des dérivés phénoliques ou par les vitamines E ou
C"-Thèse de Doctorat ès Sciences-Université de Nancy I,1986.

ROCABOY A.C.-1989-"Influence sur les modifications de couleur de l'Abiès grandis de l'addition en surface d'absorbeurs UV et d'antioxydants"-DEA Sciences du Bois-Université de Nancy I.

ROGEZ D.-1991-"New generation of light stabilizers for improved durability of outdoor surface coatings"-Conférence donnée au Congrès Eurocoat-Nice, septembre 1991.

ROWELL R.M.-1980-"Distribution of reacted chemicals in Southern Pine modified with methyl isocyanate"-Wood Science-13(2) :102-110.

ROWELL R.M., FEIST W.C. et ELLIS W.D.-1981-"Weathering of chemically modified Southern Pine"-Wood Science-13(4) : 202-207.

SADOH T.-1987-"Viscoelastic properties of wood in swelling systems"-Wood ScienceTechnology-15, 57-66

SALMEN L.-1984-"Viscoelastic properties of in situ lignin under water saturated conditions"-Journal of material Sciences-19 : 3090-96

SALMEN N.L. et BACK E.L.-1977-"The influence of water on the glass transition temperature of cellulose"-TAPPI-60(12) : 137-140.

SANDERMANN W. et SCLUMBOM F.-1962-"Über die Wirkung gefilterten ultravioletten Lichtes auf Holz, Erste Mitteilung : Photometrische und Chromatographische Untersuchungen an Holzmehlen"-Holz als Roh- und Werkstoff-Heft 7.

SCALBERT A. et MONTIES B.-1987-"Comparison of the lignin and phenolic contents in the heartwood and sapwood of Oaks (Quercus robur et petrae)-Communication orale du 10 décembre 1987-INRA, Centre de Grignon, groupe de travail interlaboratoire.

SCALBERT A., MONTIES B., DUPOUEY J.L. et BECKER M.-1986-"Polyphénols extractibles du bois de Chêne : variabilité interspécifique, interindividuelle et effet de la duramenisation"-Communication présentée aux Journées Internationales d'Etudes du Groupe Polyphénols-Montpellier-9-11 juillet 1986.

SCALBERT A., MONTIES B. et JANIN G.-1987-Actes du 2ème colloque Sciences et Industries du Bois-Nancy-tome II : 261-268.

SCALBERT A., MONTIES B. et JANIN G.-1989-"Tannins in wood : Comparison of different estimation methods"-Journal of Agriculture an Food Chemistry-**37** : 1324-1329.

SCALBERT A., PENG S., MONTIES C., HERVE DU PENHOAT C. et GAGE D.-1990-"Isolation and structural characterisation of polyphenols from *Quercus robur* L and *Quercus petrae* Liebl.woods"-Bulletin de Liaison du Groupe Polyphénol-**15** : 170-203.

SCHMIDT J.A. et HEITNER C.-1992-"Light-induced yellowing of mechanical and ultra-high yield pulps-Part 2 : The role of etherified guaiacylglycerol-b-arylether groups"-Second European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP)-Grenoble-2-4 septembre 1992.

SCHNEIDER M.H.- 1970 - Uber die Dimensionstabilisierung des Holzes mit polyäthylenglykol - Holz Zentralblatt, 17 april : 15-28.

SCOTT G.-1984-"Photodegradation and photostabilization of polymers"-J. Photochem.-**25** : 83-90.

SHIRAISHI N.-1991-"Wood plasticization"-in "Wood and cellulosic chemistry"-D.N.S. HON et N. SHIRAISHI Ed.-Marcel Dekk Inc. New York and Basel.-**Chp. 18** : 861-906

SINCLAIR R.M. et VINCENT T.A.-1964-"Yellowing of Radiata Pine Timber"-New Zealand Journal of Science-**7** : 196-206.

SINGH R.P.-1966-"Bleaching of groundwood pulp : Investigation of methods based on chemical modification of the wood pulp"-TAPPI-**49(7)** :281-286.

SINGH S.P., DEV I. et KUMAR S.-1979-"Chemical modification of wood vapor phase acetylation with thioacetic acid"-Wood Science-**11(4)** :268-270.

SPALT H.A.-1977-"Chemical changes in wood associated with wood fiberboard manufacture"-in"Wood Technology : chemical aspects"-Goldstein I.S. (ed.)-ACS Symposium Series 43-**chap. 12** : 193-219

STAMM A.J.-1977-"Dimensionnal Changes of Wood and their Control"-in "Wood Technology : Chemical Aspects"-Goldstein I.S. (Ed.)-ACS Symposium Series 43-**chap. 8** : 115 - 140

- TANAHASHI M., AOKI T. et HIGUCHI T.**-1982-
 "Dehydrogenative polymerisation of monolignols by peroxidase and H₂O₂ in a dialysis tube - II Estimation of molecular weight by thermal softening method"-Holzforschung-**36**(3) : 117-122
- TARKOW.H., SOUTHERLAND C.F. et SEBORG R.M.**-1966-
 "Surface characteristics of wood as they durability of finishes-I-Surface stabilization"-Research Paper FPL-Forest product laboratory-**3** :22.
- UMEHARA K.**-1979-"The Control of photo-induced Discoloration of Wood : the Effect of the Spread of Polyvinyl Alcohol and Polyethylene Glycol on the controlling of the photo-induced Discoloration of Larch Lumber"-Journal of the Hokkaido Forest Products Research Institute-**325** : 7-9
- VANUCCI C., FORNIER DE VIOLET Ph., BOUAS-LAURENT H. et CASTELLAN A.**-1988-"Photodegradation of lignin : A photophysical and photochemical study of a non-phenolic α carbonyl b-O-4 lignin model dimer 3,4 dimethoxy-a-(2'methoxyphenoxy)acetophenone"-J. of Photochem. and Photobiol.-A : Chemistry-**41** :251-265.
- VERDU J.**-1984-Vieillissement des plastiques-AFNOR technique.
- WENGERT E.M.**-1986-"Effect of atmospheric gases on color changes in wood exposed to ultraviolet light"-Journal of Paint Technology-**38**(493) : 71-76.
- WERNER T.**-1979-"Triplet desactivation in benzotriazole-type ultraviolet stabilizers"-The Journal of Physical Chemistry-**83**(3) :320-325.
- WERNER T., WOESSNER G. et KRAMER H.E.A.**-1981-
 "Ultraviolet stabilization of polyamides : Photophysical studies of ultraviolet stabilizers, particularly in the 2-hydroxyphényl benzotriazole class"-in "Photodegradation and Photostabilisation of Coating"-S.P.PAPPAS et F.H.WINSLOW-151 ACS.
- WHITE T.**-1957-"Tannins : Their occurrence and significance"-Journal of Science of Food and Agriculture-**8** : 377-385.
- WILLIAMS R.S.**-1983-"Effect of grafted UV-stabilizers on wood surface - Erosion and clear coating performance"-J. of Applied Polym. Sci.-**28** : 2093-2103.

WOLCOTT M.P., KAMKE F.A. et DILLARD D.A.-1990-
"Fundamentals of flakeboard manufacture : viscoelastic behavior
of wood components"-Wood and Fiber Science-**22(4)** : 345-361.



UNIVERSITE DE NANCY I

NOM DE L'ETUDIANT : Madame TROUY (épouse TRIBOULOT) Marie-Christine

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I
en SCIENCES DU BOIS

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 27 MAI 1993 n° 196

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



Parce que l'altération par la lumière solaire d'un système bois-verniss est surtout imputable à la dégradation du support, qui se traduit, entre autres, par un changement de sa couleur initiale, l'efficacité de différents systèmes photostabilisants a été suivie sur le bois par spectroscopie UV-visible, par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique et par analyse thermomécanique.

Mots clés :

Abies grandis - Quercus sp. - photodégradation - photostabilisation - spectroscopie UV-visible - mesures de couleur - RPE - TMA -