



**HAL**  
open science

# Développement de nouveaux traitements du bois basés sur le procédé d'imprégnation axiale

Jérémie Damay

► **To cite this version:**

Jérémie Damay. Développement de nouveaux traitements du bois basés sur le procédé d'imprégnation axiale. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0178 . tel-01751081

**HAL Id: tel-01751081**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751081>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



# DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX TRAITEMENTS DU BOIS BASES SUR LE PROCEDE D'IMPREGNATION AXIALE

## THESE CIFRE

portée par Initialité, Ingénierie et Territoire

soutenue publiquement le 27 novembre 2014

pour l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole doctorale RP2E

*Spécialité Sciences du Bois et des Fibres*

par

Jérémie DAMAY

### sous la direction et la codirection de :

Philippe GERARDIN : Professeur, Université de Lorraine (54)

Emmanuel FREDON : Maître de conférences, Université de Lorraine (88)

Philippe LEMMENS : Directeur technique, Centre du Bois de Thiérache (59)

### Composition du jury

*Rapporteurs :* **Stéphane GRELIER**, Professeur, Université de Bordeaux (33)  
**Marie-Pierre LABORIE**, Professeur, Université de Freiburg (Allemagne)

*Examineurs :* **Emmanuel FREDON**, Maître de conférences, Université de Lorraine (88)  
**Philippe GERARDIN**, Professeur, Université de Lorraine (54)  
**Antonio PIZZI**, Professeur, Université de Lorraine (88)  
**Marie-France THEVENON**, HDR, CIRAD Montpellier (34)

*Invité :* **Philippe LEMMENS**, Directeur technique, Centre du Bois de Thiérache (59)







## **REMERCIEMENTS**

Mes travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB) et dans l'entreprise INITIALITE, Ingénierie et Territoire, plus particulièrement au Centre du Bois de Thiérache. En préambule à ce mémoire de thèse, je tenais à remercier celles et ceux qui ont contribué à l'accomplissement de ma démarche.

Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse Philippe GERARDIN et mon codirecteur de thèse Emmanuel FREDON. Merci pour vos conseils éclairés, pour la confiance accordée durant mes années de thèse et pour votre soutien essentiel dans les moments délicats. J'ai également apprécié l'autonomie avec laquelle vous m'avez laissé mener le projet.

Merci à Philippe GERARDIN de m'avoir intégré dans son équipe de recherche au sein du LERMAB afin que je puisse finir ma thèse. Je suis très heureux et fier de travailler dans un laboratoire universitaire tel que le LERMAB !

Je suis très reconnaissant à Philippe LEMMENS, directeur technique du Centre du Bois de Thiérache (CBTh), de m'avoir embauché en tant que responsable de son petit laboratoire de recherche. Grâce à lui, j'ai découvert le monde de l'entreprise et des projets européens INTERREG, et nous avons pu mettre en place une convention Cifre afin de financer ma thèse.

Je remercie aussi sincèrement mon ancien collègue Joël LEBEGUE, technicien du CBTh, pour son accompagnement fiable et régulier, et pour son intérêt vis-à-vis de mes travaux de recherches. Merci aussi pour tous les bons moments partagés !

Ma gratitude va à Stéphane GRELIER et Marie-Pierre LABORIE, professeurs, pour avoir accepté d'examiner mon travail de thèse en tant que rapporteurs. De même, je remercie Antonio PIZZI, professeur, et Marie-France THEVENON, HDR, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements s'adressent également aux techniciens et collègues de l'ENSTIB à Epinal et du LERMAB à Nancy qui ont contribué à faire progresser mes recherches : Marie-Laure ANTOINE, Stéphane AUBERT, Corinne COURTEHOUS, Cyril DEHARBE, Stéphane DUMARÇAY, Nicolas HOUSSEMENT, Françoise HUBERT, Emmanuel MARTIN, Stéphane PARENT, Marie-Christine TROUY. Je remercie aussi les doctorants du laboratoire pour les bons moments passés ensemble : Aurélia, François, Kévin, Jérôme, Joël, Mohamed, Solafa, Zineb...

Grand merci à mes parents, Joël et Nathalie, pour leur soutien indéfectible durant mes années de thèse.

Merci à mes amis Xavier DURET et Romain BREVART pour leur accueil lors de mes séjours au LERMAB à Epinal. Mention spéciale à Xavier pour ses conseils avisés dans le cadre de mes recherches, et pour les nombreuses discussions partagées.

Enfin, ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'Union Européenne et l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) ; je suis reconnaissant envers ces structures pour leurs soutiens financiers *via* le FEDER et la convention Cifre.

**SOMMAIRE**

<i>Remerciements</i> .....	1
<i>Sommaire</i> .....	2
<i>Abréviations</i> .....	7
<i>Introduction</i> .....	10
<b>- PARTIE 1 - Etat de l'art : la préservation du bois et ses enjeux environnementaux..</b>	<b>13</b>
<b>I. Le bois : formation et anatomie</b> .....	<b>13</b>
I.1. De l'arbre à la cellule .....	13
I.2. Ultrastructure d'une cellule de bois et paroi cellulaire .....	15
I.3. La composition chimique du bois.....	17
I.3.1. Cellulose .....	17
I.3.2. Hémicelluloses.....	18
a. Les xylanes.....	19
b. Les mannanes.....	19
c. Les arabinogalactanes .....	20
d. Les polysaccharides pectiques du bois.....	20
I.3.3. La lignine.....	20
I.3.4. Extractibles .....	21
a. Terpènes et terpénoïdes .....	21
b. Cires et glycérides .....	22
c. Composés phénoliques.....	22
d. Tanins.....	22
I.3.5. Constituants inorganiques .....	23
I.4. Le bois : hydrophile, hygroscopique et biodégradable.....	23
<b>II. La préservation du bois</b> .....	<b>26</b>
II.1. Les agents de dégradation du bois .....	26
II.1.1. Les agents abiotiques.....	26
II.1.2. Les agents biologiques .....	26
II.1.2.1. Les bactéries .....	27
II.1.2.2. Les champignons.....	27
a. Biologie – Cycle de développement .....	27
b. Champignons lignicoles ou lignivores.....	28
c. Les champignons de coloration .....	29
d. Les champignons de pourriture .....	30
II.1.2.3. Les insectes xylophages .....	32
a. Biologie – Cycle de développement .....	32
b. Les insectes du bois frais : ravageurs primaires et secondaires .....	33
c. Les insectes du bois sec : ravageurs tertiaires .....	33
II.1.2.4. Les térébrants marins.....	37
II.2. Durabilité naturelle .....	38
II.3. L'imprégnabilité du bois .....	39
II.4. Le principe des classes d'emploi du bois.....	40
II.5. Durabilité conférée .....	41
II.6. Prévention constructive .....	42

II.7.	Méthodes de préservation du bois .....	42
II.7.1.	Imprégnation du bois.....	43
II.7.1.1.	Différentes techniques d'imprégnation du bois .....	43
II.7.1.2.	Focus sur les procédés utilisant le déplacement de sève.....	44
a.	Le procédé Boucherie.....	44
b.	Le procédé Gewecke .....	49
c.	Développement récent de l'imprégnation axiale au Centre du Bois de Thiérache.....	49
II.7.2.	Les produits de préservation classiques .....	56
II.7.2.1.	Produits huileux ou goudrons .....	56
II.7.2.2.	Les produits organiques .....	57
II.7.2.3.	Les produits hydrosolubles .....	57
II.7.3.	Les traitements thermiques du bois.....	59
II.7.3.1.	Le séchage.....	59
II.7.3.2.	Les traitements thermiques.....	59
II.7.3.3.	L'oléothermie .....	60
II.7.4.	Les modifications chimiques du bois .....	60
II.7.4.1.	Introduction .....	60
II.7.4.2.	Estérification.....	62
a.	Acétylation du bois.....	62
b.	Estérification par des anhydrides variés .....	63
c.	Estérification par des chlorures d'acide carboxylique .....	64
d.	Estérification par des acides carboxyliques .....	64
II.7.4.3.	Réaction avec les isocyanates.....	64
II.7.4.4.	Réaction d'alkylation .....	65
a.	Ethérisation par des époxydes.....	65
b.	Ethérisation avec des halogénures d'alkyles.....	66
II.7.4.5.	Acétalisation .....	66
II.7.4.6.	Cyanoéthylation .....	67
II.7.4.7.	Silanisation.....	68
II.7.5.	Préservation du bois par imprégnation et polymérisation in situ : fabrication de composites bois massif / polymères – imprégnation des parois cellulaires et / ou remplissage des lumens 68	
II.7.5.1.	Introduction .....	68
II.7.5.2.	Résines.....	68
a.	Résines à base de formaldéhyde – Urée/formaldéhyde, mélamine/ formaldéhyde, phénolique.....	69
b.	Résines N-méthylols – 1,3-diméthylol-4,5-dihydroxyéthylèneurée (DMDHEU) .....	70
c.	Résines polyesters.....	71
d.	Résines polyuréthanes.....	71
e.	Résines époxydes.....	71
II.7.5.3.	Les polyéthylène-glycols.....	72
II.7.5.4.	Glycérol et polyglycérols .....	72
II.7.5.5.	La furfurylation .....	73
a.	Procédés.....	74
b.	Propriétés.....	76
II.7.5.6.	Utilisation des produits contenant du silicium .....	79
II.7.5.7.	Monomères vinyliques.....	82
II.7.5.8.	Monomères acryliques .....	84
a.	Acrylates et méthacrylates : des monomères polymérisables .....	84
b.	Produits à base acrylique pour l'imprégnation dans le bois.....	85
c.	Essences de bois employées avec les produits acryliques.....	86
d.	Application des acrylates dans le procédé « imprégnation suivie de polymérisation in situ » 87	
e.	Caractérisation des composites bois massif / polymères acryliques.....	88
II.7.6.	Composites bois plastiques (Wood Polymer Composites – WPC).....	90

II.8.	Le contexte réglementaire.....	92
II.8.1.	Les directives européennes biocides et arsenic.....	92
II.8.2.	Le règlement européen REACH.....	94
<b>III.</b>	<b>Choix dans le cadre de la these .....</b>	<b>95</b>
III.1.	Procédés.....	95
III.2.	Bois.....	95
III.3.	Produits.....	96
 <b>- PARTIE 2 - Matériel et méthodes .....</b>		<b>97</b>
<b>I.</b>	<b>Imprégnation axiale de billons .....</b>	<b>97</b>
I.1.	Validation du procédé avec un produit commercial .....	97
I.1.1.	Choix des essences .....	97
I.1.2.	Traitement.....	97
I.1.2.1.	Produits .....	97
I.1.2.2.	Procédé.....	98
I.1.3.	Prélèvement des échantillons.....	100
I.1.4.	Caractérisation - Dosage du cuivre et des triazoles.....	100
I.1.4.1.	Le cuivre.....	100
I.1.4.2.	Les triazoles .....	101
I.2.	Essais exploratoires d'imprégnation axiale d'alcool furfurylique et polymérisation <i>in situ</i> .....	102
I.2.1.	Bois .....	102
I.2.2.	Traitement.....	102
I.2.2.1.	Produit.....	102
I.2.2.2.	Procédé.....	103
I.2.3.	Caractérisation des échantillons de composites.....	103
<b>II.</b>	<b>Fabrication de matériaux composites à base de bois et de monomères .....</b>	<b>104</b>
II.1.	Fabrication de composites par imprégnation vide / pression.....	104
II.1.1.	Préparation des éprouvettes de bois.....	104
II.1.2.	Préparation des solutions d'imprégnation .....	104
II.1.2.1.	Monomères acryliques .....	104
a.	Le méthacrylate de méthyle .....	105
	Suivi cinétique de la réaction de polymérisation du méthacrylate de méthyle.....	105
	Application à la préparation des solutions d'imprégnation de méthacrylate de méthyle.....	106
b.	Les acrylates hydrosolubles.....	107
c.	Les acrylates solubles en phase organique.....	108
II.1.2.2.	Alcool furfurylique.....	111
II.1.3.	Imprégnation du bois par procédé vide / pression.....	112
II.1.3.1.	Protocole d'imprégnation.....	112
II.1.3.2.	Polymérisation .....	113
II.2.	Fabrication de composites par imprégnation avec le dioxyde de carbone a l'état supercritique.....	114
II.2.1.	Solutions à base d'alcool furfurylique.....	114
II.2.2.	Traitement dans le dioxyde de carbone supercritique .....	115
II.3.	Caractérisation de l'imprégnation du bois.....	117
II.3.1.	Taux d'imprégnation et teneur résiduelle en polymère.....	117
II.3.2.	Porosité du bois .....	118
<b>III.</b>	<b>Caractérisation des composites.....</b>	<b>119</b>
III.1.	Mise en évidence de la polymérisation des monomères et de la présence de polymères dans les composites par spectroscopie infrarouge.....	119
III.2.	Détermination de degré de polymérisation du polymère obtenu dans les bois par analyse chromatographique d'exclusion stérique (GPC).....	119
III.3.	Observation du polymère dans le composite par microscopie électronique.....	120
III.4.	Lixiviation à l'eau.....	120

III.5.	Détermination de l'efficacité antigonflement .....	121
III.6.	Efficacité de l'exclusion de l'humidité .....	121
III.7.	Propriétés mécaniques du bois imprégné - Détermination de la dureté Brinell .....	122
III.8.	Essais microbiologiques - Durabilité.....	123
III.9.	Test d'inhibition de la croissance des mycètes par le N106 .....	124
<b>- PARTIE 3 - Résultats et discussions.....</b>		<b>127</b>
<b>I.</b>	<b>Validation de la méthode d'imprégnation axiale.....</b>	<b>127</b>
I.1.	Traitement par imprégnation axiale .....	127
I.1.1.	Choix des essences .....	127
I.1.2.	Choix du produit de traitement.....	128
I.1.3.	Réalisation du traitement par imprégnation axiale .....	128
I.1.4.	Séchage et découpe des billons imprégnés axialement.....	128
I.1.5.	Préparation des échantillons .....	128
I.2.	Dosage des matières actives.....	128
I.2.1.	Le cuivre.....	129
I.2.2.	Les triazoles : propiconazole et tébuconazole.....	129
I.3.	Résultats – Dosage et répartition du cuivre.....	129
I.3.1.	Le bouleau.....	130
I.3.2.	Le charme.....	130
I.3.3.	Le hêtre.....	131
I.3.4.	Le frêne .....	131
I.4.	Bilan .....	132
<b>II.</b>	<b>Développement de nouveaux traitements.....</b>	<b>133</b>
II.1.	Fabrication de composites bois massif / polymères à partir de monomères acryliques ou d'alcool furfurylique : essais sur des éprouvettes de petites dimensions.....	133
II.1.1.	Généralités .....	133
II.1.2.	Composites bois / polyméthacrylate de méthyle .....	134
II.1.2.1.	Préparation du produit d'imprégnation .....	134
II.1.2.2.	Procédé de fabrication des composites.....	138
a.	Imprégnation.....	138
b.	Chauffage.....	138
II.1.2.3.	Description des composites.....	139
a.	Imprégnation.....	139
b.	Effet du traitement.....	140
II.1.2.4.	Performances des composites à base de MMA.....	142
a.	Lixiviation.....	142
b.	Stabilité dimensionnelle.....	142
c.	Performances mécaniques – Dureté Brinell.....	143
II.1.2.5.	Bilan sur les composites à base de MMA.....	144
II.1.3.	Composites bois / polymères acryliques à base de produits en phase aqueuse : APEG, N106 et N405 .....	145
II.1.3.1.	Description des composites.....	145
a.	Imprégnation et teneur résiduelle en polymère après chauffage .....	145
b.	Aspect du bois .....	148
II.1.3.2.	Interactions bois / polymère.....	149
a.	Localisation du polymère dans le bois .....	149
b.	Caractérisations chimiques.....	150
II.1.3.3.	Performances des composites à base de d'acrylates hydrosolubles.....	153
a.	Lixiviation.....	153
b.	Stabilité dimensionnelle.....	155
c.	Gonflement des éprouvettes .....	157
d.	Performances mécaniques – Dureté Brinell.....	159
e.	Résistance à l'attaque fongique.....	161

f. Inhibition de la croissance mycélienne par le N106 .....	170
II.1.3.4. Bilan sur les produits en phase aqueuse.....	173
II.1.4. Composites bois / polymères acryliques à base de produits solubles en phase organique : AISOBOR, AMA <sub>2</sub> O, MATRIFE et THFMA .....	174
II.1.4.1. Description des composites.....	174
a. Imprégnation et teneur résiduelle en polymère après chauffage .....	174
b. Aspect du bois .....	180
II.1.4.2. Interactions bois / polymère.....	182
a. Localisation du polymère dans le bois .....	182
b. Caractérisations chimiques.....	184
II.1.4.3. Performances des composites à base d'acrylates solubles en phase organique....	188
a. Lixiviation des composites à base d'AISOBOR, d'AMA <sub>2</sub> O, de MATRIFE et de THFMA.....	188
b. Stabilité dimensionnelle des composites fabriqués à partir d'AISOBOR, d'AMA <sub>2</sub> O, de MATRIFE ou de THFMA.....	190
c. Gonflement des échantillons.....	192
d. Performances mécaniques – Dureté Brinell.....	194
e. Résistance à l'attaque fongique.....	196
II.1.4.4. Bilan sur les produits solubles en phase organique.....	200
II.1.5. Composites bois / polyalcool furfurylique.....	202
II.1.5.1. Description des composites.....	202
a. Imprégnation et teneur résiduelle en polymère après chauffage .....	202
b. Effet du traitement - Aspect du bois .....	205
II.1.5.2. Interactions bois / polymère – Localisation du polymère dans le bois.....	206
II.1.5.3. Performances des composites à base d'alcool furfurylique .....	208
a. Lixiviation.....	208
b. Stabilité dimensionnelle des composites à base d'alcool furfurylique.....	209
II.1.5.4. Bilan sur les petits composites à base d'alcool furfurylique .....	211
II.2. Développement de nouveaux traitements du bois par imprégnation axiale - Preuve et validation du concept avec un traitement connu : la furfurylation.....	213
II.2.1. Description des composites .....	213
II.2.1.1. Imprégnation et chauffage .....	213
II.2.1.2. Effet du traitement – Changement de couleur.....	214
II.2.2. Interactions bois / polymère .....	215
II.2.2.1. Localisation du polymère dans le bois .....	215
II.2.2.2. Caractérisations chimiques - Vérification de la polymérisation par spectroscopie infrarouge .....	217
II.2.3. Performances des composites .....	218
II.2.3.1. Prélèvement des échantillons .....	218
II.2.3.2. Lixiviation.....	218
II.2.3.3. Efficacité de l'exclusion de l'humidité.....	219
II.2.3.4. Résistance des composites fabriqués par imprégnation axiale à la biodégradation par les champignons lignivores.....	221
II.2.4. Bilan sur les composites fabriqués par imprégnation axiale d'alcool furfurylique ....	225
 <i>Conclusion.....</i>	 <i>227</i>
 <i>Bibliographie.....</i>	 <i>230</i>
 <i>Table des figures .....</i>	 <i>240</i>
 <i>Liste des tableaux.....</i>	 <i>245</i>

**ABRÉVIATIONS**

ACA	Arséniate de Cuivre Ammoniacal
ACQ	Cuivre Ammonium Quaternaire
AE	Allyle-2,3-époxypropyle Ether
AGE	Allyle Glycidyl Ether
AIBN	2,2-AzobisIsoButyroNitrile
AISOBOR	Acrylate d'ISOBORnyle
AM	Anhydride Maléique
AMA <sub>2</sub> O	Anhydride Méthacrylique
AMM	Autorisation de Mise sur le Marché
AN	AcryloNitrile
APEG	Acrylate de PolyEthylène Glycol méthyle-éther de masse moyenne 480
APTS	Acide P-ToluèneSulfonique
ASAs	Anhydrides Alkényles Succiniques
ASE (%)	Anti Swelling Efficiency
AWPA	American Wood Protection Association
AZCA	Arséniate de Cuivre et de Zinc Ammoniacal
AZO	2,2-AZObis-2-méthylpropionamidine-dihydrochloride (phase aqueuse)
BA	Acrylate de Butyle
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
CBTh	Centre du Bois de Thiérache
CCA	Chrome, Cuivre, Arsenic
CCB	Chrome, Cuivre, Bore
CCD	Charge Couple Device
CE	Communauté Européenne
CEE	Communauté Economique Européenne
CLR	Coupe Longitudinale Radiale
CLT	Coupe Longitudinale Tangentielle
CNDB	Comité National pour le Développement du Bois
COFORD	COuncil for FOrest Research and Development
COV	Composés Organiques Volatiles
CP	<i>Coniophora puteana</i>
CSIRO	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation
CT	Coupe Transversale
CTFT	Centre Technique Forestier Tropical
CV	<i>Coriolus versicolor</i>
DAP	DiAllyl Phthalate
DMA	N,N-DiMéthylAcétamide
DMAP	DiMéthylAminoPyridine
DMDHEU	1,3-DiMéthylol-4,5-DiHydroxyEthylèneUrée
DMF	DiMéthylFormamide
DMSO	DiMéthylSulfOxyde
DP	Degré de Polymérisation

## ABRÉVIATIONS

---

E (%)	Perte par Evaporation
EDF	Electricité De France
EGDMA	Ethylène Glycol DiMéthAcrylate
EHA	Ethyle Hexyle Acrylate
EN	Norme Européenne
ENSTIB	Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois
ESEM	Environnement Scanning Electron Microscope
ET	Ecart-Type
FA	Alcool Furfurylique
FCBA	Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement
FID	Détecteur à Ionisation de Flamme
FSI	Flame Spread Index
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
GC-MS	Chromatographie Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse
GMA	Glycidyl MéthAcrylate
GPC	Gel Permeation Chromatography
GT	<i>Gloeophyllum trabeum</i>
H (%)	Taux d'humidité du bois
HB	Hardness Brinell
HDPE	PolyEthylène Haute Densité
HEMA	HydroxyEthyle MéthAcrylate
HMDIC	HexaMéthylène DiIsoCyanate
HR (%)	Humidité Relative
IA	Imprégnation Axiale
INP	Institut National Polytechnique
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IPBC	ButylCarbamate d'IodoPropynyle
LERFOB	Laboratoire FORêt – Bois
LERMAB	Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois
LIX	Lessivé
LLDPE	PolyEthylène Linéaire Basse Densité
MAPE	PolyEthylène greffé Anhydride Maléique
MAPP	PolyPropylène greffé Anhydride Maléique
MATRIFE	MéthAcrylate de TRIFluoroEthyle
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEE (%)	Moisture Excluding Efficiency
MeOH	Méthanol
MF	Mélatamine Formol
MIP	Porosimétrie par Intrusion de Mercure
MMA	MéthAcrylate de Méthyle
MOE	Young's modulus
MOR	Modulus Of Rupture
N106	Méthacrylate de 2-(2-oxyimidazolidine-1-yl)-éthyle en solution aqueuse 50%
N405	Méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol 5000 en solution aqueuse 50%
NF	Norme Française
NIST	National Institute of Standards and Technology



## ABRÉVIATIONS

---

NL	Non Lessivé
NVP	N-Vinyl Pyrrolidone
P&T	Postes et Télégraphes
PB	Peroxyde de Benzoyle
PCP	PentaChloroPhénol
PE	PolyEthylène
PEG	PolyEthylèneGlycol
PF	Phénol Formol
PFA	PolyAlcool Furfurylique
PGMA	Poly(Glycérol MéthAcrylate)
pH	Potentiel d'Hydrogène
PMMA	PolyMéthAcrylate de Méthyle
PP (WPC)	PolyPropylène
PP (microbio.)	<i>Poria placenta</i>
PSF (%)	Point de Saturation de Fibres
PSM	Poste de Sécurité Microbiologique
PVC	Poly(Chlorure de Vinyle)
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPM	Revolutions Per Minute
S (%)	Coefficient de gonflement
S.D.S	Sodium Dodécyl Sulphate
SAA	Spectrométrie d'Absorption Atomique
Sc CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone Supercritique
SNCF	Société Nationale de Chemin de fer Français
St	Styrène
T.I. (%)	Taux d'Imprégnation
T.L. (%)	Taux de Lessivage
T.R.P. (%)	Teneur Résiduelle en Polymère
TEA	TriEthylAmine
TEOS	OrthoSilicate de TétraEthyle
TGA	Analyse ThermoGravimétrique
THFMA	MéthAcrylate de TétraHydroFurfuryle
TMPMA	TriMéthyl Propane TriMéthAcrylate
TP	Types de Produits
UE	Union Européenne
UF	Urée Formol
US EPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultra Violet
W.L. (%)	Weight Loss
WPC	Wood Polymers Composite
WPG (%)	Weight Percent Gain
WRE(%)	Water Repellency Efficiency
WS	White spirit

# INTRODUCTION

Dans le contexte actuel, le bois apparaît comme un matériau d'avenir. En effet, la consommation de bois issu des forêts gérées permet la réduction de l'effet de serre, particulièrement lorsqu'il est utilisé de manière durable dans les constructions : le matériau bois assure alors la fonction de stock de carbone ; en outre, c'est une ressource renouvelable. Par ailleurs, les énergies nécessaires à la production et à la transformation du bois sont faibles et son recyclage en fin de vie est facile et non polluant. Toutefois, le bois est un matériau particulièrement sensible à son environnement. Ainsi, son caractère hygroscopique en fait un matériau instable d'un point de vue dimensionnel. De plus, des agents de dégradation tels que les champignons lignivores ou les insectes xylophages sont également un frein à la mise en œuvre du bois en conditions exposées, comme en extérieur par exemple.

Il existe une grande variété de produits de traitement permettant de pallier la sensibilité du bois brut : certains produits de finition constituent une barrière à l'humidité, mais ils dégagent des composés organiques volatils. Les traitements de préservation nocifs pour les agents pathogènes ne le sont pas moins pour l'environnement, et les nombreux additifs utilisés pour pallier les faiblesses naturelles du bois déprécient le caractère « propre » du matériau d'origine. Dans d'autres cas, des essences de bois tropicaux plus résistantes sont employées, malgré un transport de plus en plus onéreux, et en dépit des risques de déforestation des grandes forêts primaires. Jusqu'à présent, pour traiter les essences européennes destinées à des applications en classe d'emploi 4, les produits de préservation utilisés impliquent principalement des formulations multisels comme les mélanges Chrome/Cuivre/Arsenic (CCA) ou des produits huileux comme la créosote. Malgré leur efficacité prouvée, ces traitements sont déjà interdits dans la plupart des pays industrialisés et voués à disparaître dans un futur proche dans les pays en développement du fait de leur toxicité, incompatible avec la mise en place de nouvelles réglementations environnementales telles que les Directives européennes « Biocides » (1998) et « Arsenic » (2003). Ces dernières années, on observe un regain d'intérêt pour des méthodes alternatives, dites non-biocides, basées sur la modification chimique du bois. Ces méthodes se divisent en deux catégories principales : d'une part, celles basées sur le traitement thermique, qui conduisent à la modification des constituants pariétaux du bois, et d'autre part, celles basées sur le traitement chimique qui impliquent l'utilisation de réactifs pour modifier la structure du matériau.

Mes travaux de recherches s'intéressent d'une part à l'imprégnation du bois, et d'autre part à la modification chimique de la structure du matériau.

En ce qui concerne l'imprégnation du bois, c'est-à-dire le moyen de faire pénétrer la solution de traitement à l'intérieur du bois, il existe de nombreux procédés, dépendant notamment du type de produit à appliquer, du niveau de pénétration nécessaire (profondeur) et de la quantité de bois à traiter. Des méthodes tels que la pulvérisation, le badigeonnage ou le trempage peuvent protéger le bois en surface, mais ne permettent pas la pénétration du produit. Actuellement, seuls les traitements de types autoclaves, qui impliquent l'utilisation du vide et de la pression, permettent d'imprégner les produits en profondeur dans le bois. Ces traitements sont

lourds en investissements, et présentent certains inconvénients, notamment vis-à-vis de la mise en œuvre de traitements à base de solutions réactives ; en effet, dans un autoclave, les planches sont espacées par des lattes, et tout le volume « vide » autour des planches doit être rempli avec la solution d'imprégnation, ce qui implique de réutiliser la solution d'imprégnation en la complétant.

C'est dans ce contexte que le Centre du Bois de Thiérache a développé, dans le cadre de plusieurs programmes européens, en partenariat avec d'autres entreprises, la technologie d'imprégnation axiale. Cette méthode, reposant sur le procédé Boucherie, doit permettre une imprégnation homogène, dans toute la masse du bois, d'un billon imprégné à l'état vert c'est-à-dire juste après l'abattage. Elle est notamment adaptée au traitement des essences feuillues européennes, ce qui permet un développement local, en même temps que la valorisation d'une ressource encore trop peu exploitée en France. Le principal avantage du procédé d'imprégnation axiale, par rapport aux méthodes vide / pression classiquement utilisées par les stations d'imprégnation industrielles, est de n'utiliser que la quantité de produit nécessaire, ce qui permet d'éviter les problèmes liés à la réutilisation de volumes importants de solutions contenant des monomères réactifs et susceptibles de polymériser à tout moment. Bien que de nombreux essais internes au Centre du Bois de Thiérache (CBTh) aient prouvé l'efficacité du procédé d'imprégnation axiale, au point de développer des prototypes de traitement préindustriels et même une station d'imprégnation, il n'existe pas d'étude scientifique publiée attestant que cette méthode assure la répartition homogène d'un produit imprégné. C'est la raison pour laquelle un des objectifs de la thèse a été la validation du procédé d'imprégnation axiale.

Dans le cadre de nos recherches, le but de la transformation chimique du bois est d'obtenir des composites bois massif / polymères. En effet, les méthodes de modification chimique du bois suscitent un intérêt grandissant, notamment pour les propriétés particulières qu'elles peuvent conférer au bois modifié. Ainsi, la stabilisation du bois peut être obtenue par imprégnation de produits dans les vides et/ou dans les parois cellulaires, suivie d'un chauffage. Les produits imprégnés peuvent se greffer sur le bois, ou plus simplement, occuper des espaces susceptibles d'accueillir des molécules d'eau. Ce type de traitement permet d'envisager le développement de procédés de préservation plus respectueux de l'environnement que les biocides utilisés jusqu'à aujourd'hui.

Dans ce contexte, l'objectif de mes travaux de recherches est double : il s'agit dans un premier temps, (i) de valider la méthode d'imprégnation axiale, et dans un second temps, (ii) de développer de nouveaux traitements du bois basés sur l'utilisation de solutions réactives, avec pour objectif leur transfert au procédé d'imprégnation axiale.

La validation de la méthode d'imprégnation axiale a pour but de vérifier que le procédé permet bien une imprégnation homogène du bois. Pour cela, un produit de préservation classique, de type cuivre-azole, a été imprégné dans des billons de bois ; ensuite, la répartition de ce produit a été étudiée par des méthodes analytiques permettant de doser les principales matières actives selon les directions axiales et radiales du billon.

Le développement de nouveaux traitements basés sur l'imprégnation de monomères polymérisables dans le bois et leur polymérisation *in situ* a d'abord été réalisé à petite échelle (laboratoire) en utilisant une méthode d'imprégnation vide / pression classique. Il est important de noter que les monomères employés pour ces traitements peuvent être biosourcés, c'est-à-dire

qu'ils peuvent être produits à partir de biomasse végétale. Ce type de traitement aboutit à la fabrication de composites bois massif / polymères. Ces essais sur des échantillons de petites dimensions ont permis de déterminer les conditions optimales de traitement, et de mesurer les effets du traitement sur différentes propriétés du bois ; la finalité de tels traitements est de densifier ou stabiliser dimensionnellement le bois, tout en diminuant son caractère hydrophile et sa sensibilité aux agents de dégradation.

Ce mémoire s'articule en trois grandes parties :

Tout d'abord, une étude bibliographique introduit le matériau bois et ses caractéristiques. Les agents responsables de sa dégradation ainsi que les moyens disponibles pour sa préservation sont présentés, et les méthodes de modifications chimiques actuelles décrites. Les méthodes d'imprégnation, et tout particulièrement la technologie d'imprégnation axiale, sont abordées, de même que le contexte réglementaire légiférant le domaine du traitement du bois.

Ensuite, la partie expérimentale détaille l'ensemble des protocoles mis en œuvre au cours des expérimentations : imprégnation axiale, méthodes d'échantillonnage et d'analyse, fabrication de composites par imprégnation et polymérisation *in situ*, caractérisation des propriétés des composites fabriqués...

Enfin, la dernière partie présente les résultats des expérimentations, leur analyse et leur interprétation. La répartition des matières actives dans le cadre d'un traitement par imprégnation axiale est exposée pour différentes essences de bois feuillus européens, permettant de conclure à la validation du procédé. Puis différents types de composites fabriqués au cours du projet sont analysés et caractérisés : taux d'imprégnation, teneur résiduelle en polymère, analyses chimiques, microscopie électronique, lixiviation à l'eau, stabilité dimensionnelle, dureté, durabilité vis-à-vis des champignons lignivores... Deux essais d'imprégnation axiale avec une solution réactive sont exposés, ainsi que la caractérisation des composites obtenus. Finalement, les avantages et les limites du procédé d'imprégnation axiale sont évalués, permettant d'envisager un développement industriel.

# - PARTIE 1 - ETAT DE L'ART

## LA PRÉSERVATION DU BOIS ET

### SES ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX

## I. LE BOIS : FORMATION ET ANATOMIE

L'arbre est un organisme appartenant au règne végétal, plus particulièrement à l'embranchement des spermaphytes (plantes à graines). Deux sous-embranchements sont distingués : les gymnospermes (graines nues) et les angiospermes (graines incluses à l'intérieur d'un fruit) ou plus couramment résineux et feuillus. L'arbre est un végétal lignifié dont le bois constitue la plus grande partie du tronc et des branches (1). La norme NF B 50-003 définit le bois comme un « ensemble des tissus résistants secondaires (de soutien, de conduction et de mise en réserve) qui forment les troncs, branches et racines des plantes ligneuses. Issu du fonctionnement du cambium périphérique, il est situé entre celui-ci et la moelle » (2).

### I.1. De l'arbre à la cellule

A l'échelle macroscopique, l'arbre est constitué, de l'intérieur vers l'extérieur du tronc, de la moelle incluse dans le bois de cœur, entourée par une épaisseur de bois fonctionnel lui-même recouvert d'une couche d'écorce. Les principaux éléments sont représentés sur la Figure 1.

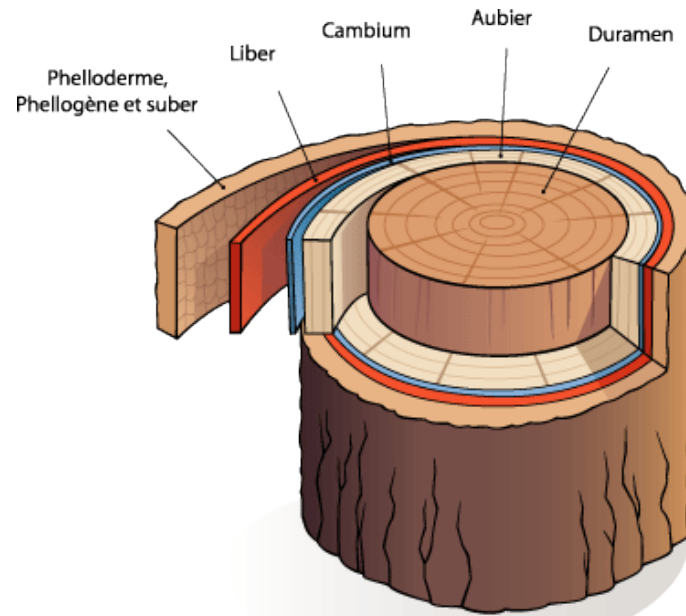
La moelle, située au centre, est constituée de reste de xylème primaire : c'est un ensemble de tissus spongieux qui correspond à la tige formée au début de la croissance de l'arbre. Présente dans les jeunes tiges, elle disparaît souvent avec l'âge pour ne laisser qu'un canal de faible section.

Le bois entoure la moelle et il constitue la majeure partie du tronc. Deux types de bois sont disposés en anneaux concentriques : le bois parfait à l'intérieur et l'aubier à l'extérieur.

Le bois parfait est la région interne du bois correspondant aux couches les plus anciennement formées et comportant des cellules mortes et lignifiées. Chez certaines essences, dites essences à aubier différencié, l'aubier (bois jeune) se transforme en bois parfait : ce phénomène est appelé duraminisation. Il en résulte un bois parfait coloré qui se distingue nettement de la couronne d'aubier périphérique ; il présente des propriétés et une durabilité différentes. Ce bois parfait est alors appelé duramen, il est constitué de cellules mortes imprégnées de tannins, colorants, résines... La formation des thylles peut provoquer l'obturation des vaisseaux chez les feuillus. La duraminisation engendre une diminution de l'imprégnabilité et une résistance aux attaques biologiques supérieure.

L'aubier est la région externe du bois, située entre le bois parfait et l'écorce. Il correspond aux couches les plus récemment formées, dans lesquelles les cellules de bois sont vivantes et non lignifiées. Les vaisseaux actifs de conduction de la sève brute des racines vers le feuillage y sont disposés. La sève transite *via* les vaisseaux pour les feuillus, ou *via* des trachéides pour les résineux. Par rapport au duramen, l'aubier est souvent de couleur plus claire ; il est plus imprégnable et il présente une plus grande sensibilité face aux attaques biologiques.

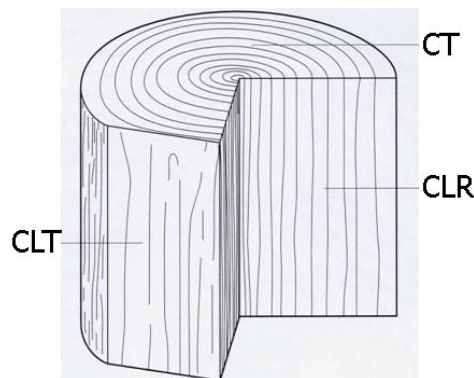
L'écorce est le revêtement superficiel du bois ; elle est formée d'une part, de l'écorce interne, ou liber, qui permet la conduction de la sève élaborée des feuilles vers les racines, et d'autre part de l'écorce externe, appelée liège ou suber, inerte, qui possède un rôle de protection.



*Figure 1 : Description macroscopique des éléments d'un tronc d'arbre (3)*

A l'interface entre l'aubier et le liber se trouve l'assise génératrice libéro-ligneuse, ou cambium, qui est un méristème secondaire ; cette couche de cellule permet la formation de nouvelles cellules de bois vers l'intérieur, et de nouvelles cellules de liber vers l'extérieur. L'anneau cambial assure donc l'accroissement en diamètre d'un arbre, et il est à l'origine des cernes produits annuellement. En zone de climat tempéré, la croissance saisonnière du cambium, plus active au printemps ou en été qu'en automne ou en hiver, peut permettre de distinguer le bois de printemps ou bois initial et le bois d'été ou bois final. En zone de climat tropical, il n'y a pas de repos végétatif qui interrompt la croissance, les cernes ne sont donc pas visibles.

L'anatomie des bois est communément étudiée selon trois plans perpendiculaires : transversal, radial et tangentiel, correspondant aux trois directions d'anisotropie du matériau pour la majorité de ses propriétés. Ces trois plans sont visibles sur la Figure 2, ci-dessous.



*Figure 2 : Description des 3 plans de coupe : transversal (CT), longitudinal radiale (CLR) et longitudinal tangentiel (CLT) (4)*

Les feuillus et les résineux ne présentent pas les mêmes structures. Chez les résineux, deux principaux types cellulaires, trachéides et cellules de parenchyme forment un plan ligneux homogène. Les trachéides, représentant 90% des cellules, assurent les fonctions de soutien mécanique et de conduction de la sève. Chez les feuillus, les différentes fonctions sont assurées par des cellules spécifiques : les vaisseaux assurent le transit de la sève brute, tandis que les fibres libriformes et les fibres trachéides assurent la résistance mécanique. Le plan ligneux des feuillus apparaît donc plus évolué que celui des résineux (5). Les micrographies de la Figure 3 illustrent les deux types d'anatomie.

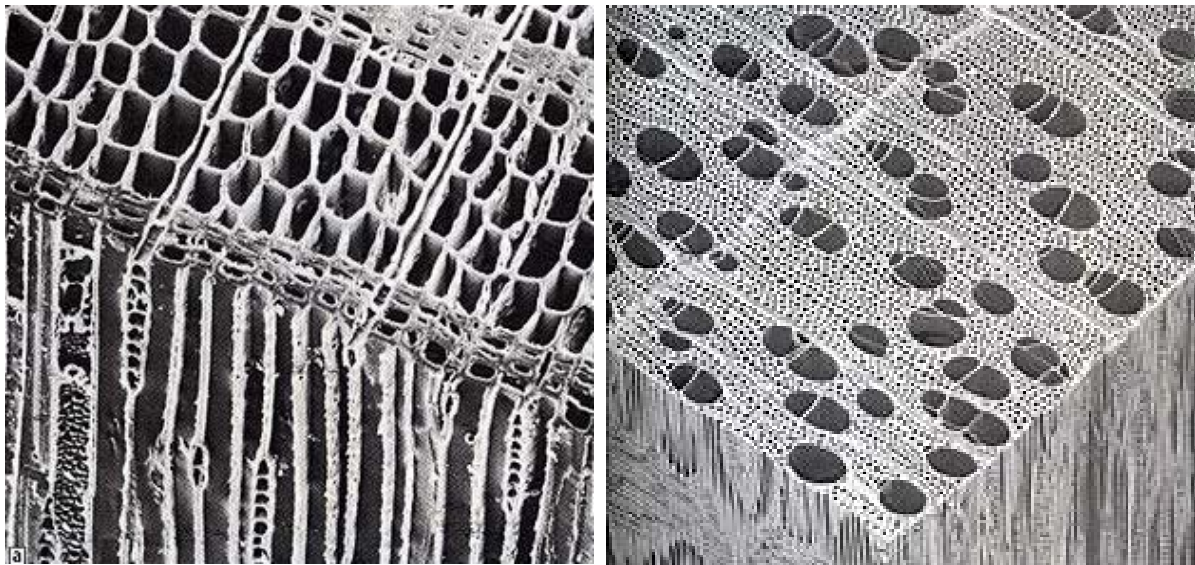


Figure 3 : Structure anatomique des bois de résineux (à gauche) et de feuillus (à droite), vue au microscope électronique à balayage (3)

### I.2. Ultrastructure d'une cellule de bois et paroi cellulaire

Le bois est constitué d'un empilement de cellules, constituées d'une paroi cellulaire et d'un espace vide appelé lumen. La paroi cellulaire se décompose en plusieurs couches, observables sur le schéma de la Figure 4 : la lamelle moyenne, ou couche intercellulaire qui soude les cellules entre elles, et la paroi cellulaire, subdivisée en parois primaire et secondaire.

La lamelle moyenne ou lamelle mitoyenne est une fine membrane constituée de substances pectiques ; elle se charge de lignine au cours de la différenciation ; son épaisseur varie de 0,5 à 1,5  $\mu\text{m}$ , elle est plus mince dans le bois initial que dans le bois final. Certains procédés de défibrage du bois reposent sur la dégradation de cette couche intercellulaire par attaque chimique.

La paroi primaire est une fine couche, d'une épaisseur de 0,1  $\mu\text{m}$ , accolée à la lamelle moyenne. Elle est constituée de microfibrilles de cellulose enchevêtrées dans lesquelles se déposent des hémicelluloses et des substances pectiques. Cette paroi se lignifie au cours de la différenciation.

La paroi secondaire est épaisse, dense et rigide. Elle est composée de trois sous-couches fibreuses (S1, S2 et S3). Elle contient une forte proportion de cellulose et c'est cette paroi qui constitue la partie la plus résistante mécaniquement de la cellule. Les hémicelluloses, les matières pectiques et la lignine se déposent entre les microfibrilles de cellulose. La composition chimique et l'organisation des polymères à l'intérieur de la paroi secondaire varient selon leur emplacement ; ces propriétés sont décrites dans le Tableau 1, ci-après.

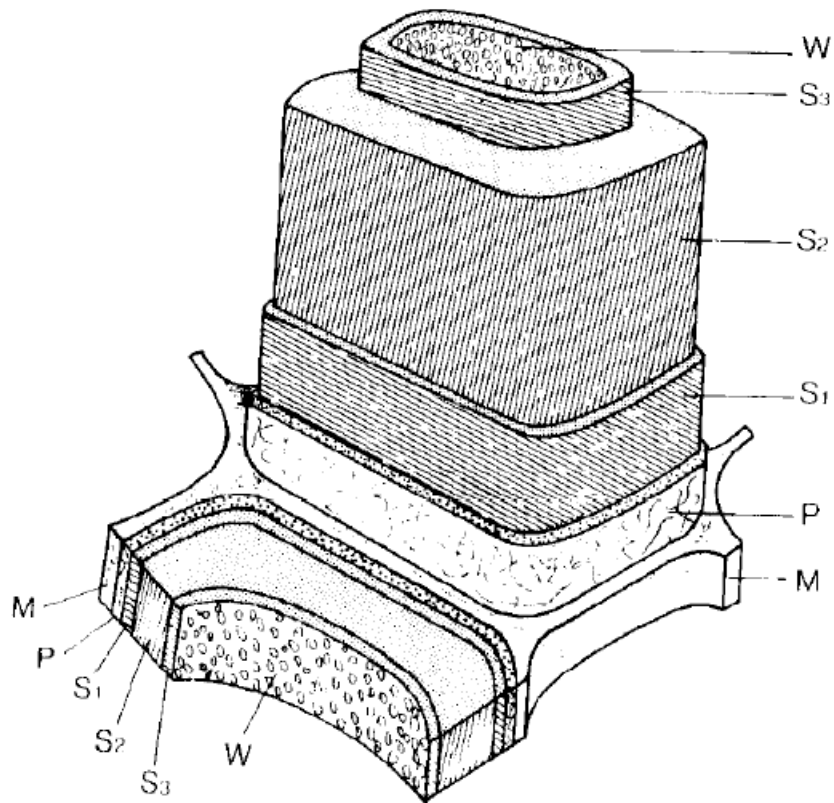


Figure 4 : Représentation schématique des différentes couches constituant la paroi cellulaire d'une cellule de bois ; M : lamelle moyenne, P : paroi primaire, {S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> et S<sub>3</sub>} : paroi secondaire, W : couche verruqueuse (6)

Tableau 1: Composition de la paroi secondaire d'une cellule de bois (5)

S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>
<b>Paroi secondaire externe</b>	<b>Paroi secondaire médiane</b>	<b>Paroi secondaire interne</b>
Microfibrilles en hélice d'orientation variable et alternée	Microfibrilles de cellulose dense en hélice d'orientation parallèle	Microfibrilles de cellulose dense en hélice d'orientation légèrement moins parallèle que la couche S <sub>2</sub>
Inclinaison des microfibrilles de 60° à 80° par rapport à l'axe de la cellule	Inclinaison des microfibrilles de 5° à 30° par rapport à l'axe de la cellule	Inclinaison des microfibrilles de 60° à 90° par rapport à l'axe de la cellule
Épaisseur de 0,1 à 0,35 µm	Épaisseur de 1 à 10 µm (soit 75 à 80 % de l'épaisseur totale de la paroi cellulaire)	Épaisseur de 0,5 à 1,1 µm

Cette structure spécifique de la paroi cellulaire confère au bois sa résistance et son élasticité (5).



### I.3. La composition chimique du bois

Les constituants chimiques du bois peuvent être classés en deux groupes de substances : d'une part, les polymères, substances macromoléculaires constitutives de la paroi cellulaire, qui sont largement majoritaires, et d'autre part, les substances de petite masse molaire, qui sont plus spécifiques à certaines espèces (7). Les compositions chimiques globales des résineux et des feuillus sont détaillées dans le Tableau 2, ci-dessous.

Tableau 2 : Composition chimique moyenne du bois des arbres de la zone tempérée, d'après Perrin et Stevanovic (7)

Constituant	Résineux	Feuillus
Cellulose	42 ± 2%	45 ± 2%
Lignine	28 ± 3%	20 ± 4%
Hémicellulose	27 ± 2%	30 ± 5%
Extractibles	3 ± 2%	5 ± 3%

#### I.3.1. Cellulose

La cellulose est le principal constituant du bois. Elle constitue 40 à 50% des parois cellulaires du bois. Elle est uniforme quelle que soit l'essence de bois. La cellulose constitue la matière organique la plus abondante sur la Terre (plus de 50% de la biomasse).

La cellulose se compose de monomères de  $\beta$ -D-glucopyranose alternativement inversés pour former des dimères de cellobioses. Les liaisons entre les monomères sont des liaisons glycosidiques de type  $\beta$ -(1→4). Il en résulte un polymère linéaire dont la masse moléculaire oscille entre 50000 g.mol<sup>-1</sup> et 2500000 g.mol<sup>-1</sup>. La structure moléculaire de la cellulose est représentée sur la Figure 5, ci-dessous.

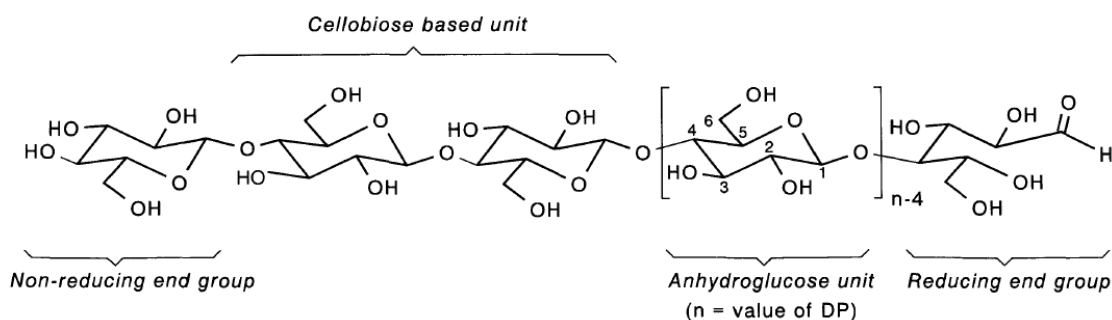


Figure 5 : Structure moléculaire de la cellulose (8)

La cellulose étant un polymère linéaire, il est possible de déterminer son degré de polymérisation (DP) :

$$DP = \frac{M_{w\ cellulose}}{M_{w\ anhydroglucose}}$$

Avec : -  $M_{w\ cellulose}$  : la masse molaire de la cellulose

-  $M_{w\ anhydroglucose}$  : la masse molaire de l'anhydroglucose

Le DP de la cellulose du bois est de l'ordre de 10 000, ce qui correspond à une fibre d'environ 5  $\mu\text{m}$  de longueur. Le degré de polymérisation de la cellulose peut varier d'une essence à l'autre, conduisant à des essences à fibres plus ou moins longues, comme le montre le Tableau 3, ci-après.

Tableau 3 : Degré moyen de polymérisation en masse de la cellulose de diverses origines (9)

<b>Origine de la cellulose</b>	<b>Degré de polymérisation</b>
Tremble ( <i>Populus tremuloides</i> )	10 300
Bouleau ( <i>Betula papyrifera</i> )	9 400
Epicéa ( <i>Picea engelmanni</i> )	8 000
Pin ( <i>Pinus banksiana</i> )	7 900
Coton ( <i>Gossypium</i> )	15 000

Les groupements fonctionnels hydroxyles présents sur les unités cellobioses interagissent entre eux : ils forment des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires. Des liaisons hydrogène peuvent aussi se produire entre la cellulose et les fonctions hydroxyles de l'eau, d'où son caractère hydrophile.

Les macromolécules de cellulose sont réunies en microfibrilles d'un diamètre d'environ 5 à 30 nm. A l'intérieur de ces microfibrilles, des régions cristallines se forment, séparées par des régions amorphes

### ***I.3.2. Hémicelluloses***

Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides ramifiés dont les chaînes moléculaires sont plus courtes que celles de la cellulose. Leur degré de polymérisation est de l'ordre de 200 à 300. Les hémicelluloses sont des composants structuraux des parois ; elles représentent 25 à 40% de ces parois.

Les hémicelluloses du bois sont souvent divisées en deux catégories, suivant le sucre principal dont elles sont constituées (et qui peut être obtenu par hydrolyse) :

- Les mannanes, constitués principalement d'unités hexoses (galactopyrannose, glucopyrannose, mannopyrannose, rhamnose)
- Les xylanes, constitués principalement d'unités pentoses (arabinofurannose, arabinopyrannose, xylopyrannose)

Les structures des sucres simples majoritaires sont présentées sur la Figure 6, ci-contre.

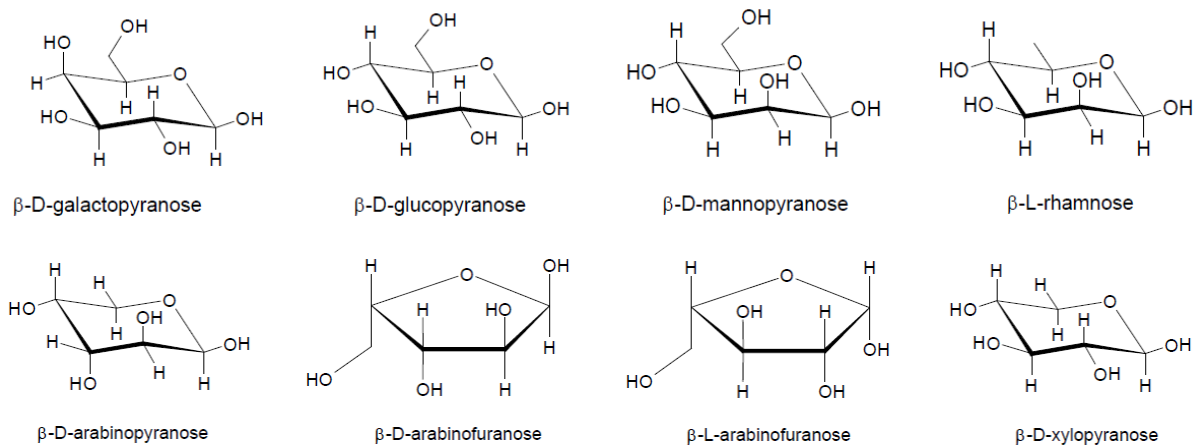


Figure 6 : Structure des sucres simples constitutifs des hémicelluloses : hexoses (en haut) et pentoses (en bas)

Différents types d'hémicelluloses peuvent être distingués :

- les xylanes, majoritaires chez les feuillus,
- les mannanes, généralement dominant chez les résineux,
- les arabinogalactanes, présents dans certains bois, parfois en très faible quantité,
- les pectines, constituant prédominant de la lamelle moyenne.

### a. Les xylanes

Il s'agit de chaînes d'unités xyloses reliées par des liaisons osidiques  $\beta$ -(1,4). Chez les feuillus, l'hémicellulose dominante est l'O-acétylglucuronoxylane, schématisée sur la Figure 7, ci-dessous ; elle est ramifiée, notamment avec l'acide 4-O-méthylglucuronique, lié par liaison osidique  $\alpha$ -(1,2) ; leur degré de polymérisation varie de 100 à 200. Chez les résineux, les xylanes ne sont pas acétylés et ils contiennent des unités arabinofuranose, liées par des liaisons osidiques  $\alpha$ -(1,3) ; les degrés moyens de polymérisation des xylanes des résineux se situent entre 70 et 130, leurs chaînes sont donc plus courtes que celles des feuillus.

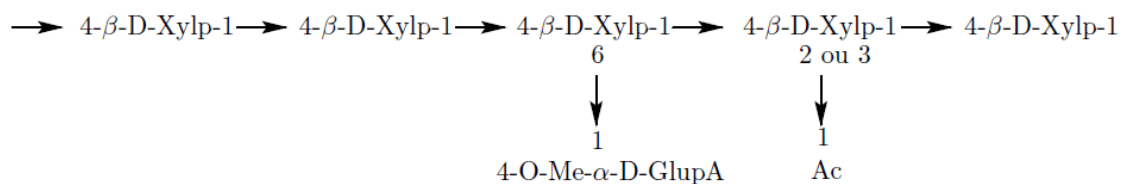


Figure 7 : Schéma de glucuronoxylanes de feuillus

### b. Les mannanes

Les mannanes sont des hétéropolymères constitués d'unités mannose et glucose liées par des liaisons osidiques  $\beta$ -(1,4). Chez les feuillus, les glucomannanes sont des hémicelluloses auxiliaires présentes en quantité vraiment plus faible que les xylanes. Chez les résineux, les galactoglucomannanes, représentés sur la Figure 8, ci-après, peuvent être considérés comme les principales hémicelluloses ; les unités mannoses sont acétylées, et des unités galactopyranose sont

liées à la chaîne principale par des liaisons  $\alpha$ -(1,6). Le degré de polymérisation des mannanes de résineux varie entre 44 et 150.

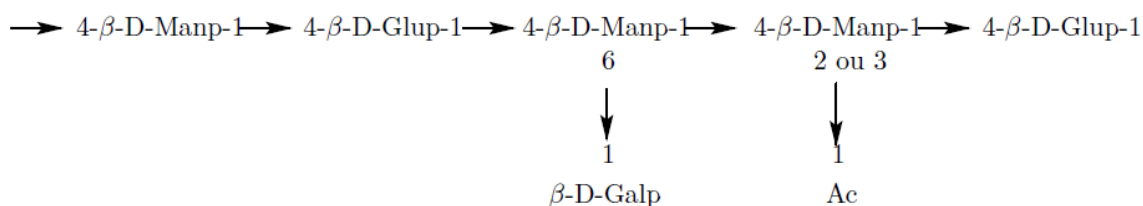


Figure 8 : Schéma de galactoglucomannane de résineux

### c. Les arabinogalactanes

Ils sont essentiellement présents dans le bois de mélèze, mais aussi en très faible quantité dans le bois d'autres essences telles que le pin, l'acacia, le bouleau, l'érable ou le hêtre. La chaîne principale des arabinogalactanes est constituée d'unités galactopyranose liées par liaison osidique  $\beta$ -(1,3) ; elle est extrêmement ramifiée.

### d. Les polysaccharides pectiques du bois

Ces substances pectiques ou pectines sont pour la plupart des homopolysaccharides linéaires, les polygalacturonanes. Les substances pectiques ramifiées sont constituées de rhamnogalacturonane, dont les ramifications sont liées aux unités rhamnose. Les arabinanes et les galactanes sont parfois considérés comme des matières pectiques. Les pectines sont le composé prédominant au sein de la lamelle moyenne ; elles sont principalement localisées dans les tissus jeunes, notamment dans les parois primaires. Leur teneur dans le bois varie de 1 à 3%.

## I.3.3. La lignine

La lignine est, du point de vue quantitatif, la deuxième substance macromoléculaire du bois. Elle représente 20 à 35% du bois selon les essences. Il s'agit d'une macromolécule amorphe et complexe, non linéaire, constituée d'un système aromatique et polyphénolique. Le terme lignines est employé du fait de la grande diversité de leurs structures. Il s'agit de substances d'incrustation dans la paroi cellulaire dont la composition peut être très variable d'une essence à l'autre ; les lignines solidifient les parois cellulaires.

Les lignines résultent de la polymérisation oxydative de trois alcools phénoliques, dont les structures chimiques sont représentées sur la Figure 9. Il s'agit des alcools p-coumarylique (unité hydroxyphényle), coniférylique (unité guaïacyle) et sinapylique (unité syringyle). La structure des lignines ne peut pas être précisément déterminée, car les unités constitutives sont liées entre elles par de nombreux types de liaisons et de manière désordonnée ; en outre, elles sont liées aux autres constituants du bois (liaisons de type benzyléther ou benzylester), ce qui rend leur analyse difficile.

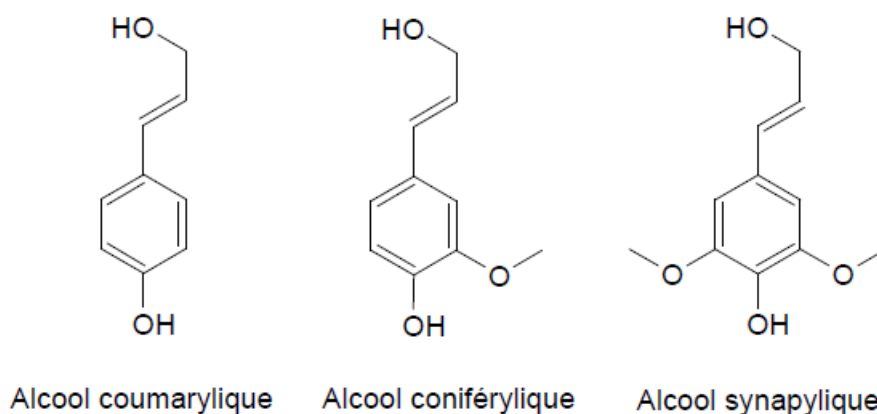


Figure 9 : Structure des trois alcools phénoliques précurseurs de la lignine

Chez les résineux, les lignines se retrouvent principalement dans la paroi secondaire, et en plus faible quantité dans la lamelle moyenne et au niveau des jonctions entre les trachéides. Les lignines du bois de résineux contiennent davantage d'unités guaiacyles. Les lignines du bois de feuillus sont beaucoup plus hétérogènes. Elles se composent d'unités syringyles et d'unités guaiacyles. Elles sont présentes dans les fibres, les rayons ainsi que dans les vaisseaux (10).

### I.3.4. Extractibles

Les extractibles, ou extraits sont des petites molécules libres se trouvant dans le bois ; selon leur nature, ils peuvent être extraits avec différents solvants. La composition et la teneur en extrait varient considérablement selon les espèces, les parties de bois, le site géographique, la saison, l'âge de l'arbre... Le bois peut contenir de 0,5 à 20% en masse d'extractibles. Ces derniers sont particulièrement importants pour le bois : ils lui confèrent sa couleur, son odeur, sa durabilité naturelle, des propriétés esthétique, mécanique et acoustique ; les extractibles peuvent également influencer la transformation du bois, notamment les étapes de collage ou de finition.

#### a. Terpènes et terpénoïdes

Les composés terpéniques sont constitués d'un nombre entier d'unités isoprènes à cinq carbones (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) ; il s'agit donc d'oligomères de l'isoprène, linéaire ou cyclique, qui peuvent être fonctionnalisés. La structure chimique de l'isoprène est donnée par la Figure 10.

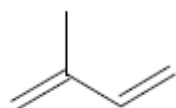


Figure 10 : Structure de l'isoprène

Les terpènes sont des hydrocarbures purs, tandis que les terpénoïdes sont substitués de groupements fonctionnels : alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique... Les composés terpéniques jouent un rôle important dans la défense des arbres contre les micro-organismes et la résistance générale aux maladies. Les sources les plus abondantes de composés terpéniques dans la nature sont les conifères. Chez les résineux, on rencontre toutes les classes de terpènes, alors que les feuillus présentent essentiellement des triterpènes. Les produits terpéniques sont réputés

pour leurs propriétés de défense contre les micro-organismes et leur intérêt dans le domaine pharmaceutique (11).

### *b. Cires et glycérides*

Il s'agit d'esters d'acides gras, de glycérol (glycérides) et d'alcools à longue chaîne (cires). Leur teneur est de l'ordre de 0,1% par rapport à la masse sèche chez *Picea abies* et *Pinus sylvestris*, par exemple. Fengel et Wegener (1984) constatent que le taux d'acides gras est plus élevé chez les feuillus que chez les résineux (9).

### *c. Composés phénoliques*

Les phénols simples sont présents en faible quantité : d'après Jodin (1994), il s'agit de phénols de faible poids moléculaire tels que la vanilline, le coniféraldéhyde, le guaiacylglycérol, le paraéthylphénol et le parahydroxybenzaldéhyde (12).

Le rôle de fongicide et de protection contre les insectes est attribué au stilbène ou 1,2-diphényléthène, et plus généralement aux stilbènes. Ces molécules influencent les propriétés technologiques du bois ; par exemple, il est impossible de produire une pâte chimique par le procédé sulfite acide à partir du bois de Pin.

Les lignanes sont des dimères naturels du phénylpropane. Selon Holmbom *et al.* (2003), le bois de nœud de résineux en contient une quantité spécialement importante (13).

Les flavonoïdes présentent un squelette de base à quinze atomes de carbone, constitué de deux cycles benzéniques reliés par une chaîne carbonée de trois atomes. Ce pont à trois carbones entre les deux phényles est généralement intégré dans un hétérocycle de type pyrone ou pyrane. Selon le degré d'insaturation ou d'oxydation de l'hétérocycle, plusieurs sous-groupes de flavonoïdes sont distingués : les flavones, les flavanes, les flavonols, les flavanones, les isoflavanes, les anthocyanes ... Les flavonoïdes sont des antioxydants puissants ; ils agissent par différents mécanismes, notamment par capture des radicaux libres et par chélation des ions métalliques.

### *d. Tanins*

Les tanins sont définis comme des composés phénoliques solubles dans l'eau, dont la masse molaire se situe entre 500 et 3000 g.mol<sup>-1</sup>. Ils sont capables de précipiter les alcaloïdes, la gélatine et d'autres protéines. Les tanins possèdent la propriété de tanner la peau, c'est-à-dire de la rendre imputrescible en se fixant sur les protéines (collagène) au cours de la fabrication du cuir. Dans les plantes, les tanins ont un rôle de défense et leurs actions peuvent être antioxydante, bactéricide, fongicide, antibiotique...

Deux types de tanins sont retrouvés dans le bois :

- les tanins hydrolysables, gallotanins et ellagitanins, sont des esters d'acide gallique ou digallique et d'un monosaccharide,
- les tanins condensés ou proanthocyanidines sont des oligomères hétérogènes polyphénoliques dont la structure est basée sur les flavan-3-ols et flavan-3,4-diols.

### I.3.5. Constituants inorganiques

Les composés minéraux peuvent être analysés dans les cendres à l'issue de la combustion totale du bois à une température de 600°C à 850°C. Le taux de cendres des bois des zones tempérées est compris entre 0,2% et 0,5%. Les principaux éléments minéraux sont les métaux alcalins et alcalino-terreux : le calcium, le magnésium et le potassium, qui représentent 80% de tous les constituants inorganiques. La composition des cendres varie beaucoup d'une espèce à l'autre ; de plus, elle dépend des conditions environnementales.

### I.4. Le bois : hydrophile, hygroscopique et biodégradable

Les groupements hydroxyles, présents en abondance sur les constituants polymériques des parois cellulaires, sont susceptibles d'interagir fortement avec les molécules d'eau. Le bois est donc un matériau hydrophile, et cela impacte sa mise en œuvre.

#### Hygroscopie et variations dimensionnelles

La teneur en eau du bois ou taux d'humidité du bois est définie comme le rapport entre la masse d'eau contenue et la masse de bois à l'état sec, anhydre :

$$H (\%) = \frac{m_h - m_0}{m_0} * 100$$

- Avec : -  $m_h$  la masse de bois humide
- $m_0$  la masse de bois anhydre
- H le taux d'humidité

L'eau contenue dans les vides cellulaires ou lumen est dite « libre ». Il en résulte que son élimination n'implique pas de retrait. Au contraire, les molécules d'eau présentes dans les parois sont liées ; cette eau liée ne peut être évacuée qu'après élimination de toute l'eau libre. Le point de saturation des fibres (PSF) correspond au taux d'humidité du bois saturé en eau liée, taux en dessous duquel le bois va commencer à sécher en se rétractant. Le point de saturation des fibres se situe, selon les essences, entre 22% et 35% d'humidité ; en moyenne, il correspond à une humidité d'environ 30%. L'élimination de l'eau liée entraîne des déformations, notamment des retraites ; la Figure 11 illustre ce phénomène de rétraction du bois corrélé à l'élimination de l'eau liée.

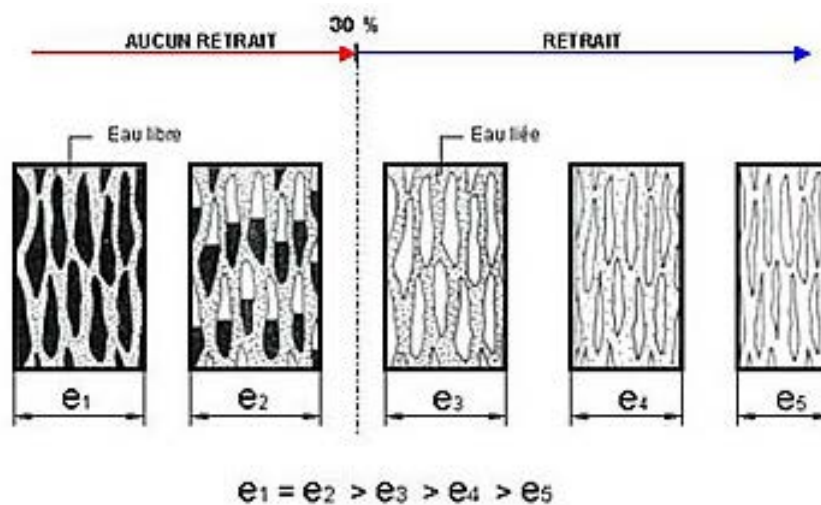


Figure 11 : Illustration du retrait du bois corrélé à l'élimination de l'eau liée (14)

Les parois cellulaires sont à l'origine des propriétés hygroscopiques du bois. En effet, les polymères qui constituent les parois possèdent une importante capacité d'absorption de l'humidité de l'air par l'intermédiaire de leurs groupements hydroxyles ; les hémicelluloses sont plus hygroscopiques que la cellulose, elle-même plus hygroscopique que les lignines. La partie non cristalline de la cellulose (environ 40%) et la surface des cristallites sont accessibles à l'humidité, mais la partie cristalline (environ 60%) ne l'est pas.

Les molécules d'eau se lient aux groupements hydroxyles du bois par des liaisons hydrogène ; ces liaisons peuvent se mettre en place jusqu'à ce que l'humidité du bois atteigne le PSF. Ces mouvements d'eau dépendent directement de la température, de l'humidité relative de l'air ambiant, de la circulation de l'air et des caractéristiques de l'essence de bois.

L'eau se trouve également sous une troisième forme dans le bois : il s'agit de l'eau de constitution, qui fait partie intégrante de la structure chimique du bois. Elle ne peut être libérée que lors de la destruction du matériau, par réaction chimique, combustion ou pyrolyse.

Entre l'état anhydre et le point de saturation des fibres, chaque variation de l'humidité implique des déformations : le bois se rétracte en séchant et gonfle en absorbant l'humidité. Ces phénomènes de retrait et de gonflement sont particulièrement anisotropes. Selon chacune des trois directions du bois – axiale, radiale ou tangentielle – les variations dimensionnelles se manifestent différemment : le phénomène de retrait / gonflement est négligeable suivant la direction axiale (entre 0,1 et 0,3%), en revanche, il est significatif dans les directions radiale et tangentielle. Le retrait tangentiel  $R_T$ , compris entre 5 et 12%, est toujours supérieur au retrait radial  $R_R$ , variable de 3 à 8%. Les rapports moyens entre retrait longitudinal, retrait radial et retrait tangentiel sont approximativement de 1 : 100 : 200. Ceci permet d'expliquer les différentes déformations possibles du bois, en fonction du type de débit : ces déformations sont représentées sur la Figure 12. Ces variations dimensionnelles peuvent être à l'origine de la fissuration du bois (15).

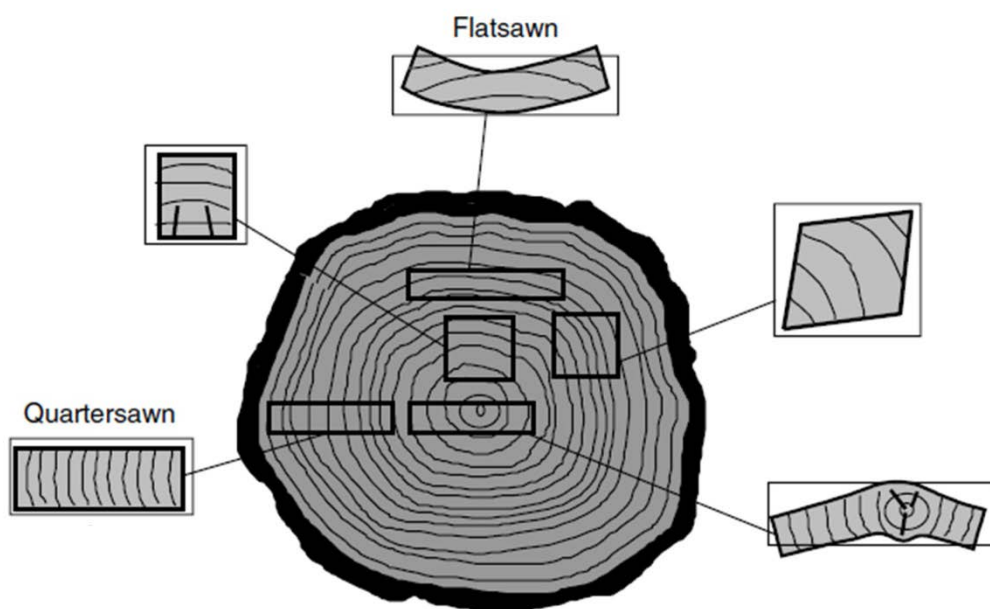


Figure 12 : Déformation des sections en fonction du mode de sciage ; la forme obtenue à l'issue du séchage dépend de l'anisotropie entre les retraits radial et tangentiel (15)



La stabilité dimensionnelle est étudiée à l'aide du coefficient de gonflement S, calculé selon l'équation ci-après :

$$S (\%) = \frac{V_{sat} - V_0}{V_0} * 100$$

- Avec :
- S le coefficient de gonflement
  - $V_{sat}$  le volume du bois saturé d'eau
  - $V_0$  le volume du bois anhydre

### *Biodégradation*

Parallèlement aux contraintes physiques causées par l'exposition à l'eau, la présence d'humidité induit des conditions favorables au développement de microorganismes. Par exemple, la dégradation par les champignons lignivores ne peut avoir lieu que si le taux d'humidité du bois dépasse 20%. Les agents de biodégradation sont présentés dans la partie II.1.2, ci-après.

## **II. LA PRÉSERVATION DU BOIS**

La protection du bois contre la dégradation par les facteurs environnementaux, les insectes ou les champignons, se présente comme un défi. En ce sens, de nombreux produits et techniques de préservation ont été développés ; ces méthodes, utilisant des produits biocides, ont été fortement employées par le passé, et sont encore très utilisées aujourd'hui. Depuis les années 1990, des réglementations ont été mises en place dans le but de contrôler ces produits de préservation et leur mise en œuvre. Les produits nocifs pour la santé humaine ou l'environnement ont été interdits, ce qui a conduit au développement de nouvelles méthodes de traitement, dites « non-biocides », correspondant à une partie des objectifs de mon travail de thèse.

### **II.1. Les agents de dégradation du bois**

Les causes de vieillissement du bois sont liées à deux facteurs de dégradation : les agents abiotiques et les agents biotiques. Les agents abiotiques regroupent les attaques physicochimiques telles que les actions du soleil, de l'eau ou du feu. Les agents biotiques, ou biologiques sont les êtres vivants responsables de la biodégradation du bois : les bactéries, les champignons, les insectes et les térébrants marins. Ces agents de dégradation agissent individuellement, ou de manière concomitante.

#### ***II.1.1. Les agents abiotiques***

La sensibilité du matériau bois vis-à-vis des agents de dégradation abiotiques est généralement superficielle. Néanmoins, les variations d'humidité et de température peuvent provoquer la fissuration du bois (déformation, apparition de gerces) et/ou maintenir des conditions propices au développement des microorganismes. Le rayonnement ultraviolet (UV) intégré à la lumière solaire induit la photodégradation de la lignine en surface, avec production de photoproduits colorés. Ce rayonnement lumineux n'impacte que l'aspect esthétique, car la couleur et l'aspect du bois de surface peuvent être modifiés. Les polysaccharides du bois sont relativement inertes à la photodégradation ; par contre, ils peuvent se dépolymériser en présence d'un milieu humide et acide. Il apparaît finalement que le risque principal d'altération structurelle du bois est l'attaque par des agents biologiques.

#### ***II.1.2. Les agents biologiques***

Les pathologies biologiques liées à l'exposition du bois en service sont d'origines diverses : bactéries, champignons, insectes et térébrants marins. Ces organismes biologiques appartiennent à des groupes très divers du monde vivant qui s'attaquent au bois en fonction de leur morphologie, de leurs besoins nutritionnels et de leur mode de reproduction. Pour prévenir les désordres, il est donc nécessaire de connaître les caractéristiques des espèces incriminées, afin de réduire au maximum l'exposition aux risques biologiques. Ces risques dépendent principalement des facteurs environnementaux ; selon le climat, les espèces actives varient.

Pour ces organismes, le bois est attrayant par sa constitution chimique qui représente une bonne source nutritive. Ils peuvent dégrader la cellulose, les hémicelluloses ou les lignines afin d'assurer leur croissance. Selon Rayzal (2002), les dommages qui en résultent se traduisent par une dégradation des qualités esthétiques du bois et une perte des propriétés mécaniques, pouvant aller jusqu'à la ruine du bois infesté (16).

### II.1.2.1. *Les bactéries*

Les bactéries, principalement anaérobies, sont retrouvées dans les bois saturés d'eau. Elles sont présentes dans les bois immergés ou en contact avec le sol. Les bactéries n'ont généralement qu'un effet modéré sur les propriétés mécaniques du bois, sauf après un temps de colonisation très long. Le rôle des bactéries est relativement peu important comparativement à celui des champignons sauf en milieu anaérobique où leur action devient prépondérante. Elles sont parmi les premiers microorganismes à coloniser le bois et agissent souvent en synergie avec les champignons. L'invasion débute par l'attaque des résidus de sève, puis il y a colonisation des ponctuations et dégradation des torus riches en éléments nutritifs. Certaines bactéries peuvent creuser des galeries dans la paroi S2 des cellules du bois, d'où leur appellation de « tunnelling bacteria » ; cela induit une augmentation de la porosité du bois qui peut le rendre plus sensible aux attaques fongiques. Les bactéries sont capables de dégrader l'holocellulose. L'aubier est plus sensible que le bois de cœur, et le bois de printemps est plus sensible que le bois d'été.

### II.1.2.2. *Les champignons*

Les champignons constituent un règne séparé dans la phylogénie du monde vivant. Ces organismes, dépourvus de chlorophylle, ne peuvent synthétiser les éléments nécessaires à leur développement : ils sont hétérotrophes. Ils ne peuvent donc vivre qu'aux dépens de produits carbonés élaborés par d'autres organismes vivants. Selon que les champignons prélèvent la matière organique sur des organismes vivants ou morts, ils sont qualifiés de parasites ou saprophytes respectivement. Les champignons se développant sur le bois en service sont généralement saprophytes. Avec les bactéries et les insectes, les champignons jouent un rôle majeur dans l'équilibre forestier, en décomposant les matières organiques et en les transformant en humus.

#### *a. Biologie – Cycle de développement*

Dans le langage courant, le terme champignon fait référence à la fructification temporaire et visible, le sporophore, d'un organisme plus durable et plus discret dont la structure filamenteuse constitue le mycélium. Ce dernier est constitué d'un ensemble de filaments très fins (0,5 à 0,7  $\mu\text{m}$  de diamètre), les hyphes. Ces filaments sont composés de cellules cylindriques placées les unes à la suite des autres ; ils sont capables de traverser les ponctuations des cellules du bois, se propagent à travers les vides cellulaires des fibres et des vaisseaux et des ramifications peuvent se développer. Les hyphes produisent des enzymes capables de dégrader les macromolécules du bois. Le mycélium se développe, l'accumulation d'hyphes peut former des plaques, les xylostromes, ou des cordonnets, les rhizomorphes ; les photographies de la Figure 13 illustrent ces formations particulières.

Ensuite, dès que les conditions sont favorables, les fructifications, qui sont les organes reproducteurs, se manifestent. Les sporophores produisent les cellules reproductrices appelées spores. La reproduction de l'espèce est ainsi assurée, un sporophore pouvant émettre des milliards de spores, qui sont très résistantes aux conditions extérieures, et disséminées dans la nature par le vent ou certains insectes.

Le cycle de développement de la méréule (*Serpula lacrymans*) est détaillé sur la Figure 14, ci-après.



Figure 13 : *Xylostromes de polypore des caves* (*Donkioporia expansa*), à gauche (17) ;  
*rhizomorphes de mэрule* (*Serpula lacrymans*), à droite (18)

Les champignons requièrent un environnement favorable pour se développer. Ils nécessitent une humidité du bois supérieur à 20%, ont besoin d'oxygène et la température optimale est de 25°C à 30°C. Les champignons s'accommodent généralement bien des milieux légèrement acides.

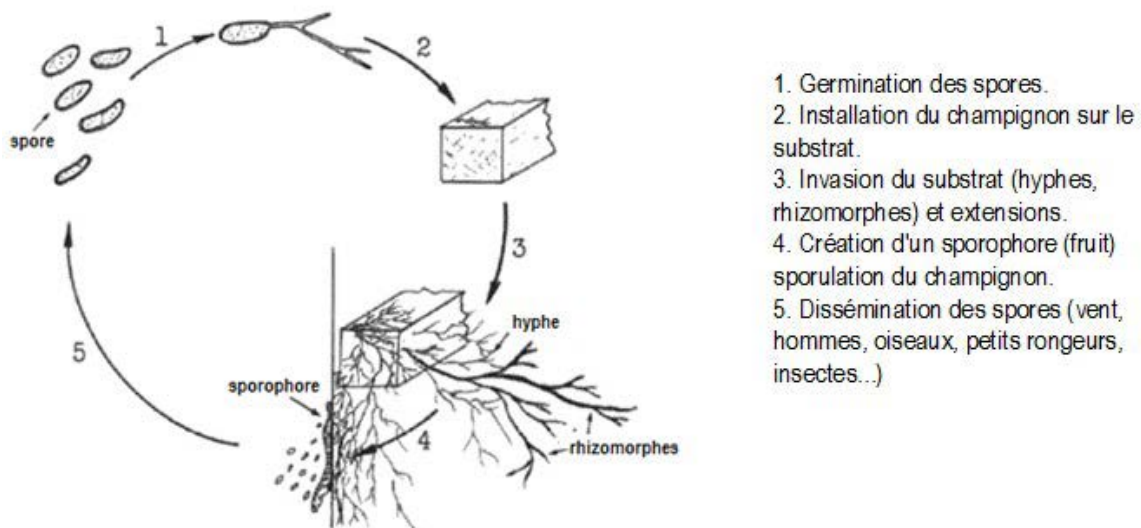


Figure 14 : Cycle de développement de la mэрule (*Serpula lacrymans*) (19)

### b. Champignons lignicoles ou lignivores

Parmi les champignons du bois, on distingue les champignons lignicoles et les champignons lignivores. Les champignons se développant en surface et à l'intérieur du bois sont dits lignicoles ; ils se nourrissent des substances de réserves présentes dans le bois, mais ne possèdent pas les enzymes capables de dégrader les polymères structuraux du bois tels que la cellulose ou la lignine. La plupart du temps, ils produisent des colorations n'impactant que l'esthétique du bois. A l'inverse, les champignons lignivores dégradent les constituants lignocellulosiques, ce qui aboutit à une diminution sérieuse des propriétés mécaniques. Ces agents de pourriture sont à l'origine des dégradations structurelles dans la construction.

Les champignons de coloration comprennent les moisissures, les champignons de bleuissement et les échauffures, tandis que les pourritures peuvent être cubiques, fibreuses ou molles.

### *c. Les champignons de coloration*

Les champignons de bleuissement appartiennent à la classe des Ascomycètes. Ils se nourrissent de substances de réserve du bois, tels que l'amidon, présent dans l'aubier des résineux et des feuillus ; ces champignons apparaissent sur des grumes fraîchement abattues, sur des sciages frais dont le séchage est trop lent ou sur des bois mis en œuvre puis réhumidifiés. Ces mycètes ont un important besoin d'humidité. Ils provoquent l'apparition d'une coloration définitive gris-bleuâtre plus ou moins intense, en profondeur, visible sur les photographies de la Figure 15. Les propriétés mécaniques du matériau sont maintenues, car ces champignons ne s'attaquent pas aux constituants des parois cellulaires. Cependant, la valeur marchande du bois attaqué se trouve diminuée (20). *Aureobasidium pullulans* est un des champignons de bleuissement les plus répandus.



Figure 15 : Photographies des dégradations liées au bleuissement sur bois fraîchement abattus (à gauche), ou en service (à droite) (21)

Les moisissures font également parties de la classe des Ascomycètes. Elles se développent en surface des bois humides, ce qui provoque des taches colorées superficielles, généralement de couleur bleu-verdâtre éliminables après séchage par brossage. Les moisissures ne modifient ni les propriétés mécaniques du bois, ni sa couleur en profondeur. *Aspergillus niger* est un exemple de moisissure.

Les échauffures produisent au départ des dégradations esthétiques, qui peuvent évoluer en pourriture fibreuse avec dégradation de la matière lignocellulosique ; elles apparaissent dans l'arbre sur pied ou dans les grumes stockées en forêt, indifféremment sur feuillus ou résineux. Les échauffures ont besoin d'humidité pour se développer, et disparaissent au séchage. Elles engendrent un changement peu accentué de consistance, accompagné de taches blanches, jaunes à rougeâtre, souvent bordées de noir.

Différentes espèces du genre *Stereum* sont susceptibles d'être rencontrées, en fonction des essences de bois colonisées. *Stereum sanguinolentum* par exemple attaque le bois des résineux, tandis que *Stereum purpureum* est rencontré dans le cas du hêtre (22) ; la Figure 16 illustre les effets des échauffures.





Figure 16 : Développement d'échauffure sur du hêtre, à gauche (23) ; échauffure sur épicéa : sporophore sur une coupe transversale (a) ; décoloration du bois quelques cm sous la surface (b) (24)

#### d. Les champignons de pourriture

Les champignons lignivores disposent de différents systèmes enzymatiques adaptés à la dégradation des différents constituants polymériques des parois cellulaires du bois. Les enzymes dépolymérisent les composants du bois en molécules simples que les champignons consomment pour se développer. Par exemple, plusieurs enzymes, telles que les  $\beta$ -glucosidases, les cellobiohydrolases, ou les endoglucanases convertissent la cellulose en glucose. La résistance mécanique du bois attaqué par les pourritures est grandement altérée, ce qui peut conduire à la ruine d'un ouvrage. Les pourritures diffèrent en fonction des composants cellulaires dégradés. Trois types sont distingués : les pourritures cubiques, les pourritures fibreuses et les pourritures molles. Différentes normes européennes permettent de déterminer la résistance des bois à l'encontre des champignons lignivores (pourritures cubiques ou fibreuses).

Les pourritures cubiques, ou pourritures brunes (brown rot), appartiennent à la classe des Basidiomycètes. Elles attaquent préférentiellement les polysaccharides (cellulose, hémicellulose) ; le bois attaqué brunit et se délite, délimitant des zones plus ou moins cubiques ayant l'aspect du bois calciné, d'où le nom de ces pourritures. Différents mécanismes interviennent dans la dégradation de la matière lignocellulosique : des processus enzymatiques, avec des enzymes hydrolytiques extracellulaires, ou des processus non enzymatiques. Elles se développent indifféremment à l'intérieur ou à l'extérieur des habitations, et sur bois de feuillus ou de résineux. La mérule (*Serpula lacrymans*), le coniophore des caves (*Coniophora puteana*) ou les lenzites (*Gloeophyllum spp*) font partie de cette catégorie. La mérule, illustrée sur les photographies de la Figure 17, ci-dessous, ne nécessite pas des taux d'humidité du bois très élevés pour se développer, son action peut débuter dès 22%. Les agents de pourritures cubiques sont responsables, en France, d'environ 80% des désordres observés dans les habitations.

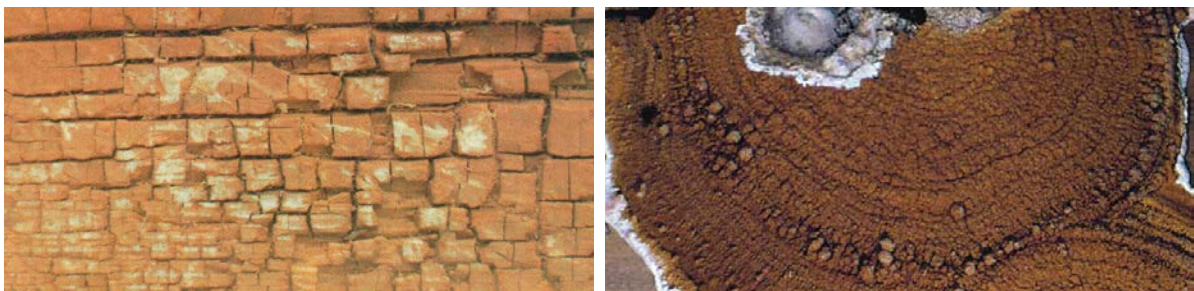


Figure 17 : La mérule : aspect du bois dégradé en « petits cubes » (à gauche) (23) ; fructifications (à droite) (24)

Les pourritures fibreuses, ou pourritures blanches (white rot), appartiennent également à la classe des Basidiomycètes. Elles attaquent préférentiellement les feuillus, et ont des besoins en humidité plus importants que les pourritures brunes. Ces champignons dégradent l'ensemble des constituants macromoléculaires du bois : lignines et polysaccharides sont dégradés simultanément. Le bois altéré est alors ramolli, blanchâtre et des zones d'aspect fibreux apparaissent, d'où l'appellation de ces pourritures : la Figure 18 montre le type de dégradation engendrée. Elles se développent aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur des habitations, où elles sont à l'origine de 20% des désordres observés en France. Ces champignons de pourriture blanche présentent deux systèmes enzymatiques : un système ligninolytique pour la dégradation des lignines, et un système hydrolytique pour la dépolymérisation des polysaccharides. Le polypore des caves (*Donkioporia expansa*) et *Coriolus versicolor* sont des agents de pourriture fibreuse.



Figure 18 : Photographies de bois de bouleau attaqué par la pourriture blanche (à gauche), et de sporophores de *Coriolus versicolor* (à droite) (25)

D'après Eaton et Hale (1993), deux types de pourriture fibreuse peuvent être distinguées : d'une part, celles capables de dégrader simultanément les polymères structuraux - cellulose, hémicelluloses et lignines - dans des proportions similaires (simultaneous white rot), et d'autre part, celles ayant une préférence pour les hémicelluloses et les lignines avant d'attaquer la cellulose (preferential white rot) (26), (27). Les champignons sélectifs peuvent être utilisés dans l'industrie papetière du fait de leurs potentiels de délignification (biopulping) et de blanchissement (biobleaching) des pâtes à papier selon Blanchette et Burnes (1988) (28), (29).

Les pourritures molles (soft rot) appartiennent à la classe des Ascomycètes. Elles sévissent dans des conditions d'humidité particulièrement élevée, et peuvent même dégrader des bois saturés d'eau, en utilisant la faible quantité d'oxygène dissout. Elles apprécient la présence de sels minéraux. Les pourritures molles attaquent plutôt sur les feuillus, mais peuvent également affecter les résineux. Elles consomment principalement les polysaccharides ; des zones de lyse apparaissent à l'intérieur de couche S2 de la paroi cellulaire, ce qui confère au bois dégradé un aspect spongieux ; la surface du bois devient noirâtre, et en séchant, elle est découpée en petits cubes réguliers et peu profonds.

La Figure 19, page suivante, témoigne des dégradations occasionnées par la pourriture molle. Les pourritures molles se développent principalement à l'extérieur des habitations du fait des conditions d'humidité extrême nécessaires, par exemple, lorsque le bois est en contact avec le sol ou un milieu aquatique. Le principal vecteur de la pourriture molle est *Chaetoniium globosum*.





Figure 19 : Aspects du bois dégradé par la pourriture molle

### II.1.2.3. Les insectes xylophages

Les insectes sont des animaux invertébrés appartenant à l'embranchement des arthropodes qui se caractérisent par leur squelette externe, et représentent 80% des espèces animales. Les insectes se distinguent cependant des autres classes d'arthropode par certains caractères morphologiques principaux : trois paires de pattes articulées, corps constitué de trois parties distinctes : la tête, le thorax et l'abdomen.

#### a. Biologie – Cycle de développement

Dans la classe des insectes, trois ordres sont susceptibles de dégrader le bois : les coléoptères, les isoptères et les hyménoptères. Certains d'entre eux s'attaquent aux bois secs ou aux bois mis en œuvre, tandis que d'autres préfèrent les bois frais ou dépérissants, qui renferment un taux d'humidité élevé. Un insecte a « trois vies », représentées sur la Figure 20, ci-dessous : initialement, il se trouve sous forme de larve, qui peut se nourrir de bois ; ce stade larvaire dure généralement la plus grande partie de la vie des insectes xylophages. La larve passe ensuite par un stade nymphal avant de devenir un insecte adulte, ou imago, d'aspect morphologique très différent, prêt à se reproduire et disséminer ses œufs.

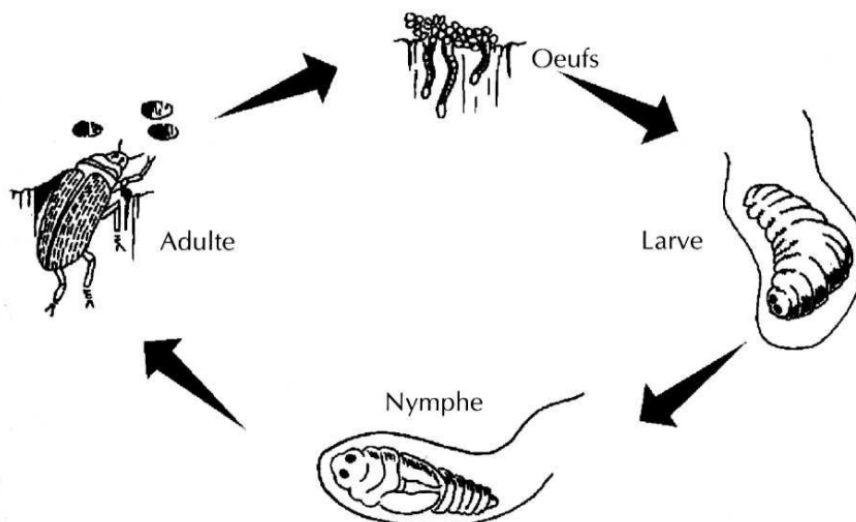


Figure 20 : Cycle de développement des coléoptères lignivores (21)



Selon les cas, c'est l'insecte ou sa larve qui est responsable des dégâts causés dans le bois ; les dégâts peuvent être considérables pour les constructions bois. La morphologie des larves est adaptée à la vie dans le bois : celles-ci sont molles, aveugles, blanches, leurs pattes sont réduites ou absentes et elles disposent d'un système digestif adapté. En effet, la cellulose est la source de carbone des insectes. Pour la digérer, ces derniers possèdent des cellulases ou hébergent dans leur tube digestif divers microorganismes symbiotes, qui prédigèrent le bois. Chaque insecte dégrade spécifiquement certaines essences plutôt que d'autres. Il existe également des insectes uniquement lignicoles (30).

Parmi les insectes xylophages, trois types principaux sont distingués :

- Les ravageurs primaires, qui sont des insectes capables de causer des dégâts directs à un arbre ou un arbuste sain et en pleine sève.
- Les ravageurs secondaires, qui au contraire, sont incapables de vivre aux dépens d'un arbre sain et se développent majoritairement sur des arbres affaiblis par des maladies, des champignons, d'autres insectes ou en mauvais état physiologique. Toutefois, ces xylophages secondaires sont également capables de dégrader les bois fraîchement abattus.
- Les ravageurs tertiaires s'attaquent au bois sec ou au bois mis en œuvre, et privilégient les éléments en bois d'humidité inférieure à 20%. Ils présentent beaucoup plus de risque pour le bois mis en œuvre dans la construction ; en effet, une même pièce de bois peut être altérée par plusieurs générations d'insectes successives, ce qui conduirait à sa ruine.

Néanmoins, certains insectes sont capables de se développer quelle que soit l'humidité du bois.

### ***b. Les insectes du bois frais : ravageurs primaires et secondaires***

Ces insectes xylophages vivent dans du bois dont le taux d'humidité est élevé (frais de coupe). Ils peuvent également se trouver sur les arbres dépérissant ou sur les grumes fraîchement abattues. Il s'agit notamment des bostryches, des scolytes, des sirex, et plus rarement, des abeilles ou des fourmis charpentières.

En tant qu'insectes du bois frais, ils ne représentent pas une menace pour les ouvrages en bois, auxquels sont destinés les traitements de préservation. C'est pour cette raison que nous ne détaillerons pas davantage cette partie.

### ***c. Les insectes du bois sec : ravageurs tertiaires***

Ces insectes peuvent se développer dans le bois sec, s'en nourrir et s'y reproduire. Ils sont particulièrement dangereux pour le bois mis en œuvre dans la construction. Il s'agit principalement de différentes espèces de coléoptères et de termites. Les précisions concernant ces insectes sont données dans les paragraphes ci-après.

#### Ordre des coléoptères

##### Capricorne des maisons

Le capricorne des maisons (*Hylotrupes bajulus*) appartient à la famille des Cerambycidae. Il attaque le bois des résineux, seulement dans l'aubier s'il est différencié. Les essences européennes sensibles sont notamment les pins, le douglas, le mélèze, l'épicéa et le sapin. La larve creuse des galeries dans le bois qui ne sont apparentes que lorsque l'insecte sort. La larve vit en moyenne trois à cinq ans, parfois dix ans, période variable selon l'essence de bois et sa valeur nutritive, et

dépendante des conditions de température et d'humidité ; en effet, la larve peut être soumise à des températures trop élevées ou trop basses, et dans ce cas, elle a la capacité de se mettre au repos en attendant que la température redevienne clémente. La présence du capricorne peut être détectée par la présence des trous d'émergence des adultes, de section ovale et de six à dix millimètres de large. Le capricorne des maisons occasionne des dommages importants en France, et il pourrait être le pire nuisible du bois en Europe centrale. En outre, il peut vivre dans les résineux secs sur pied (31). La Figure 21, ci-dessous, montre des photographies d'une larve et d'un imago de capricorne, ainsi que l'aspect des dégâts occasionnés par les capricornes.



Figure 21 : Photographies d'une larve de capricorne des maisons, d'un imago et de l'aspect des dégâts occasionnés dans le bois (23)

### Hespérophane

Comme le capricorne, l'hespérophane (*Hesperophanes cinereus*) fait partie de la famille des Cerambycidae. Il s'agit d'un insecte proche du capricorne, excepté qu'il vit dans le bois des feuillus, et uniquement dans l'aubier lorsque le bois parfait est duraminisé (23). Les essences sensibles sont notamment le chêne, le peuplier, le noyer, le hêtre, le merisier. La durée de son cycle de développement est plus courte que celle du capricorne, de l'ordre de deux ans. Les galeries creusées par les larves sont plus grandes et les trous de sortie des insectes plus nombreux que pour le capricorne.

### Lyctus

Deux espèces de lyctus sont présentes en France : la principale est *Lyctus Brunneus*, et la seconde *Lyctus linearis*, qui est beaucoup moins répandue en France. Ils appartiennent à la famille des Lyctidés. Ils ont été introduits en Europe par l'intermédiaire du commerce de bois tropicaux. Ces insectes de petite taille – trois à six millimètres de longueur – attaquent principalement les feuillus riches en amidon, indigènes ou tropicaux, dont le diamètre des vaisseaux est supérieur à 50 microns ; en effet, les femelles pondent dans ces vaisseaux à l'aide d'une tarière de ponte. Ainsi, les résineux ne sont jamais attaqués, car ils ne possèdent pas de vaisseaux. Le cycle de développement des lyctus dure un an en moyenne en zone tempérée, contre trois à six mois en zone tropicale. Le bois doit contenir une quantité importante d'amidon. Certaines essences tropicales peuvent d'ailleurs être dégradées jusqu'au bois parfait, car il peut contenir suffisamment d'amidon. Les galeries creusées par les lyctus sont rondes et parallèles au fil du bois. Les lyctus sont détectables de par la présence des trous d'émergence des insectes adultes, de forme circulaire et d'un diamètre de un à deux millimètres, et de vermoulure extrêmement fine ayant la consistance de la farine (32) ; les trous d'émergence sont visibles sur la Figure 22, ci-contre.



Figure 22 : *Lyctus linearis* adulte et trous d'émergence (33)

### Vrillettes

Elles font parties de la famille des Anobiidés. Les deux représentants les plus fréquemment rencontrés dans les bois secs sont la grosse vrillette (*Xestobium rufovillosum*) et la petite vrillette (*Anobium punctatum*).

La grosse vrillette est également appelée « horloge de la mort » du fait du mode de communication entre les insectes : les mâles à la recherche des femelles cognent sur les parois des galeries, produisant des bruits secs et réguliers. La larve peut mesurer jusqu'à onze millimètres, tandis que l'imago mesure cinq à sept millimètres de long. La grosse vrillette infeste préférentiellement les bois morts, feuillus ou résineux, attaqués au préalable par des champignons lignivores, qui ramollissent le bois tout en l'enrichissant en azote ; les larves se développent pendant un à dix ans. Présente en milieu urbain, la grosse vrillette peut aussi se rencontrer dans la nature, où elle se développe dans les vieilles souches et les troncs d'arbres en décomposition.

La petite vrillette mesure trois à six millimètres de long. Cet insecte affectionne également les bois déjà attaqués par un champignon ; elle se développe dans des lieux humides, tels que les châteaux ou les églises. Toutes les essences indigènes, feuillues ou résineuses, sont sensibles ; la dégradation se propage au bois parfait s'il n'est pas duraminisé ou s'il est colonisé par des champignons de pourriture. Les essences tropicales sont résistantes. Les larves se nourrissent de bois pendant un à quatre ans. La petite vrillette est l'un des parasites les plus importants s'attaquant aux biens culturels tels les sculptures ou les tableaux ; elle apprécie également les escaliers ou les sols en bois. Elle se trouve aussi dans la nature.

Selon Martinez (2008), la présence des vrillettes est détectable par les trous circulaires d'émergence des adultes, d'un diamètre de deux à quatre millimètres pour la grande vrillette et de un à trois millimètres pour la petite vrillette ; il y a également apparition de vermoulture granuleuse. Les vrillettes creusent des galeries rondes dans le sens du fil du bois (34).

### Ordre des isoptères

#### Termites

Les termites, dont le nom vient du latin « *termes* » qui signifie vers rongeurs, sont des insectes sociaux ; contrairement aux autres xylophages, ils vivent en société et ne peuvent pas vivre isolément. Elles sont également appelées « fourmis blanches ». Il existe environ 2700

espèces de termites dans le monde, majoritairement réparties entre les tropiques, mais seules 75 espèces sont réellement dangereuses pour les constructions. Les termites sont classés en trois catégories : les termites souterrains (famille des Rhinotermitidae, *Reticulitermes lucifugus*, *Reticulitermes santonensis*, genres Heterotermes et Coptotermes), les termites de bois sec (famille des Kalotermitidae, *Kalotermites flavicollis*, *Cryptotermes brevis*) et les termites arboricoles (genre Nasutitermes) (35). Ce sont les termites souterrains, du genre *Reticulitermes*, qui pose le plus de problèmes vis-à-vis du bois mis en œuvre dans les constructions.

Les termites sont des insectes sociaux vivant en colonies organisées en différentes castes : ouvriers, soldats, nymphes, reproducteurs (sexués imaginaires et sexués de remplacement ou néoténiques) et larves cohabitent. Avec une forte division du travail et une minutieuse spécialisation des tâches, les termites font preuve d'efficacité collective. Leur polymorphisme est important : la morphologie des individus de chaque caste est adaptée à leur fonction, comme le montrent les photographies de la Figure 23, ci-dessous. Le cycle de développement des termites souterrains est exposé sur la Figure 24.



Figure 23 : Photographies de termites ; de gauche à droite : ouvrier, soldat et adulte ailé (23)

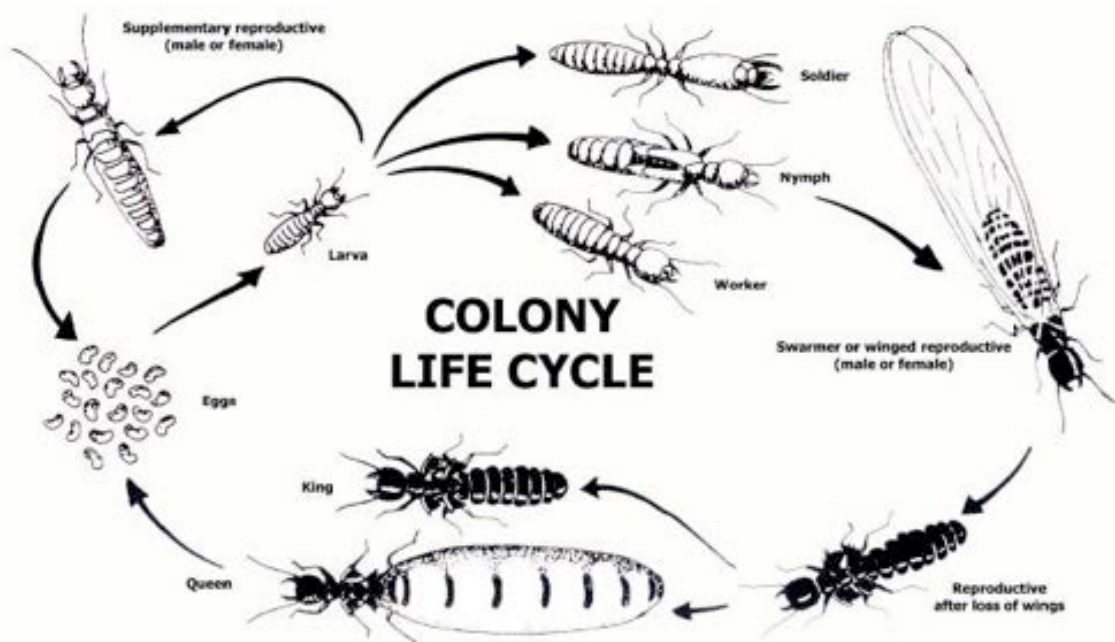


Figure 24 : Cycle de développement des termites souterrains (36)



De plus, selon Grassé (1984), les termites se propagent soit de façon naturelle, par essaimage ou par marcottage, qui consiste en la propagation de proche en proche par scission de la colonie en plusieurs sous-unités qui vont rapidement devenir indépendantes, soit du fait des activités humaines par transport de bois infestés vers un site qui ne l'était pas auparavant : c'est le bouturage (37).

Les termites se nourrissent de la cellulose (bois, papier, carton, certains tissus...) qu'ils dégradent par l'intermédiaire de microorganismes avec lesquels ils vivent en symbiose. Le bois attaqué prend un aspect feuilleté, qui résulte de l'attaque différentielle du bois de printemps, plus tendre, par rapport au bois d'été. De ce fait, les termites sont de redoutables agents de dégradation du bois et ils engendrent des dégâts structuraux importants. D'après le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer (2010), toutes les essences sont susceptibles d'être attaquées à l'exception du robinier faux-acacia (*Robinia pseudoacacia*) et de quelques feuillus tropicaux (Doussié, Ipé, Azobé...) (38).

### II.1.2.4. Les térébrants marins

Lorsque le bois est immergé dans l'eau, il est à l'abri des insectes et des champignons ; sa conservation ne devrait pas poser de problèmes. Si cela est vrai pour les bois immergés en eau douce, il n'en est rien pour ceux immergés dans des eaux salées ou saumâtres. En effet, ces eaux recèlent d'organismes foreurs marins ou térébrants marins. Ils sont dits térébrants, car ils peuvent, à échelle macroscopique, percer, creuser et dégrader les bois immergés, voire des roches dures. Selon Rayzal (2002), trois types sont distingués parmi ceux-ci : les tarets, les pholades et certains crustacés (16).

#### Les tarets

Les tarets (*Teredo navalis*) sont des mollusques bivalves vermiformes, qui s'attaquent aux bois immergés dans l'eau de mer ou l'eau saumâtre. Il s'agit de mollusques perforants : à l'état larvaire, ils dérivent dans le plancton pendant quelques semaines, puis ils pénètrent dans le bois par un orifice imperceptible. Les tarets sont composés d'un corps cylindrique, long, mou, fragile, entouré d'un manchon calcaire très mince, d'un pied et d'une coquille servant de râpe pour creuser le bois dont ils se nourrissent ; cela engendre des galeries qui sont plutôt parallèles au fil du bois, d'un centimètre de diamètre et jusqu'à un mètre de longueur. L'impact des tarets est très nuisible pour les coques de bateau, les poutres de ponton, les pilotis des ouvrages portuaires ou des digues en bois. Les dégâts occasionnés dans le bois sont illustrés par les photographies de la Figure 25, ci-dessous.



Figure 25 : Aspects des bois dégradés par les tarets ; à droite, les parois des cavités sont recouvertes d'un enduit calcaire de couleur blanche (23)

### Les pholades

Les pholades sont une famille de mollusques marins ressemblant à des petites moules. Ils se fixent dans le bois et utilisent leur coquille asymétrique pour forer dans le bois immergé : ils creusent des loges dont les dimensions moyennes sont deux centimètres de diamètre par six centimètres de profondeur. Ils peuvent même creuser des loges dans des pierres calcaires.

### Les crustacés

Il s'agit des limnaires, appartenant au genre *Limnoria*, sont de petits crustacés marins d'environ quatre millimètres de long. Ils sont xylophages et foreurs superficiels, et vivent en colonies sur les coques des bateaux, les pieux (bouchots à moule), constructions diverses et plus généralement tout substrat de bois. À la différence du mode de vie sédentaire privilégié par le taret, les limnaires adultes se développent à la surface du bois et restent mobiles. Ils sont armés de solides mandibules à l'aide desquelles ils creusent de petits abris dans le bois. Une attaque de limnaires résulte en la création d'un vaste réseau de galeries à la surface du bois. Celles-ci ont un diamètre de un à trois millimètres avec des ouvertures régulièrement espacées pour permettre la respiration. L'espèce *Limnoria lignorum* est théoriquement la plus commune ; elle joue un rôle très important dans le recyclage des bois divers apportés par les fleuves à la mer. En ce qui concerne les pieux enfoncés dans le sédiment, l'attaque se produit juste au-dessus du sol ; elle se traduit par une taille en "pointe de crayon" qui aboutit à leur rupture (39).

Il existe également le genre *Chelura*, qui regroupe des crustacés de très petite taille dont certaines espèces forent les bois immergés en eau de mer.

### Essences de bois naturellement résistantes aux térébrants marins

Certaines essences de bois tropical ne craignent pas les térébrants marins ; trois critères de bases permettent d'expliquer la résistance naturelle de ces essences aux xylophages marins : tout d'abord, il s'agit de bois très denses à grain fin ou très fin (azobé, bilinga, ipé), empêchant la pénétration des tarets dans le bois. Ensuite, plus la teneur en silice est élevée, plus la résistance aux tarets est importante (angélique, bangkirai, teck), et enfin, le bois peut contenir des huiles essentielles ou des molécules ayant une action répulsive (grapia, greenheart, itauba).

Finalement, il est aisé de constater que le bois est confronté à de nombreux ravageurs, dans tous types de milieux. Selon les essences employées, il sera ou non nécessaire d'effectuer un traitement de préservation dépendant des applications auxquelles le bois est destiné.

## **II.2. Durabilité naturelle**

La durabilité naturelle des bois est définie par la norme NFX 40-002 (1983) (40) : il s'agit de la « Durabilité que présente un bois, dans des conditions données, en absence de tout traitement de préservation ». La norme NF EN 350-1 (1994) (41) définit la durabilité naturelle comme la « Résistance intrinsèque du bois aux attaques d'organismes destructeurs ». En d'autres termes, la durabilité naturelle d'une essence de bois atteste de sa résistance naturelle face aux attaques biologiques.

Les variations observées dans la durabilité naturelle des essences dépendent du potentiel génétique de l'arbre et dans une moindre mesure de ses conditions environnementales de croissance.

L'état biologique des bois impacte la capacité de biodégradation : l'aubier est toujours périssable, le bois parfait non duraminisé a une durabilité proche de celle de l'aubier, le duramen est généralement durable bien qu'il puisse exister des variations importantes selon les essences. La durabilité du bois d'un même arbre varie aussi selon la hauteur : c'est la bille de pied qui fournit le bois le plus durable. La présence de molécules nutritives (amidon dans l'aubier), la nature des différents éléments anatomiques du bois ainsi que leur forme, et la dureté du bois influencent directement la susceptibilité de l'essence à être biodégradée.

La durabilité des essences comportant un duramen différencié est liée à la présence de substances toxiques pour les agents biologiques. Ces molécules sont des extractibles du bois ; elles peuvent être de nature phénolique et fonctionnent tels des « biocides naturels ». Il s'agit par exemple des polyphénols (stilbènes, flavonoïdes), des terpènes, des tropolones ou encore des tanins.

La norme NF EN 350-2 (1994) « Guide de la durabilité naturelle du bois et de l'imprégnabilité d'essences de bois choisies pour leur importance en Europe » donne des informations sur la durabilité naturelle de nombreuses essences commercialisées en France (42). Ainsi, il existe cinq niveaux de durabilité naturelle vis-à-vis des champignons lignivores et trois niveaux de durabilité naturelle vis-à-vis des termites ; ils sont présentés dans les Tableaux 4 et 5, ci-dessous.

*Tableau 4 : Classes de durabilité naturelle vis-à-vis des champignons lignivores (16)*

<b>Classes de durabilité naturelle</b>	<b>Description</b>	<b>Exemples</b>
1	Très durable	Robinier, padouk, doussié
2	Durable	Châtaignier, chêne
3	Moyennement durable	Douglas, mélèze, sapelli
4	Faiblement durable	Sapin, épicéa, okoumé
5	Non durable	Hêtre, peuplier, charme, frêne

*Tableau 5 : Classes de durabilité naturelle vis-à-vis des termites (16)*

<b>Classes de durabilité naturelle</b>	<b>Description</b>	<b>Exemples</b>
D	Durable	Robinier, doussié, ipé
M	Moyennement durable	Châtaignier, chêne
S	Sensible	Douglas, pins, sapin, épicéa, hêtre, peuplier, mélèze

### **II.3. L'imprégnabilité du bois**

D'après la norme NF EN 350-2 (1994), l'imprégnabilité est définie comme la « facilité avec laquelle un bois peut être pénétré par un liquide (comme par exemple un produit de préservation) » (42).

L'imprégnabilité du bois est très variable selon les essences : certaines sont très bien imprégnables tandis que d'autres se révèlent réfractaires. L'aubier est plus facilement imprégnable que le bois parfait, ce dernier étant peu ou non imprégnable pour la plupart des essences où il est différencié.

Les classes d'imprégnabilité définies par la norme NF EN 350-2 sont présentées dans le Tableau 6, ci-dessous.

Tableau 6 : Classification de l'imprégnabilité du bois (selon NF EN 350-2) (42)

Classes d'imprégnabilité	Description	Explication
1	Imprégnable	Facile à traiter, le bois scié peut être pénétré complètement avec un traitement sous pression sans difficulté
2	Moyennement imprégnable	Assez facile à traiter ; habituellement, une pénétration complète n'est pas possible, mais après deux à trois heures de traitement sous pression, une pénétration latérale de plus de six millimètres peut être atteinte dans les résineux, et dans les feuillus, une large proportion de vaisseaux peut être pénétrée
3	Peu imprégnable	Difficile à traiter ; trois à quatre heures de traitement sous pression ne peuvent donner plus de trois à six millimètres de pénétration latérale
4	Non imprégnable	Virtuellement impossible à traiter, peu de produit de préservation absorbé même après trois ou quatre heures de traitement sous pression ; pénétrations latérale et longitudinale minimales

Selon la définition de Rayzal (2002), deux types d'essences sont considérées comme imprégnables :

- d'une part, les essences à aubier et bois parfait non différenciés, imprégnables dans tout leur volume, telles que le hêtre, l'aulne, le charme ou l'érable,
- d'autre part, les essences à aubier différencié qui contiennent un duramen, et dont l'aubier au moins est entièrement imprégnable, comme par exemple les pins, largement répandus sur le marché du bois traité.

Ces essences permettent d'atteindre tous niveaux de traitement dès lors que le procédé est adapté.

Les essences réfractaires sont par différence, toutes celles qui ne sont pas imprégnables au sens de la définition précédente, soit en totalité, soit dans leur aubier. Comme précédemment, les essences à aubier non différencié telles que le frêne, l'épicéa ou le sapin, sont distinguées des essences à duramen : châtaignier, douglas, mélèze, western red cedar.

## II.4. Le principe des classes d'emploi du bois

L'évaluation des risques d'altération biologique, l'identification des zones sensibles et la nature du traitement de préservation éventuel se déterminent d'après les cinq classes d'emploi, dont l'ancienne appellation était « classes de risques ».

Une classe d'emploi correspond aux différentes situations en service auxquelles peuvent être exposés le bois et les produits à base de bois. A chaque classe d'emploi correspondent les potentialités d'attaque par différents agents biologiques d'altération des propriétés du bois ou des produits à base de bois

Il existe 5 classes d'emploi, définies par la norme européenne NF EN 335 (2013) « Durabilité du bois et des matériaux à base de bois - Classes d'emploi : définitions, application au bois massif et aux matériaux à base de bois » (43). Elles sont présentées dans le Tableau 7, ci-contre.



Tableau 7 : Récapitulatif des classes d'emploi et des agents biologiques attaquant le bois et les matériaux à base de bois (44)

Classe d'emploi	Usage général <sup>a</sup>	Occurrence des agents biologiques <sup>b, c</sup>				
		Champignons de coloration	Champignons lignivores	Coléoptères	Termites	Térébrants marins
1	A l'intérieur, au sec	-	-	U	L	-
2	A l'intérieur ou sous abri, non exposé aux intempéries. Possibilité de condensation d'eau	U	U	U	L	-
3	A l'extérieur, au-dessus du sol, exposé aux intempéries Si subdivisée : 3.1 conditions d'humidifications courtes, 3.2 conditions d'humidifications prolongées	U	U	U	L	-
4	A l'extérieur en contact avec le sol et/ou l'eau douce	U	U	U	L	-
5	Immergé dans l'eau salée de manière régulière ou permanente	U <sup>d</sup>	U <sup>d</sup>	U <sup>d</sup>	L <sup>d</sup>	U
U = omniprésent en Europe et au sein de l'UE      L = présent localement en Europe et au sein de l'UE						
<sup>a</sup> Il existe des cas limites et des cas extrêmes d'utilisation du bois et des matériaux à base de bois. Il peut en résulter l'affectation d'une classe d'emploi différente de celle définie dans la présente norme (voir Annexe B). <sup>b</sup> Il n'est pas nécessaire de protéger le bois contre tous les agents biologiques énumérés, car ceux-ci peuvent ne pas être présents ou ne pas avoir d'importance économique dans toutes les conditions de service de toutes les régions géographiques, ou encore ne pas pouvoir attaquer certains matériaux à base de bois en raison de leur constitution spécifique. <sup>c</sup> Voir annexe C. <sup>d</sup> La partie de certains éléments d'ouvrage située au-dessus de l'eau peut être exposée à tous les agents biologiques mentionnés ci-dessus.						

## II.5. Durabilité conférée

Lorsque la durabilité naturelle d'une essence est insuffisante, par rapport à l'emploi prévu et aux risques associés, le recours au traitement de préservation du bois est nécessaire. Cela se produit principalement pour des raisons économiques, notamment lorsque l'utilisation d'essences locales moins coûteuses et disponibles, mais non durables est privilégiée. Le traitement de préservation consiste à protéger un certain volume du bois. La protection correspond à une exigence de pénétration d'un produit caractérisé par son spectre d'efficacité et la quantité à laquelle il présente cette efficacité, qui caractérise la valeur critique. Le choix d'un traitement de préservation est fait en accord avec les exigences de rétention et de pénétration spécifiées dans la norme NF EN 351-1 (45). L'objectif est alors d'assurer un comportement de service satisfaisant selon la classe d'emploi considérée.

L'exigence de rétention représente la quantité de produit de préservation du bois prescrite dans la zone d'analyse. Elle est exprimée en grammes de produit par mètre carré pour les procédés d'application superficielle et en kilogrammes de produit par mètre cube pour les procédés par imprégnation. Elle est déduite de la valeur critique de différentes manières en fonction de la méthode d'essai concernée.

L'exigence de pénétration correspond à la profondeur minimale que doivent atteindre dans le bois les matières actives du produit de préservation. Les principales classes de pénétration sont présentées dans la norme NF EN 351-1 (45).

Les exigences de rétention et de pénétration varient selon les classes d'emploi, le procédé d'application, les organismes contre lesquels le produit de préservation doit apporter une protection et selon qu'il s'agit de résineux ou de feuillus.

### II.6. Prévention constructive

La prévention constructive a pour objectif la diminution des risques d'attaques sur le bois ; elle consiste à mettre en œuvre du bois sec et sain, ayant une durabilité naturelle adaptée à sa situation, dans des conditions de ventilation convenables et en limitant au maximum les zones d'eau stagnante ou d'infiltration ; ce dernier point est très important : l'eau ne doit pas pénétrer le bois, ou sinon, il faut que l'eau puisse s'évacuer rapidement. En maintenant un taux d'humidité du bois inférieur à 20%, les conditions nécessaires au développement des champignons seront évitées. D'après Trouy et Triboulot (2012), il y a lieu de prendre certaines précautions : permettre l'évacuation des eaux de pluie, éviter les pièges à eau (pas de grandes surfaces planes, assemblages simplifiés et protégés) ou les contacts avec le sol (sabot métallique en pied de poteau), protéger les coupes transversales plus perméables, car les fibres du bois de bout sont coupées (30).

D'une façon générale, le choix de l'essence, la ventilation, la conception des détails (assemblages, bois de bout), le type de débits, la géométrie de la construction, les revêtements et les ponts thermiques pour éviter les points de condensation sont à étudier de manière approfondie lors de la conception d'un bâtiment.

### II.7. Méthodes de préservation du bois

En fonction de l'environnement dans lequel il est placé, le bois subira des agressions abiotiques (eau, UV, feu) et/ou biologiques (champignons, insectes, organismes marins) ; en effet, le bois n'est pas imputrescible. Ainsi, le choix de l'essence de bois et éventuellement d'un traitement de préservation adapté, de même que les conditions de mise en œuvre, doivent être en adéquation avec la classe d'emploi du bois. Ces paramètres permettent de garantir la durée de vie d'un ouvrage en bois.

Il existe différentes techniques de préservation du bois pouvant être utilisées afin d'assurer la durée de vie d'un ouvrage en bois. L'imprégnation du bois par des produits de préservation constitue encore actuellement la méthode la plus répandue. Parallèlement, de nouveaux procédés tels que le traitement thermique ou les modifications chimiques connaissent un essor important (21) ...

Une autre méthode assurant la conservation du bois consiste à maintenir le taux d'humidité au-delà de 80%, ce qui prive les mycètes d'oxygène et empêche leur développement. Pour cela, les bois sont soit immergés, soit aspergés. Ces méthodes sont utilisées pour la conservation des billons de bois ; en effet, la conservation par aspersion est préconisée par la Fédération des Industries du Bois d'Aquitaine (46) pour le stockage des grumes de sciage. En revanche, l'immersion dans l'eau de mer est déconseillée du fait de la présence des térébrants marins.

### *II.7.1. Imprégnation du bois*

Un traitement de préservation par imprégnation est caractérisé par un produit de préservation, le procédé adapté à ce produit et à l'utilisation prévue du bois traité.

#### *II.7.1.1. Différentes techniques d'imprégnation du bois*

Le bois peut être traité selon différents procédés. Il existe des techniques permettant de traiter le bois plus ou moins en profondeur en fonction du type d'usage auquel il est destiné. Sont ainsi distingués les traitements les plus superficiels des différents traitements permettant une imprégnation en profondeur. D'une part, le badigeonnage, l'aspersion, le trempage et le déplacement de sève assurent un traitement en surface du bois. D'autre part, les dispositifs de traitement en autoclave de type vide / pression, ou l'imprégnation axiale, garantissent une imprégnation des fibres du bois en profondeur. Le type de traitement et la nature du produit utilisé conditionnent le type d'application envisageable pour le bois traité (21).

Le badigeonnage consiste à appliquer le produit au pinceau, c'est la technique la plus simple. Les produits appliqués en aspersion tombent en une fine pulvérisation sur le bois ; ce type d'application est réalisé en industrie à l'aide de tunnels d'aspersion. Le trempage nécessite des bacs dans lesquels les pièces de bois sont immergées complètement dans le produit de préservation, qui pénètre le bois par capillarité. L'absorption de produit peut être importante dans les premiers instants du trempage, qui doit se prolonger au minimum trois minutes. Le bois doit avoir une humidité initiale supérieure à 50 %, puis après traitement, il est stocké à l'abri une dizaine de jours afin de permettre aux ions de diffuser dans le bois (migration des ions de la phase aqueuse la plus concentrée vers la moins concentrée). Ces trois techniques sont valables pour des traitements superficiels et ne permettent pas une imprégnation à cœur ; les produits employés sont essentiellement des produits organiques, des émulsions ou des produits lessivables comme le bore. Ces méthodes confèrent au bois une durabilité adaptée aux classes d'emploi 1 et 2.

Le déplacement de sève est un procédé de traitement mettant à profit les voies naturelles de conduction de la sève ; il est mis en œuvre sur des bois fraîchement abattus : la base du rondin, du côté de l'appareil racinaire, est mise à tremper dans le produit de préservation, qui remplace progressivement toute la sève. Cette méthode peut être employée de façon artisanale, ou industriellement : le procédé Boucherie repose sur ce principe de déplacement de sève. Le produit imprégné est alors localisé dans l'aubier. De même, l'imprégnation axiale s'appuie en partie sur ce principe ; le paragraphe II.7.1.2 est consacré au traitement par déplacement de sève, et plus particulièrement à l'imprégnation axiale.

Pour le procédé de trempage chaud/froid, le bois est chauffé à 80 °C pendant une à deux heures afin que l'air contenu dans les cellules du bois se dilate. Le bois est immergé dans le produit de préservation froid. S'en suit une chute de température provoquant la contraction de l'air préalablement dilaté et finalement l'aspiration du produit à l'intérieur des cellules du bois. Ce traitement peut permettre d'atteindre la classe d'emploi 3.

Enfin, les procédés utilisant l'autoclave permettent une imprégnation en profondeur. Parmi ces techniques, les procédés à cellules pleines permettent d'imprégner les parois cellulaires et les lumens en faisant intervenir un vide initial. Il s'agit des procédés Bréant et Bethell, respectivement pour les solutions aqueuses ou pour la créosote. Par ailleurs, les procédés à cellules vides réalisent uniquement l'imprégnation des parois cellulaires, sans nécessiter de vide initial. Il peut s'agir des procédés Rueping ou Lowry. Généralement, les procédés vide – pression permettent une imprégnation optimale dans toutes les zones imprégnables du bois.

Récemment, des recherches innovantes ont pour objet l'imprégnation du bois avec le dioxyde de carbone à l'état supercritique (CO<sub>2</sub> supercritique) en tant que solvant, c'est-à-dire dans des conditions de température et de pression de 31,1°C et 74 bars ; contrairement aux solvants organiques, il s'agit d'un « solvant vert » non toxique.

**Depuis une quinzaine d'années, la réglementation se renforce régulièrement afin de limiter l'utilisation de certains produits considérés comme toxiques pour la santé humaine ou l'environnement. Des méthodes alternatives de préservation sont à l'étude ou en développement, certaines étant même déjà industrialisées.**

### II.7.1.2. Focus sur les procédés utilisant le déplacement de sève

#### a. Le procédé Boucherie

Cette méthode d'imprégnation du bois dérive du procédé Boucherie, décrit par Berthier et Emmerly (1838) ; « Le procédé de M. Boucherie consiste à introduire (ou *injecter*) dans tous les canaux séveux du bois un liquide qui ait la propriété de convertir en matières insolubles, inattaquables aux insectes, toutes les substances solubles, alimentaires et putréfiables qui entrent dans la composition chimique et physique du bois. Le moyen, la puissance d'introduction, c'est la succion même résultant du mouvement séveux ». Le procédé s'applique sur des arbres sur pieds ou tout récemment abattus. « Un réservoir rempli du liquide à injecter est appliqué au pied de l'arbre (ce réservoir peut être un sac imperméable ou tout autre appareil), et le liquide s'introduit par la circulation séveuse, non-seulement dans le tronc principal, mais dans toutes les branches et même dans toutes les feuilles. [...] le liquide peut, dans certains cas et avec certaines conditions, s'étendre à une distance (ou hauteur si l'arbre est debout) de près de 30 mètres. Le nombre plus ou moins complet des tubes séveux atteints par ce liquide dépend encore de la nature et souvent de la texture du bois ».

Le produit employé à l'époque pour le traitement était le pyrolignite de fer, qui permettait la conservation du bois. Le non-élagage des branches et des feuilles favorise l'imprégnation du produit. « Tous les bois ne sont pas également susceptibles de recevoir des liquides dans la totalité de leurs canaux séveux. M. Boucherie classe, à ce sujet, les bois en deux catégories : les uns (que M. Boucherie appelle *bois à moelle*, et de ce nombre sont tous les *bois blancs*) s'imprègnent sur la presque totalité de leur contexture intérieure, ou au moins il ne reste que comme une sorte de moelle (ou de bois inerte non imprégnable) dans l'axe de chaque pied, de chaque branche, et sur deux à trois centimètres seulement de diamètre ; les autres (que M. Boucherie appelle *bois à cœur*), lesquels ne s'imprègnent que sur un nombre plus ou moins considérable de couches annulaires extérieures, et au centre desquels reste une masse assez notable de couches annulaires centrales non susceptibles d'introduction de liquide, absolument comme si ce bois central *fût mort*, ou au moins sans circulation séveuse. Et ici, il est à remarquer que la section transversale de ce bois *central, inerte*, est assez considérable ». Le procédé Boucherie suscite dès cette époque un intérêt important de la part de certaines autorités : « ce procédé, par sa simplicité, par le peu de dépense qu'il exige, et cependant par les importants résultats dont il ouvre l'avenir, appelle toute l'attention de l'administration supérieure » (47).

D'après Morin (1976), la consommation annuelle de poteaux en bois pour les lignes électriques et téléphoniques dépassait le million d'unités, notamment pour EDF, les P. et T. ou la S.N.C.F (48). Avant leur utilisation, les poteaux devaient subir un traitement, pour « rendre le bois inattaquable par les champignons et les insectes ». Deux procédés existaient, notamment le procédé Boucherie, qui consistait à remplacer la sève d'arbres fraîchement abattus par une

solution de préservation, souvent du sulfate de cuivre. Ce procédé était applicable aux bois de pin, de sapin ou d'épicéa, et avec parfois quelques difficultés, aux bois de mélèze et de douglas. L'injection durait un nombre de jours à peu près égal à la longueur en mètres du poteau, puis s'ensuivait un séchage à l'air libre d'au moins trois mois. En 1976, il existait trente-deux chantiers d'imprégnation « Boucherie » en France, assurant le traitement de près de 40% des poteaux. Le second procédé employé était l'imprégnation à refus du bois en autoclave ; il était utilisé pour le traitement des bois secs, tels que les bois d'importation. Ce second procédé nécessite un investissement plus important que les chantiers « Boucherie ».

Dans le cas de l'imprégnation de poteaux d'eucalyptus de 6,25 mètres de longueur, par Gueneau et Fougerousse (1969), avec une solution de traitement de CCA d'une concentration de 4%, l'imprégnation complète de la couronne d'aubier, à une teneur moyenne de  $12 \text{ kg.m}^{-3}$ , a été réalisée en une durée moyenne de l'ordre d'une dizaine d'heures. Quantitativement, la rétention de sel est plus importante dans la partie inférieure du poteau qu'en tête, mais cela représente plus un avantage qu'un inconvénient, puisque c'est précisément la partie inférieure qui est la plus exposée aux attaques biologiques, tout spécialement au niveau du sol (49). Les inconvénients du procédé Boucherie sont l'impossibilité d'employer des produits huileux, la nécessité d'employer des produits hydrosolubles ayant un fort pouvoir fixant, mais ne se fixant pas prématurément de manière à ne pas interrompre l'imprégnation, la contrainte de devoir traiter des bois très fraîchement abattus, et le risque, après séchage, que des défauts tels que les fentes fassent rejeter des poteaux sur lesquels la dépense de traitement a déjà été effectuée. Par ailleurs, le procédé Boucherie présente comme avantages, sa simplicité, sa rusticité, le coût modique d'une installation de traitement, sa facilité d'établissement sur le lieu même d'abattage des arbres et son transport d'un site à l'autre, et enfin, un prix de revient de traitement relativement bas.

Du point de vue pratique, comme le suggère la photographie de la Figure 26, ci-après, le procédé Boucherie ne nécessite qu'un appareillage relativement simple : celui-ci comprend essentiellement une cuve de dissolution, un réservoir d'alimentation, une rampe de distribution et des tampons de raccordement. Ainsi, le réservoir, relié aux poteaux à traiter par la rampe de distribution et les tampons de raccordement, est surélevé par rapport au reste de l'installation, de manière à produire la pression hydrostatique qui facilitera la pénétration de la solution de traitement dans les poteaux ; cette surélévation, de l'ordre d'un mètre de hauteur par mètre de longueur de poteau à traiter, est obtenue en plaçant le réservoir sur un portique démontable facilement. Les tampons de raccordements ont pour rôle de réaliser la liaison entre l'installation et les poteaux à traiter, et d'assurer l'étanchéité de cette liaison.



Figure 26 : Photographie d'un chantier de traitement par procédé Boucherie

Plusieurs types de tampons de raccordement ont été mis au point : Nintunga (2008) a écrit une note qui présente cinq générations de tampons de raccordement (50). Le tampon se compose généralement de trois éléments principaux : une enveloppe ou base métallique, un joint d'étanchéité souple et un système de maintien du tampon contre le poteau. Au début, le tampon était une simple plaque métallique, comme le montre la Figure 27, ci-dessous ; un joint élastique était placé entre la base sciée et la plaque : cette première génération de tampon affiche des performances assez médiocres, la périphérie du poteau n'étant pas toujours bien traitée ; ce tampon était employé en Afrique par la REGIDESO jusqu'en 1998.

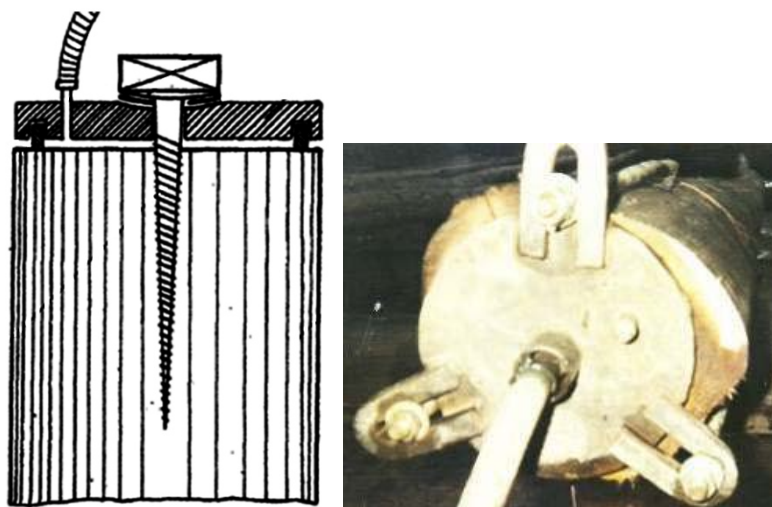


Figure 27 : Tampon de raccordement de première génération utilisé pour le traitement Boucherie

Puis le tampon ressemblait à une « cloche » (ou à un chapeau melon) : pour cette deuxième génération de tampon, le joint élastique était placé entre la surface latérale du poteau et la cloche ; les variantes développées concernent la façon d'assurer l'étanchéité entre le poteau et le tampon, et la façon de retenir le tampon contre le poteau au cours du traitement ; il s'agit notamment des tampons de type CSIRO ou CTFT, illustré par la Figure 28, ci-dessous.

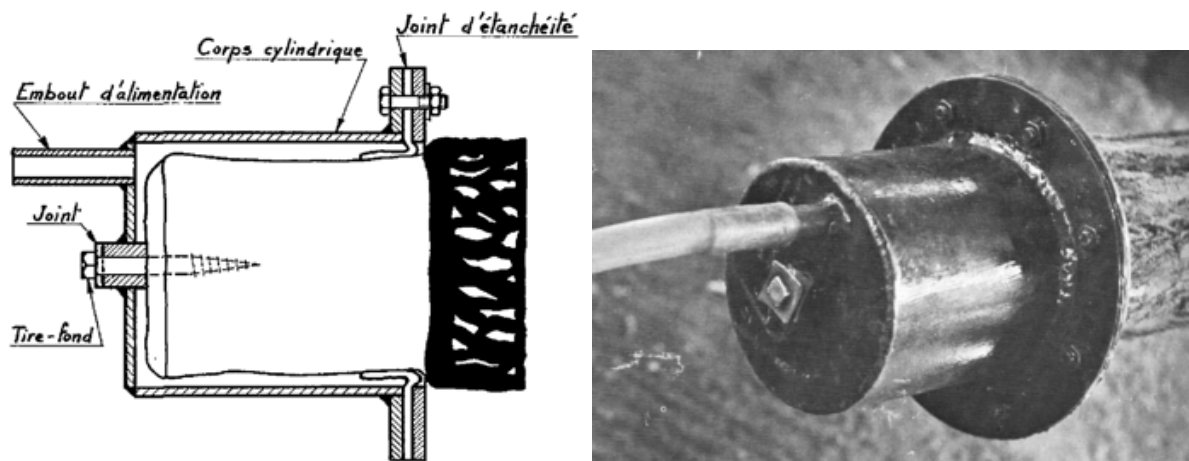


Figure 28 : Tampon métallique de type CTFT

Ensuite, sont apparus les tampons de troisième et de quatrième génération : des tampons « cloches », dont l'étanchéité était assurée soit par une chambre à air placée entre la surface latérale du poteau et la cloche métallique (troisième génération), soit par un joint non élastique (quatrième génération), disposé de la même manière ; citons parmi ces modèles le tampon pneumatique BAM, mis au point à Berlin, mais tellement difficile à mettre en œuvre qu'il a été abandonné, le tampon pneumatique Degaie (2000) schématisé sur la Figure 29, ci-dessous, dont l'étanchéité est assurée par un joint torique gonflable (51), ou encore le tampon pneumatique Nitunga, qui présente les mêmes défauts que le tampon BAM ; il existe même un tampon néo-zélandais avec un système d'étanchéité à ressorts, qui compriment un joint non élastique contre le poteau et la surface intérieure de l'enveloppe métallique.

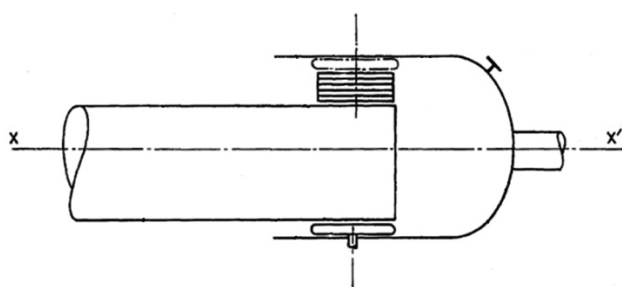


Figure 29 : Tampon à joint torique gonflable Degaie

Enfin, le tampon de cinquième génération est un tampon en tissu souple, c'est-à-dire sans enveloppe ni fond métallique : comme l'indique la Figure 30, page suivante, une seule pièce joue le rôle des trois éléments classiques ! Un collier de serrage extrêmement robuste a été spécialement mis au point pour le serrage à refus du tampon sur le poteau ; ainsi, il est possible de traiter à des pressions de l'ordre de 3 à 4 bars, contre environ un bar avec les autres générations de tampons (50).



Figure 30 : Tampon de cinquième génération en tissu souple

Bedel *et al.* (1975) se sont intéressés à la préservation de perches et piquets à usage rural à Madagascar. L'objectif principal était de proposer aux utilisateurs des procédés rustiques réalisant le meilleur équilibre possible coût – efficacité – rusticité ; il était donc important que le procédé soit peu sophistiqué. Le matériel devait pouvoir être fabriqué localement et être d'un entretien aisé. Les essais ont porté sur le bois d'eucalyptus (*Eucalyptus robusta*), traité avec des sels de cuivre, chrome et arsenic. Le tampon de raccordement employé était de type CSIRO (tampon australien), permettant d'assurer l'étanchéité sur la circonférence du poteau pour des pressions de traitement de l'ordre de un bar ; il a été amélioré afin de faciliter sa mise en œuvre. Une expérimentation sur l'influence du délai abattage – traitement montre qu'il est important de traiter les bois dans un délai maximum de six jours après abattage, qui constitue le « seuil critique », et ceci en climat très humide. Des essais de traitement par les deux bouts, c'est-à-dire une imprégnation par le gros bout, suivi 24 heures plus tard d'une deuxième imprégnation par le fin bout ont été réalisés. Sachant que les parties les plus exposées d'un poteau en service sont le collet, la partie enterrée et la partie sommitale, ces essais de double imprégnation permettent d'apporter une bonne protection aux extrémités des poteaux. Des essais d'imprégnation par simple trempage de poteaux frais de courte longueur (2m) ont également été entrepris ; néanmoins, ce type de traitement apporte une protection à peine suffisante ; de plus, il est assez contraignant : maintien des feuilles nécessaire, écorçage et époinçage, longueur limitée à deux mètres... Enfin, parmi les différentes méthodes testées, le procédé Boucherie apparaît fiable et efficace, les sels complexes contenant de l'arsenic assurant la meilleure protection, la réglementation étant moins stricte à cette époque qu'aujourd'hui en ce qui concerne ce type de produits de préservation (52).

Plus récemment, Mburu *et al.* (2005) ont étudié l'imprégnabilité du bois de chêne soyeux d'Australie (*Grevillea robusta*) par la méthode de déplacement de sève, avec un mélange classique de cuivre, chrome et arsenic (CCA) ; le traitement consiste à laisser des rondins de bois frais, de un mètre de longueur, dans un sac contenant le produit de traitement. Les spécimens les mieux traités atteignent une rétention en CCA de  $37 \text{ kg.m}^{-3}$ , permettant leur emploi en immersion permanente dans l'eau de mer ; les échantillons non écorcés ont tendance à retenir moins de produit de traitement. Finalement, il en ressort que le déplacement de sève permet une imprégnation adéquate du bois de chêne soyeux d'Australie (53).



### *b. Le procédé Gewecke*

Dans ce procédé, un poteau de bois frais, écorcé, est plongé entièrement dans une cuve contenant la solution de traitement. L'imprégnation est obtenue par l'action du vide au fin bout du poteau. La pénétration du produit peut donc se faire à la fois longitudinalement à partir du gros bout, et radialement, depuis la périphérie du poteau. Dans certains cas, le vide peut être appliqué aux deux extrémités et la pénétration ne se fait alors que radialement ; cette dernière méthode n'est valable que pour certains bois de résineux chez lesquels l'imprégnation se fait de préférence radialement, quelque soit le procédé appliqué. Par rapport au procédé Boucherie, le procédé Gewecke ne présente que l'avantage d'une plus grande rapidité. En revanche, l'appareillage est plus important et plus coûteux (49) !

### *c. Développement récent de l'imprégnation axiale au Centre du Bois de Thiérache*

Deux programmes sur l'imprégnation axiale ont été mis en place avec le soutien financier de la communauté européenne. Le Centre du Bois de Thiérache (CBTh) a coordonné ces deux projets, réunissant des partenaires industriels et universitaires de cinq pays (Allemagne, France, Italie, Irlande et Portugal). Tout d'abord, le projet VALUE (1993 – 1996), puis le projet WOOD PLUS INNOVATION (2000 – 2004) ; l'objectif de ces projets était de trouver une alternative compétitive aux traitements double-vide ou vide / pression, impliquant l'utilisation de CCA, par le développement d'un équipement préindustriel de traitement des bois par imprégnation axiale (54).

Le but est d'améliorer la durabilité et la stabilité dimensionnelle des essences locales, ceci dans le but de remplacer les bois tropicaux. Cette amélioration des propriétés permettrait la valorisation des essences européennes dans la production de meubles de jardins ou de menuiseries extérieures. Dans un premier temps, l'approvisionnement en grumes ne devait pas concurrencer le déroulage (billons de diamètre supérieur à 60cm), ni l'utilisation en menuiserie (diamètre supérieur à 45cm). L'emploi de billons de moins de 45cm de diamètre était donc à privilégier.

Les essences testées ont été le bouleau (*Betula alba*), le hêtre (*Fagus sylvatica*), l'eucalyptus (Southern blue gum, *Eucalyptus globulus*), le pin maritime (*Pinus pinaster*) et deux espèces d'épicéas : l'épicéa commun et l'épicéa de Sitka (*Picea excelsa* et *Picea sitchensis*).

### Produits

Initialement (1993), le produit de traitement se composait de tannins naturels (extraits d'écorces d'épicéa) ou synthétiques, en mélange avec du sulfate de cuivre. Le sulfate de cuivre assurait la fixation des tannins et une protection contre les champignons. En 1994, les tannins d'épicéa ne sont plus disponibles ; de nouveaux produits sont retenus pour le traitement : il s'agit de solutions de sucres, glucose et saccharose, employés à une concentration de 30%, auxquelles du sulfate de cuivre penta hydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) est ajouté, à une concentration de  $33 \text{ g.L}^{-1}$ . Le glucose présente un risque d'attaque bactériologique, mais seulement à un pH neutre (proche de 7), la protection étant assez bonne si le pH est spécialement acide ou basique. Le sulfate de cuivre présente un caractère acide, et permet de protéger la solution des bactéries. La solution d'imprégnation doit être filtrée afin d'éliminer les produits non dissouts qui pourraient perturber l'imprégnation. Les propriétés de la solution d'imprégnation sont influencées par sa température, sa densité et sa viscosité.

### *Traitement en France*

Des billons de deux à six mètres de longueur ont été testés, et jusqu'à 35cm de diamètre. Dans certains cas, l'imprégnation était réalisée en deux temps : une première imprégnation avec les tannins, suivie d'une seconde avec le sulfate de cuivre. Néanmoins, les meilleurs résultats ont été obtenus en imprégnant le mélange glucose / sulfate de cuivre en une seule étape.

Pour un bon traitement, l'abattage des arbres doit avoir lieu entre octobre et avril. L'importance du stockage des grumes est critique : le stockage doit absolument être d'une durée inférieure à quatre semaines, sinon, il doit avoir lieu sous l'eau. S'il y a du soleil, des fentes radiales peuvent apparaître ; elles affectent alors le contact bois / cloche, ce qui induit l'inhibition du traitement, le produit préférant sortir par la fente plutôt que de traverser la grume ! Le contact tronc / cloche doit être étanche à l'eau. Dans le cas d'un stockage prolongé sous l'eau, il peut y avoir apparition de cœur rouge ; cela n'empêche pas l'imprégnation, mais la vitesse du flux s'en trouve diminuée.

En 1995, la première station préindustrielle, construite par l'entreprise Degaie S.A., permet de traiter des arbres de 30cm à 60cm de diamètre, leur longueur pouvant atteindre six mètres ; sur ce prototype, le contact bois / cloche est obtenu par pression de la cloche, qui dispose d'un bord effilé, contre la base du billon, à l'aide d'un vérin hydraulique. La Figure 31, ci-dessous, est une photographie de ce prototype d'imprégnation axiale en cours de traitement



*Figure 31 : Photographie du premier prototype préindustriel d'imprégnation axiale (1996)*

Pour les essais de laboratoire, des rondins de 50cm de longueur sont utilisés. Ensuite, le second prototype préindustriel, en photographie sur la Figure 32, ci-contre, a été présenté à La Ligna (Hanovre) en 2001 ; il diffère du premier par la cloche de traitement équipée d'un coussin torique gonflable qui permet d'assurer l'étanchéité du contact bois / cloche ; trois cloches équipent ce prototype, adapté pour le traitement de grumes de 40cm à 80cm de diamètre.



*Figure 32 : Photographie du second prototype préindustriel, lors de sa présentation à La Ligna (Hanovre - Allemagne) en 2001*

En ce qui concerne la pression de traitement appliquée, un bar suffit pour les troncs jusqu'à 6 mètres de longueur. Il est possible d'augmenter la pression jusque trois bars, limite de l'unité d'imprégnation, pour augmenter la vitesse de flux à travers le billon. Le meilleur traitement est obtenu avec le meilleur compromis : plus basse pression et plus courte durée de traitement.

La vitesse de traitement est généralement de l'ordre d'un mètre de longueur par heure ; une vérification de l'évolution de la vitesse peut être effectuée afin d'éliminer les facteurs imprévus qui pourrait modifier le résultat attendu. Pour cela, dans le cas de billons de hêtre de trois mètres de longueur, le volume de solution rejetée est mesuré toutes les 15 minutes pendant la première heure de traitement ; si tout se déroule normalement, on peut considérer que l'imprégnation pendant les deux heures suivantes se fera à la même vitesse. Les essais font ressortir que le volume de solution à imprégner est au maximum égal à 0,4 fois le volume de bois à traiter. La mesure du volume de sève « sortant » du tronc est donc le critère permettant de valider un traitement par imprégnation axiale et d'estimer sa fin. Ainsi, un tronc est considéré comme bien imprégné quand tout le volume de solution prévu a transité à travers lui. Il est important d'arrêter la pression dès que tout le volume de solution a été injecté, afin d'éviter l'introduction d'air dans le tronc, qui pourrait rejeter une partie de la solution d'imprégnation ; cela aurait des conséquences négatives sur le résultat du traitement. La présence de nœuds provenant de branches latérales, très gros ou très nombreux, nuit à l'obtention d'un bon traitement, le produit suivant le fil du bois. La qualité de l'imprégnation est contrôlée par la découpe d'une fine tranche de tronc coté sortie. Les troncs traités ne doivent pas être stockés plus de quinze jours avant le sciage.

Les conditions climatiques n'ont pas d'influence sur le process sauf l'hiver, si la température est inférieure à 0°C pendant plusieurs jours : la sève gèle et l'imprégnation devient impossible. Il est alors nécessaire d'attendre que tout le bois revienne à une température positive. Notons que la température des billons évolue lentement (dans les deux sens, que ce soit gel ou dégel). De même, la viscosité de la solution peut augmenter du fait des basses températures ; cela peut avoir des effets négatifs sur la vitesse du flux de sève ; en effet, à cause des basses températures, la durée de traitement peut atteindre douze heures pour un tronc de 3m, soit quatre

fois plus de temps que normalement ; dans ce cas, il est préférable de chauffer la solution jusqu'à 15°C, plutôt que d'augmenter la pression.

### Essais en Europe

Des essais ont été conduits en Allemagne par l'institut des technologies du bois de Dresde (Institut für Holztechnologie), la scierie Gebrüder Schubert GmbH et le docteur Arno Burmester (Holzvergütung), détenteur de brevets (1985, 1998) sur l'amélioration de la stabilité dimensionnelle et de la préservation du bois, notamment à partir de tannins ou de sucres (55), (56). Les expérimentations ont portées sur les bois d'aulne, de bouleau, d'érable, de hêtre, de mélèze, de peuplier, de pin noir et de sapin, destinés à la production de meubles, portes et fenêtres. Des rondins d'un mètre de longueur, ayant des diamètres de 28cm à 45cm sont imprégnés d'une solution contenant 25 g.L<sup>-1</sup> de sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>), 300 g.L<sup>-1</sup> de glucose ou de saccharose et 0,2% (vol.) d'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Le volume de solution employé est égal à 0,3 fois le volume du bois à traiter. Le déplacement de sève est obtenu grâce à une pression de trois bars, engendrant une vitesse de flux de un mètre de tronc par heure, notamment pour le hêtre ou l'épicéa. L'influence délai avant l'imprégnation a été étudiée : une période de stockage à l'air d'un mois ne semble pas nuire au traitement ; en revanche, après quatre mois, des problèmes surviennent dans l'imprégnation, exceptés pour le peuplier. La stabilité dimensionnelle est améliorée, de même que la durabilité et la résistance à la lixiviation. Néanmoins, la mesure des concentrations en sucres et en cuivre montre une répartition hétérogène de ces produits : peu de produit à cœur et davantage en périphérie des billons. Le docteur Burmester constate que la composition chimique peut influencer la liaison du cuivre. Le profil de concentration des produits imprégnés (CuSO<sub>4</sub>, sucre) diminue de l'entrée vers la sortie de la grume, le bois semble avoir un effet filtrant sur le produit. La certification de la durabilité pouvant être obtenue pour les bois traités avec le dispositif d'imprégnation axiale est compliquée à mettre en place car il s'agit d'un procédé original de traitement du bois, qui présente des différences avec les standards habituels.

Des essais sur les bois d'épicéa irlandais ont été réalisés par Eolas, centre technique national irlandais du bois, aujourd'hui renommé COFORD (COuncil for FOrest Research and Development, Dublin). Pour l'épicéa, le produit ne pénètre quasiment que dans l'aubier. La différence entre un process vide / pression classique et l'imprégnation axiale est très significative : par imprégnation axiale, un tronc de diamètre supérieur est traité de façon plus homogène et plus en profondeur, alors qu'avec le process vide / pression, l'imprégnation n'est même pas homogène dans l'aubier. La longueur de transit de la solution peut influencer le contenu en produit de préservation pour les deux essences d'épicéa (*Sitka* et *excelsa*) ; néanmoins, la tendance générale montre une diminution du contenu en relation avec la longueur. Par ailleurs, la distribution est sérieusement influencée par des défauts anatomiques locaux tels que les nœuds. Le stockage sous l'eau semble favorable à l'imprégnation dans le cas de l'épicéa de Sitka, afin de réduire la durée de transit. Par contre, l'effet est limité dans le cas de l'épicéa commun.

Les recherches en Italie ont été menées par l'institut de recherche Ivalsa (Istituto per la Valorizzazione del Legno e delle Specie Arboree / Trees and Timber Institute, Florence) en partenariat avec la scierie Fanti (Malosco, TN). Les essences cibles étaient l'épicéa, le pin noir d'Autriche (*Pinus nigra*) et le sapin pectiné (*Abies alba*). Le process n'a pas fonctionné sur l'épicéa, et il est de nouveau constaté que le stockage à l'air affecte négativement l'imprégnation axiale ; en revanche, la période d'abattage ne semble pas avoir d'influence sur la durée de l'imprégnation. L'emploi de la solution glucose / sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>) permet l'amélioration de la stabilité dimensionnelle. Néanmoins, là aussi, la concentration en sulfate de cuivre est décroissante dans le billon traité : pour des billons de 4 à 5 m de longueur, la concentration à l'entrée du billon peut

valoir le double de celle à la sortie. Dans le cas du sapin, l'aubier (extérieur) et le bois de cœur ne sont pas traités de la même manière, ce qui n'est pas le cas pour le pin.

Les essais sur les bois portugais ont été conduits par le centre d'études forestières de Lisbonne (Centro de Estudos Florestais, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa) et l'entreprise Mesquita madeiras S.A. (Porto), scierie et constructeur bois. Les essences cibles étaient l'eucalyptus et le pin maritime. L'objectif était d'imprégner uniformément à la fois sur la longueur et sur la surface du tronc, ceci afin d'obtenir les concentrations en sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) et sucres recherchées. L'imprégnation axiale du bois d'eucalyptus n'a pas donné de résultats satisfaisants. En effet, ce bois n'est imprégnable que dans l'aubier, soit 1 à 2cm maximum, car il s'agit d'une essence majoritairement constituée de duramen. Par ailleurs, l'imprégnation de glucose ne réduit pas beaucoup les mouvements du bois d'eucalyptus : seulement 12% de stabilisation dans les deux directions, ce qui n'est pas un résultat significatif d'où l'arrêt des essais avec l'eucalyptus. En revanche, l'imprégnation axiale est adaptée pour la stabilisation du bois de pin maritime, car son imprégnabilité dans l'aubier est très bonne, et l'aubier constitue la majeure partie des jeunes arbres (presque la totalité du bois des tests). Cette essence présente très peu de bois de cœur, et ceci seulement sur les troncs de gros diamètre. L'imprégnation de glucose a permis de réduire significativement les mouvements du bois de pin maritime : la stabilisation atteint 28% dans le sens radial, et 25% dans le sens tangentiel. L'effet du glucose est donc intéressant. Enfin, certains aspects délicats doivent être améliorés : le prototype n'est pas fiable, les résultats ne sont pas toujours homogènes ni reproductibles ; le procédé d'imprégnation axiale est lent, et consommateur de main d'œuvre ; il y a production d'effluents liquides, dont il faut prévoir le retraitement.

### Propriétés des bois imprégnés axialement

#### Lixiviation

Le lessivage est moins important avec l'imprégnation axiale, car le produit de traitement suit les voies naturelles de la sève avant qu'elles ne soient obstruées par des tyloses ou des occlusions cellulaires. Le lessivage n'est alors possible que selon la direction axiale. De plus, il y a diffusion du produit dans les cellules, puis dans les parois cellulaires : seuls les produits restants dans les vaisseaux, c'est-à-dire n'ayant pas diffusés, sont sensibles au lessivage. Le lessivage transversal est exclu. Après traitement par imprégnation axiale d'un billon, puis trois mois de repos, un essai d'injection axiale d'eau est réalisé ; l'étude de l'extrait sec de la solution sortante montre que moins de 10% de la solution originelle ressort. Deux facteurs peuvent expliquer cette évolution : d'une part la diffusion du produit dans les parois cellulaires, et d'autre part, le possible développement de thylles.

#### Stabilité dimensionnelle

Dans le cas du hêtre, le glucose permet une diminution du retrait de l'ordre de 50%. La réduction des mouvements du bois est observée dans les deux directions (radiale et tangentielle), et leur rapport est inférieur à 1,5 contre 2 dans le cas de bois non traités. Le traitement diminue non seulement les mouvements, mais il permet aussi de réduire fortement les tensions liées au séchage différentiel du bois (selon les plans radial ou tangentiel).

Pour les deux espèces d'épicéa (commun et Sitka), le retrait du bois a été étudié entre l'état saturé et l'état anhydre ; l'imprégnation axiale de glucose diminue les mouvements dans les directions radiale et tangentielle. La stabilisation dimensionnelle varie entre 15% et 38% selon l'espèce, la direction du bois ou le type de stockage.

### Préservation

La protection est principalement due à une haute concentration en sulfate de cuivre, telle qu'elle ne pourrait pas être obtenue de manière homogène avec un procédé classique d'imprégnation vide / pression. L'homogénéité des résultats est supérieure dans le cas de l'imprégnation axiale, par rapport à une imprégnation sous vide. Pour contrôler le niveau de préservation, un dosage du cuivre est réalisé ; le bois est tout d'abord minéralisé ( $\text{HNO}_3$ , puis mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ ), puis le dibenzylthiocarbamate de zinc réagit avec les ions cuivre II ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et le complexe produit est extrait avec du tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ). Finalement, l'intensité de la couleur jaune est déterminée par spectrophotométrie à 435nm, ce qui permet le dosage du cuivre.

### Influence de la stabilisation sur l'aspect préservation du bois d'épicéa

Du point de vue chimique, les produits de stabilisation n'ont pas d'impact sur le développement des champignons ; mais indirectement, l'effet de stabilisation peut avoir une influence importante sur la préservation des bois ronds de petits diamètres utilisés en perches ou poteaux ; en effet, sur ces petits bois, les fentes de séchage apparaissent comme des faiblesses du système de protection : pour les résineux, dont seul l'aubier est imprégné, les fentes créent des ouvertures dans le « bouclier de préservation », voies idéales pour les attaques fongiques. Il s'agit de quelque chose de très important : bien que les niveaux de préservation du bois ne considèrent pas cet aspect particulier, et soient uniquement basés sur la détermination d'un contenu suffisant en préservatif, sans considérer sa distribution, ou les conséquences de la présence de fentes. Ainsi, un tronc d'épicéa traité classiquement peut présenter des fentes profondes qui pénètrent la masse du bois ; le cœur non préservé peut alors facilement être attaqué par les champignons. À l'inverse, pour un tronc traité par imprégnation axiale, il n'y a pas de fentes endommageant le bois dans sa masse : ceci est particulièrement important dans le cas de l'utilisation de bois ronds.

Finalement, dans le cas du traitement d'essences de bois qui ne sont pas imprégnables dans toute leur masse tels que les bois résineux, s'il y a besoin d'un haut niveau de préservation, il paraît approprié de combiner le traitement de préservation à un traitement de stabilisation dimensionnelle.

Un article est publié dans le mensuel La Recherche en 1997. Il met en avant les propriétés du hêtre traité par imprégnation axiale, comparables à celles des bois tropicaux notamment en termes de stabilité dimensionnelle et de durabilité. La résistance au lessivage des produits imprégnés est meilleure dans le cas de l'imprégnation axiale (57).

### Débouché du procédé d'imprégnation axiale – Création de l'entreprise Wood Plus

À l'issue du second programme européen, de nouveaux essais d'imprégnation axiale sont réalisés par l'entreprise Degaie S.A. et le CBTh, en employant un produit de traitement certifié CTB-P+ au FCBA (2013) : il s'agit du Tanalith E3499, contenant du carbonate de cuivre, de l'acide borique, du propiconazole et du tébuconazole (58). En dépit des bons résultats obtenus avec les sucres, la commercialisation de ces bois n'a pas été réalisable faute de certification. Les essais avec le Tanalith E3499 ont pour but de permettre la commercialisation de bois de hêtre imprégné axialement, utilisable en classe d'emploi IV. L'entreprise Degaie S.A. détient alors un brevet (2011) lui permettant d'avoir un monopole sur le traitement par imprégnation axiale (59). Un premier marché public permet de démarrer la production en 2007, en partenariat avec le laboratoire du Centre du Bois de Thiérache (CBTh, 59) : 2000m<sup>2</sup> de platelage doivent être fournis pour la station touristique du Val-Joly (59). L'entreprise Degaie se charge du traitement, mais l'ensemble des consignes fournies par le laboratoire du CBTh ne sont pas toujours respectées



(dosage des produits, traitement dans le sens du flux de sève, durée de traitement, séchage des sciages imprégnés avant usinage et pose des lames de terrasse, pose des lames sur des lambourdes bois) ; en effet, les ouvriers travaillent habituellement l'aluminium, matériau dont les propriétés sont très différentes de celles du bois. De ce fait, la terrasse posée ne vieillie pas très bien et un certain nombre de lames ont du être changées. Les qualités du bois de hêtre traité ont été remises en question, et par suite le procédé d'imprégnation axiale. Cette mauvaise application du procédé a donc été, dans ce cas, responsable d'une mauvaise publicité pour le hêtre traité. De plus, il n'existe pas de certification applicable au bois de hêtre imprégné axialement, ce qui pénalise grandement sa commercialisation.

Un article paru dans un numéro spécial sur le traitement des bois du journal *Le Bois International* (2006) présente les nombreuses qualités de l'imprégnation axiale ; tout d'abord, ce procédé permet l'imprégnation des bois d'essences feuillues (bois durs) ; différentes solutions peuvent être injectées selon l'objectif souhaité : stabilisation dimensionnelle, préservation, coloration, mais aussi ignifugation ou durcissement. La station de traitement mise au point par la société *Degaie S.A.* (Pont-sur-Sambre, 59) dans le cadre des projets européens permet de conférer aux bois européens les caractéristiques des bois tropicaux. Le procédé d'imprégnation axiale est relativement simple et peu coûteux ; il est réalisé sur des bois dits « verts », c'est-à-dire fraîchement abattus. D'après *Lemmens* (2006), la solution d'imprégnation suit les voies naturelles de circulation de la sève existant dans le bois avant qu'elles ne soient obstruées (60).

Le procédé d'imprégnation axiale est cité dans le *Guide d'utilisation du bois du CNDB* (2007) ; il y est dit que ce procédé permet d'imprégner à cœur les bois durs tels que les feuillus, avec des solutions aqueuses. Ce procédé est principalement employé pour la stabilisation du hêtre et l'amélioration de sa résistance à la biodégradation ; il permet de conserver les caractéristiques mécaniques du bois (61).

En 2010, une autre entreprise de l'avesnois, *Fossé S.A.* (Trélon, 59), fabrique des châssis de menuiseries extérieures en hêtre traité pour l'aménagement de logements sociaux. Pour cela, les planches de hêtre bien imprégnées ont été soigneusement sélectionnées, puis des carrelats trois-plies ont été produits par usinage d'entures, collage et pressage afin d'obtenir une meilleure stabilité dimensionnelle. Ensuite, ces carrelats trois-plies ont été usinés tels que les bois tropicaux mis en œuvre dans l'entreprise. Un premier lot d'une vingtaine de menuiseries a été installé début 2011 dans une résidence à Fourmies (59). Ces menuiseries sont illustrées par la Figure 33, ci-dessous.



*Figure 33 : Fenêtre en hêtre traitée (à gauche) ; Menuiserie en hêtre traité, peintes en blanc en service à Fourmies (à droite)*

En 2010, l'entreprise Degaie S.A. se trouve confrontée à situation financière difficile ; elle est contrainte de vendre son brevet sur l'imprégnation axiale. Les personnalités politiques, qui soutiennent financièrement le procédé d'imprégnation axiale, ne souhaitent pas que la méthode et le savoir-faire local s'exile. Un investisseur « local », Pierre Lodigeois, rachète alors les brevets (2012) sur l'imprégnation axiale (62) et il crée la société Wood Plus à Anor (59) (63).

Le premier objectif de la nouvelle entreprise Wood Plus est alors de faire certifier le hêtre traité par le FCBA, ce qui assurerait davantage de débouchés tout en apportant les garanties nécessaires. Une seule certification est envisageable pour un tel procédé de traitement non conventionnel : il s'agit de la certification CTB-B+, qui certifie le couple méthode d'imprégnation / produit de préservation ; le traitement doit toujours être effectué dans les mêmes conditions, afin que les résultats soient reproductibles. L'entreprise Wood Plus est titulaire du droit d'usage de la marque CTB-B+ depuis novembre 2012 (64). Néanmoins, l'entreprise n'a pas encore réellement démarré la production industrielle.

### *II.7.2. Les produits de préservation classiques*

Avant les années 1990, plusieurs types de produits de préservation étaient distingués : les produits huileux ou goudrons, les solutions organiques et les produits hydrosolubles. A l'heure actuelle, les produits en phase aqueuse, – hydrosolubles ou hydrodispersables – sous forme d'émulsion ou de microémulsion, sont de plus en plus utilisés pour limiter les rejets de composés organiques volatiles (COV) liés à l'utilisation de solvants organiques.

Ces produits se distinguent également selon leur activité vis-à-vis des organismes biologiques : les produits biostatiques empêchent leur développement sans les tuer, tandis que les molécules biocides, elles, tuent les agents biologiques susceptibles de dégrader le bois.

De nos jours, du fait des préoccupations environnementales, les produits employés ne doivent plus être toxiques pour l'homme, ni pour l'environnement (65).

#### *II.7.2.1. Produits huileux ou goudrons*

Il s'agit principalement de la créosote, mais il existe également les naphthénates métalliques.

La créosote est obtenue par distillation de charbon, de houille, de tourbe ou de bois à des températures comprises entre 100°C et 500°C. La créosote a été utilisée dès la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. Elle présente une composition chimique complexe et variable, et est principalement constituée d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, de composés phénoliques et de composés hétérocycliques incluant de l'azote ; les substances actives sont un ensemble de près d'une centaine de molécules. La créosote a une odeur désagréable caractéristique, et se présente sous la forme d'un produit plus ou moins visqueux selon le procédé de fabrication employé. Elle permet l'hydrofugation du bois et apporte des propriétés fongicides et insecticides. La créosote est appliquée par vide/pression en autoclave, un dispositif de chauffage permettant d'abaisser la viscosité lors de l'imprégnation. Du fait de sa toxicité importante, la créosote a été interdite ; en effet, elle aurait des propriétés cancérigènes ; il subsiste néanmoins, selon Meite et Bonnemains (2007), quelques dérogations spéciales, notamment pour des usages industriels spéciaux, tels que les poteaux téléphoniques, les traverses de chemin de fer ou encore les coques de bateaux (66).

Les naphthénates métalliques sont des sous-produits de l'industrie pétrolière : il s'agit de sels de cuivre ou de zinc associés à l'acide naphthénique. Le naphthénate de cuivre est verdâtre tandis que le naphthénate de zinc est incolore. Ces produits possèdent des propriétés notamment fongicide et insecticide, ils peuvent donc être indiqués pour la préservation du bois. Les



naphtéates métalliques sont également des additifs des peintures, dans lesquelles ils sont très solubles.

### II.7.2.2. *Les produits organiques*

Longtemps employés en dilution dans des solvants, les produits organiques sont de plus en plus utilisés en phase aqueuse sous forme d'émulsion ou de microémulsion.

Historiquement, le pentachlorophénol (PCP) a été un des biocides organiques les plus utilisés. Le PCP possédait une efficacité comparable à la créosote, de par ses propriétés fongicides et insecticides. Son caractère « très toxique » pour l'homme et pour l'environnement a provoqué l'interdiction de la mise sur le marché de produit en contenant plus de 0,1% dès 1994 (67).

La plupart des produits utilisés actuellement ont été développés dans un premier temps pour l'agrochimie, puis proposés pour le traitement du bois en remplacement des organochlorés tels que le lindane, la dieldrine ou le PCP, jugés trop toxiques pour l'homme et pour l'environnement.

Les principales familles de produits actuellement sur le marché concernent :

- Les triazoles, dont notamment le propiconazole ou le tébuconazole, présentent des propriétés fongicides : ils sont très sélectifs des basidiomycètes, résistants au lessivage et leur toxicité envers les mammifères est relativement faible,
- Les carbamates, comme le butylcarbamate d'iodopropynyle (IPBC), manifestent des propriétés fongicides et une faible toxicité. Ils peuvent être associés au propiconazole pour lutter contre le bleuissement. En revanche, ils ne sont pas actifs contre les termites,
- Les sels d'ammonium quaternaires tels que le chlorure de didecyldiméthylammonium ou le chlorure de benzalkonium disposent de propriétés fongicides et insecticides,
- Les pyréthroïdes, tels que la cyperméthrine ou la perméthrine, ont des propriétés insecticides et notamment termiticides. Il s'agit de substances synthétiques inspirées de molécules insecticides naturelles – les pyréthrines – produites par certaines espèces de chrysanthème. Ils présentent une faible toxicité vis-à-vis des animaux à sang chaud,
- Les dérivés de l'imidaclopride possèdent également des propriétés termiticides et plus largement insecticides.

D'autres produits comme le fipronil, le chloropyrifos et d'autres peuvent également être rencontrés.

**Cependant, la tendance actuelle est plutôt une limitation des substances actives utilisées pour la protection du bois du fait des coûts, importants, liés aux autorisations de mise sur le marché (AMM), générés par la mise en place de la directive « Biocides ».**

### II.7.2.3. *Les produits hydrosolubles*

Dans cette catégorie sont regroupés des mélanges de sels métalliques, notamment d'arsenic, de chrome, de cuivre, de fluor ou de zinc, et des produits à base de bore, tels que l'acide borique ou le borax.

Les misels de type arséniate de cuivre chromé (CCA) ont été brevetés en 1934 : cette association s'est montrée très efficace. Le cuivre et l'arsenic sont utilisés en tant que fongicide et insecticide respectivement, tandis que le chrome sert d'agent fixateur. Néanmoins, les misels présentent une forte toxicité liée à l'arsenic et au chrome VI, tous deux cancérigènes. Ces

multisels ont des propriétés fongicides et insecticides ; ils peuvent être utilisés en remplacement de la créosote, avec une imprégnation vide-pression. Ils sont relativement bien fixés dans le bois, les mécanismes de fixation assez complexes. Ils se présentent sous différentes formulations. Les multisels cuivre/chrome/arsenic sont utilisés pour les bois employés dans les classes 4 et 5. Leur utilisation est interdite dans certains pays et elle est réglementée en France depuis 2004 ; en effet, les CCA sont restreints à des usages professionnels ou industriels tels que : les traverses de chemin de fer, les poteaux électriques et téléphoniques, les bois de structure des bâtiments agricoles et industriels, les installations portuaires...

Il existe également d'autres multisels à base de cuivre et d'arsenic. Notamment, des produits contenant de l'ammoniaque, qui améliore la pénétration dans le bois tels que l'arséniate de cuivre ammoniacal (ACA) efficace contre les champignons, les bactéries et les insectes, ou l'arséniate de cuivre et de zinc ammoniacal (AZCA) qui peut être employé pour des applications en milieu marin.

Des formules sans arsenic telles que les mélanges cuivre/chrome/bore (CCB) ou acide chromique/dichromate de sodium/sulfate de cuivre ont été mises au point. Elles ont des propriétés insecticides et fongicides.

Enfin, de nouvelles alternatives n'impliquent pas l'utilisation de chrome ni d'arsenic. Différents produits de remplacement ont été formulés en associant des biocides organiques et du cuivre, en présence d'amines. Par exemple, le mélange cuivre ammonium quaternaire (ACQ) se compose d'oxyde de cuivre, de chlorure de didécylidiméthylammonium et d'ammoniaque ; néanmoins, il se fixe moins bien dans le bois et est moins stable que les CCA ; le mélange cuivre/bore/azole (CBA) contient du carbonate de cuivre, du tébuconazole, de l'acide borique et de l'éthanolamine ; le mélange du cuivre et du bis-N-cyclohexyldiazoniumdioxide (HDO) compose le Cu-HDO, et est appliqué sous pression pour une protection des bois en classe 4 ; selon l'agence américaine pour la protection de l'environnement (US Environmental Protection Agency, 2005), le Cu-HDO peut être une alternative aux traitements CCA en Europe et en Amérique du Nord (68).

La dernière génération de systèmes de préservation du bois met en œuvre le cuivre micronisé : le carbonate de cuivre est broyé en de très petites particules (grains de dimension 100µm à 500µm), ensuite mises en suspension dans l'eau ; cela élimine la nécessité de dissoudre le cuivre. Le cuivre ainsi micronisé est associé à des biocides organiques. D'après Cookson *et al.* (2010), il permet d'atteindre la classe d'emploi 4, c'est-à-dire en contact avec le sol ou immergé en eau douce (69).

Les produits à base de bore sont efficaces pour la préservation et ils présentent de nombreux avantages. Ils sont incolores et inodores et ont un large spectre d'activité : antibactériens, fongicides et insecticides, les composés du bore peuvent montrer des propriétés ignifuges. Ces molécules n'altèrent pas les propriétés mécaniques et diffusent bien dans le bois. En revanche, les borates ne se fixent pas dans le bois et sont donc facilement lessivables par l'eau. Ainsi, ils ne peuvent pas être utilisés pour des applications exposées à la pluie, ni en contact avec le sol ou dans l'eau. Il existe plusieurs molécules actives contenant du bore : par exemple, le borax ou sodium tétraborate décahydrate ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) et l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Longtemps considéré comme guère plus toxique que le sel de cuisine, l'acide borique est désormais classé reprotoxique de catégorie 1B par l'Institut National de Recherche et de Sécurité (2011), c'est-à-dire qu'il est présumé être toxique pour la reproduction (70). Les produits à base de bore sont appliqués par diffusion, trempage, aspersion ou badigeonnage : il s'agit surtout de procédés d'application superficiels.

### ***II.7.3. Les traitements thermiques du bois***

#### *II.7.3.1. Le séchage*

Le séchage permet de prévenir les attaques fongiques causant les colorations et la pourriture du bois. Il existe deux modes de séchage : d'une part, le séchage naturel, qui consiste à laisser les sciages lattés à l'abri des intempéries pendant plusieurs mois, voire années ; d'autre part, le séchage artificiel repose sur l'utilisation d'un séchoir, qui permet l'évaporation de l'eau par chauffage du bois. Le taux d'humidité et la température dans le séchoir doivent être soigneusement régulés au cours du séchage afin de ne pas occasionner de dommage au bois. D'après Cloutier (1992), le séchage effectué de façon appropriée permet une amélioration des propriétés mécaniques (71).

#### *II.7.3.2. Les traitements thermiques*

Ces procédés visent à dégrader thermiquement certains constituants du bois, responsables de ses propriétés hygroscopiques et de son caractère biodégradable. Ce procédé est développé depuis une trentaine d'années, principalement en Finlande, en France et aux Pays-Bas. Le traitement thermique consiste en une montée en température progressive du bois sous atmosphère contrôlée, pauvre en oxygène (gaz neutre tel que l'azote, vapeur d'eau, gaz de combustion, vide). La température finale de traitement est comprise entre 150°C et 260°C au maximum (72) selon la technologie de traitement choisie, tandis que la durée oscille entre 7 et 70 heures. Chacune de ces technologies utilise ses propres cycles de chauffe avec des températures et des durées de cycle qui varient en fonction des essences, de l'épaisseur des sections de bois à chauffer, des caractéristiques escomptées : propriétés et couleur souhaitées.

Le traitement thermique provoque des modifications physico-chimiques sur les trois principaux constituants du bois. D'après Chaouch (2011), certaines liaisons chimiques sont coupées tandis que d'autres, entre chaînes de molécules, sont créées (73). Trois réactions principales sont observées :

- La dégradation importante des hémicelluloses, qui initialement, possèdent des propriétés hydrophiles ; cela rend le matériau considérablement moins sensible aux phénomènes de perte ou de reprise d'humidité. Les produits de dégradation sont capables de se recondenser en partie dans le bois. Les bois traités thermiquement sont plus hydrophobes : leur stabilité dimensionnelle et leur durabilité s'en trouvent sensiblement améliorées.
- La réticulation des lignines : des ponts sont établis entre les molécules de lignine tridimensionnelles ; cette condensation se traduit généralement par un durcissement du bois.
- Le traitement thermique conduit à une augmentation du taux de cristallinité de la cellulose ; en effet, il y a une dégradation des zones amorphes, un réarrangement des chaînes cellulosiques en nouveaux cristaux ; certains cristaux peuvent fusionner entre eux pour en former de plus gros. Les caractéristiques mécaniques du bois s'en trouvent modifiées : sa résistance en flexion, au cisaillement et aux chocs est diminuée, tandis que sa résistance à la compression augmente.

Finalement, les bois traités thermiquement sont généralement moitié moins hygroscopiques qu'ils l'étaient à l'état naturel, ce qui induit une amélioration de la stabilité dimensionnelle de l'ordre de 30 à 50 %. Une coloration marron à brune des bois résulte du traitement thermique ; elle est d'autant plus foncée que la température est élevée ; cette coloration dépend également de l'essence traitée. A l'issue du traitement, le bois présente une forte odeur

rappelant celle du café torréfié, s'estompant avec le temps. Les traitements à haute température fragilisent souvent le bois d'origine. Des affaiblissements des résistances à la rupture en flexion et au cisaillement sont observés ; le bois devient cassant, sa résistance aux chocs diminue. Cependant, sa dureté augmenterait sensiblement, ce qui peut s'avérer un atout pour certains emplois pour lesquels la résistance au poinçonnement est un critère de sélection important, par exemple pour les parquets. Enfin, les traitements thermiques affectent positivement la durabilité du bois : le bois est stérilisé, certains sucres sont éliminés, l'humidité d'équilibre du bois est nettement diminuée. Concrètement, un bois traité à des températures suffisamment élevées, avoisinant les 230°C, résistera aux champignons et aux insectes, à l'exception des termites. En revanche, traité à des températures inférieures à 190°C, sa durabilité ne sera que peu modifiée (74).

### *II.7.3.3. L'oléothermie*

Développé depuis une quinzaine d'années en France, le procédé oléothermique consiste à imprégner des formulations à base d'huiles végétales. D'après Oléobois Industries (2011), ce procédé consiste à immerger les pièces de bois, successivement, d'abord dans un bain d'huile chaude, puis dans un bain d'huile froide (75). Le premier bain, maintenu à une température comprise entre 110°C à 210°C, permet d'élever la température du bois et de réduire sa teneur en eau ; l'air présent dans le bois est dilaté. Le second bain, chauffé entre 10°C et 90°C, permet une absorption et une pénétration importante du liquide de trempe. Le transfert du bain de chauffage au bain de refroidissement est effectué rapidement pour une meilleure pénétration du produit. C'est lors de la seconde étape que la pièce est imprégnée avec une huile de préservation : en effet, le refroidissement produit la contraction de l'air présent dans le bois, ce qui augmente l'imprégnation. Des huiles naturelles, siccatives en particulier telles que les huiles de lin, colza ou arachide peuvent être employées (76). Le traitement oléothermique permet d'améliorer la résistance du bois face aux champignons lignivores et la stabilité dimensionnelle ; le taux de fissuration périphérique s'en trouve réduit.

## *II.7.4. Les modifications chimiques du bois*

### *II.7.4.1. Introduction*

La modification chimique du bois se présente comme une autre alternative aux techniques de préservation classique. Elle fait intervenir un réactif chimique qui va réagir avec ou dans le bois, conduisant soit à la formation de liaisons covalentes entre le réactif et le bois, soit à la formation d'un composite bois massif / polymère. De telles modifications ont pour effet d'améliorer les propriétés du bois, dont notamment sa stabilité dimensionnelle et sa résistance aux micro-organismes et aux insectes.

Deux types de modifications chimiques sont distingués : d'une part, les modifications actives, qui conduisent à un changement de nature chimique des molécules, et d'autre part, les modifications passives, qui modifient les propriétés sans affecter la chimie du matériau. Les modifications chimiques du bois sont étudiées à l'échelle cellulaire ou à l'échelle moléculaire selon des modèles mis en place par Norimoto et Grill (1993) (77).

Tout d'abord, à l'échelle cellulaire, la Figure 34, ci-contre, permet d'apprécier les modifications chimiques, qui peuvent être localisées soit dans la paroi cellulaire [A-2], soit dans le lumen [A-4], soit dans la paroi et en périphérie du lumen [A-3] (78). Le bois témoin n'est pas modifié [A-1].

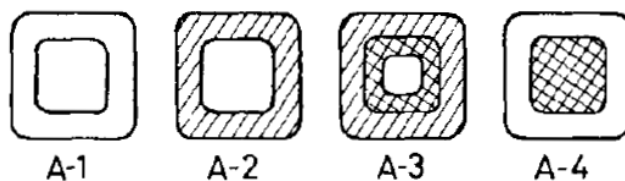


Figure 34 : Modèle pour la modification chimique du bois à l'échelle cellulaire ; A1 : non traité ; A2 : paroi cellulaire imprégnée sans dépôt dans le lumen ; A3 : paroi cellulaire imprégnée avec dépôt à la surface du lumen ; A4 : lumen rempli de produit, mais paroi cellulaire non imprégnée (79)

Ensuite, à l'échelle moléculaire, Norimoto (2001) propose de modéliser les fonctions hydroxyles disponibles, les substituants et les agents de charge ; cela permet d'obtenir des représentations schématiques des bois modifiés chimiquement, comme le montre la Figure 35, ci-dessous (79). Les fonctions hydroxyles sont modélisées par  $\circ$  [B-1]. Les substitutions des groupements hydroxyles sont représentées par  $\bullet$  [B-2]. Les agents de remplissage sont symbolisés par  $\bullet$  [B-4] ; ils peuvent se lier aux substitutions [B-3]. La pyrolyse et/ou l'oxydation des constituants du bois, de même que la cristallisation de la cellulose, réduisent le nombre de fonctions hydroxyles réactives [B-5].

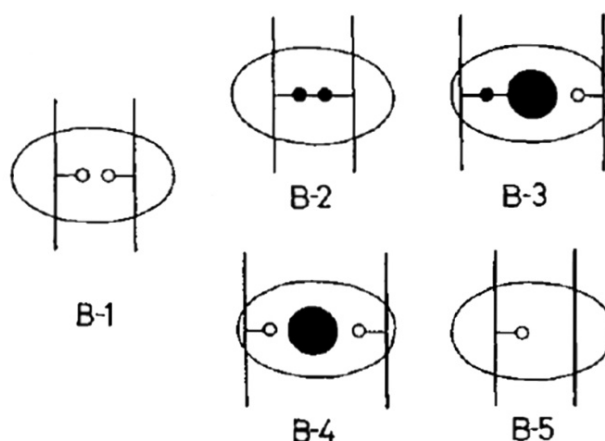


Figure 35 : Modèle pour la modification chimique du bois à l'échelle moléculaire ;  $\circ$  : fonctions hydroxyles disponibles pour des liaisons hydrogène ;  $\bullet$  : agent de remplissage ;  $\bullet$  : substitutions des groupements hydroxyles (79)

La réactivité du matériau bois est principalement liée à la présence de nombreux groupements hydroxyles aussi bien sur la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, d'où le caractère hygroscopique du bois. Le bois (Bois-OH) devrait avoir une réactivité similaire à celle des alcools. Selon le type de réaction entre le réactif et les constituants pariétaux, cela aboutit à la formation de liaison covalente simple avec une fonction hydroxyle, ou de réticulation entre deux ou plusieurs groupes hydroxyles.

D'autres fonctions sont également présentes en quantité moins importante : il s'agit de groupements carbonyles (cétones et aldéhydes), de doubles liaisons, de structures aromatiques. Dans tous les cas, le bois est un matériau relativement inerte du fait de son insolubilité, ce qui implique l'emploi de composés très réactifs. Ces derniers pénètrent différemment selon leur nature chimique : d'une part, les réactifs apolaires pénètrent uniquement par capillarité, d'où des réactions en surface des parois cellulaires et dans le lumen, et d'autre part, les réactifs polaires sont capables de pénétrer à l'intérieur des parois cellulaires : les réactions peuvent se produire en

surface, dans les parois cellulaires et dans le lumen. Idéalement, le réactif, le catalyseur ou le solvant permettent de faire gonfler les parois cellulaires, afin d'assurer une bonne pénétration des produits.

La nature du support bois, bois massif ou sciure, influence la réactivité du bois ; en effet, la sciure est souvent utilisée comme modèle, car elle présente une surface d'échange avec les réactifs plus grande. Pour le bois massif, la pénétration des réactifs doit être assurée par des dispositifs d'imprégnation tels que ceux employés pour les produits de préservation classiques.

En ce qui concerne les conditions réactionnelles, les températures maximales sont de l'ordre de 120°C, et il est préférable d'utiliser des bois secs ; en effet, même le bois sec contient une faible proportion d'humidité, il est donc nécessaire d'employer des réactifs insensibles à l'eau, ou sinon, de les utiliser en excès ; le rendement de la réaction sur le bois est directement lié au taux d'humidité du bois. Le gonflement des produits imprégnés, réactif, catalyseur ou solvant, est à prendre en compte, et il est préférable d'éviter la catalyse acide, au profit d'une catalyse plutôt faiblement basique. L'objectif du contrôle des conditions réactionnelles est de conserver les propriétés naturelles du bois telles que l'esthétique, les propriétés mécaniques...

De nombreux réactifs ont permis d'effectuer de nombreux types de modifications chimiques. A titre d'exemple, citons l'acétylation et d'autres types d'estérifications, l'éthérisation, l'acétalisation, les réactions avec les isocyanates...

### II.7.4.2. Estérification

L'estérification du bois est une réaction se produisant entre les groupements hydroxyles des polymères pariétaux et un anhydride d'acide, tels que les anhydrides acétiques, maléiques ou phtaliques. L'utilisation d'un catalyseur peut dans certains cas être recommandée, cela permet d'abaisser la température de réaction ; sont notamment employés la pyridine, l'acétate de sodium, le carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ), le chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ), le diméthylformamide (DMF) ou la diméthylaminopyridine (DMAP). La température de réaction est de l'ordre de 100°C à 130°C sans catalyseur, et la réaction fonctionne mieux en présence de 2 à 5% d'eau.

#### a. Acétylation du bois

L'acétylation du bois est l'une des modifications chimiques du bois les plus connues ; cette réaction est représentée sur la Figure 36, ci-dessous.

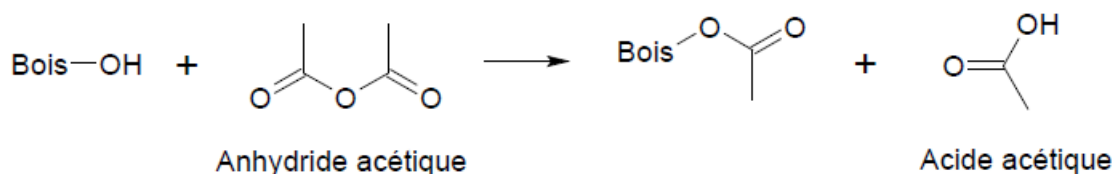


Figure 36 : Réaction d'acétylation du bois par l'anhydride acétique

Généralement, l'acétylation est réalisée à partir d'anhydride acétique. Le gain de masse du bois traité peut atteindre 20 %. Cette technique a été étudiée depuis les années 1950 (80). La réaction de l'anhydride acétique sur le bois résulte en l'estérification des groupements hydroxyles accessibles de la paroi cellulaire, avec production d'acide acétique en tant que sous-produits, qui peut être recyclé en anhydride acétique. Le gain de masse du bois traité est directement corrélé au

nombre de fonctions hydroxyles ayant réagies ; ce n'est pas le cas pour les réactions conduisant à la formation de chaînes polymérisées, tels que les isocyanates ou les époxydes.

Le bois acétylé Accoya produit par la compagnie britannique Titanwood depuis 2003 est un exemple d'acétylation industriellement aboutit. L'acétylation modifie chimiquement le bois avec greffage de groupements acétyles sur les fonctions hydroxyles, réduisant ainsi considérablement le caractère hydrophile du bois. Selon Accsys technologies (2013), cela crée un environnement inhospitalier, mais non toxique (81). Les insectes xylophages ne sont pas capables de digérer le bois acétylé, car ils ne disposent pas des enzymes nécessaires. Le caractère hydrophobe du bois acétylé confère une stabilité dimensionnelle nettement améliorée. Le bois de hêtre ainsi traité passe de la classe de durabilité 5 (non durable) à la classe de durabilité 2 pour un gain de masse de 10%, et à la classe de durabilité 1 (très durable) à partir d'un gain de masse de 15% : il devient presque imputrescible. Les phénomènes de retraits et gonflement sont réduits de 75%. Les propriétés mécaniques ne sont que légèrement affectées, excepté la dureté qui peut être augmentée de 30%.

Par ailleurs, le gaz cétène peut également être employé pour l'acétylation du bois (82), (83), (84). La durée du traitement est alors de six à huit heures, à une température comprise entre 55°C et 60°C ; dans ce cas, l'estérification des constituants pariétaux a bien lieu, mais il n'y a pas production d'acide acétique. Néanmoins, le gaz réactif ne pénètre pas le bois en profondeur, d'où des propriétés moins appréciables que pour les bois acétylés en utilisant l'anhydride acétique.

### ***b. Estérification par des anhydrides variés***

L'estérification peut être réalisée avec d'autres anhydrides tels que les anhydrides propionique, butyrique, succinique, maléique, phtalique ; ce dernier conduit à une bonne stabilité dimensionnelle du fait de sa polymérisation dans le bois ; néanmoins, il est fortement lessivable, son efficacité diminue avec les lavages et le temps. Ces composés peuvent permettre d'atteindre des gains de masse importants, compris entre 40 et 130%.

Des anhydrides mixtes acétique/aliphatique peuvent réagir à chaud sur le bois, en libérant de l'acide acétique et des acides gras. Ce procédé d'hydrophobation du bois, appelé « WoodProtect », a été mis au point lors de recherches entreprises par la société Lapeyre et le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle de l'INP de Toulouse. Le brevet WO 03084723 (2003) (85) revendique une protection efficace contre les mycètes de la classe d'emploi 3. Le bois est tout d'abord imprégné en autoclave selon un procédé vide/pression, puis trempé dans un bain d'anhydride et chauffé à 140°C afin de permettre le greffage du produit sur le bois (86).

L'anhydride mixte utilisé est un composé issu de la « chimie verte » dont la réaction sur le bois ne dégage aucun sous-produit toxique ; il s'avère entièrement recyclable, ce traitement a donc un plus faible impact environnemental.

Des anhydrides alkényles succiniques (ASAs) ont également été employés pour la modification chimique du bois. Selon Pignolet (2008), ces produits peuvent permettre une utilisation du bois en classe d'emploi 3 (87).

**c. Estérification par des chlorures d'acide carboxylique**

Les chlorures d'acide carboxylique ont également été étudiés ; la Figure 37, ci-dessous, présente la réaction d'estérification par un chlorure d'acide carboxylique.



Figure 37 : Réaction d'estérification par un chlorure d'acide carboxylique

D'après Singh *et al.* (1981), l'acétate de plomb était employé pour catalyser la réaction du chlorure d'acétyle avec le bois (88) ; la pyridine peut également être utilisée. Néanmoins, la réaction produit de l'acide chlorhydrique qui impacte lourdement les propriétés mécaniques du bois traité : à ce titre, peu de recherches ont été conduites sur ce sujet.

**d. Estérification par des acides carboxyliques**

Le catalyseur employé pour l'estérification du bois par des acides carboxyliques peut être l'anhydride trifluoroacétique (89). La réaction de l'acide  $\alpha$ -méthylcrotonique engendre un degré de substitution si élevé que le bois devient soluble dans l'acétone ou le chloroforme. L'estérification poussée augmente la solubilité, mais induit une détérioration importante des constituants du bois (80).

II.7.4.3. Réaction avec les isocyanates

Les isocyanates peuvent aussi réagir avec les fonctions hydroxyles du bois et ainsi former des esters azotés par liaison uréthane, résistants à l'hydrolyse. Cette réaction est représentée sur la Figure 38, ci-dessous.

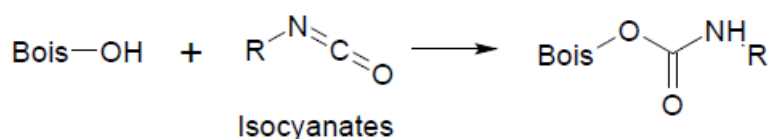


Figure 38 : Réaction des isocyanates sur le bois

La pyridine, le DMF, le DMSO ou la triéthylamine peuvent être employés en tant que catalyseurs ou agents de gonflement. La réaction n'engendre pas de sous-produits. Les isocyanates peuvent polymériser dans les lumens ; ils sont également utilisés en tant que liants dans les panneaux de particules. Le bois traité par des isocyanates d'éthyle, d'allyle, de butyle ou de phényle est très stable dimensionnellement : l'efficacité antigonflement (ASE) est comprise entre 47% et 67%, pour des gains de masse de 14% et 31% respectivement. La résistance mécanique du bois peut être améliorée. L'isocyanate de méthyle peut réagir sans catalyseur ; pour un gain de masse de 25% à 30%, l'ASE maximum atteint 60%, mais elle diminue pour des gains de masse trop importants du fait de la rupture de trachéides. Selon Williams et Hale (1999), la résistance aux attaques fongiques est améliorée (90) ; cette amélioration de la résistance aux



pourritures est considérable dans le cas du bois de hêtre ayant réagi avec un di-isocyanate (91). Néanmoins, la difficulté de manipulation de grandes quantités d'isocyanates a limité l'exploitation commerciale et a relégué ces études au laboratoire (92).

Afin d'éviter les problèmes de manipulation associés à l'utilisation de la plupart des isocyanates, la génération d'isocyanates à l'intérieur du bois par réarrangement thermique d'azotures d'acyle a été étudiée par Gérardin *et al.* (1995) (93) ; il s'agit d'une méthode intéressante pour la préparation de carbamates de bois ; la Figure 39, ci-dessous, illustre la réaction permettant l'obtention d'isocyanates dans le bois.

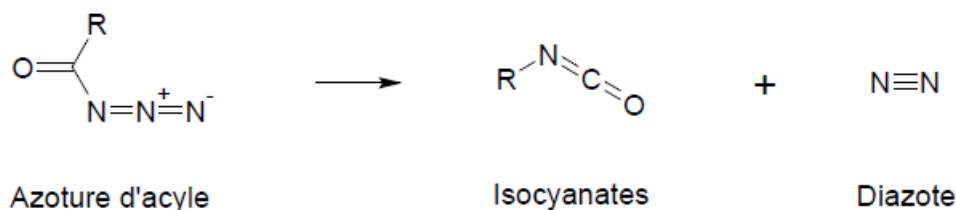


Figure 39 : Génération d'isocyanates par réarrangement thermique d'azotures d'acyle à l'intérieur du bois (93)

#### II.7.4.4. Réaction d'alkylation

##### a. Éthérification par des époxydes

Les époxydes constituent un autre type de molécules capables de réagir avec les groupements hydroxyles du bois. Ils peuvent réagir selon la réaction décrite sur la Figure 40, ci-dessous.

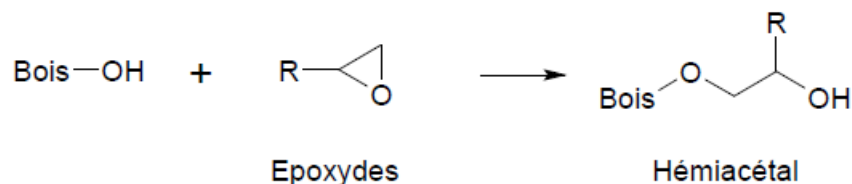


Figure 40 : Réaction d'éthérification du bois par les époxydes

En raison de la formation d'un nouveau groupement hydroxyle lors de la réaction, l'homopolymérisation des époxydes peut se produire, au sein des parois cellulaires ou dans les lumens. La réaction est souvent catalysée par une base, mais elle peut également être obtenue en catalyse acide.

La réaction du plus simple époxyde sur le bois, l'oxyde d'éthylène, catalysée par la triméthylamine, a été employée à l'état gazeux dans les années 1960. Ce traitement engendre une amélioration de la stabilité dimensionnelle, avec une ASE de 60% pour un gain de masse de 10%. L'hydroxyde de sodium (NaOH) peut également être utilisé en tant que catalyseur (21).

La réaction avec les oxydes de propylène ou de butylène conduit à une diminution de l'humidité d'équilibre d'environ 25% du bois modifié par rapport au bois témoin pour des gains de masse de l'ordre de 20%, avec un effet plus marqué pour l'oxyde de butylène. L'ASE obtenue est de 62% pour l'oxyde de propylène et 74% pour l'oxyde de butylène, pour des gains de masse de 29% et 27% respectivement ; d'après Rowell (2006), la différence provient probablement de

l'oxyde de butylène, dont le radical contient un atome de carbone hydrophobe supplémentaire (94). La préservation face aux attaques fongiques est considérablement améliorée par de tels traitements : l'oxyde de propylène, à un gain de masse de 25%, permet de diviser par quatre la perte de masse liée aux pourritures brunes en la limitant à 14%, tandis que celle liée aux pourritures blanches est inférieure à 2% ; de même, pour l'oxyde de butylène, un gain de masse de 22% permet de maintenir les pertes de masse causées par les pourritures en dessous de 3%. D'après une autre étude sur le traitement de bois de « Southern yellow pine » par Ibach et Rowell (2000) (95), l'oxyde de propylène ne permet pas de modifier significativement l'humidité d'équilibre du bois même au plus haut niveau de gain de masse (50%), et il n'est pas efficace contre *Gloeophyllum trabeum* lors de tests de dégradation de piquets dans le sol ; en revanche, l'oxyde de butylène s'est montré efficace pour préserver le bois de Pin jaune face à *Gloeophyllum trabeum* lors de tests de dégradation de piquets dans le sol, pour un gain de masse de 23% ; de plus, son taux d'humidité d'équilibre dans ce cas est réduit de plus de 35%, de 22,6% à 14,5% pour une humidité relative de 90%.

### b. *Ethérisation avec des halogénures d'alkyles*

Les halogénures d'alkyle peuvent réagir avec le bois selon la réaction montrée sur la Figure 41, ci-dessous.

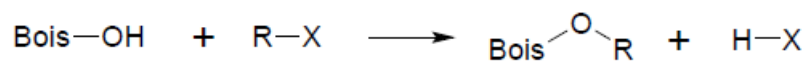


Figure 41 : Réaction d'éthérisation du bois par un halogénure d'alkyle

Un prétraitement alcalin par une base forte, telle que la soude, peut être nécessaire. Les traitements avec les chlorures d'allyle, de benzyle, de butyle, de crotyle et de crotonyle, ou avec l'iodure de méthyle ont été étudiés ; la pyridine peut être employée en tant que solvant, et l'oxyde d'argent en tant que catalyseur (80), (96) ; ce type de traitement ne confère qu'une amélioration temporaire de la stabilité dimensionnelle, qui est perdue par trempage dans l'eau. Les propriétés mécaniques peuvent être affectées par la libération d'acides (chlorure ou iodure d'hydrogène).

### II.7.4.5. *Acétalisation*

Il s'agit d'une réaction entre un aldéhyde et les composants de la paroi cellulaire du bois. Le formaldéhyde, ou formol, est couramment employé. L'acétalisation induit des pontages chimiques aléatoires entre les polymères de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine.

Par exemple, la réaction entre le formaldéhyde et les groupements hydroxyles du bois est présentée sur la Figure 42, ci-dessous ; elle se déroule en deux étapes. La liaison créée relie deux hydroxyles : il s'agit d'une réticulation.

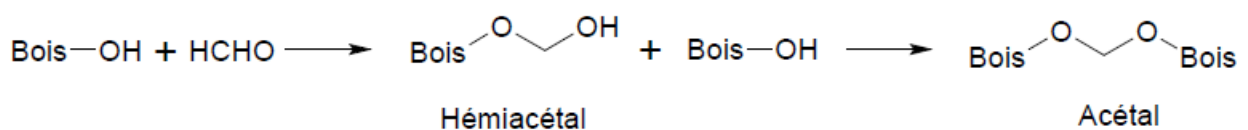


Figure 42 : Réaction d'acétalisation du bois, basée sur le formaldéhyde

La réaction fonctionne mieux si elle est catalysée par des acides forts : les acides chlorhydrique (HCl), nitrique (HNO<sub>3</sub>) et p-toluènesulfonique (APTS) ont été testés. Le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) ont aussi été employés. En revanche, des acides plus faibles tels que les acides sulfureux ou citriques ne fonctionnent pas. Cela peut induire une dégradation des composants du bois. Dans tous les cas, les liaisons créées avec les constituants pariétaux sont sensibles à l'hydrolyse. Concernant les propriétés du bois acétalisé, l'ASE est augmentée du fait des réticulations : d'après Rowell et Banks (1985), un gain de masse de 7% confère une ASE de 90% (97), qui diminue néanmoins au cours du temps du fait de l'hydrolyse des liaisons. Le taux d'humidité d'équilibre du bois est considérablement diminué : soumis à une humidité relative de 85%, des échantillons dont le gain de masse est de 4% voient leur taux d'humidité d'équilibre diminué à 6,2%, contre 16,4% pour les échantillons témoins, soit une réduction de plus de 60%. Un gain de masse de 2% suffit à conférer une résistance à l'attaque de certains mycètes, qui pourrait être liée au faible taux d'humidité du bois résultant de la réticulation ; la résistance semble bonne pour les pourritures blanches, mais faible pour les pourritures brunes (96).

L'acétaldéhyde, le benzaldéhyde, le chloral et le glyoxal ont été utilisés dans des réactions avec le bois. Les catalyseurs alors employés sont les acides nitrique et sulfurique, ou les chlorures d'ammonium, de magnésium, de phényldiméthylammonium, de pyridinium et de zinc. Ces aldéhydes s'imprègnent bien dans la paroi, mais la réticulation ne se produit pas toujours.

#### II.7.4.6. Cyanoéthylation

L'acrylonitrile peut réagir avec une fonction hydroxyle du bois : une catalyse alcaline permet la cyanoéthylation, décrite sur la Figure 43, ci-dessous.

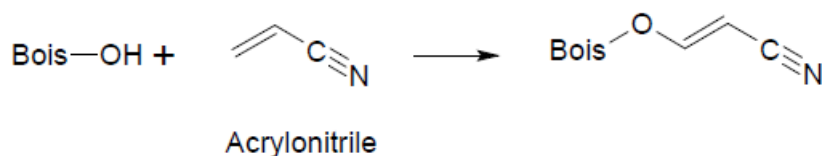


Figure 43 : Réaction de cyanoéthylation du bois par l'acrylonitrile

Les hydroxydes de sodium et d'ammonium ont été employés. Des gains de masse jusqu'à 30% ont été obtenus, permettant une ASE de l'ordre de 60%. Dès 25% de gain de masse, les échantillons sont résistants à l'attaque de champignons lignivores ; avec une teneur en azote de 1%, le bois traité est résistant à l'attaque de *Coriolus versicolor*, *Gloeophyllum trabeum*, *Lentinus lepideus* et *Poria placenta*. Le mécanisme de protection vis-à-vis des mycètes semble lié au phénomène de remplissage plus qu'à la toxicité du bois traité. Néanmoins, l'acrylonitrile est un composé toxique, cancérigène, mutagène et il pourrait être reprotoxique.

Le détail des divers procédés de modification chimique du bois montre qu'il existe une grande variété de produits employés pour modifier les constituants du bois. La recherche dans le domaine des modifications chimiques du bois est particulièrement active. L'enjeu est de mettre au point des traitements plus respectueux de l'environnement et de la santé humaine, notamment par l'utilisation de produits non-biocides. Il existe encore d'autres procédés de modifications chimiques du bois, mais les principales méthodes ont été présentées. Par ailleurs, la modification du lumen, notamment par imprégnation de solutions polymérisables, constitue une alternative particulière de modification chimique du bois : de nombreux types de monomères et polymères ont été imprégnés et polymérisés dans le bois ; le paragraphe suivant leur est consacré.

#### II.7.4.7. Silanisation

Par ailleurs, la silanisation est la réaction de silanols sur les groupements hydroxyles des fibres de cellulose : il s'agit d'une modification chimique. Cette réaction est modélisée sur la Figure 44, ci-dessous.



Figure 44 : Silanisation : réaction de silanols sur les groupements hydroxyles de la cellulose (98)

La silanisation permet de rendre hydrophobes les fibres, ou dans le cas de composites, d'améliorer l'adhérence des fibres dans une matrice polymérique (98).

### II.7.5. Préservation du bois par imprégnation et polymérisation *in situ* : fabrication de composites bois massif / polymères – imprégnation des parois cellulaires et / ou remplissage des lumens

#### II.7.5.1. Introduction

Le procédé « imprégnation et polymérisation *in situ* » offre une autre option, non-biocide, pour améliorer les propriétés du bois, notamment pour les aspects de préservation et de stabilisation dimensionnelle. Dans la plupart des cas, ce type de traitement implique l'imprégnation d'une solution de monomères, ou de prépolymères, qui diffusent à travers les parois cellulaires, suivie d'une polymérisation ultérieure conduisant au durcissement, et à la formation d'un nouveau composite bois / plastique. L'amélioration des propriétés se produit en raison du gonflement de la paroi cellulaire par l'agent d'imprégnation. Il existe cependant des traitements conduisant au remplissage du lumen. Selon les cas, il y a ou non formation de liaisons avec le bois. La densité et de la dureté du matériau se trouvent augmentées et il en résulte une plus grande résistance aux attaques biologiques.

#### II.7.5.2. Résines

Les résines thermodurcissables sont aptes à protéger le bois par la mise en place d'une barrière résistante aux attaques biologiques. En outre, le durcissement de la résine permet de figer partiellement le bois, ce qui le rend plus stable dimensionnellement. De nombreux travaux de recherche ont été conduits pour étudier la faisabilité de ce type de méthode de préservation. Les formulations de résines ont été développées à la fois pour des applications de surface et pour des traitements d'imprégnation. Différents types de résine à base de formaldéhyde ont été employés, notamment, selon Duret (2013), les résines urée/formol, mélamine/formol et phénol/formol, ainsi que des résines alkydes, époxydes, isocyanates ou polyesters (99).

### a. Résines à base de formaldéhyde – Urée/formaldéhyde, mélamine/ formaldéhyde, phénolique

Dès les années 1960, les produits Impreg et Compreg ont été parmi les premiers composites de bois imprégnés de résine phénolique fabriqués commercialement ; ils présentent une stabilité dimensionnelle remarquable : l'efficacité antigonflement (ASE) atteint 75% et 95%, à des gains de masse (WPG) de 35% et 30% pour Impreg et Compreg, respectivement (100), (101). Dans le cas de Compreg, la résine est polymérisée par chauffage à 140/150°C simultanément à la compression du placage imprégné. Cette compression induit une densification du matériau. La résistance biologique est augmentée, de même que la plupart des propriétés mécaniques. Ce produit était notamment employé dans la fabrication de manches de couteaux (102).

Les résines thermodurcissables les plus couramment étudiées sont les résines urée formaldéhyde (UF), mélamine/formaldéhyde (MF) et phénol/formaldéhyde (PF). Ces résines ont été employées par Deka et Saikia (2000) en solution dans le méthanol pour l'imprégnation du bois tropical *Anthocephalus cadamba* (103). Les solutions contenant 30% de résines dans le méthanol ont été imprégnées sous cinq bars de pression, à 90-100°C pendant une à deux heures. Le bois traité gonfle avec l'imprégnation de résine, presque comme un bois saturé d'eau ; cela permet de penser que les résines s'imprègnent à l'intérieur des parois cellulaires du bois. Il en résulte, pour un gain de masse de l'ordre de 34%, une efficacité antigonflement de 48%, 68% et 71% pour les résines UF, MF et PF respectivement ; ce traitement induit également une augmentation des modules d'élasticité (MOE augmenté de 5 à 12%) et de rupture (MOR augmenté de 12 à 21%). Il apparaît que la pénétration des résines dans la structure du bois dépend de leur masse moléculaire : en effet, d'après Furuno *et al.* (2004), les résines de bas poids moléculaire pénètrent la paroi cellulaire, ce qui peut stabiliser dimensionnellement le bois, tandis que les résines de poids moléculaire plus élevé sont plutôt localisées dans les lumens, ce qui n'induit pas les mêmes propriétés de stabilisation (104).

A l'inverse, d'autres travaux comparatifs sur les résines phénoliques de haut et bas poids moléculaires contredisent les résultats précédents. L'étude de Gabrielli et Kamke (2010) montre que pour différentes concentrations (5%, 10% et 20%), les résines de haut poids moléculaire confèrent une meilleure stabilité dimensionnelle que les résines de plus bas poids moléculaire : l'ASE obtenue avec les premières est comprise entre 70% et 86%, tandis qu'avec les résines de bas poids moléculaire et pour les mêmes concentrations, l'ASE se trouve diminuée entre 50% et 66%, soit environ 20% de moins (105).

Récemment, des résines urée/formaldéhyde en solution aqueuse ont été employées pour imprégner des planches de troncs de palmier à huile en vue de la production de panneaux trois plis. Plusieurs concentrations, pressions et durées d'imprégnation ont été testées. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration de 30% de résine, une pression de huit MPa pendant 15 minutes pour l'imprégnation. Comparé aux troncs non imprégnés, les troncs de palmier à huile imprégnés permettent de produire des panneaux trois-plis avec une meilleure stabilité dimensionnelle et une résistance mécanique plus importante. Ce type de panneau est réservé à des applications intérieures, la résine urée/formaldéhyde ne résistant pas suffisamment à l'humidité pour être mise en œuvre à l'extérieur (106). Lang *et al.* (2013) ont fabriqué des composites à base de bois de peuplier euraméricain (*Populus euramericana*) et de résine urée/formaldéhyde par imprégnation puis polymérisation *in situ* (107). L'absorption d'eau par les composites après trois jours de trempage est diminuée à 76%, contre 116% pour les témoins non traités. La résine méthylol-urée peut polymériser avec les groupements hydroxyles du bois, à l'intérieur des parois, ce qui induit la formation d'un réseau de polymères. Ainsi, le contact intime entre polymères et parois résulte en des propriétés généralement améliorées.

Le bois de *Cryptomeria* du Japon (*Cryptomeria japonica*) a été imprégné de résine phénolique de bas poids moléculaire. Les planches ont été imprégnées en autoclave par un

procédé de vide / pression, à une température de 5°C. Ces planches sont ensuite séchées 30 jours à l'air puis polymérisées dans un séchoir, durant 5 jours à une température comprise entre 60 et 130°C. Selon Hermawan *et al.* (2013), le gonflement des parois cellulaires et l'interaction de la résine avec les groupements hydroxyles pourrait être responsable de la diminution de l'hygroscopicité du bois imprégné ; les valeurs moyennes d'ASE observées sont de 55% et 26% pour l'épaisseur et la largeur, respectivement (108).

### **b. Résines N-méthylols – 1,3-diméthylol-4,5-dihydroxyéthylèneurée (DMDHEU)**

Contrairement aux autres résines, les résines N-méthylols, dont le DMDHEU, ont été développées pour l'industrie textile : elles sont utilisées pour apprêter les tissus, afin d'éviter leur froissement ou leur rétrécissement. Le DMDHEU est synthétisé par Schindler et Hauser (2000) à partir d'urée, de glyoxal et de formaldéhyde (109). Le DMDHEU a par ailleurs été employé pour améliorer les propriétés du bois ; en effet, il présente un coût relativement bas et une faible toxicité. Il s'agit d'un agent de réticulation de la cellulose qui polymérise et permet d'obtenir un composite ; au niveau industriel, son utilisation se limite au bois de hêtre, car le bois des autres essences se fissure avec le traitement. La polymérisation du DMDHEU peut être catalysée par le chlorure de magnésium. Le bois est imprégné par un procédé de vide pression, afin d'imprégner les parois cellulaires ; s'ensuit une période de séchage permettant de ramener l'humidité du bois en dessous du point de saturation des fibres (PSF), puis un chauffage (90°C à 130°C) provoque le durcissement. Le DMDHEU peut polymériser seul, ou réticuler avec les fonctions hydroxyles des macromolécules du bois. D'après Krause *et al.* (2003), cela aboutit à la formation d'un polymère dans la paroi cellulaire et dans les lumens (110). La stabilité dimensionnelle est alors largement améliorée : l'ASE atteint 75%. Le bois traité est également moins sensible au rayonnement UV ; en revanche, le bois devient cassant et sa résistance aux chocs est grandement affectée, de même que sa résistance en flexion selon Xie *et al.* (2007) (111). Le bois est résistant à la biodégradation par les champignons ; cependant, le traitement ne semble pas avoir un effet biocide, les résidus de lessivage de bois traités n'empêchent pas le développement des mycètes cultivés. La protection semble due à la modification chimique du bois et au remplissage des lumens, deux changements qui nuisent à la reconnaissance du substrat par les champignons, tout en limitant l'absorption d'eau par le bois. Ainsi, un traitement avec le DMDHEU limite la croissance des champignons de bleuissement, mais ne l'évite pas complètement (112). Les bois de hêtre (*Fagus sylvatica*) et de pin (*Pinus sylvestris*) ont également été imprégnés de DMDHEU à différentes concentrations, puis la polymérisation est provoquée par un chauffage de l'éprouvette ; l'augmentation de la concentration en DMDHEU implique une meilleure résistance aux attaques fongiques ; cependant, même au plus haut niveau de gain de masse, les mycètes étaient encore capables de coloniser le bois traité : le DMDHEU dans le bois n'est donc pas toxique pour les champignons ; le bois est alors protégé du fait de la diminution son contenu en eau, par la modification chimique des polymères pariétaux alors méconnaissables pour les enzymes, et par la microporosité réduite dans les parois cellulaires (113).

Le DMDHEU peut être modifié afin de le rendre plus résistant à l'eau : il existe ainsi le mDMDHEU, une variante méthylée du DMDHEU, utilisé notamment pour le traitement du bois d'aulx de Pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) utilisé dans la production de panneaux ; ce traitement améliore la résistance au vieillissement du bois. L'hydrophobicité et la stabilité dimensionnelle sont augmentées, ce qui induit moins de déformations ou de fentes dans le matériau (114).

### *c. Résines polyesters*

L'imprégnation du bois de Pin blanc (*Pinus strobus*) par des résines polyesters mélangées à du styrène et contenant différentes concentrations de brome, a été étudiée par Mahmoud *et al.* (2001) (115). Ce mélange résine polyester/styrène s'imprègne facilement dans le bois, permettant d'aboutir à des gains de masse compris entre 90% et 140%. La polymérisation est obtenue par chauffage progressif, la solution contenant un catalyseur (peroxyde de benzoyle). Globalement, l'ensemble des propriétés est amélioré. Les différentes concentrations de brome influencent notamment la stabilité dimensionnelle, meilleure en présence de la plus haute concentration (10%) de brome, et l'efficacité hydrofuge (WRE, Water Repellency Efficiency) supérieure en présence de la plus basse concentration de brome (5%).

Les résines polyesters ont également été combinées à d'autres monomères, tels que le méthacrylate de méthyle, afin de diminuer leurs coûts et d'améliorer leurs propriétés (80).

### *d. Résines polyuréthanes*

Des résines polyuréthanes pour les mousses ont été imprégnées dans du bois de peuplier asiatique (*Populus ussuriensis*) par Zhenhua et Dong (2007) (116). La résine est diluée dans l'acétone pour améliorer son imprégnation dans le bois. Ce solvant affecte la stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques du bois. Des gains de masse de l'ordre de 20% sont observés. Le moussage de la résine dans les parois cellulaires implique le blocage des sites hydroxyles hydrophiles et renforce la structure du bois ; il en résulte une stabilité dimensionnelle et des propriétés mécaniques améliorées.

### *e. Résines époxydes*

Les résines époxydes sont des solutions claires, partiellement polymérisées. Elles sont mélangées à un durcisseur juste avant le traitement du bois. Ainsi, la polymérisation a lieu à l'intérieure de la structure du bois, en quelques minutes à quelques heures, selon le durcisseur et la température. Ce type de traitement est habituellement réservé aux placages, en raison de la viscosité de la résine qui ne permet pas une pénétration en profondeur. Les propriétés mécaniques sont considérablement améliorées, tout particulièrement la dureté. Ces résines sont employées pour les coques de bateau en bois, le pli extérieur de certains contreplaqués, ou pour le renforcement de bois dégradés, pourris ou ramollis (80).

Les résines époxydes ont été utilisées en mélange avec l'acrylonitrile (AN) et le méthacrylate de méthyle (MMA) afin de consolider et conserver des objets en bois. L'allyle-2,3-époxypropyle éther (AE) mélangé aux monomères a été imprégné par trempage dans les bois de cèdre, chêne, épicéa et hêtre ; puis la polymérisation est initiée avec des rayons gamma (source ionisante  $^{60}\text{Co-}\gamma$ ) à température ambiante. La stabilité dimensionnelle est grandement améliorée ; le mélange AE/MMA permet d'obtenir les valeurs d'ASE les plus importantes, atteignant dans les meilleurs cas 76%, 74%, 63% et 36% pour le cèdre, l'épicéa, le hêtre et le chêne, respectivement. D'après Solpan et Güven (1995), ce traitement diminue l'hygroscopie du bois et le protège du vieillissement ou de la biodégradation (117).

### II.7.5.3. Les polyéthylène-glycols

Les polyéthylène-glycols (PEG), dont la structure est dessinée sur la Figure 45, ci-dessous, résultent de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène.

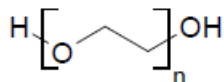


Figure 45 : Structure générale d'un PEG

Des PEG de différentes tailles ont été imprégnés dans le bois afin d'améliorer sa stabilité dimensionnelle. Les PEG sont relativement solubles dans l'eau, ce qui facilite l'imprégnation et permet une bonne diffusion du produit dans le bois. L'inconvénient majeur de cette méthode, selon Noël (2007), est l'absence de liaison chimique entre les deux matériaux, bois et PEG, d'où la lixiviation à l'eau importante des PEG (118). Les PEG de faibles poids moléculaires (PEG 400) peuvent pénétrer jusqu'à l'intérieur des parois cellulaires, tandis que les PEG de forts poids moléculaires (PEG 4000) pénètrent dans les lumens ; dans les deux cas, le bois est maintenu dans un état de gonflement permanent (21). Les PEG sont très utilisés, notamment pour la protection de vestiges archéologiques pouvant être partiellement dégradés ou la conservation des bois gorgés d'eau. D'après Rowell (2005) (80), les PEG 1000 seraient les plus communément employés, notamment pour le traitement du bois vert ; le bois est mis à tremper dans la solution aqueuse de PEG, pour une durée fonction de son épaisseur, puis sécher à l'air. Enfin, le glycol étant hygroscopique, le bois peut devenir gluant en cas d'humidité relative élevée. La stabilisation dimensionnelle du bois de pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) avec des PEG 200 et 1500 a été testée par Wallström *et al.* (1995) ; l'imprégnation de PEG de bas poids moléculaires (PEG 200) mène à un meilleur gonflement des parois cellulaires, ce qui induit un effet de stabilisation dimensionnelle supérieur par rapport aux PEG 1500, qui se trouvent davantage dans les lumens, les rayons, autour des canaux résinifères ou adsorbés sur les parois cellulaires (119). Il en est de même pour des PEG 10 000, étudiés par Morooka *et al.* (1991), trop volumineux pour pénétrer dans les parois cellulaires du bois, qui restent alors dans les lumens, ou peuvent être adsorbés en surface des parois cellulaires. Il apparaît que l'hydrophobie des PEG augmente avec l'augmentation de leur masse moléculaire (120). La pénétration de PEG de différents poids moléculaires dans les parois cellulaires du bois de pin rouge (*Pinus resinosa*) a été étudiée par Jeremic *et al.* (2007). Les poids moléculaires des PEG imprégnés étaient de 1000, 8000 et 20000 ; leur concentration dans la solution de traitement était de 20%. L'ASE atteint 66% pour le PEG 1000, 23% et 14% pour les PEG 8000 et 20000, respectivement ; il en est déduit que les PEG de hauts poids moléculaires pénètrent également la porosité de la paroi cellulaire. Par ailleurs, concernant le PEG 1000, sa concentration tend à être supérieure dans les lamelles moyennes (121).

### II.7.5.4. Glycérol et polyglycérols

Le glycérol dont la structure est donnée Figure 46, ci-dessous, a été utilisé en mélange avec le glyoxal et l'acide borique par Toussaint-Dauvergne *et al.* (2000) pour l'imprégnation du bois de Pin sylvestre (*Pinus sylvestris*).

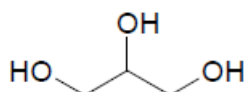


Figure 46 : Structure du glycérol



Les solutions aqueuses préparées ont été imprégnées par un procédé de vide/pression, puis les échantillons imprégnés ont été chauffés afin que la copolymérisation des réactifs se produise, ce qui induit la formation d'un complexe. L'efficacité antigonflement (ASE) varie entre 37 et 47%, selon la concentration initiale des réactifs, l'ASE la plus élevée étant obtenue avec la plus forte concentration en réactifs ; ce type de traitement est donc approprié pour la stabilisation dimensionnelle. Un essai biologique accéléré de résistance au mycète *Poria placenta* indique une inhibition de la croissance fongique sur les échantillons de bois traités ; néanmoins, il est constaté que la lixiviation à l'eau implique un lessivage de l'acide borique ; cela conduit à des niveaux de bore inappropriés pour empêcher le développement des champignons, bien que la présence du complexe, hydrolysé progressivement, retarde le lessivage du bore (122). Le glycérol a aussi été employé en mélange avec l'acide maléique par Uraki *et al.* (1994) pour le traitement de la cellulose ; la résistance à l'eau et les propriétés mécaniques de la cellulose ainsi traitée sont améliorées (123). Dans un essai comparatif des effets du glycérol et de deux PEG, il ressort que le glycérol gonfle davantage les parois cellulaires, et confère ainsi une meilleure stabilité dimensionnelle au bois traité que les PEG.

Comme les PEG, les polyglycérols sont des polyéthers ; ils peuvent imprégner les parois cellulaires, et ainsi maintenir le bois dans un état gonflé, ce qui améliore sa stabilité dimensionnelle. Les polyglycérols ont été employés par Roussel *et al.* (2001) en mélange avec l'anhydride maléique, pour le traitement des bois de sapin (*Picea abies*) et de hêtre (*Fagus sylvatica*). Ces produits sont imprégnés en solution aqueuse par un procédé de vide/pression ; des catalyseurs, tels que le peroxyde de méthyle-éthyle-cétone ou le naphthénate de cobalt, peuvent être employés pour initier la polymérisation. La polymérisation est obtenue en chauffant le bois imprégné. La stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques du composite obtenu sont alors nettement améliorées par rapport au bois naturel ; ainsi, l'ASE atteint 54% pour des gains de masse de l'ordre de 30%. De plus, les essais microbiologiques ont été réalisés : *Coriolus versicolor* et *Poria placenta*, respectivement pour les bois de hêtre et de pin, ont été cultivés seize semaines afin de mesurer les pertes de masse. Les échantillons de bois contenant des adduits de polyglycérols/anhydride maléique sont résistants à l'attaque fongique, comparés aux témoins non traités (124). Les bois de hêtre (*Fagus sylvatica*) et de pin (*Pinus sylvestris*) ont été imprégnés de méthacrylate de polyglycérols, obtenu à partir de polyglycérols et de méthacrylate de glycidyle, par Soulounganga *et al.* (2004). Les gains de masse obtenus varient de 10 à 70%, l'ASE augmente avec le gain de masse, ce qui indique que le polymère est localisé dans les parois cellulaires. Un tel traitement est relativement résistant à la lixiviation à l'eau, et il améliore considérablement la résistance du bois vis-à-vis des champignons de pourriture, notamment *Coriolus versicolor* et *Poria placenta* (125).

### II.7.5.5. La furfurylation

La furfurylation du bois consiste en la réaction de l'alcool furfurylique dans le bois ; plusieurs réactions peuvent se produire : l'homopolymérisation et / ou la réticulation des monomères d'alcool furfurylique en poly(alcool furfurylique), le greffage des monomères sur les constituants du bois. L'alcool furfurylique est obtenu par réduction du furfural, lui-même issu de la conversion des sucres en C<sub>5</sub> (xylose, arabinose) présents dans les hémicelluloses (126) ; sa structure est dessinée ci-après, Figure 47. D'après Yemis et Mazza (2011), ces hémicelluloses proviennent d'une part de sous-produits agricoles et agro-industriels tels que le son ou les pailles de céréale (avoine, blé, riz, triticale), les déchets de maïs, les anas de lin, la bagasse de canne à sucre, le miscanthus, le panic érigé (switchgrass) et d'autre part de bois, notamment le chêne, le hêtre et le peuplier (127). L'alcool furfurylique peut donc être considéré comme un réactif chimique d'origine renouvelable !

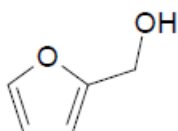


Figure 47 : Structure de la molécule d'alcool furfurylique

De très nombreux types de catalyseurs ont été employés dans le but de convertir les hémicelluloses en furfural. L'acide sulfurique dilué fut le premier employé dès 1921 : en effet, la Quaker Oats Compagny testait de nombreux procédés afin de valoriser le son d'avoine et produire du furfural. Ensuite, de nombreux autres systèmes catalytiques ont été développés ; les oxydes de chrome II et III (dioxyde et trioxyde de chrome) ont été étudiés par Binder *et al.* (2010) pour convertir le xylose en furfural ; des catalyseurs solides ont également été employés, notamment des silices fonctionnalisées (128).

### a. Procédés

L'alcool furfurylique a été employé pour le traitement du bois dès les années 1960 par Goldstein et Dreher (1960) (129). Le chlorure de zinc était utilisé pour catalyser la réaction de l'alcool furfurylique en solution aqueuse avec les lignines du bois ; le bois ainsi traité est résistant aux acides et aux bases. Néanmoins, le chlorure de zinc dégrade les fibres de cellulose, ce qui altère les propriétés mécaniques du bois. D'autres catalyseurs ont alors été employés, notamment l'anhydride maléique, l'acide citrique, l'acide *p*-toluène sulfonique, les borates. L'alcool furfurylique peut être imprégné en mélange avec des monomères vinyliques, notamment le styrène (130). L'alcool furfurylique peut également être dilué dans des solvants afin de contrôler la charge de produit dans le bois, ou d'améliorer la pénétration dans les parois cellulaires ; les solvants employés peuvent être l'acétone, le dichlorométhane, l'eau, l'éthanol, le méthanol, ou un mélange. Des sels tampons peuvent également être utilisés.

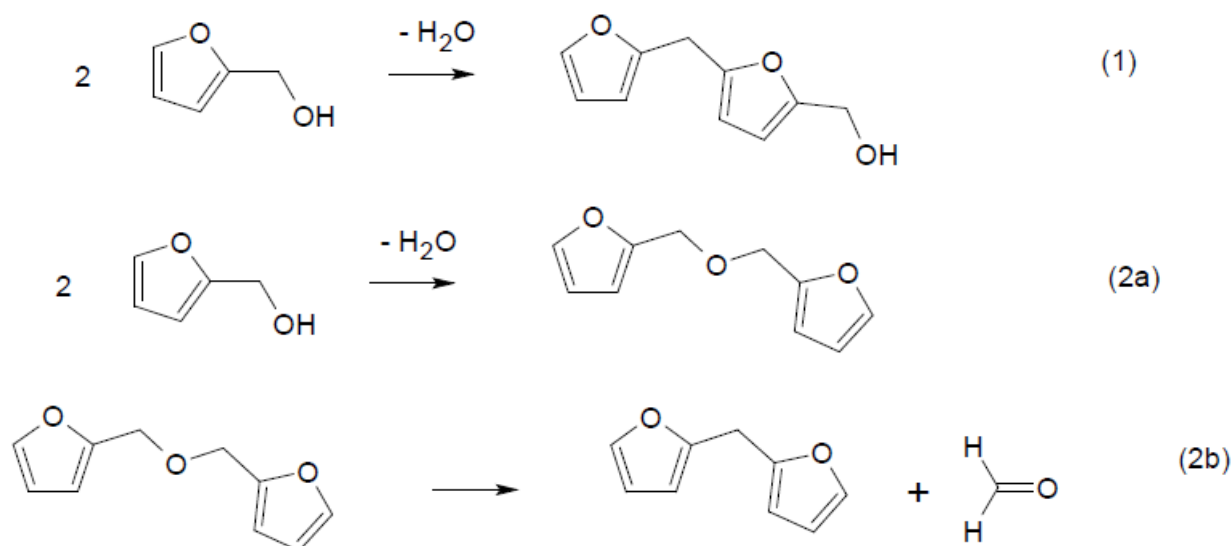


Figure 48 : Réactivité de l'alcool furfurylique en conditions acides (131)

(1) : formation d'un dimère d'alcool furfurylique par réaction de condensation, pouvant se répéter pour former un polymère ; (2a) : réaction de condensation : terminaison de la polymérisation ; (2b) : libération de formaldéhyde au cours de la réaction

Trois types de réaction peuvent être distingués d'après Lande *et al.* (2004) : l'homopolymérisation de l'alcool furfurylique, la copolymérisation de l'alcool furfurylique avec des additifs ou des substances extractibles du bois, et le greffage de l'alcool furfurylique sur les polymères pariétaux (131).

En début de réaction, l'homopolymérisation produit un polymère non ramifié, comme le suggèrent les réactions de la Figure 48 ; ensuite, de plus en plus de réticulations se produisent, notamment des ponts méthylènes, visibles sur la Figure 49, ci-dessous ; cela conduit à la formation d'un polymère infusible.

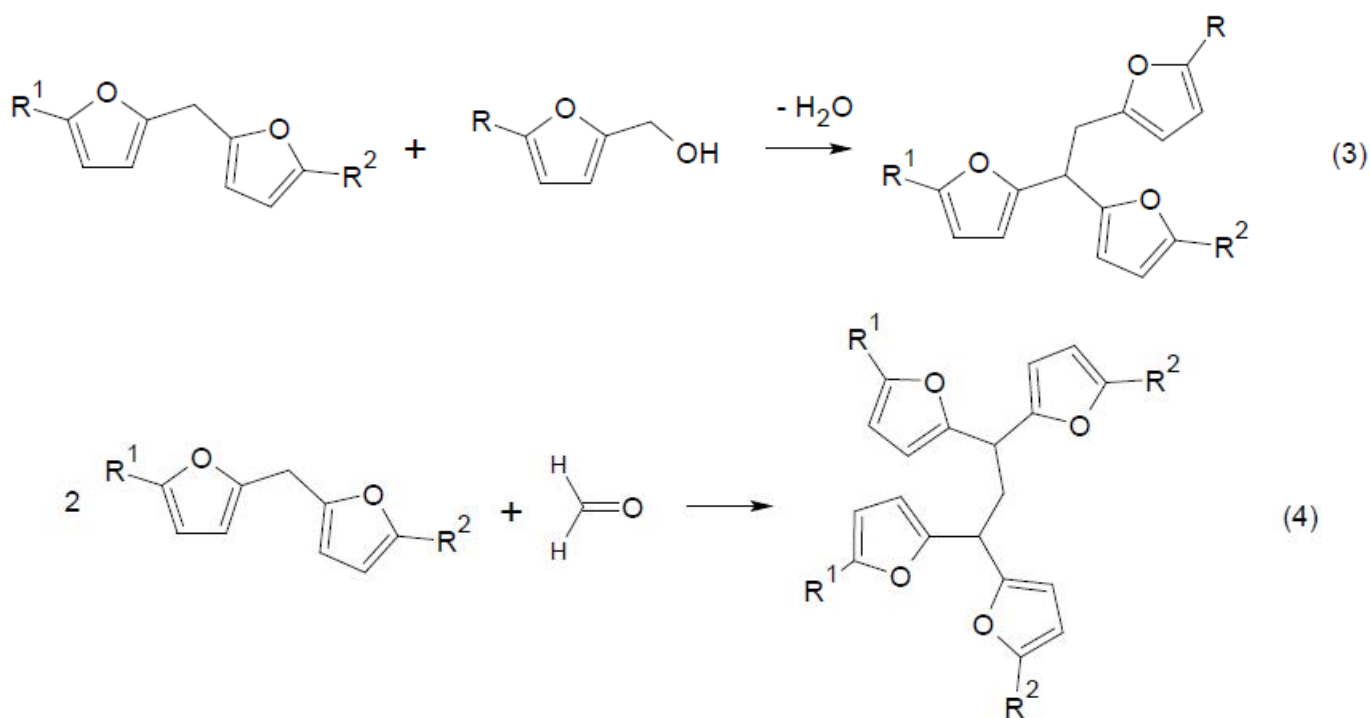


Figure 49 : Modèles de réticulation des polymères d'alcool furfurylique (131)

Le greffage de l'alcool furfurylique sur la cellulose peut s'obtenir en utilisant des catalyseurs spécifiques, tels que des sels ferriques ou des peroxydes ; cependant, ces catalyseurs ne sont pas utilisés pour la préparation de solutions d'imprégnation stables.

L'alcool furfurylique peut également se fixer sur les motifs de la lignine. La Figure 50, ci-dessous, présente une réaction de greffage possible entre l'alcool furfurylique et une unité guaiacyle de la lignine.

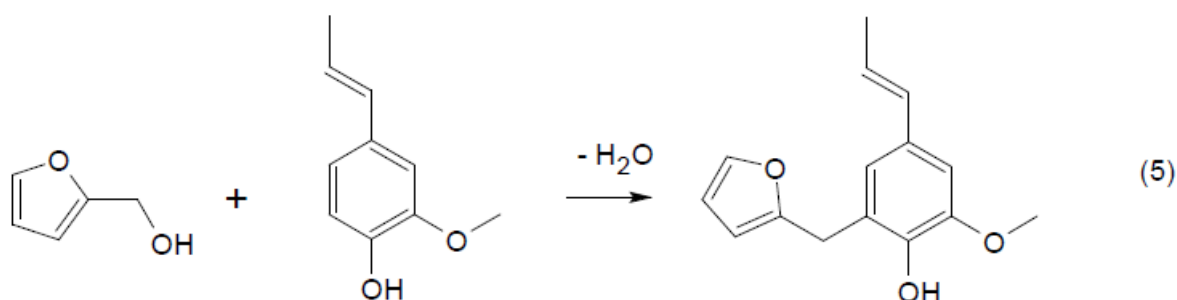


Figure 50 : Réaction suggérée de greffage de l'alcool furfurylique sur une unité guaiacyle de la lignine (131)

La vitesse et le type de réaction sont influencés par différents facteurs tels que le pH, la concentration et le type de catalyseur, la température de réaction, la concentration en alcool furfurylique.

Plusieurs essences de bois ont été employées : le bouleau (*Betula pubescens*), le cryptomeria du Japon (*Cryptomeria japonica*), le frêne (*Fraxinus excelsior*), le hêtre (*Fagus sylvatica*), le pin maritime (*Pinus pinaster*), le pin sylvestre (*Pinus sylvestris*), le pin des Caraïbes (*Pinus Caribaea*) et le pin de Monterey (*Pinus radiata*).

L'imprégnation peut être réalisée sous vide, sous pression ou en combinant vide et pression. Il peut s'agir d'un procédé dit à cellule pleine, tel que le procédé Béthel : dans ce cas, le traitement commence par 45 minutes de dépression avant l'introduction de la solution d'imprégnation, puis une pression de douze bars est appliquée pendant deux heures (132). A l'issue de l'imprégnation, le bois peut être stocké 24 heures afin de permettre une meilleure diffusion des produits à l'intérieur des parois cellulaires.

Les solvants peuvent être retirés du bois à l'issue de l'imprégnation, mais avant la polymérisation, en utilisant une étuve de séchage sous vide, avec une rampe de 20°C à 40°C sur quatre heures. Après l'imprégnation, les échantillons traités peuvent être enveloppés dans du papier aluminium.

La polymérisation est souvent obtenue en plusieurs étapes : par exemple, 24 heures à 60°C puis 12 heures à 100°C. Selon Kebony ASA (2010), l'utilisation de vapeur ou d'air humide chaud dans une gamme de température de 70°C à 100°C, ou d'huile chaude (70°C à 120°C) induit une bonne polymérisation (133).

Pfriem *et al.* (2012) ont utilisé l'alcool furfurylique afin de plastifier et densifier le bois de hêtre dans un procédé de mise en forme ; après l'imprégnation, le bois est comprimé dans une presse, puis la polymérisation est obtenue par chauffage à 120°C ; la densité, la dureté et la stabilité dimensionnelle sont nettement améliorées (134).

### ***b. Propriétés***

Les gains de masse obtenus ont des valeurs comprises entre 20% et 100%, selon les méthodes de traitements employés et la concentration en alcool furfurylique dans la solution d'imprégnation. L'imprégnation peut induire un gonflement permanent du bois, pouvant atteindre 14% ; d'après Magalhaes et Da Sivla (2004), cela confirmerait la pénétration de l'alcool furfurylique à l'intérieur des parois cellulaires du bois (130). Buchelt *et al.* (2012) ont démontré le gonflement des parois lié à l'imprégnation d'alcool furfurylique. De plus, le gonflement et la pénétration de l'alcool furfurylique dans les parois cellulaires continuent de se produire après l'imprégnation : l'alcool furfurylique diffuse des lumens vers les parois ; cette diffusion nécessite un certain temps ; le taux de gonflement et le délai dépendent de la concentration en alcool furfurylique dans la solution de traitement (135). Selon Esteves *et al.* (2011), la pénétration de l'alcool furfurylique dans les parois cellulaires est nécessaire pour conférer de nouvelles propriétés au bois traité (136). Ainsi, la stabilité dimensionnelle peut être nettement améliorée : pour un gain de masse de 32%, l'ASE obtenue est de 50% ; elle atteint 70% pour un gain de masse de 47% (132). Par ailleurs, Baysal *et al.* (2004) ont constaté qu'un traitement à l'alcool furfurylique catalysé par des borates permet d'assurer une ASE de l'ordre de 85%, pour des gains de masse compris entre 41% et 131% (137). La perte de masse liée au lessivage est limitée : entre 0,6% et 2,4%, pour des gains de masse de 60% à 20% respectivement, qu'il s'agisse de pin ou de bouleau. Lande *et al.* (2004) ont réalisé des tests écotoxicologiques sur les eaux de lessivages de bois de pin furfurylé ; les résultats indiquent que ce bois furfurylé présente des effets écotoxiques similaires à

ceux du pin non traité. Ces résultats sont confirmés par Treu *et al.* (2009) : les eaux de lessivage montrent généralement une faible toxicité (138). L'humidité d'équilibre du bois traité est réduite de plus de 40% par rapport au bois témoin, pour un gain de masse de 38%. La dureté est souvent augmentée, proportionnellement au gain de masse obtenu.

La durabilité du bois a été étudiée par Lande *et al.* (2004) (132) : elle est largement renforcée. Le bois furfurylé devient résistant à la pourriture blanche (*Phanerochaete chrysosporium*), car les pertes de masse sont inférieures à 5% dès 23% de WPG. Le bois furfurylé est résistant à la pourriture brune (*Postia placenta*), mais uniquement pour des gains de masse maximal, de l'ordre de 120% : dans ce cas, la perte de masse est inférieure à 2,4%. De même, pour de tels WPG, le bois furfurylé a résisté aux attaques des termites souterrains (*Coptotermes formosanus*) sur le terrain d'expérimentation de Bogor (Indonésie). Esteves *et al.* (2011) confirme la résistance du bois furfurylé face aux attaques fongiques : les essais de biodégradation réalisés avec les pourritures cubiques (*Coniophora puteana* et *Postia placenta*) conduisent à une diminution de la perte de masse de l'ordre de 90% par rapport aux témoins non traités, pour un gain de masse de 38% (136). De même, Treu *et al.* (138) ont étudié la dégradation de trois essences de bois modifié (hêtre, pin sylvestre et pin jaune) suite à l'attaque fongique de cinq champignons lignivores (*Gloeophyllum trabeum*, *Coniophora puteana*, *Coriolus versicolor*, *Postia placenta*, *Irpex lacteus*) : la perte de masse des bois furfurylés était faible dans tout les cas, comprise entre 0,7% et 5,7%, contre 19% à 42% pour les témoins non traités. Gascon-Garrido *et al.* (2013) ont étudié la résistance du bois de pin furfurylé : dans cette étude, la furfurylation peut améliorer significativement la résistance du bois contre les termites (*Reticulitermes banyulensis*), mais seulement sans lessivage (139). Enfin, la furfurylation protège le bois des tarets marins (*Teredo navalis*) dès 29% de WPG : l'ensemble des échantillons a été considéré comme solide après quatre années d'immersion à l'extérieure de la baie du centre de recherche marine de Kristineberg (Suède).

La technologie de la furfurylation a été développée industriellement depuis la fin des années 1990 par la société Kebony ASA, basée en Norvège. L'alcool furfurylique utilisé provient de résidus d'épis de maïs ou de canne à sucre. Trois types de produits sont proposés : d'une part, VisorWood, fabriqué à partir de bois de pin, dont le WPG varie de 20% à 40% ; d'autre part, deux Kebony sont obtenus par traitement de bois feuillus ; leurs WPG sont compris entre 10% et 50% pour le Kebony 30, et entre 70% et 100% pour le Kebony 100. Ces produits commerciaux sont particulièrement performants, notamment en termes de stabilité dimensionnelle, de dureté et de durabilité. En revanche, le bois ainsi traité est plus cassant. La Figure 51, page suivante, montre l'aspect de différents produits Kebony obtenus à partir d'érable ou de pin sylvestre. Les applications des bois furfurylés sont notamment le decking, les menuiseries extérieures, les meubles de jardin, les bois de marine... La capacité de production annuelle était de 20 000m<sup>3</sup> en 2013 (140).



*Figure 51 : Aspect de Kebony produit à partir d'érable (en haut) ou de pin sylvestre (en bas) ; de gauche à droite : bois non traité, Kebony et Kebony vieilli patiné (141)*

### II.7.5.6. Utilisation des produits contenant du silicium

De nombreux produits contenant du silicium ont été employés pour le traitement du bois. Ils peuvent permettre de produire des composites bois – minéraux, notamment via l'imprégnation de substances inorganiques. Ainsi, Furuno et Imamura (1998) ont comparé un double traitement, verre soluble (silicate de sodium) puis composés à base de bore, à un simple traitement avec les composés à base de bore, afin de mettre en évidence l'effet du verre soluble ; d'une part, ils ont imprégné par trempage l'aubier de *Cryptomeria* du Japon (*Cryptomeria japonica*) avec une solution aqueuse de verre soluble (silicate de sodium :  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ,  $n = 2,06-2,31$ ), puis une solution de sels inorganiques choisie parmi cinq composés borés (acide borique, borax, trioxyde de bore, borate de potassium, borate d'ammonium), et d'autre part, uniquement la solution de sels inorganiques choisie. A l'issue du traitement, les éprouvettes ont été soumises à un essai de lixiviation à l'eau ; seuls les échantillons doublement traités conservent un gain de masse après l'étape de lixiviation, contrairement aux échantillons traités uniquement avec des produits borés. Ces deux types de composites ont ensuite été soumis à des essais de biodégradations par les termites ou des champignons lignivores. La perte de masse liée aux termites est nettement inférieure pour les échantillons doublement traités : moins de 2,5%, contre 26% pour le bois non traité et entre 14% et 25% pour les bois uniquement traités avec des composés borés (acide borique, borax, borate de potassium). De même, les composites basés sur le système verre soluble / bore voient leur résistance aux attaques fongiques largement renforcée, particulièrement si les échantillons ont été soumis à la lixiviation à l'eau ; en effet, des essais de biodégradation par une pourriture brune (*Tyromyces palustris*) et une pourriture blanche (*Coriolus versicolor*) ont montré que les composites bois – minéraux contenant acide borique ou trioxyde de bore présentaient une faible perte de masse ; ces composites pouvaient donc être résistants aux attaques fongiques (142).

Le silicate de sodium ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2,06-2,31$ ) a également été employé par Li *et al.* (2000) en combinaison avec l'acétylation ou la propionylation pour le traitement d'aubier de cyprès du Japon (*Chamaecyparis obtusa*), ce qui a permis d'obtenir des composites silicates/bois acétylé (ou propionylés). Leur stabilité dimensionnelle est légèrement inférieure à celle du bois uniquement acétylé (ou propionylé), et elle diminue avec l'augmentation du taux de gel de silicate. En revanche, l'index d'oxygène de ces composites croît avec l'augmentation du taux de gel de silicate, ce qui indique une réduction de l'inflammabilité par rapport au bois naturel (143).

Altun *et al.* (2010) ont utilisé le silicate de sodium et le bicarbonate de soude pour réaliser un post-traitement d'échantillons déjà pré-imprégnés avec de l'acide borique, ou des chlorures de zinc ou d'aluminium ; les bois traités étaient le pin sylvestre et le châtaignier (*Castanea sativa*). Le taux de lixiviation à l'eau, pour les échantillons prétraités à l'acide borique, était 1,5 à 1,2 fois plus élevé pour les échantillons n'ayant pas été post-traités avec le gel de silice, pour le pin et le châtaignier, respectivement. Par ailleurs, le gel de silice contribue également à l'ignifugation du bois. L'utilisation d'un tel traitement permettrait d'utiliser des produits d'imprégnation hydrosolubles pour des applications extérieures (144).

Mai et Militz (2004) exposent la modification du bois par application d'un procédé sol-gel avec des alcoolates de silicium ; la formation du gel inorganique se déroule en deux étapes : tout d'abord, les alcoolates de silicium, tel l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), sont hydrolysés par l'eau et forment des siloxanes, qui sont ensuite condensés en polysiloxanes (145). La Figure 52, ci-dessous, présente la structure de deux alkoxyxilanes.



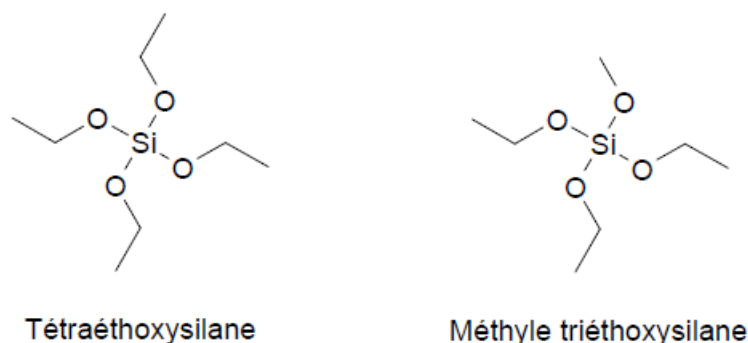


Figure 52 : Structure de deux alcoxysilanes : le tétraéthoxysilane (TEOS), et le méthyle triéthoxysilane (MTEOS)

L'application d'un tel procédé a été étudiée en détail par Saka *et al.* (2001) ; la technique d'imprégnation visait à utiliser l'eau liée des parois cellulaires dans le but de diriger le procédé sol-gel vers cette paroi cellulaire afin que les silicates s'y déposent. Les composites bois-TEOS sont hautement résistants contre les attaques de termites (*Reticulitermes speratus*), plus particulièrement lorsque les silicones sont déposés dans la paroi cellulaire (146).

Les silanes organo-fonctionnels ont été utilisés par Mai et Militz (2004) pour imprégner le bois. Il s'agit de molécules bi-fonctionnelles contenant trois groupes alcoyles et un groupe organo-fonctionnel ; ce dernier peut notamment augmenter l'hydrophobicité du gel, créer des liaisons covalentes avec les polymères des parois cellulaires, diminuer le lessivage de produits imprégnés, améliorer la résistance au feu... (147).

Panov et Terziev (2009) se sont intéressés à l'effet d'alcoxysilanes sur l'hydrophobation et la protection du bois vis-à-vis de la biodégradation. Les alcoxysilanes, dilués dans des solvants - eau, éthanol, N,N-diméthylacétamide (DMA) - et additionnés d'additifs, sont imprégnés dans l'aubier de pin sylvestre par procédé vide / pression, puis séché en étuve à 103°C. La réaction escomptée est montrée sur la Figure 53, ci-dessous.

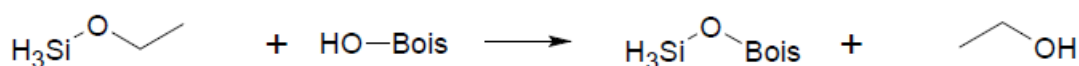


Figure 53 : Réaction supposée entre les alcoxysilanes et les groupements hydroxyles des polymères du bois (148)

Ces produits s'imprègnent facilement dans les parois cellulaires du bois, ce qui peut assurer sa stabilisation dimensionnelle : l'ASE atteint 71% dans le meilleur cas. Néanmoins, il n'est pas certain que la liaison se produise, car celle-ci peut être hydrolysée ; de plus, les silanes peuvent être lessivés. L'addition d'acide borique dans le mélange d'imprégnation, de même que l'utilisation du DMA en tant que solvant, permettent d'obtenir les plus faibles pertes de masse, et donc les meilleurs résultats de durabilité. Aucun lien n'a pu être établi entre l'ASE et le taux de dégradation (148).

De même, les alcoxysilanes, dilués l'éthanol ont été utilisé pour la synthèse de siloxanes *in situ* par procédé sol-gel, dans le bois de pin du Paraná (*Araucaria angustifolia*). Ces produits présentent une faible toxicité et ne polluent pas l'environnement. Un prétraitement avec une solution alcaline d'hydroxyde de sodium est nécessaire pour l'activation de la cellulose. Pour un gain de masse de 19%, l'indice de propagation de la flamme (FSI, Flame Spread Index) peut

atteindre 0,12 dans le meilleur des cas, ce qui est vraiment faible. Ainsi, d'après Giudice *et al.* (2013), les polysiloxanes synthétisés à l'intérieur de la porosité du bois se montrent efficaces en tant que produits d'ignifugation du bois (149).

Le bois peut aussi être traité selon la technologie des microémulsions ; ces dernières ont été développées pour des traitements de surface du bois ou des maçonneries. La Figure 54, ci-dessous, montre l'arrangement des polymères dans une microémulsion.

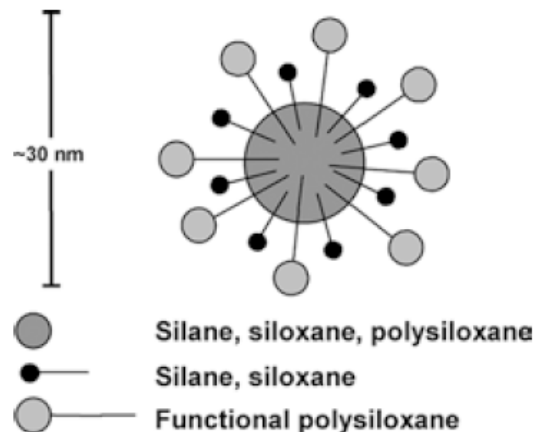


Figure 54 : Composition et arrangement des différents polymères dans une microémulsion (150)

Les microémulsions sont composées de différents polymères : silanes, siloxanes, polysiloxanes fonctionnalisés ou non. La taille des particules est comprise entre 10nm et 80nm, contrairement aux 1000nm des « macro » émulsions classiques ; cela permet une meilleure pénétration à travers la porosité du bois. Le bois devient hydrophobe, il se trouve protégé des microfissures liées au vieillissement.

De Vetter *et al.* (2009) ont imprégné sous vide différents mélanges de produits organosiliciés dans les bois de hêtre (*Fagus sylvatica*) et d'aubier de pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) ; ensuite, les composites sont séchés : d'abord à 60°C, puis à 103°C. Enfin, un essai de biodégradation par plusieurs champignons lignivores a été conduit. Il en résulte que les produits organosiliciés peuvent protéger efficacement contre l'attaque fongique, mais uniquement pour des gains de masse importants (151).

Finalement, du fait de leur stabilité chimique et de leur résistance aux effets du vieillissement, ces traitements pourraient être utilisés pour des applications en classe de risque 3, c'est-à-dire du bois exposé à l'extérieur, mais sans contact avec le sol (43).

### II.7.5.7. Monomères vinyliques

Les monomères vinyliques sont constitués de deux atomes de carbone reliés par une double liaison. Le radical R représente le reste de la chaîne carbonée, visible sur la Figure 55 ; il dépend du type de monomères : il s'agit, par exemple, d'un groupement phényle dans le cas du styrène, ou bien d'un atome de chlore dans le cas du chlorure de vinyle.

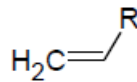


Figure 55 : Formule générale des monomères vinyliques

Des monomères vinyliques très utilisés industriellement sont représentés sur la Figure 56, ci-dessous.

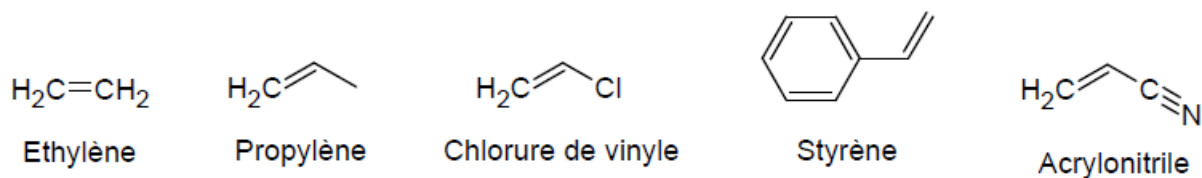


Figure 56 : Exemples de monomères vinyliques fréquents dans l'industrie chimique

Le styrène a été employé pour la fabrication de composites bois massif / polymères. Il peut être polymérisé en utilisant des catalyseurs (peroxydes ou azoïques), combiné à la chaleur ou à des radiations ; il est souvent employé en combinaison avec d'autres monomères afin de contrôler la vitesse et le degré de polymérisation, la réticulation, ceci dans le but d'améliorer les propriétés physiques des composites bois massif / polymères (102).

Ainsi, de nombreuses essences de bois ont été utilisées pour produire des composites à partir de styrène : bouleau, aulne, épicéa, peuplier, hêtre, frêne, érable, orme, pin ... Le styrène peut être dilué (dioxane, acétone, éthanol, eau) pour améliorer les propriétés finales des composites.

Xie *et al.* (2013) présentent un article sur l'effet des modifications chimiques sur les propriétés mécaniques du bois (152). L'emploi des monomères vinyliques est évoqué : le styrène est souvent employé en mélange avec le méthacrylate de méthyle (MMA), d'autres acrylates ou l'acétate de vinyle. Les propriétés de résistance en traction, flexion et compression sont améliorées ; de même, la dureté est augmentée. En revanche, la stabilité dimensionnelle n'est que légèrement améliorée ; cela est dû au fait que les monomères ont tendance à polymériser dans les lumens, plutôt que de pénétrer les parois cellulaires : ces monomères ont une faible affinité pour les polymères pariétaux. D'ailleurs, le gonflement du bois est très faible : moins de 5% pour un gain de masse de 64%. La résistance aux chocs peut être affectée, particulièrement dans le cas où un réseau polymérisé a été formé entre les constituants pariétaux et les polymères, liés par des agents de couplage (tel que l'anhydride maléique) ; dans ce cas, le mouvement des cellules du bois est limité, et une contrainte d'impact trop élevée peut entraîner leur rupture.

Devi *et al.* (2003) ont modifié le bois d'hévéa (*Hevea brasiliensis*) avec du styrène combiné à un agent de réticulation ; ils ont ensuite étudié la stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques des composites fabriqués (153). L'agent de réticulation employé était le méthacrylate de glycidyle (GMA). L'ASE des échantillons traités par le styrène seul était de 23%, contre 53%

avec le mélange styrène / GMA. Le styrène seul n'améliore pas beaucoup la stabilité dimensionnelle ; en revanche, l'amélioration de l'ASE est nettement plus importante en présence de l'agent de réticulation. Les modules d'élasticité (MOE) et de rupture (MOR) sont largement supérieurs pour l'ensemble des composites : ils sont environ doublés par rapport aux échantillons non traités. La dureté est également augmentée, de l'ordre de 33%. La résistance aux produits chimiques des composites est améliorée du fait de la présence des polymères. Des interactions entre le bois, le styrène et le GMA ont été mises en évidence par spectroscopie infrarouge (FTIR). Devi et Maji (2007) ont également imprégné du bois avec du styrène et une combinaison styrène / GMA (1 : 1). Ils ont traité du bois de pin (154). L'ajout de GMA avec le styrène permet d'obtenir une ASE triplée par rapport au styrène seul ; l'ASE varie de 70% après six heures d'immersion à 56% après sept jours d'immersion pour les composites à base de styrène / GMA (1 : 1), tandis qu'elle oscille entre 23% et 17% pour les mêmes périodes d'immersion dans le cas du bois imprégné de styrène seul. De même, les propriétés mécaniques sont également améliorées, et l'amélioration est supérieure dans le cas du mélange styrène / GMA (1 : 1) ; les résistances en compression parallèle et perpendiculaire à la direction des fibres sont augmentées, de même que les modules d'élasticité et de rupture. L'essai de biodégradation indique que la colonisation du bois modifié par le mycète se produit plus lentement que pour le bois témoin.

Le mélange styrène / GMA a également été employé par Li *et al.* (2011) pour la fabrication de composites bois / polymères à base de bois de peuplier (*Populus ussuriensis*). L'anhydride maléique pouvait être employé pour réaliser un prétraitement du bois, puis le styrène, ou le mélange styrène / GMA était imprégné sous vide (155). La microstructure des composites est visualisée par microscopie électronique à balayage : dans le cas de composite uniquement à base de styrène, des fissures sont visibles dans le polystyrène présent dans les lumens, et les polymères ne semblent pas intimement liés aux parois cellulaires ; le styrène ne réagit donc pas chimiquement avec la paroi cellulaire lors de la polymérisation. A l'inverse, dans le cas de composite à base d'anhydride maléique, de styrène et de GMA, les polymères non seulement remplissent les lumens, mais en plus, il existe un contact intime entre les polymères et les parois cellulaires, sans lacune. Ces observations confirment l'existence d'interactions fortes entre polymères et parois cellulaires. Des essais de biodégradation par le mycète *Gloeophyllum trabeum* ont été conduits ; le polystyrène seul subit une perte de masse de 36%, contre 79% pour le peuplier non traité, et 2,3% pour le composite à base d'anhydride maléique, de GMA et de styrène. De même, la stabilité dimensionnelle n'est que peu modifiée par le styrène seul (ASE=15%) alors qu'elle atteint 70% pour la combinaison anhydride maléique / GMA / styrène. Finalement, pour la fabrication de composites bois / polymères, le styrène gagne à être associé à d'autres molécules pour réellement améliorer les propriétés du bois.

Un copolymère d'acétate de vinyle et de versate de vinyle a été employé par Giachi *et al.* (2011) pour la consolidation d'objets archéologiques en bois gorgé d'eau (156). Quatre essences ont été étudiées : le chêne (*Quercus* sp. *caducifolia*), le hêtre (*Fagus sylvatica*), l'orme (*Ulmus minor*) et le pin maritime (*Pinus pinaster*) ; il s'agit de matériaux provenant d'anciens navires de la ville de Pise (Italie, VIIème au IIème siècle avant J.-C.). Le copolymère était dilué dans l'acétone pour faciliter son imprégnation. Néanmoins, seul un film sporadique déposé sur les parois cellulaires a été détecté. De ce fait, ce traitement n'a qu'une influence limitée sur les propriétés hygroscopiques du bois gorgé d'eau. Il apparaît moins efficace comparé à d'autres produits tels que la colophane, ou la colophane estérifiée.

Magalhaes et Da Silva (2004) ont préparé des composites à base de bois de pin des Caraïbes (*Pinus caribaea hondurensis*), de styrène et d'alcool furfurylique (130). Le gonflement des échantillons après traitement par le styrène est négatif : en effet, la contraction du volume pendant la formation du polystyrène *in situ* entraîne la contraction des composites. Après quatre cycles d'immersion dans l'eau, tous les échantillons imprégnés de polystyrène étaient fendus. L'ASE des composites à base de styrène était négative. La lixiviation à l'eau était inférieure à 4% ;

la dureté était augmentée de plus de 30% par rapport au bois témoin. Sur des micrographies, le styrène polymérisé remplit les lumens.

Parmi les monomères vinyliques se trouvent une famille particulière de monomères employés dans notre travail pour la fabrication de composites bois massif / polymères : il s'agit des monomères acrylate et méthacrylate, présentés dans la partie II.7.5.8 ci-dessous.

### II.7.5.8. Monomères acryliques

Dans cette sous-partie sont présentés la famille des acrylates, les différentes essences de bois déjà utilisées ainsi que les produits les plus couramment employés ; puis les copolymères, les agents de greffage ou de réticulation, et les additifs mis en œuvre avec les produits acryliques sont décrits. Cette sous-partie est particulièrement détaillée ; en effet, un des objectifs initiaux de la thèse était de produire des composites bois massif / polymère acrylique.

#### a. Acrylates et méthacrylates : des monomères polymérisables

Les monomères acrylates sont un groupe d'ester dont les molécules contiennent une double liaison C=C conjuguée à la double liaison C=O. L'intérêt de ces monomères est qu'il en existe de nombreuses sources et de nombreux types. Le groupement méthyle sur le carbone en alpha du groupe carbonyle indique un méthacrylate ; lorsqu'il est remplacé par un atome d'hydrogène, il s'agit d'acrylate. La grande variété de monomères acryliques vient du radical R lié à la fonction ester, visible sur la Figure 57, ci-après : il peut s'agir de méthyle, butyle, isobornyle...



Figure 57 : Formules générales des monomères acryliques et méthacryliques

Les monomères acryliques et méthacryliques, du fait de la présence d'une double liaison, sont susceptibles de polymériser en présence d'initiateur de la polymérisation. Le méthacrylate de méthyle est l'un des monomères les plus répandus ; il permet la production du poly méthacrylate de méthyle ou « Plexiglas » ; il polymérise selon la réaction présentée sur la Figure 58, ci-dessous.

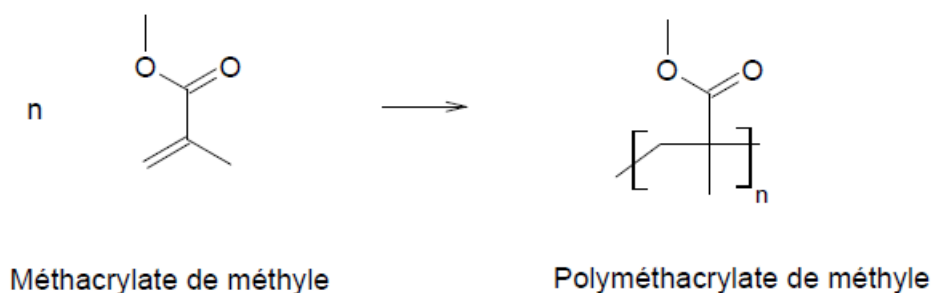


Figure 58 : Réaction de polymérisation du méthacrylate de méthyle permettant de produire le plexiglas (157)

***b. Produits à base acrylique pour l'imprégnation dans le bois***

De nombreux auteurs ont utilisé une grande variété de produits acryliques pour des applications liées à l'imprégnation du bois : le méthacrylate de méthyle (MMA), le poly(glycérol méthacrylate) (PGMA) (158), le 2-hydroxyéthyle méthacrylate (HEMA), l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) (159), l'acrylonitrile (AN) (160), l'acrylate de butyle (BA) (161) et même des monomères acryliques bioactifs, tels que le pentachlorophénolyl acrylate, le tributyltin acrylate, 8-hydroxyquinolyl acrylate, le 5,7-dibromo-8-hydroxyquinolyl acrylate, le diéthyl-N,N-bis(acryloxyéthyl) aminométhyl phosphonate et le tétrabromobisphénol A acrylate (162).

Des copolymères ont également été testés pour certaines applications en lien avec le bois. Un copolymère est un polymère constitué de plusieurs types de monomères. Comme précisé dans la partie précédente sur les monomères vinyliques, le styrène (St) a souvent été incorporé aux acrylates (163), (164), (165), (160), (166), (167).

Des agents de réticulation ou de greffage ont été additionnés aux acrylates. Les agents de réticulation permettent de créer des ponts entre les polymères linéaires et ainsi d'obtenir un polymère tridimensionnel réticulé ; le triméthyl-propane-triméthacrylate (TMPTMA) a ainsi été ajouté au MMA (168), (169), (170), (162). Les agents de greffage réalisent l'accroche chimique des polymères aux constituants du bois ; le bois modifié par l'anhydride méthacrylique est capable de créer des liaisons covalentes avec le styrène et le MMA via une polymérisation radicalaire (171), (172), (173).

Islam *et al.* (2011) ont fabriqué des composites bois / polymères à partir de cinq essences de bois tropicaux légers (174). Ils ont imprégné sous vide ces bois de MMA ou de MMA mélangé à un agent de réticulation : l'hexaméthylène diisocyanate (HMDIC). Les bois imprégnés ont été emballés dans du papier aluminium (confinement) puis disposés dans une étuve à 105°C pour que la polymérisation ait lieu. Les gains de masse obtenus sont compris entre 7% et 17% pour le MMA, et entre 18% et 55% pour le mélange MMA / HMDIC (1 : 1). L'absorption d'eau par les composites est étudiée : elle est inférieure pour l'ensemble des composites, mais les composites contenant le HMDIC absorbent environ deux fois moins d'eau que les composites « purs » MMA ; de même, l'efficacité hydrofuge (water repellent efficiency, WRE) est améliorée pour tous les composites, mais là encore, elle est environ double pour les composites MMA / HMDIC par rapport aux composites MMA « pur ». La stabilité dimensionnelle des composites suit la même tendance : l'ASE est comprise entre 23% et 40% pour les composites à base de MMA, et elle atteint 58% à 81% pour le traitement MMA / HMDIC. Le module d'Young dynamique ( $E_d$ ) est également augmenté par les traitements, et l'amélioration est supérieure dans le cas du mélange MMA / HMDIC. Finalement, les auteurs suggèrent que le HMDIC, en tant qu'agent de réticulation, augmente les interactions entre le bois et le MMA, ce qui améliore significativement la stabilité dimensionnelle et la résistance mécanique.

Li *et al.* (2011) ont modifié le bois de peuplier (*Populus ussuriensis*) par un traitement en deux étapes : tout d'abord, le bois est imprégné d'anhydride maléique additionné de pyrimidine et dilué dans l'acétone (175). Ensuite, le MMA ou le mélange MMA / GMA contenant l'initiateur de polymérisation, le 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN), sont imprégnés dans les bois prétraités par l'anhydride maléique. L'anhydride maléique induit un gain de masse de 15% en moyenne, et un gonflement de 9% du volume du bois, ce qui indique le gonflement des parois cellulaires du bois par l'anhydride maléique, et sa liaison chimique aux constituants pariétaux, par réaction de substitution avec des groupes hydroxyles. Les monomères introduits secondairement copolymérisent par greffage à l'intérieur des lumens. L'amélioration de la compatibilité interfaciale entre matrice bois et polymères a permis le greffage des polymères aux parois, par l'intermédiaire de l'anhydride maléique ; cela résulte alors en l'indisponibilité des composants du bois pour les champignons. Le bois de peuplier ainsi traité en deux étapes atteint un excellent niveau de protection vis-à-vis des champignons lignivores.

Li *et al.* (2013) ont employé une combinaison de deux monomères fonctionnels pour modifier les bois de peuplier (*Populus ussuriensis*) et d'une espèce de la famille des magnoliacées (*Michelia macclurei*) : le méthacrylate de glycidyle (GMA) et l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) ; l'anhydride maléique a été employé en tant que catalyseur (176). Les éprouvettes de bois ont été imprégnées sous vide / pression, puis emballées dans du papier aluminium et mises à l'étuve à 110°C pour polymériser. Les gains de masse étaient de 62% et 68% pour les bois de michelia et de peuplier, respectivement. D'après les micrographies électroniques, le polymère obtenu remplit entièrement les lumens ; de plus, le polymère synthétique est en contact intime avec les polymères pariétaux. Cela indique l'existence d'interactions assez fortes entre le polymère et les parois cellulaires, pouvant être attribuées aux caractéristiques spéciales des deux monomères fonctionnels. Les composites fabriqués ont été soumis à des essais de biodégradation par deux champignons lignivores : une pourriture brune, *Gloeophyllum trabeum*, et une pourriture blanche, *Phanerochaete chrysosporium*. Pour les deux essences de bois, les pertes de masse après douze semaines de dégradation étaient inférieures à 4% pour *G. trabeum*, et à 1,4% pour *P. chrysosporium*, alors que les pertes de masse des témoins non traités atteignaient 70% à 79%, et 22% à 28%, pour les deux espèces de mycètes, respectivement. Cela indique une très bonne résistance du bois après traitement par le mélange GMA / EGDMA (2 : 1).

Ding *et al.* (2012) ont fabriqué des composites à base de bois de six clones de peuplier et de MMA (177). L'imprégnation est de type vide / pression, et la polymérisation est réalisée dans un réacteur sous azote à 70°C. La densité des bois s'en trouve plus que doublée : la masse volumique des bois passe de 284 / 320 kg.m<sup>-3</sup> à 700 / 800 kg.m<sup>-3</sup> ; elle est comparable à celle d'essence feuillues commerciales, telles que l'érable argenté (*Acer saccharinum*) ou le frêne blanc (*Fraxinus americana*). D'après les micrographies, les polymères sont localisés dans les vides du bois, et il existe des microfissures entre les fibres des parois cellulaires et le PMMA. La stabilité dimensionnelle des composites est améliorée : l'ASE est comprise entre 58% et 84% après 24 heures d'immersion dans l'eau ; néanmoins, cette stabilité conférée diminue après 30 jours d'immersion : l'ASE est alors comprise entre 30% et 59%. Cela suggère que le bois de peuplier imprégné de MMA dispose d'une résistance efficace à l'eau uniquement à court terme. Les applications envisagées pourraient être des revêtements de sol pour cuisine ou salle de bain, platelage extérieur...

Le bois d'érable à sucre (*Acer saccharum*) a été imprégné par Zhang *et al.* (2005) avec des combinaisons de trois méthacrylates : le MMA, le méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA) et l'EGDMA, en utilisant un procédé vide / pression (178). La polymérisation est ensuite provoquée par chauffage progressif à 60°C pendant cinq minutes, puis 100°C pendant quinze minutes et enfin 120°C pendant vingt minutes. Ces trois étapes assurent la polymérisation complète des échantillons imprégnés. La rétention en polymère varie entre 43% et 59% selon la combinaison des monomères utilisée. Quelle que soit la combinaison de monomères, les micrographies MEB montrent que les produits imprégnés sont principalement localisés dans les vaisseaux et les lumens ; par ailleurs, les combinaisons avec l'agent de réticulation EGDMA induisent davantage de fissures à l'interface bois / polymère. Cela montre que l'HEMA pénètre les parois cellulaires aussi médiocrement que le MMA, c'est-à-dire très peu voire pas du tout.

### ***c. Essences de bois employées avec les produits acryliques***

D'après les publications, le procédé d'imprégnation de monomères acryliques suivi de polymérisation *in situ* a été testé avec de nombreuses essences de bois, qui dépendent du lieu où les recherches se déroulent. Il y a, d'une part, des essences feuillues : aulne (*Alnus glutinosa*), bouleau (*Betula pendula*), charme (*Carpinus*), chêne (*Quercus*), érable à sucre (*Acer saccharum*), érable sycomore (*acer pseudoplatanus*), frêne blanc (*Fraxinus americana*), hêtre (*Fagus sylvatica*), noyer (*Juglans nigra*), peuplier (*Populus*), peuplier tremble (*Populus tremula*), poirier (*Pyrus*) et tilleul (*Tilia*

*platyphyllos*), et d'autre part, des essences résineuses : cèdre (*Cedrus*), épicéa (*Picea abies*), mélèze (*Larix olgensis*), pin (*Pinus*), pin blanc (*Pinus strobus*), pin des Caraïbes (*Pinus caribaea*), pin loblolly (*Pinus taeda*), pin turc (*Pinus brutia*), sapin (*Abies alba*) et séquoia sempervirent (*Sequoia sempervirens*). Des essences tropicales ont également été utilisées : abachi (*Triplochiton scleroxylon*), balsa (*Ochroma pyramidale*), ébène du Mozambique (*Dalbergia melanoxylon*), eucalyptus (*Eucalyptus grandis*), hévéa (*Hevea brasiliensis*), iroko (*Milicia excelsa*), manguier (*Mangifera indica*), méranti rouge (*Shorea*), mutenye (*Guibourtia arnoldiana*), niangon (*Heritiera trifoliolata*), palissandre de Rio (*Dalbergia Nigra*) et ramin (*Gonystylus*) (179).

### **d. Application des acrylates dans le procédé « imprégnation suivie de polymérisation in situ »**

La solution de traitement est préparée en mélangeant les différents produits : monomère(s), solvant, agent de réticulation, catalyseur. Le mélange est réalisé extemporanément l'imprégnation ; en effet, la solution est réactive et ne se conserve pas.

Les solvants utilisés pour diluer les monomères peuvent être le méthanol, le benzène et l'eau. Le méthanol a été utilisé avec le MMA (180). Il agit en tant que solvant gonflant (181), (161). Le benzène a été utilisé en tant que solvant avec le MMA (182). Les produits en phase aqueuse ont été dilués dans l'eau (158).

Un séchage préliminaire du bois à l'étuve peut être nécessaire avant le traitement (168).

L'imprégnation peut être effectuée par un simple trempage dans un bac de solution ou au moyen d'un autoclave ; dans le second cas, le procédé d'imprégnation peut reposer sur le vide, sur la pression ou sur une combinaison de ces deux paramètres. Le procédé vide / pression a d'ailleurs été utilisé pour différentes solutions (159), (183). Les modes d'imprégnation du MMA sous vide ou par trempage ont été comparés : l'imprégnation sous vide conduit à un taux d'imprégnation très élevé par comparaison au simple trempage (184) ; l'incorporation d'additifs au mélange (MMA : MeOH) a amélioré le greffage, et renforcé les résistances en traction, en flexion et en compression du composite à un point tel que la différence entre imprégnation sous vide et trempage devient négligeable (184).

L'imprégnation du bois est facilitée par la diminution de la viscosité du mélange, elle-même permise par l'utilisation de copolymères réagissant suite à l'imprégnation ; cela permet une meilleure pénétration du produit dans les fibres du bois (170).

Ensuite, la polymérisation a lieu *in situ*, c'est-à-dire à l'intérieur de la porosité du bois. Elle peut être catalysée de différentes manières. Des amorces chimiques peuvent être ajoutés à la solution d'imprégnation : les catalyseurs peuvent être des composés azoïques, utilisés avec le MMA et le styrène, notamment les catalyseurs Vazo (168) dont le 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) (163), ou des peroxydes tel que le peroxyde de benzoyle, employé pour activer la polymérisation radicalaire du MMA (181), (183), (182). Duran et Meyer (1972) ont constaté que les hautes concentrations en catalyseur diminuent le taux de conversion de monomères en polymères (168). Le chauffage permet une activation thermique de la polymérisation (159), (166), réalisable dans un four à 60°C dans l'air (168). L'irradiation gamma de composite bois – polymère (Co-60) peut également conduire au greffage de monomères (MMA, (180) ; AN, AGE : AN, AGE : MMA (160) et BA (161)) sur les constituants du bois. Les micro-ondes peuvent également servir à l'activation de la polymérisation par échauffement de la matière.



### *e. Caractérisation des composites bois massif / polymères acryliques*

Les matériaux composites fabriqués présentent des propriétés physiques et chimiques particulières ; le bois et le polymère contribuent tous deux aux nouvelles propriétés des matériaux composites.

#### Modifications chimiques et méthodes d'analyse

Les méthodes d'études relevées dans les travaux antérieurs sont succinctement décrites ci-après. Certaines de ces méthodes ont été appliquées afin d'évaluer les propriétés des composites fabriqués dans le cadre de la thèse.

#### *Mise en évidence de la polymérisation*

La chaleur exothermique libérée lors de la polymérisation du MMA a été suivie au moyen d'un thermocouple ; le pic exothermique a été étudié (délai d'apparition, température) (168).

#### *Mise en évidence de la présence de polymère*

Des observations microscopiques et des micrographies d'analyse ont permis de localiser le PGMA dans les parois des cellules du bois. Cela explique la stabilité dimensionnelle améliorée du composite obtenu après la polymérisation du PGMA imprégné (158). La microscopie électronique à balayage a également confirmé l'interaction forte des copolymères avec les constituants de la paroi cellulaire ; cela explique le gain de propriété (164), (182).

Les spectres photo-acoustiques ont été enregistrés pour le bois, le PMMA pur et le composite dans le domaine de l'ultraviolet (250-400 nm) ; ils permettent de vérifier la présence de PMMA dans le bois (181).

#### *Greffage*

Des analyses spectroscopiques par résonance magnétique nucléaire (RMN) et infrarouges (FTIR) ont montré qu'il y avait un greffage des monomères de styrène ou de MMA sur le bois modifié par l'intermédiaire de l'anhydride méthacrylique ; dans ce cas, la liaison ester est résistante à l'hydrolyse (173). Les spectres IR de composites à base d'acrylate de butyle (BA) et de MMA ont été étudiés par Khan *et al.* (1993) ; l'augmentation de l'intensité du pic caractéristique à  $1735\text{ cm}^{-1}$  (vibration de la double liaison C=O des groupes acétyles) liée à l'augmentation de la charge en polymère indique que la copolymérisation greffée a lieu entre le monomère et la matrice du bois (161).

#### *Influence de la porosité*

Ding *et al.* (2008) ont utilisé la porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) pour étudier les mécanismes d'imprégnation du bois par le MMA (185). La porosité, le volume poreux, la distribution de la taille des pores dans le bois avant et après l'imprégnation et la distribution du monomère ont été étudiés. La porosité des échantillons imprégnés est inférieure à celle du bois non traité. La porosité apparaît comme un facteur déterminant vis-à-vis des taux d'imprégnation en polymère, particulièrement dans le cas d'un diamètre moyen de pore supérieur à  $0,1\text{ }\mu\text{m}$ .

### Améliorations des propriétés physiques

#### *Densification du bois*

Le taux de gain de masse (WPG) maximum, 64%, a été obtenu pour les espèces de basse densité (peuplier). Les plus basses valeurs de WPG (environ 15%) ont été obtenues pour le hêtre de la plus haute densité. La densification maximale a été obtenue avec le traitement St / MMA (163). La densité du bois a augmenté de 45% à 130% après traitement avec le MMA (185). Les échantillons traités par l'anhydride méthacrylique et ayant réagi avec le styrène en présence d'un initiateur présentent tous un gain de masse (173).

#### *Caractère hydrophile des composites – Stabilisation dimensionnelle*

Les produits à base de sels ont tendance à augmenter l'hygroscopie du bois ; des produits hydrophobes sont utilisés pour diminuer l'hygroscopie du bois de hêtre (186). L'absorption d'eau par le bois imprégné de MMA additionné de N-méthacryloyloxy-phthalimide et de N-méthacryloyloxytétrabromo-phthalimide a été diminuée de 50% (165). Pour les composites à base de copolymères (AGE / MMA) et (AGE / AN), la capacité d'absorption d'eau a été inférieure d'au moins 50% par rapport à celle du bois initial (160). En général, une densité du bois plus basse permet un meilleur traitement de stabilisation dimensionnelle (163). La stabilité dimensionnelle des échantillons imprégnés a été significativement améliorée par le traitement avec un mélange MMA / DAP (166).

#### *Propriétés physiques*

Les composites à base de MMA préparés avec des additifs possèdent de meilleures propriétés en traction (180). De même, le module d'élasticité, la résistance en compression, la dureté Brinell, la stabilité dimensionnelle et la résistance à la dégradation des composites bois / polymères ont été améliorés (159), (164), (187), (181), (183), (166). Ce type de traitement permet au bois d'acquérir des propriétés de résistance à l'eau, aux médias alcalin ou benzénique, et à l'éther (181).

#### *Dégradation thermique, vieillissement et biodégradation*

L'analyse thermogravimétrique (TGA) et la calorimétrie différentielle à balayage dans l'air indiquent que la stabilité du bois face à la thermo-oxydation est significativement améliorée du fait de l'imprégnation de PMMA (181). Le traitement avec des monomères bioactifs montre, d'après une analyse thermogravimétrique, une certaine résistance des composites vis-à-vis du feu (162). Les produits à base de sels apportent une protection efficace vis-à-vis des agents de dégradation et du feu (186). L'urée, la NVP et le sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>), additionnés au MMA induisent une amélioration de la durabilité naturelle (180). Un composite à base de copolymères (AGE / MMA) et (AGE / AN) a été testé par Solpan et Guven (1998) ; le vieillissement artificiel et la biodégradation n'ont pas altéré sa structure (160).

L'imprégnation de PMMA renforce la résistance du bois au champignon de pourriture blanche *Coriolus versicolor* (181). La préservation contre le champignon de pourriture brune *Gloeophyllum striatum* a été assurée par un traitement d'imprégnation de MMA (182). La détermination de la perte de masse d'échantillons traités permet de déterminer la résistance biologique ou au vieillissement du matériau (167). La modification chimique par l'AM, le GMA ou l'AGE renforce la résistance du bois contre le rayonnement ultraviolet (UV), limitant ainsi la décoloration et l'érosion de surface ; ces produits améliorent également la résistance face aux intempéries et aux moisissures (167). La résistance biologique au champignon de pourriture

brune *Gloeophyllum trabeum* a été déterminée pour des échantillons imprégnés de monomères acryliques bioactifs, lessivés à l'acétone ou non. L'efficacité biologique dépend du taux de rétention de produits et de la teneur en agents de réticulation (TMPMA). Le MMA a été utilisé comme témoin (non bioactif) (162). Les produits obtenus ne sont pas nocifs pour l'environnement, ni dangereux pour la santé humaine (171).

Les méthodes d'analyses et les tests de caractérisation présentés précédemment ont inspirés les essais de caractérisation des composites fabriqués dans le cadre des travaux de thèse.

### ***II.7.6. Composites bois plastiques (Wood Polymer Composites – WPC)***

L'appellation « composite bois / plastique » réfère à de nombreux types de composites contenant du bois, quelle que soit sa forme, et des polymères, thermoplastiques ou thermodurcissables. Après polymérisation, les polymères thermodurcissables ne peuvent plus être refondus par chauffage. Cela inclut notamment les résines de type phénolique ou époxydes. Au contraire, les thermoplastiques peuvent être fondus à plusieurs reprises : il s'agit entre autres du polyéthylène (PE), du polypropylène (PP) et du poly(chlorure de vinyle) (PVC) ; de nos jours, l'appellation « composite bois / plastique » réfère dans le sens commun aux composites à base de thermoplastiques. Ces derniers sont décrits dans le paragraphe ci-après.

Les composites bois / plastique sont des combinaisons de poudres de bois et de thermoplastiques auxquelles différents additifs sont mélangés. Le bois peut être sous forme de fibres ou de sciure ; les produits contiennent généralement environ 50% de bois, mais ce pourcentage peut atteindre 70% ; les essences les plus courantes aux Etats-Unis sont le pin, l'érable et le chêne. Les propriétés mécaniques des WPC peuvent être améliorées en utilisant des charges présentant un meilleur ratio longueur / diamètre, c'est-à-dire des fibres de bois plutôt que de la farine. Le PE est de loin le thermoplastique le plus utilisé pour la fabrication de WPC ; suivent ensuite le PP et le PVC. Les additifs, ajoutés en faible quantité dans le but de faciliter la mise en œuvre et d'améliorer les performances ; il s'agit notamment d'agents de couplage, de stabilisateurs anti-UV, de pigments, de lubrifiants, de fongicides, d'agents moussants ...

Un problème important peut être rencontré lors de la fabrication de ces composites bois plastique : il s'agit de la compatibilité entre le bois, naturellement hydrophile, et la matrice thermoplastique hydrophobe ; des agents de comptabilisation peuvent alors être employés pour améliorer les liaisons interfaciales : ainsi, l'anhydride maléique est greffé sur les fonctions hydroxyles de la cellulose, ce qui permet un meilleur mouillage des fibres de bois par le polymère. Il en résulte une très bonne adhésion interfaciale (98).

La fabrication des WPC implique l'utilisation de technologies des matières plastiques : extrusion, injection, thermoformage. Cette fabrication est souvent un procédé en deux étapes : dans un premier temps, les matières premières sont mixées ensemble pour préparer des compounds, granulés à base de bois et plastique, puis dans un second temps, les compounds sont extrudés en profilés dans des extrudeuses à simple ou double vis.

Les WPC présentent des propriétés mécaniques améliorées par rapport au polymère seul. Ils sont beaucoup moins sensibles à l'humidité que le bois, donc plus stables dimensionnellement et facile d'entretien. Les WPC, du fait de leur faible contenu en eau, sont résistants aux champignons lignivores ; néanmoins, des essais en extérieurs ont montré que les WPC peuvent être sujets aux moisissures. Les propriétés mécaniques, tels que les résistances en tension et en compression, ou les modules de flexion et de traction augmentent avec l'augmentation de la teneur en bois. A composition équivalente, l'addition de 2% de polypropylène greffé anhydride maléique (MAPP) permet d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques (188).

Beg et Pickering (2006) ont fabriqué des composites à matrice polypropylène (PP) renforcée par des fibres de bois de pin radiata ; 2% de MAPP sont ajoutés (189). L'effet du prétraitement alcalin des fibres à la soude (NaOH) a été étudié. L'agent de couplage MAPP améliore notablement la compatibilité et l'adhésion entre les fibres de bois polaires et la matrice PP non polaire. Dans le meilleur cas, la résistance mécanique a été doublée et le module d'Young quadruplé par rapport au PP sans renfort. Le prétraitement des fibres augmente leur charge négative de surface, mais il endommage les fibres et diminue leur cristallinité ; un prétraitement alcalin plus doux pourrait améliorer la surface des fibres tout en conservant leur résistance.

Danyadi *et al.* (2010) ont comparé les effets de diverses modifications du bois sur les propriétés des WPC obtenus par compression à chaud (190). Les tensioactifs tels que l'acide stéarique ou la cellulose palmitate, de même que la benzylation, diminuent la résistance en traction et augmentent légèrement l'élongation ; l'addition de MAPP – 10% par rapport à la masse de bois – conduit à une augmentation des deux propriétés. D'après les micrographies de surface d'échantillons fracturés, le recouvrement du bois par les polymères est bon pour les WPC préparés avec le MAPP, et il y a relativement peu de trous liés au décollement de fibres, ce qui démontre une bonne adhésion. Au contraire, dans le cas de bois « nature », modifiés par les tensioactifs ou la benzylation, de nombreuses particules sont décollées et leur contour reste net, ce qui indique une faible adhésion.

Mirmehdi *et al.* (2014) ont employé de la farine de « bois » de palmier dattier associée au polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE) pour fabriquer des panneaux composites (191). 2% de polyéthylène (PE) modifié par l'anhydride maléique (MAPE) sont ajoutés, puis une extrudeuse double vis permet la fabrication des compounds. Ensuite, les granulés de compounds sont introduits dans une presse de moulage à chaud. Les composites présentent des propriétés inférieures au LLDPE pur, et la diminution des propriétés mécaniques est liée à l'augmentation de la teneur en bois ; cela indique une faible résistance de l'interface LLDPE / farine de bois. L'incorporation d'agent de liaison ou un traitement des fibres serait nécessaire pour obtenir des propriétés mécaniques supérieures.

Le nitrure de bore hexagonal a été additionné dans des WPC par Ayırlmis *et al.* (2014), sous forme de nano-poudre ; les WPC étaient à base de farine de bois de peuplier (*Populus x euramericana* I-214) et de PP ou de polyéthylène haute densité (HDPE), associés au MAPP ou au MAPE, respectivement (192). Les compounds ont été extrudés dans une extrudeuse double vis, puis moulés par injection. Les propriétés en flexion et traction des WPC sont significativement améliorées avec l'augmentation de la teneur en nano-poudre de nitrure de bore hexagonal ; cet additif peut conduire à des WPC plus rigides.

Lerche *et al.* (2014) ont fabriqué des WPC à base de fibres de bois de pin sylvestre, ou d'un mélange sapin / épicéa, associés au polyéthylène haute densité (HDPE) et à un agent de couplage, le HDPE modifié par l'anhydride maléique (MA-HDPE) ; les proportions fibres de bois : HDPE : MA-HDPE étaient de 50 : 47 : 3 (193). L'effet des conditions de défibrage a été étudié grâce à des fibres issues de trois procédés de pâte thermomécanique et d'un procédé de pâte mécanique. Les différentes matières premières ont été transformées en compounds par fusion des polymères à 160°C dans un mélangeur puis refroidissement. Ensuite, ces compounds ont été moulés par injection afin d'obtenir les WPC. La résistance en flexion pour les composites est plus que doublée par rapport au HDPE seul ; de même, les modules d'élasticité en flexion et en traction sont plus que triplés par rapport au HDPE seul. La densité des composites est d'environ 20% supérieure à celle du HDPE. L'absorption d'eau par les composites est très limitée : entre 3% et 4,5% au maximum, après cinq heures de trempage dans l'eau bouillante ; de même, le gonflement en épaisseur est très faible : entre 2,3% et 3,4% après cinq heures de trempage dans l'eau bouillante. Plus qu'une longueur de fibre importante, des conditions de défibrage douces seraient avantageuses en raison de leur tendance à réduire la dégradation thermique du bois et le nombre de fibres recouvertes superficiellement de lignine.

Finalement, les WPC sont des produits utilisables dans les conditions de classe de risques IV. Ils sont une nouvelle alternative aux bois traités par des solutions multi-sels. Ces composites sont particulièrement utilisés aux Etats-Unis pour les platelages de terrasses, pontons (decking).

### II.8. Le contexte réglementaire

Du fait des préoccupations grandissantes à l'égard de l'environnement et de la santé, de nouvelles réglementations des produits chimiques ont été mises en place. Au moins trois textes réglementaires légifèrent dans le domaine des produits de traitement du bois. En effet, l'efficacité de ces produits est liée aux molécules biocides qu'ils contiennent, molécules qui sont de plus en plus surveillées au niveau européen, notamment avec la mise en place, en février 1998, de la directive 98/8/CE concernant la mise sur le marché des produits biocides. L'arsenic se trouve parmi ces substances biocides et en raison de son caractère hautement toxique, il fait l'objet d'un autre texte : la directive 2003/2/CE relative à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de l'arsenic, parut en janvier 2003. Finalement, pour éviter les risques vis-à-vis des produits chimiques en général, le règlement 1907/2006/CE, concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), est entré en vigueur en 2007. Ce règlement contraint dorénavant les industriels à déclarer les substances qu'ils fabriquent ou importent, à établir quelles sont celles sans danger et à ne plus les utiliser en cas de risque non maîtrisé.

#### II.8.1. Les directives européennes biocides et arsenic

La directive européenne 98/8/CE, dite « directive Biocides » (1998) vise à limiter la mise sur le marché des produits biocides aux seuls produits efficaces et ne présentant pas de risques inacceptables (194). Le but est d'assurer un niveau de protection pour l'homme et l'environnement. Pour cela, une liste fermée des substances actives autorisées a été mise en place. La directive biocides a également pour objectif d'harmoniser la réglementation des Etats membres de l'Union Européenne et de garantir l'unicité du marché.

Sous l'appellation de « biocides » sont regroupés un ensemble de produits destinés à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles par une action chimique ou biologique. Destinés à tuer ou neutraliser des êtres vivants, les biocides sont par définition des molécules actives susceptibles d'avoir des effets nuisibles sur la santé ou l'environnement.

L'objectif principal de cette réglementation est d'assurer un niveau de protection élevé de l'homme et de l'environnement. Les mesures visent notamment à prévenir les effets à long terme, et notamment, les effets cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction, et les effets des substances toxiques, persistantes et bioaccumulables.

La procédure d'autorisation s'articule en deux étapes : tout d'abord, l'évaluation des substances actives biocides aboutit ou non à leur inscription sur une liste positive européenne, et ensuite les produits qui contiennent ces biocides doivent obtenir des autorisations de mise sur le marché national, avec des exigences communes au niveau européen. L'efficacité du produit est évaluée par rapport aux dangers liés à sa toxicité et au risque d'exposition pour l'homme ou l'environnement. Ainsi, aucun biocide ne peut plus être mis sur le marché s'il n'a pas préalablement été évalué et autorisé.

Les produits biocides sont classés en quatre groupes, comprenant 23 types de produits (TP) différents :

- les désinfectants (TP 1 à 5) – par exemple, les désinfectants pour les mains ou pour l'eau
- les produits de protection (TP 6 à 13) – par exemple, la protection du bois, du cuir
- les produits antiparasitaires (TP 14 à 19) – par exemple, les rodenticides, les insecticides
- les autres produits (TP 20 à 23) – par exemple, les peintures antisalissures appliqués sur les bateaux, les fluides utilisés dans la taxidermie ou la thanatopraxie

Chacune des molécules biocides est employée pour des applications particulières. Les produits de protection du bois appartiennent aux types de produits 8, 10 et 18. Certains des produits de préservation, soumis à l'évaluation, ont été acceptés et notamment, l'acide borique, les oxydes de cuivre, le propiconazole, le tébuconazole... De nombreux autres produits ont été interdits ou sont encore en cours d'évaluation. Néanmoins, des restrictions liées aux applications pour lesquelles le produit de préservation est destiné ont été mises en place : de ce fait, les substances les plus toxiques, tels que la créosote ou les produits contenant de l'arsenic sont réservés à de rares emplois.

La réglementation européenne sur les biocides a encore évolué récemment, avec l'entrée en vigueur en septembre 2013, du règlement UE 528/2012, concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides (195). Il abroge et remplace désormais la directive 98/8/CE.

Au sujet de l'arsenic, la directive 2003/2/CE, dixième adaptation au progrès technique de la directive 76/769/CEE, interdit l'emploi de l'arsenic dans le traitement de bois utilisé par les consommateurs. Cette directive contribuera notablement à la protection de la santé des consommateurs et à la protection de l'environnement (196). L'interdiction a pris effet en juin 2004. Cependant, il existe des dérogations : les produits de type cuivre – chrome – arsenic (CCA) peuvent être mis en œuvre dans des installations industrielles utilisant le vide ou la pression pour l'imprégnation du bois ; dans ce cas, il faut attendre la fixation complète de l'agent de préservation avant de commercialiser le bois. De plus, le bois ainsi traité ne peut être mis sur le marché que pour des usages professionnels et industriels lorsqu'il est mis en œuvre pour préserver l'intégrité structurelle du bois aux fins d'assurer la sécurité des hommes et des animaux et lorsqu'il est improbable que le public entre en contact cutané avec le bois au cours de sa durée de vie utile : sont notamment concernés les bois de charpente de bâtiments publics, agricoles, administratifs ou industriels, les ponts, les traverses de chemin de fer, les piquets de clôture, les ouvrages de retenue des terres, les glissières et barrières de sécurité du réseau autoroutier, les poteaux électriques et de télécommunications... En revanche, les bois ainsi imprégnés d'arséniate de cuivre chromé ne peuvent plus être employés dans les constructions à usage d'habitation, dans les eaux marines ou dans toute application impliquant un risque de contact répété avec la peau. Finalement, la volonté de limiter l'emploi de l'arsenic est clairement affichée, néanmoins, certains usages sont encore tolérés du fait de leur nécessité, mais dans un cadre strict, ce qui permet de minimiser les risques pour l'homme et l'environnement.

## *II.8.2. Le règlement européen REACH*

Ce règlement (2006) a été instauré pour sécuriser la fabrication et l'utilisation des substances chimiques dans l'industrie européenne. Il s'agit du recensement, de l'évaluation et du contrôle des substances chimiques fabriquées, importées et mises sur le marché européen (197).

Les objectifs de cette réglementation sont :

- la protection de la santé humaine et de l'environnement face aux risques potentiels des substances chimiques ; en effet, selon l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité, 2011) un tiers des maladies professionnelles en Europe serait dû à l'exposition ou à la manipulation de substances chimiques (198)
- l'instauration une information complète et transparente sur la nature et les risques des substances, du fournisseur au client final
- la sécurisation des manipulations des substances chimiques par les salariés en entreprise en imposant le respect de normes de sécurité
- le renforcement de la compétitivité de l'industrie européenne, particulièrement l'industrie chimique, secteur clé de l'économie en Europe

Toutes les substances chimiques sont concernées, y compris les substances naturelles comme les huiles essentielles, les substances organiques comme les solvants, et les métaux comme le plomb ou le nickel. Ces substances peuvent être à l'état brut, diluées dans des mélanges comme dans les peintures ou entrer dans la composition d'objets usuels tels que les meubles ou les textiles.

Tous les industriels doivent dorénavant enregistrer au niveau européen les substances qu'ils fabriquent ou importent en quantité supérieure à une tonne par an. Ensuite, plusieurs issues sont possibles : la substance peut être déclarée sans risque et elle peut être utilisée, ou alors le produit présente des risques maîtrisables par les précautions d'utilisation et il peut être utilisé sous conditions, ou enfin la substance présente des risques et son utilisation est encadrée, voire interdite ; il est alors nécessaire de la remplacer par une substance de substitution.

La mise en œuvre du règlement REACH représente 3 enjeux majeurs :

Combler le déficit de connaissance sur les risques environnementaux et sanitaires des substances chimiques, et en particulier les plus anciennes introduites sur le marché européen avant 1981 et sur lesquelles nous avons très peu d'information.

Confier la responsabilité de l'évaluation et de la gestion des risques des substances aux entreprises productrices et importatrices et non plus aux autorités administratives.

Favoriser une politique d'innovation et de substitution des substances les plus dangereuses.

Le règlement REACH a créé l'agence européenne des produits chimiques, en charge des aspects techniques et administratifs du dispositif. Ce règlement devrait permettre de recenser et d'obtenir des informations sur plus de 30 000 substances chimiques connues d'ici 2018 (199).

### **III. CHOIX DANS LE CADRE DE LA THESE**

Des essais d'imprégnation axiale ont été réalisés avec différents produits au cours des 20 dernières années. Les bois ainsi traités étaient caractérisés visuellement et par des essais de biodégradation par les champignons lignivores. La plupart de ces essais utilisaient des produits d'imprégnation non certifiés, d'où l'impossibilité d'un développement industriel.

Puis des essais mettant en œuvre un produit commercial, le Tanalith E3492, ont été entrepris ; ce produit est certifié CTB-P+, les matières actives qu'il contient sont le cuivre et deux triazoles, propiconazole et tébuconazole. Des dosages de cuivre ont été réalisés par un prédécesseur au laboratoire du CBTh ; cependant, les positions de prélèvements des échantillons de bois pour le dosage n'étaient pas connues ; de ce fait, les dosages ne permettaient pas d'obtenir une « cartographie » des concentrations en cuivre dans un billon traité par imprégnation axiale.

Or cette « cartographie » des concentrations en cuivre dans le billon est nécessaire pour valider l'homogénéité du traitement ; en effet, l'imprégnation axiale est un procédé d'imprégnation innovant qui nécessite une validation complète afin d'obtenir la certification CTB-B+ auprès du FCBA. Cette certification, valable pour un couple produit de traitement / procédé d'imprégnation, permettrait de développer le marché du hêtre traité.

#### **III.1. Procédés**

D'une part, le procédé d'imprégnation axiale a été étudié : validation de la répartition en utilisant un produit de préservation commerciale et test de nouveaux traitements.

D'autre part, le procédé d'imprégnation vide / pression a été utilisé pour tester plusieurs types de produits polymérisables. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet d'imprégner en profondeur des éprouvettes de bois de petites dimensions, ce qui nécessite une moindre quantité de produit que l'imprégnation axiale ; ce procédé est économique, notamment pour des essais exploratoires impliquant des produits nouveaux, non testés avec le bois jusque là. Néanmoins, il présente des inconvénients vis-à-vis des solutions d'imprégnation réactives, telles que les produits polymérisables.

Dans le cas d'imprégnation axiale de solution commerciale, les bois imprégnés ont été ensuite sciés, puis séchés naturellement.

Dans le cas d'imprégnation de solutions réactives, c'est-à-dire contenant des monomères polymérisables, les échantillons imprégnés ont été disposés dans une étuve chauffante ventilée afin de permettre la polymérisation des produits imprégnés. Pour certains types de produits, les échantillons ont été emballés dans du papier aluminium, afin d'assurer le confinement du produit (176). La polymérisation peut être conduite à température fixe ou variable.

#### **III.2. Bois**

Pour les essais exploratoires d'imprégnation avec de nouveaux produits, le hêtre a été retenu. Ce choix repose sur les normes d'imprégnation et de préservation ; en effet, le bois de hêtre est particulièrement bien imprégnable, ce qui permet d'introduire une charge maximale de polymère à l'intérieur du bois. De plus, sa mauvaise durabilité naturelle (non durable) et sa forte hygroscopie valorisent réellement le traitement : il est possible d'étudier les améliorations de stabilité dimensionnelle et de durabilité naturelle.



Pour les essais de validation du procédé d'imprégnation axiale avec le produit de préservation commercial, quatre essences de feuillus européens ont été choisies : il s'agit du bouleau, du charme, du frêne et du hêtre. Ce sont des essences locales qui sont les plus disponibles (61), (200), et pour lesquelles le traitement est réellement intéressant : ces essences sont instables dimensionnellement, et sensibles aux biodégradations par les champignons lignivores ou les insectes xylophages.

### **III.3. Produits**

Pour les essais de validation du procédé d'imprégnation axiale, le Tanalith E3492 a été utilisé. Ce produit certifié, déjà utilisé au CBTh a été retenu, car le cuivre qu'il contient peut être facilement dosé. Le dosage du cuivre a permis de confirmer l'homogénéité de la répartition du produit dans le bois.

Pour les essais de fabrication de composites bois / polymères par imprégnation et polymérisation *in situ*, des produits acryliques fournis par l'entreprise Arkema ont tout d'abord été utilisés ; en raison des résultats insuffisants, les essais ont ensuite été réorientés vers l'alcool furfurylique.

## **- PARTIE 2 - MATÉRIEL ET MÉTHODES**

Cette deuxième partie présente les protocoles expérimentaux utilisés au cours des différents essais, pour la fabrication des composites ainsi que leur caractérisation.

### **I. IMPRÉGNATION AXIALE DE BILLONS**

Les essais d'imprégnation axiale ont été réalisés à l'échelle laboratoire sur le prototype d'imprégnation axiale disponible au laboratoire du Centre du Bois de Thiérache (Trélon, 59). Initialement, il été prévu de traiter avec le prototype préindustriel, mais en raison des difficultés financières de l'entreprise Degaie S.A., puis de la vente des brevets à un investisseur privé, il n'a pas été possible de l'utiliser.

#### **I.1. Validation du procédé avec un produit commercial**

##### ***I.1.1. Choix des essences***

Les arbres employés pour les essais d'imprégnation axiale proviennent de la forêt d'Aubenton (02). Ce bois nous a été gracieusement fourni par un bûcheron travaillant pour l'Office National des Forêts, Jean-René Labroche. Les arbres ont été abattus spécialement pour le test d'imprégnation axiale, à la fin du mois d'avril, juste avant le début de la reprise de végétation. Lors de l'abattage, il est important de marquer l'orientation du billon - sens haut/bas ou cime/racine - afin de placer correctement la cloche d'imprégnation lors du traitement.

Le traitement a ensuite été réalisé dans les 24 heures, afin que le bois ne sèche pas. De plus, afin d'assurer un traitement efficace, il est nécessaire que le billon à traiter présente une coupe transversale la plus plane possible ; cela permet d'obtenir un bon contact cloche / billon, et évite les fuites de produit. De ce fait, une rondelle de quelques centimètres d'épaisseur, à l'extrémité basale du billon (côté appareil racinaire), est tronçonnée ; cela permet également l'élimination du bois qui aurait pu commencer à sécher, ce qui perturberait le traitement.

Quatre essences de feuillus ont été imprégnées sur le prototype d'imprégnation axiale du laboratoire : le bouleau (*Betula pubescens*), le charme (*Carpinus betulus*), le frêne (*Fraxinus excelsior*) et le hêtre (*Fagus sylvatica*).

##### ***I.1.2. Traitement***

###### ***I.1.2.1. Produits***

Les billons ont été imprégnés axialement avec une solution aqueuse contenant 5% de Tanalith E3492 (201), fourni par l'entreprise Degaie S.A. La composition du Tanalith E3492 est présentée dans le Tableau 8, page suivante. Deux catégories de produits assurent le succès du traitement de préservation : il s'agit d'une part du carbonate de cuivre, et d'autre part des triazoles, propiconazole et tébuconazole ; ces composés ont des propriétés fongicide et insecticide.

Tableau 8 : Composition chimique du Tanalith E3492 (201)

Matière active	Teneur (% m/m)
Carbonate de cuivre	20,5
Propiconazole	0,23
Tébuconazole	0,23
Acide borique	4,5

### 1.1.2.2. Procédé

Un essai d'imprégnation axiale nécessite un billon de 1,2 mètre de longueur par 25 cm de diamètre pour chaque essence de bois testée. Ce billon est tronçonné en quatre billons de 25 cm de longueur après avoir purgé les extrémités.

Le traitement a été réalisé sur le prototype d'imprégnation axiale situé au laboratoire du Centre du Bois de Thiérache (CBTh) à Momignies (Belgique), schématisé et en photographie sur la Figure 59, ci-contre. Pour chaque tronc, un rondin a été conservé comme témoin.

Pour réaliser le traitement des billons, 7,6 litres d'eau et 400g de Tanalith E3492 ont été mélangés vigoureusement dans un seau avec un bâton. Puis cette solution est introduite dans le réservoir d'imprégnation, la cloche à bord coupant (diamètre 20 cm) est enfoncée dans le billon à l'aide d'un cric (15 tonnes) jusqu'à ce que le contact soit hermétique sur toute la circonférence de la jonction cloche/billon. Le contact hermétique est important afin d'éviter les fuites de produit, et par suite, le risque d'un traitement incomplet. La solution peut alors être mise sous une légère pression (1 bar), obtenue par un compresseur et une vanne permettant de réguler la pression. Le billon doit être disposé de telle manière que la cloche d'imprégnation soit du côté appareil racinaire du billon (d'où l'importance du marquage des billons lors de l'abattage).

La sève contenue dans le billon se met à couler dès qu'elle est poussée par la solution d'imprégnation ; au début, la sève est limpide et pure, puis le produit de traitement dilué apparaît et devient de plus en plus concentré. Le critère caractérisant l'imprégnation complète d'un billon est le volume de solution rejetée. D'après les données bibliographiques disponibles au Centre du Bois de Thiérache (54), le volume de solution à imprégner égale à 0,3 fois le volume de bois à traiter ; il est également précisé que le volume de solution imprégnée est supposé identique au volume de solution rejetée s'écoulant à l'extrémité du billon. Ainsi, il est important de placer un seau gradué sous la plaque de récupération, afin de pouvoir mesurer le volume de solution rejetée. Par mesure de précautions, dans le cadre de ma thèse, le volume imprégné a été égal à 0,4 fois le volume de bois à traiter, afin d'assurer un traitement uniforme. Le volume de solution à imprégner est calculé selon la formule suivante :

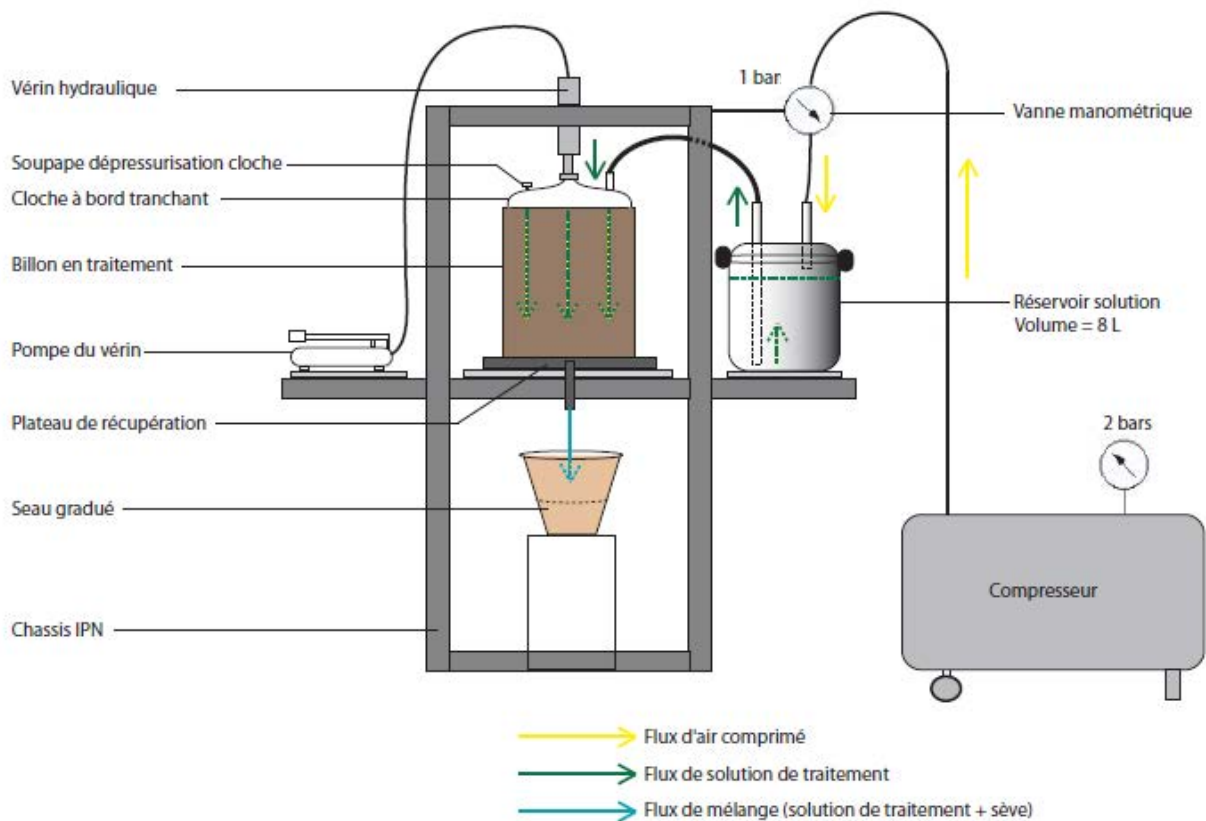
$$V_{sol} = 0,4 * \pi * R_{cloche}^2 * L_{billon}$$

$$V_{sol} = 0,4 * \pi * 0,10^2 * 0,25 \approx 3,14 L$$

Avec :

- $V_{sol}$  : volume de solution à imprégner
- $R_{cloche}$  : rayon de la cloche d'imprégnation
- $L_{billon}$  : longueur du billon à traiter

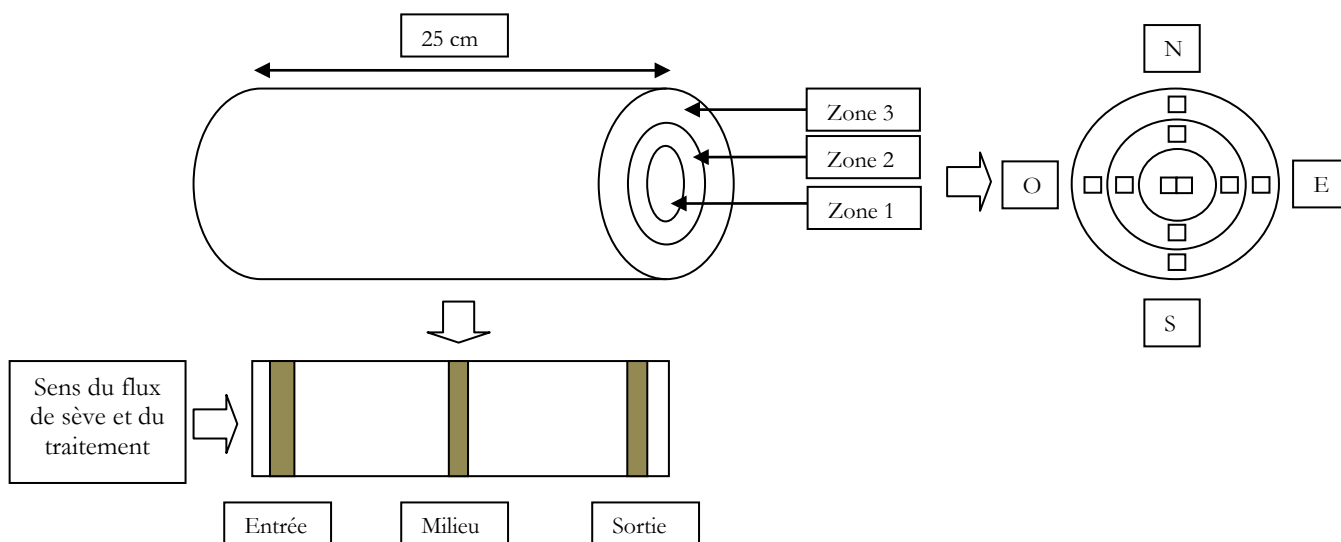
Le traitement a été réalisé dans les 24 heures suivant l'abattage. Puis les billons ont été stockés une quinzaine de jours afin de permettre la diffusion de la solution de traitement dans toute la masse du bois. Les billons ont ensuite été tronçonnés en deux en longueur afin d'éviter les fentes de séchage. Les billons ont alors été sciés avec une scie à ruban et usinés à la dégauchisseuse dans le but de produire des planches de 30mm d'épaisseur. A nouveau, les billons sciés en plot latté ont été stockés un mois afin de permettre le séchage des planches.



*Figure 59 : Photographie et schéma du prototype de laboratoire utilisé pour les essais d'imprégnation axiale*

### ***I.1.3. Prélèvement des échantillons***

Après traitement, usinage et séchage des bois traités, les échantillons pour le dosage des matières actives ont été prélevés selon le plan de découpe des éprouvettes représenté sur la Figure 60, ci-dessous. Trois positions longitudinales sont déterminées, par rapport au sens de circulation du produit de traitement dans le billon (entrée, milieu et sortie) ; et pour chacune de ces coupes transversales, trois zones concentriques sont délimitées (intérieure, intermédiaire et extérieure).



*Figure 60 : Plan de prélèvement des éprouvettes pour le dosage des matières actives*

Ainsi, dix échantillons ont été prélevés pour chaque coupe transversale, soit 30 échantillons pour un billon. Ces échantillons ont alors été broyés dans un broyeur à anneaux Fritsch (Vibrating Cup Mill Pulverisette 9, 3 fois 40 secondes à 1000 RPM) équipé du set de broyage n° 48.4125.00, puis séchés à 103°C en étuve ventilée, en vue des analyses ultérieures. La poudre de bois obtenue après broyage à la consistance d'une farine.

### ***I.1.4. Caractérisation - Dosage du cuivre et des triazoles***

La poudre séchée obtenue à partir des échantillons de bois traités a d'une part été minéralisée dans le but de doser le cuivre, et d'autre part, a été extraite au dichlorométhane pour quantifier les triazoles.

#### ***I.1.4.1. Le cuivre***

La poudre de bois imprégné a été minéralisée selon une procédure inspirée de la norme américaine A7-04 (2004), de l'American Wood Protection Association (AWPA) (202), puis le cuivre a été dosé par spectrométrie d'absorption atomique.

Pour la minéralisation, une masse de 0,2 g de farine séchée de bois traité est pesée précisément dans un Erlenmeyer de 50 mL, puis 10 mL d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>, 68%, Sigma Aldrich) sont ajoutés. L'Erlenmeyer est alors disposé sur un lit fluidisé (banc de graphite) à une température de 85°C. La réaction produit des vapeurs rousses irritantes (dioxyde d'azote, NO<sub>2</sub>). Lorsque la solution devient claire, 4 mL de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%, VWR - Prolabo) sont additionnés goutte à goutte. Il y a dégagement de vapeur d'eau. Si la solution n'est pas

limpide et que des particules subsistent ou une teinte verte persiste, 2 mL de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%) sont à nouveau additionnés goutte à goutte ; cet ajout peut être renouvelé tant que la solution n'est pas bien transparente. Ensuite, la solution est transférée dans une fiole jaugée de 50 mL puis complétée à 50 mL précisément par ajout d'eau distillée. Parallèlement, une gamme de quatre étalons est préparée à partir d'une solution mère à  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  (Standard AAS de Cu, Fluka,  $1000 \text{ mg.L}^{-1} \pm 4 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Les concentrations des étalons sont  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $8 \text{ mg.L}^{-1}$ .



*Figure 61 : Spectromètre d'absorption atomique utilisé pour le dosage du cuivre*

Ensuite, le cuivre contenu dans les solutions de bois minéralisé est dosé en utilisant un spectromètre d'absorption atomique Varian 220 FS, muni d'une lampe cuivre, visible sur la Figure 61, ci-dessus. Cet équipement permet de nébuliser la solution à tester dans une flamme d'acétylène à environ  $2500^\circ\text{C}$  ; la mesure de l'absorbance à une longueur d'onde spécifique du métal étudié, en l'occurrence  $324,8 \text{ nm}$  pour le cuivre, permet de déterminer la concentration de la solution.

### *1.1.4.2. Les triazoles*

Les triazoles - propiconazole et tébuconazole - ont été extraits au Soxhlet, à partir de poudre de bois traité, par le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ; ensuite, l'extrait a été analysé par chromatographie en phase gazeuse dans le but de quantifier les triazoles.

Pour l'extraction, une masse de 5 g de farine séchée de bois traité est pesée précisément, puis introduite dans une cartouche d'extraction. 150 mL de dichlorométhane sont versés dans un ballon de 250 mL, sur lequel est placé le Soxhlet contenant la cartouche à extraire ; deux petits fragments de pierre ponce sont ajoutés dans le ballon afin de réguler l'ébullition. Un réfrigérant à eau est installé sur le Soxhlet, afin de condenser les vapeurs de solvants. L'ensemble du dispositif est placé sur un chauffe-ballon, et la durée de l'extraction est d'une dizaine d'heures. A l'issue de cette extraction, le dichlorométhane est évaporé sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif (Rotovapor RII, Buchi), puis l'extrait est transféré dans un pilulier et 2 mL de dichlorométhane sont ajoutés afin de dissoudre l'extrait.

Parallèlement, deux gammes de cinq étalons sont préparées à partir de propiconazole (pureté de 92%) et de tébuconazole (pureté de 99%) fournis par Dyrup PPG (Albi). Pour chacun, 5 mg de concentré pur sont pesés précisément dans un pilulier, puis 5 mL de dichlorométhane sont ajoutés afin d'obtenir une concentration de l'ordre de  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$  ; les piluliers sont agités par

vortex et ultrasons dans le but de dissoudre correctement les produits. Les solutions mères sont alors diluées afin d'obtenir des étalons dont les concentrations sont de l'ordre de 0,5 mg.mL<sup>-1</sup>, 0,2 mg.mL<sup>-1</sup>, 0,1 mg.mL<sup>-1</sup> et 0,05 mg.mL<sup>-1</sup>.

Enfin, 1 µL de la solution obtenue à partir de l'extrait peut être injecté en mode splitless dans le chromatographe, *via* un injecteur chauffé à 300°C. Il s'agit d'un chromatographe phase gazeuse de type Perkin Elmer Clarus 580, couplé à un spectromètre de masse de type Perkin Elmer Clarus 500, piloté par le logiciel TurboMass v.5.4.2 disposant d'une base de données NIST MS Search 2.0, en vue de l'analyse des triazoles.

La séparation chromatographique est réalisée avec une phase stationnaire DB-5MS (longueur : 30 m ; diamètre : 0,250 mm ; épaisseur du film : 0,25 µm) et une phase mobile constituée d'hélium à 1 mL.min<sup>-1</sup>.

Le programme de four dure 9 minutes, comprenant un premier palier à 150°C (1,5 min), 6 minutes de montée en température à 25°C.min<sup>-1</sup>, et enfin un second palier à 300°C (1,5 min).

## **I.2. Essais exploratoires d'imprégnation axiale d'alcool furfurylique et polymérisation *in situ***

### ***I.2.1. Bois***

Dans cet essai aussi, le hêtre a été abattu trois jours avant le traitement ; de plus, les extrémités du billon sont recoupées au moment du traitement afin que le billon présente des coupes propres et fraîches.

### ***I.2.2. Traitement***

#### ***I.2.2.1. Produit***

Les produits employés pour ces essais sont l'alcool furfurylique (Sigma-Aldrich), l'acide citrique (Sigma-Aldrich) et de l'eau distillée. Deux traitements ont été réalisés, à deux concentrations différentes ; la préparation des solutions d'imprégnation est réalisée extemporanément, car il s'agit de solutions réactives pouvant polymériser. L'acide citrique intervient en tant que catalyseur pour les deux traitements réalisés.

Pour préparer la solution d'imprégnation, 4 litres d'eau distillée ont été versés dans un seau, puis 100 grammes d'acide citrique y ont été dissous en agitant avec un bâton. Ensuite, 2 kg d'alcool furfurylique ont été ajoutés et mélangés : environ 6 litres de solution sont alors prêts à être imprégnés. Il s'agit d'une solution contenant 33% d'alcool furfurylique ; la proportion d'acide citrique correspond à 5% massique de la fraction alcool furfurylique. La première imprégnation axiale a été réalisée avec cette solution. A la sortie du billon, le mélange de sève (environ 3 L) et d'excédent de produit est récupéré pour la préparation de la seconde solution de traitement.

Pour le second traitement, ce mélange est additionné au produit résiduel contenu dans le réservoir de telle sorte que la concentration en alcool furfurylique soit divisée par deux. Ainsi, la seconde solution d'imprégnation contient approximativement 3 litres de solution initiale à 33% d'alcool furfurylique et 3 litres de sève provenant du premier billon traité, soit une concentration évaluée à environ 16% d'alcool furfurylique.

### *1.2.2.2. Procédé*

Comme dans le cas de l'imprégnation du Tanalith E3492, les essais ont été réalisés avec le prototype disponible au laboratoire du Centre du Bois de Thiérache.

La solution préparée précédemment est introduite dans le réservoir d'imprégnation, la cloche à bord coupant est enfoncée dans le billon à l'aide d'un cric jusqu'à ce que le contact soit hermétique sur toute la circonférence de la jonction cloche/billon ; la solution peut alors être mise sous une légère pression (1 bar), obtenue par un compresseur et une vanne permettant de réguler la pression. Le billon doit être disposé de telle manière que la cloche d'imprégnation soit du côté appareil racinaires du billon. La sève contenue dans le billon se met à couler dès qu'elle est poussée par la solution d'imprégnation. Le critère déterminant la bonne imprégnation est également le volume de sève rejetée.

A l'issue de l'imprégnation, les deux billons traités ont été tronçonnés en deux dans la longueur. Chaque demi-billon a été emballé dans du papier aluminium, puis placé dans une étuve à 103°C dans le but de faire polymériser l'alcool furfurylique. Après 3 jours, le papier aluminium a été enlevé, et les rondins replacés à l'étuve pendant 24 heures. Ensuite, les billons ont été débités afin d'obtenir des éprouvettes marquées, dont la position dans le billon était connue, pour réaliser des essais de lixiviation, des tests microbiologiques et des essais d'efficacité d'exclusion de l'eau (MEE, Moisture Excluding Efficiency).

### *1.2.3. Caractérisation des échantillons de composites*

Les échantillons de composite fabriqués par imprégnation axiale d'alcool furfurylique ont été caractérisés : perte de masse liée à la lixiviation à l'eau, résistance aux attaques fongiques, efficacité de l'exclusion de l'eau, microscopie électronique, analyses FTIR. Les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour ces essais de caractérisation sont détaillés dans la section III de cette partie Matériel et méthodes.



## **II. FABRICATION DE MATÉRIAUX COMPOSITES À BASE DE BOIS ET DE MONOMÈRES**

### **II.1. Fabrication de composites par imprégnation vide / pression**

#### ***II.1.1. Préparation des éprouvettes de bois***

L'essence de bois choisie pour réaliser ces essais d'imprégnation de monomères a été le hêtre. En effet, il s'agit d'une essence très bien imprégnable, non durable et particulièrement peu stable dimensionnellement ; ainsi, les effets du traitement ont été clairement identifiés. Il est nécessaire d'utiliser un bois sain, droit de fil, sans nœud et exempt de cœur rouge.

L'ensemble des échantillons a été prélevé dans un unique plateau ; la découpe des éprouvettes a été effectuée selon les directions principales du bois (longitudinale, radiale et tangentielle). Trois formats d'éprouvettes ont été découpés en fonction du type d'essai à réaliser : des « cubes » de dimensions  $50*20*20 \text{ mm}^3$  pour les essais de stabilité dimensionnelle, des « plaquettes » de dimensions  $50*15*5 \text{ mm}^3$  pour les essais de lixiviation à l'eau et  $20*10*5 \text{ mm}^3$  pour les essais microbiologiques. Les éprouvettes de bois ont ensuite été séchées à l'étuve à  $103^\circ\text{C}$  jusqu'à l'état anhydre, selon les spécifications de la norme NF B 51-004 (203), exigeant une variation de moins de 0,5% de la masse dans un intervalle de 4h de séchage, puis la masse anhydre ( $m_0$ ) est relevée, et les dimensions anhydres des éprouvettes ( $L_0$ ,  $l_0$  et  $e_0$ ) sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse numérique.

#### ***II.1.2. Préparation des solutions d'imprégnation***

Plusieurs produits ont été testés pour la fabrication de composites bois massif / polymère. De même, différents solvants, catalyseurs ou initiateurs de polymérisation ont été utilisés.

##### ***II.1.2.1. Monomères acryliques***

Initialement, les premiers essais ont été réalisés avec le méthacrylate de méthyle.

Puis des monomères acryliques substitués ont été employés. Il s'agit d'une part de produits en phase aqueuse :

- le méthacrylate de 2-(2-oxyimidazolidine-1-yl)-éthyle en solution aqueuse à 50% (N106),
- le méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol 5000 en solution aqueuse à 50% (N405),
- l'acrylate de polyéthylène glycol méthyle-éther de masse moyenne 480 (APEG).

D'autre part, il y a des produits solubles en phase organique :

- l'anhydride méthacrylique ( $\text{AMA}_2\text{O}$ ),
- l'acrylate d'isobornyle (AISOBOR),
- le méthacrylate de trifluoroéthyle (MATRIFE),
- le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle (THFMA).

Ces produits acryliques présentent des dangers. Ils sont nocifs par contact avec la peau, inhalation ou ingestion, ils sont irritants et peuvent provoquer des brûlures et des lésions oculaires graves. Les manipulations de ces monomères doivent se faire avec un équipement de sécurité adapté, tout particulièrement lors du chauffage. Des gants en butyle (le latex ne convient pas), des lunettes étanches et un masque respiratoire à cartouche sont utilisés.

Pour l'ensemble de ces produits acryliques, trois initiateurs de polymérisation ont été employés : le peroxyde de benzoyle (PB) et l'azobisisobutyronitrile (AIBN), plutôt pour les phases organiques, et un composé azoïque hydrosoluble, le 2,2-azobis-(2-méthylpropionamide)-dihydrochloride préféré pour les produits en phase aqueuse ; les structures des molécules de peroxyde de benzoyle et d'AIBN sont dessinées sur la Figure 62, ci-dessous.

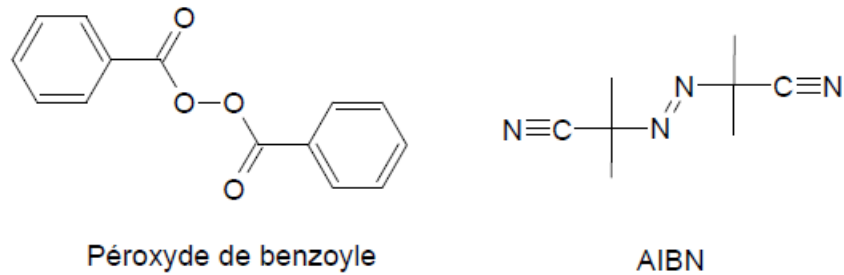


Figure 62 : Structure des molécules de peroxyde de benzoyle (à gauche) et d'AIBN (à droite)

**a. Le méthacrylate de méthyle**

**Suivi cinétique de la réaction de polymérisation du méthacrylate de méthyle**

Les réactifs utilisés sont le méthacrylate de méthyle (Aldrich), et deux initiateurs de polymérisation, l'AIBN à hauteur de 2% massique et le peroxyde de benzoyle à hauteur de 4% massique. La réaction est suivie par mesure de la viscosité à l'aide d'un viscosimètre Fungilab, comme le montre le schéma de la Figure 63, ci-dessous.

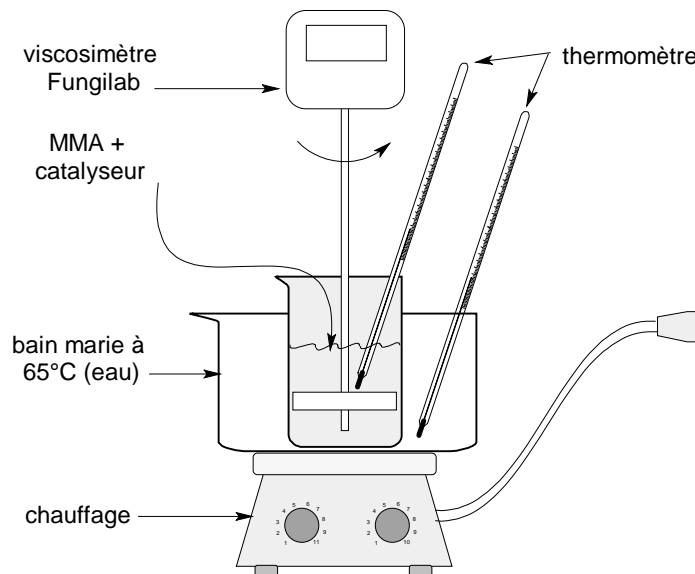


Figure 63 : Schéma du montage utilisé pour la synthèse du prépolymère de MMA sous chauffage et agitation par le disque d'un viscosimètre, indiquant la viscosité de la solution en cours de prépolymérisation

La viscosité quantifie la résistance à l'écoulement d'un fluide. Une forte viscosité peut résulter soit de fortes interactions entre les molécules du produit, soit de la taille des molécules constituantes. Le principe de fonctionnement du viscosimètre consiste à faire tourner un mobile immergé dans le liquide à tester par l'entremise d'un ressort spirale calibré. La traînée visqueuse du liquide contre le mobile est mesurée par la torsion du ressort. Un transducteur rotatif fournit un signal de couple de torsion qui est converti en viscosité. Dans le cas présent, les essais ont été réalisés en utilisant le mobile R2 à la vitesse de rotation de 100 tr.min<sup>-1</sup>.

Pour préparer la solution, le catalyseur est introduit dans le bécher contenant le monomère. Il est dissout à l'aide d'un agitateur magnétique en chauffant à 50°C. Le bécher est ensuite placé au bain-marie à 67°C et la tige du viscosimètre est introduite dans le mélange. La température du mélange  $T_i$  et sa viscosité  $\eta_i$  sont relevées à intervalles de temps réguliers. La réaction est poursuivie jusqu'à la prise en masse du polymère. Différents prélèvements  $p_{\eta}$  sont effectués dans le mélange et refroidis dans un bain de glace pour être conservés au réfrigérateur. Ils sont réservés à l'étude chromatographique par perméation de gel des prépolymères synthétisés.

### ***Application à la préparation des solutions d'imprégnation de méthacrylate de méthyle***

Le prépolymère est obtenu en appliquant le protocole de la réaction de polyaddition. Une fois que la viscosité  $\eta_i$  souhaitée est atteinte, la réaction est stoppée en plongeant le mélange dans un bain de glace, puis cette solution est stockée au réfrigérateur pour conservation avant la future imprégnation. La durée de l'expérience est d'environ trente minutes.

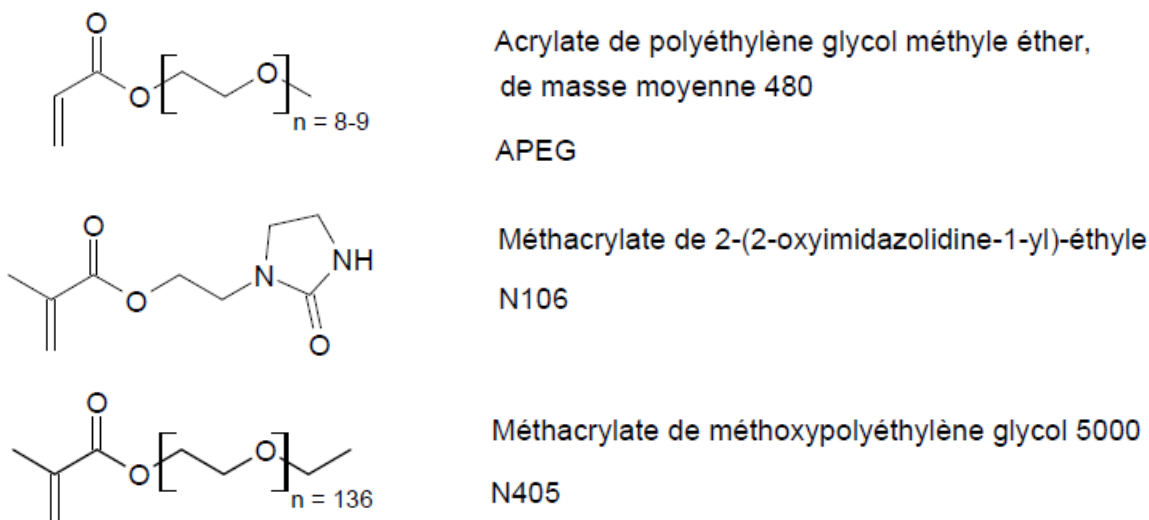
Finalement, trois solutions à base de MMA ont été testées ; elles sont décrites dans le Tableau 9, ci-dessous.

*Tableau 9 : Solutions d'imprégnation employées pour les premiers essais de fabrication de composites avec le méthacrylate de méthyle (MMA) et un prépolymère de méthacrylate de méthyle (pMMA)*

<b>Solutions</b>	<b>Produits</b>
Solution 1	MMA : 100g + AIBN : 2,0g
Solution 2	pMMA (viscosité de 25 cP) : 100g + AIBN : 2,0g
Solution 3	pMMA (viscosité de 25 cP) : 100g + PB : 4,0g

**b. Les acrylates hydrosolubles**

Ces monomères hydrosolubles ont été dilués dans l'eau. La Figure 64 expose les formules topologiques de ces trois monomères acryliques.



*Figure 64 : Formules topologiques des trois monomères acryliques hydrosolubles utilisés pour imprégner le bois : acrylate de polyéthylène glycol méthyle éther de masse moyenne 480, méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol 5000 et méthacrylate de 2-(2-oxyimidazolidine-1-yl)-éthyle*

Ces monomères commerciaux ont été fournis gracieusement par Arkema, ou acheté chez Sigma Aldrich pour l'APEG ; ils présentent une concentration de 50% dans l'eau. Pour la préparation des solutions d'imprégnation, la quantité d'initiateur de polymérisation est dissoute dans la solution aqueuse de monomère, si nécessaire en chauffant légèrement (35-40°C).

Afin d'économiser les produits, les solutions diluées ont été obtenus en ajoutant de l'eau distillée dans l'excédent de solution concentrée préalablement employé ; c'est la raison pour laquelle la concentration en initiateur de polymérisation augmente avec la dilution, par rapport à la fraction de monomères.

Dans les Tableaux 10, 11 et 12, ci-après, sont présentées les compositions des solutions d'imprégnation utilisées pour la fabrication des composites bois massif / polymères acryliques.

*Tableau 10 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées avec l'acrylate de polyéthylène glycol méthyle éther de masse moyenne 480*

(\* : 2,2-azobis-(2-méthylpropionamide)-dihydrochloride)

<b>Solutions</b>	<b>Produits</b>
Solution 1	APEG : 50g + eau : 50g + AZO* : 0,5g
Solution 2	APEG : 25g + eau : 75g + AZO* : 1,0g

Tableau 11 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées avec le méthacrylate de 2-(2-oxyimidazolidine-1-yl)-éthyle

(\* : 2,2-azobis-(2-méthylpropionamide)-dihydrochloride)

Solutions	Produits
Solution 1	N106 : 50g + eau : 50g
Solution 2	N106 : 50g + eau : 50g + AZO* : 0,5g
Solution 3	N106 : 25g + eau : 75g
Solution 4	N106 : 25g + eau : 75g + AZO* : 0,5g
Solution 5	N106 : 25g + eau : 75g + AZO* : 1,0g
Solution 6	N106 : 12g + eau : 88g + AZO* : 1,0g

Tableau 12 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées avec le méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol 5000

(\* : 2,2-azobis-(2-méthylpropionamide)-dihydrochloride)

Solutions	Produits
Solution 1	N405 : 50g + eau : 50g
Solution 2	N405 : 25g + eau : 75g
Solution 3	N405 : 25g + eau : 75g + AZO* : 0,5g

**c. Les acrylates solubles en phase organique**

Quatre monomères solubles en phases organiques ont été testés. Les formules topologiques de ces produits sont reproduites sur la Figure 65, ci-après.

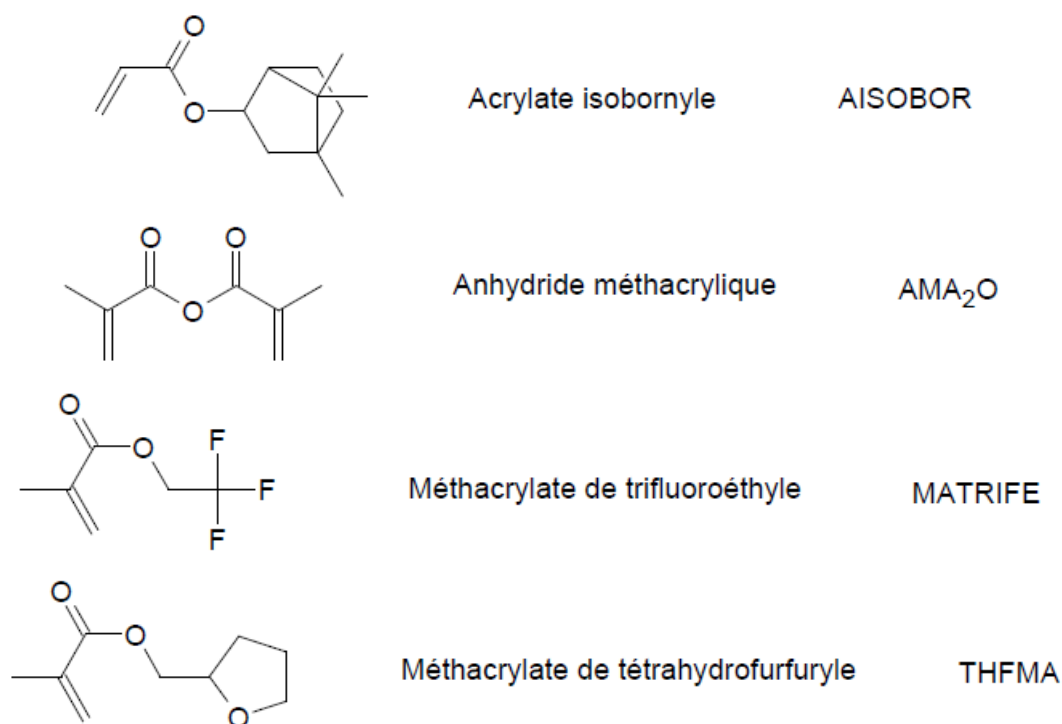


Figure 65 : Formules topologiques des quatre monomères acryliques utilisés pour imprégner le bois en phase organique : l'acrylate d'isobornyle, l'anhydride méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle

Pour certains essais, le méthanol, le white-spirit et le méthacrylate de méthyle ont été ajoutés en tant que solvant ; des émulsions dans l'eau ont également été préparées.

Le peroxyde de benzoyle (avec 25% d'eau, Merck) est le principal initiateur de polymérisation utilisé, bien que l'azoïque hydrosoluble soit aussi employé, notamment dans le cas des émulsions dans l'eau. Enfin, la triéthylamine a été employée dans le but d'assurer le greffage de l'anhydride méthacrylique sur le bois.

Dans chaque cas, la solution d'imprégnation a été préparée en ajoutant le catalyseur au monomère, puis en mélangeant à l'aide d'un agitateur magnétique. Enfin, un solvant peut être ajouté. Ces produits organiques commerciaux ont été fournis gracieusement par Arkema à l'état « pur ».

Les formulations à base d'AI SOBOR sont décrites dans le Tableau 13, ci-dessous :

*Tableau 13 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées avec l'acrylate d'isobornyle (\* : 2,2-azobis-(2-méthylpropionamide)-dihydrochloride)*

<b>Solutions</b>	<b>Produits</b>
Solution 1	AI SOBOR pur
Solution 2	AI SOBOR : 100g + PB : 0,5g
Solution 3	AI SOBOR : 100g + PB : 2,0g
Solution 4	AI SOBOR : 70g + Méthanol : 30g + PB : 2,0g
Solution 5	AI SOBOR : 70g + White-spirit : 30g + PB : 2,0g
Solution 6	AI SOBOR : 10g + MMA : 90g + PB : 2,0g
Emulsion 1	AI SOBOR : 50g + eau : 50g + SDS : 1,0g + PB : 2,0g
Emulsion 2	AI SOBOR : 50g + eau : 50g + SDS : 1,0g + AZO* : 2,0g
Emulsion 3	AI SOBOR : 50g + eau : 50g + Disponil : 3,0g + PB : 2,0g
Emulsion 4	AI SOBOR : 50g + eau : 50g + Disponil : 3,0g + AZO* : 2,0g

Quatre émulsions différentes ont été réalisées à partir de l'AI SOBOR en utilisant d'une part, le tensio-actif sodium dodécyl sulfate à hauteur de 1% (SDS), et d'autre part, un mélange de tensio-actifs Disponil (FES 77 & AFX 3070, 2/1) à hauteur de 3%. Deux catalyseurs ont été testés : le peroxyde de benzoyle et le 2,2-azobis-(2-méthylpropionamide)-dihydrochloride (azoïque hydrosoluble).

Pour la préparation des émulsions, le tensioactif est dissout dans l'eau, puis les monomères sont additionnés goutte à goutte *via* une ampoule de coulée, comme le montre la photographie de la Figure 66, page suivante. Une fois l'addition terminée, l'initiateur de polymérisation est ajouté, puis la solution est mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique.



*Figure 66 : Photographie du montage expérimental utilisé pour la préparation des émulsions d' AISOBOR ; l'addition de monomères se fait goutte à goutte via l'ampoule de coulée*

Les solutions d'imprégnation à base d'anhydride méthacrylique ( $\text{AMA}_2\text{O}$ ) sont présentées dans le Tableau 14, ci-dessous :

*Tableau 14 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées avec l'anhydride méthacrylique*

<b>Solutions</b>	<b>Produits</b>
Solution 1	$\text{AMA}_2\text{O}$ pur
Solution 2	$\text{AMA}_2\text{O}$ : 100g + PB : 0,5g
Solution 3	$\text{AMA}_2\text{O}$ : 100g + PB : 2,0g
Solution 4	$\text{AMA}_2\text{O}$ : 70g + Méthanol : 30g + PB : 2,0g
Solution 5	$\text{AMA}_2\text{O}$ : 70g + White-spirit : 30g + PB : 2,0g
Solution 6	$\text{AMA}_2\text{O}$ : 100g + Triéthylamine : 1,0g
Solution 7	$\text{AMA}_2\text{O}$ : 100g + Triéthylamine : 1,0g + PB : 2,0g

Le méthacrylate de trifluoroéthyle a été employé pour la formulation de trois solutions d'imprégnation. Les compositions des solutions d'imprégnation contenant le MATRIFE sont présentées dans le Tableau 15, ci-dessous :

*Tableau 15 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées avec le méthacrylate de trifluoroéthyle*

<b>Solutions</b>	<b>Produits</b>
Solution 1	MATRIFE : 100g + PB : 2,0g
Solution 2	MATRIFE : 50g + Acétone : 50g + PB : 2,0g
Emulsion	MATRIFE : 50g + eau : 50g + Disponil : 3,0g + PB : 2,0g

Le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle a été utilisé pour la fabrication des composites bois massif / polymère. Les formulations des solutions d'imprégnation à base de THFMA sont détaillées dans le Tableau 16, ci-dessous :

Tableau 16 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées avec le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle

Solutions	Produits
Solution 1	THFMA : 100g + PB : 2,0g
Solution 2	THFMA : 50g + Acétone : 50g + PB : 2,0g
Emulsion	THFMA : 50g + eau : 50g + Disponil : 3,0g + PB : 2,0g

### II.1.2.2. Alcool furfurylique

Pour ces essais d'imprégnation, l'alcool furfurylique est fourni par Alfa Aesar ; le catalyseur utilisé est l'acide citrique (Sigma Aldrich) pour les solutions aqueuses imprégnées sous vide / pression. Dans les formulations exposées ci-dessous, la quantité de catalyseur est donnée en masse ; cette quantité correspond à 5% de la masse de monomères (w/w).

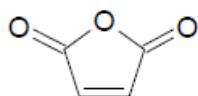


Figure 67 : Formule topologique de l'anhydride maléique

Trois essais d'imprégnation différents ont été réalisés avec l'alcool furfurylique à l'aide du procédé vide / pression. Les essais diffèrent le taux de dilution de l'alcool furfurylique.

Les compositions des mélanges d'imprégnation à base d'alcool furfurylique sont présentées dans le Tableau 17, ci-dessous.

Tableau 17 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées pour les essais sous vide – pression

Solutions	Produits
Solution 1	Alcool furfurylique : 50g + eau : 50g + acide citrique : 2,5g
Solution 2	Alcool furfurylique : 25g + eau : 75g + acide citrique : 1,25g
Solution 3	Alcool furfurylique : 12g + eau : 88g + acide citrique : 0,6g



### ***II.1.3. Imprégnation du bois par procédé vide / pression***

#### ***II.1.3.1. Protocole d'imprégnation***

La Figure 68, ci-dessous, est une photographie du dispositif utilisé pour l'imprégnation vide / pression des petits échantillons.



*Figure 68 : Photographie du dispositif utilisé pour l'imprégnation vide-pression en fonctionnement : la cuve est au centre, le manomètre est fixée dessus ; la pompe à vide est à gauche, et la pression vient du réseau d'air comprimé*

Les éprouvettes de hêtre ont été introduites dans un béccher, puis une grille a été positionnée afin d'empêcher les éprouvettes de flotter sur la solution ; la solution de traitement est alors versée sur les éprouvettes, puis le béccher est disposé dans la cuve du réacteur d'imprégnation.

Le cycle d'imprégnation est composé d'une période de 30 minutes sous vide (dépression de 0,7 à 0,8 bars, obtenue par une pompe à vide) suivie d'une période de 30 minutes sous pression (surpression de 3 bars, pression régulée d'air comprimé). Ce cycle d'imprégnation a été réalisé dans un réacteur d'imprégnation schématisé sur la Figure 69.

Les différents éléments du dispositif d'imprégnation sont visibles sur la photographie ci-dessus (Figure 68) et sur le schéma ci-contre (Figure 69).

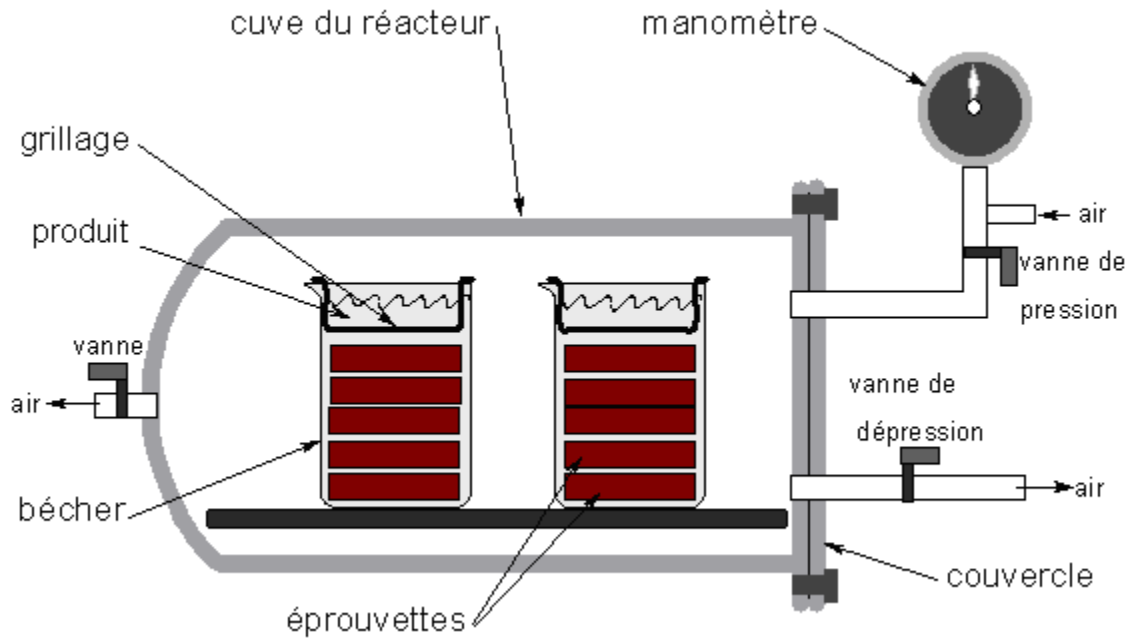


Figure 69 : Schéma du réacteur d'imprégnation en fonctionnement

### II.1.3.2. Polymérisation

Ensuite, les échantillons imprégnés ont été essuyés sur du papier absorbant pour ôter l'excès de solution en surface. Les éprouvettes sont alors pesées et mesurées, ce qui permet d'obtenir leur masse imprégnée ( $m_{imp}$ ) et leurs dimensions imprégnées ( $L_{imp}$ ,  $l_{imp}$  et  $e_{imp}$ ).

Pour certains produits, les éprouvettes sont emballées dans du papier aluminium afin de confiner le produit lors du chauffage des éprouvettes, ce qui limite l'évaporation et permet d'obtenir de meilleurs gains de masse. Dans d'autres cas, notamment pour certains produits hydrosolubles, il est préférable que l'eau puisse s'évaporer librement ; le confinement n'est alors pas nécessaire, il peut même engendrer des désordres.

Les échantillons ont alors été mis à l'étuve ventilée dans le but d'obtenir la polymérisation des monomères *in situ* ; la température dépend des produits et des catalyseurs employés : elle est de 65°C avec le 2,2-azobis-2-méthylpropionamide-dihydrochloride et l'AIBN, 80°C avec le peroxyde de benzoyle et 105°C avec la triéthylamine. Après la polymérisation, la température est portée à 103°C afin de sécher les éprouvettes jusqu'à stabilisation de leur masse. La masse ( $m_{pol}$ ) et les dimensions ( $L_{pol}$ ,  $l_{pol}$  et  $e_{pol}$ ) des échantillons de composites ont alors été relevées.

Parallèlement aux échantillons de bois imprégnés, des coupelles contenant les différentes solutions de traitement ont également été disposées dans l'étuve, afin de vérifier leur polymérisation ; cela permet également de produire des échantillons de polymères, visibles sur la Figure 70, page suivante, en vue des analyses ultérieures.

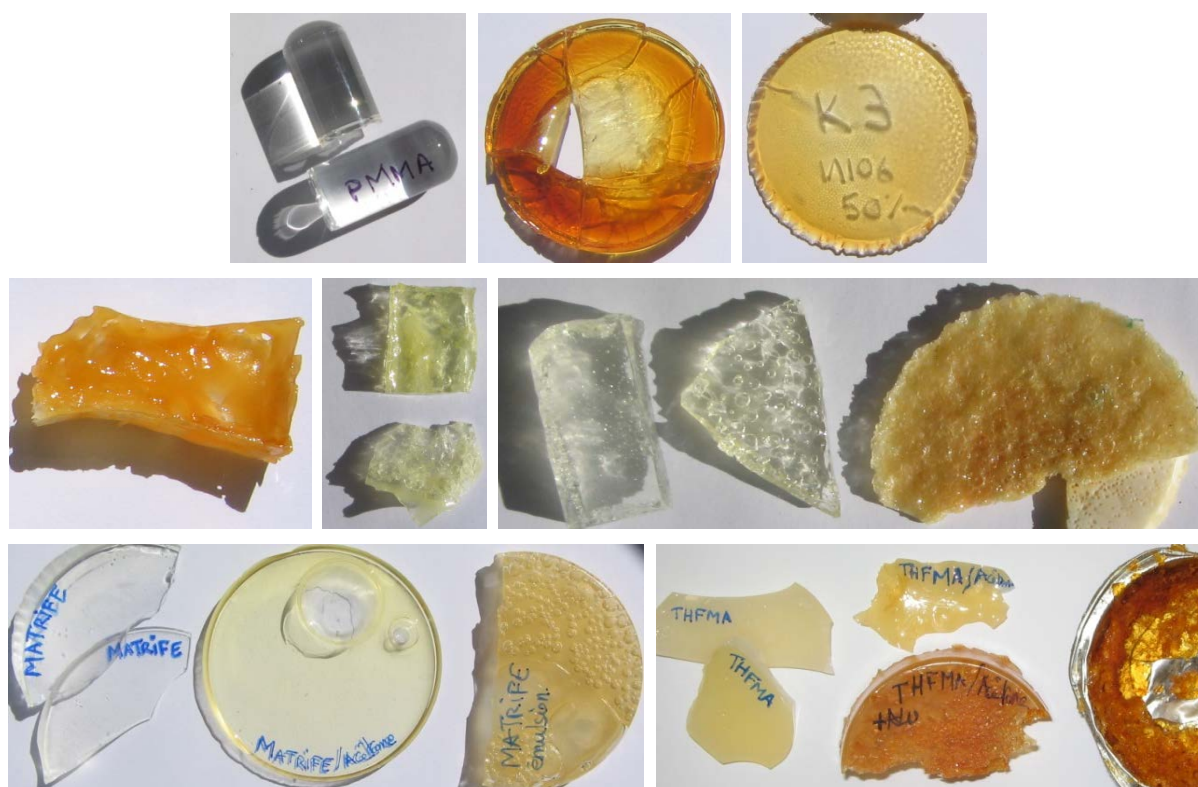


Figure 70 : Photographies des échantillons des polymères isolés synthétisés à partir de MMA, APEG, N106, N405, anhydride méthacrylique, AISOBOR, MATRIFE et THFMA, disposé de gauche à droite et de haut en bas

## II.2. Fabrication de composites par imprégnation avec le dioxyde de carbone à l'état supercritique

### II.2.1. Solutions à base d'alcool furfurylique

Pour ces essais d'imprégnation, l'alcool furfurylique est fourni par Alfa Aesar ; le catalyseur utilisé est l'anhydride maléique (Acros Organics, cf. Figure 67, ci-dessus) préféré pour l'imprégnation avec le dioxyde de carbone supercritique. Dans les formulations exposées ci-dessous, la quantité de catalyseur est donnée en masse ; cette quantité correspond à 5% de la masse de monomères (w/w).

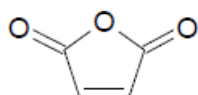


Figure 71 : Formule topologique de l'anhydride maléique

Deux essais d'imprégnation différents ont été réalisés avec l'alcool furfurylique à l'aide du dispositif permettant d'imprégner avec du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) à l'état supercritique. Les essais diffèrent par le taux de dilution de l'alcool furfurylique dans le CO<sub>2</sub> supercritique.

Ces mélanges d'imprégnation à base d'alcool furfurylique sont présentés dans le Tableau 18, ci-contre.

Tableau 18 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées pour les essais avec le dispositif d'imprégnation par le CO<sub>2</sub> supercritique (en volume, sauf pour le catalyseur)

Solutions	Produits
Solution 1	Alcool furfurylique : 25mL + CO <sub>2</sub> ≈ 75mL + Anhydride maléique : 1,25g
Solution 2	Alcool furfurylique : 50mL + CO <sub>2</sub> ≈ 50mL + Anhydride maléique : 2,5g

### II.2.2. Traitement dans le dioxyde de carbone supercritique

Les essais de traitement avec le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) supercritique ont été conduits dans les locaux de l'entreprise SEPAREX, située à Champigneulle (54). Le dispositif utilisé est schématisé sur la Figure 72, ci-dessous ; de même, trois photographies (Figure 73) illustrent la complexité du système d'imprégnation avec le CO<sub>2</sub> supercritique.

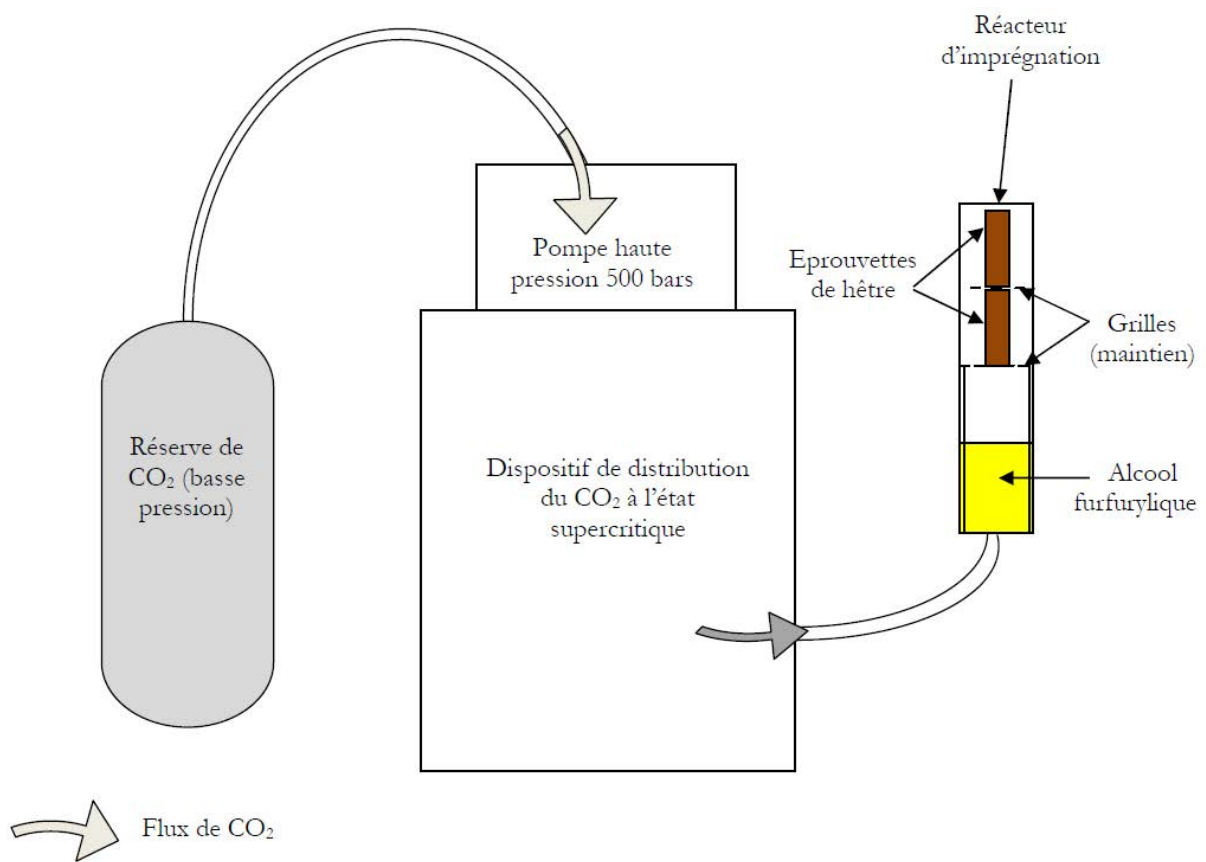


Figure 72 : Schéma simplifié du système d'imprégnation utilisant le CO<sub>2</sub> à l'état supercritique

Deux essais préliminaires ont été réalisés afin de comparer cette méthode d'imprégnation au classique procédé vide / pression et à l'imprégnation axiale.

Pour l'imprégnation avec le CO<sub>2</sub> supercritique, 5% (en masse) d'anhydride maléique ont été dissous dans un volume d'alcool furfurylique (50mL ou 100mL) à l'aide d'un léger chauffage (35°C) sous agitation magnétique. La solution ainsi obtenue a été versée dans le fond du réacteur d'imprégnation ; ce réacteur est un cylindre en inox épais résistant à de hautes pressions (500 bars), dont la température est régulée. Puis une grille a été disposée de telle sorte qu'elle soit au dessus de la surface du liquide d'imprégnation. Ensuite, deux éprouvettes de hêtre de



## **MATERIEL ET METHODES**

50\*20\*20 mm<sup>3</sup> ont été insérées, et le réacteur a été refermé. C'est alors que le CO<sub>2</sub> a été injecté par le bas du réacteur, afin qu'il traverse l'alcool furfurylique, au moyen d'une pompe haute pression. La température était de 40 °C. La pression a progressivement été portée à 270 bars puis maintenue pendant 1 heure : la densité du CO<sub>2</sub> dans le réacteur était alors de l'ordre de 0,85, ce qui correspond à l'état fluide supercritique.

Pour le second essai, les éprouvettes de bois de hêtre ont préalablement été extraites au CO<sub>2</sub> supercritique ; la masse extraite était trop faible pour être quantifiée. Ensuite, le réacteur a été ouvert, et les éprouvettes de bois, « fumante de CO<sub>2</sub> », ont été retirées le temps de verser la solution d'alcool furfurylique, puis aussitôt replacées. Le réacteur a été refermé, et comme pour le premier essai, le CO<sub>2</sub> est injecté par le bas du réacteur, afin qu'il traverse l'alcool furfurylique. Pour ce second essai, la présence du CO<sub>2</sub> dans la porosité du bois lors de l'imprégnation pourrait permettre une meilleure imprégnabilité et une plus grande diffusion de l'alcool furfurylique dans les parois cellulaires.



*Figure 73 : Planche de photographies réalisées à l'entreprise Séparex : système complet en préparation ; réacteur ouvert avec vue sur l'éprouvette de bois à traiter ; cubes imprégnés présentant un dégagement gazeux à l'issue du traitement*

A l'issue de l'imprégnation, les éprouvettes imprégnées ont été emballées dans du papier aluminium, puis mises à l'étuve ventilée à 103°C afin d'initier la polymérisation de l'alcool furfurylique.

Là aussi, l'imprégnation a été caractérisée par les calculs du taux d'imprégnation (T.I.) et de la teneur résiduelle en polymère (T.R.P.) ; les formules sont données au paragraphe II.3.1, ci-après.

## **II.3. Caractérisation de l'imprégnation du bois**

### ***II.3.1. Taux d'imprégnation et teneur résiduelle en polymère***

L'imprégnation du bois a été caractérisée par deux valeurs calculées d'après les masses relevées avant le traitement ( $m_0$ ), après l'imprégnation ( $m_{imp}$ ) et à l'issue de la polymérisation ( $m_{pol}$ ) ; ces valeurs sont le taux d'imprégnation (T.I.) et la teneur résiduelle en polymère (T.R.P.).

Le taux d'imprégnation représente la quantité de monomère imprégnée dans une éprouvette de bois à la sortie de la cuve d'imprégnation par rapport à la masse anhydre initiale de cette éprouvette. Le taux d'imprégnation (T.I.) est calculé pour chaque éprouvette selon la formule suivante :

$$T.I. (\%) = \frac{m_{imp} - m_0}{m_0} * 100$$

Avec :

- $m_0$  la masse initiale de l'éprouvette de bois anhydre avant traitement
- $m_{imp}$  la masse de l'éprouvette imprégnée de produit à la sortie de la cuve d'imprégnation

De même, la teneur résiduelle en polymère indique la quantité de produit restant dans l'éprouvette de bois après chauffage à l'étuve jusqu'à la stabilisation de la masse, par rapport à la masse initiale de cette éprouvette.

La teneur résiduelle en polymère (T.R.P.) est calculée pour chaque éprouvette selon la formule suivante :

$$T.R.P. (\%) = \frac{m_{pol} - m_0}{m_0} * 100$$

Avec :

- $m_0$  la masse initiale de l'éprouvette de bois anhydre avant traitement
- $m_{pol}$  la masse de l'éprouvette du composite nouvellement formé

Le taux de pertes par évaporation lors du chauffage E (%) caractérise la perte de masse de l'échantillon entre l'imprégnation et la polymérisation. Il est calculé selon la formule ci-après :

$$E (\%) = \frac{m_{imp} - m_{pol}}{m_{imp} - m_0} * 100$$

Avec :

- $m_0$  la masse initiale de l'éprouvette de bois anhydre avant traitement
- $m_{imp}$  la masse de l'éprouvette imprégnée de produit à la sortie de la cuve d'imprégnation
- $m_{pol}$  la masse de l'éprouvette après la polymérisation

### **II.3.2. Porosité du bois**

La porosité d'un échantillon représente le volume vide de ses pores par rapport au volume apparent de bois :

$$porosité (\%) = \left( 1 - \left( \frac{\rho_0}{\rho_{ml}} \right) \right) * 100$$

Avec :

- $\rho_0$  la masse volumique anhydre du bois ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
- $\rho_{ml}$  la masse volumique de la matière ligneuse ( $1530 \text{ kg.m}^{-3}$ )

Il est possible d'exprimer le volume de polymère retenu après chauffage par rapport au volume anhydre des échantillons et par rapport au volume de vide :

$$V_{pol} / V_0 = \frac{m_{pol}}{\rho_{pol} * V_0} * 100$$

$$V_{pol} / V_{vide} = \frac{m_{pol}}{\rho_{pol} * V_0} * \frac{1}{porosité} * 100$$

Avec :

- $V_{pol}$  le volume de polymère retenu dans le bois
- $V_0$  le volume anhydre des échantillons
- $V_{vide}$  le volume de vide
- $m_{pol}$  la masse de polymère retenu dans le bois
- $\rho_{pol}$  la masse volumique du polymère ( $1180 \text{ kg.m}^{-3}$ )

### **III. CARACTÉRISATION DES COMPOSITES**

#### **III.1. Mise en évidence de la polymérisation des monomères et de la présence de polymères dans les composites par spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge permet de mettre en évidence les fonctions chimiques et d'identifier les types de liaisons présents dans l'échantillon analysé. Elle repose sur la probabilité d'absorption des radiations infrarouges par une molécule. Cette absorption induit des vibrations intramoléculaires (d'allongement ou de déformation des liaisons covalentes). La molécule peut donc effectuer des transitions d'un état vibratoire à un autre par l'absorption des radiations infrarouges.

Les spectres infrarouges ont été acquis en utilisant un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de marque Shimadzu, de référence FTIR-8400 ; chaque spectre a été obtenu par une accumulation de 100 spectres. La résolution choisie était de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Des échantillons de bois composite provenant des différents essais d'imprégnation, de bois témoin et de polymère ont été broyés afin d'obtenir de fines poudres à mélanger à du bromure de potassium (KBr) pour réaliser des pastilles de 200 mg contenant 1% de produit à analyser. De cette manière, des spectres bien résolus ont pu être obtenus.

#### **III.2. Détermination de degré de polymérisation du polymère obtenu dans les bois par analyse chromatographique d'exclusion stérique (GPC)**

Le degré de polymérisation des polymères a été déterminé grâce à des analyses chromatographiques d'exclusion stérique (GPC), dont le principe repose sur la différence de pénétration des molécules de l'échantillon dans la porosité de la phase stationnaire d'une colonne (204). Les molécules sont ainsi séparées en fonction de leur volume, les plus grosses molécules étant éluées en premier, suivies par les plus petites. Le temps de rétention est corrélé avec la masse molaire. Cette technique trouve ses principales applications dans le domaine de l'analyse des polymères. En effet, un polymère, même pur, correspond toujours à un mélange de macromolécules dont les masses molaires diffèrent (205).

La colonne utilisée est une colonne Phenogel à billes de  $5 \mu\text{m}$  ; sa précision est maximale pour des masses molaires comprises entre 500 et  $6000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; le diamètre des pores est de 10 nm et la détection est effectuée par un réfractomètre. Le volume de la boucle d'injection est de  $20 \mu\text{L}$  et le solvant d'éluion est le DMF.

Avant chaque utilisation, la colonne a été calibrée au moyen de six étalons de polyéthylène glycol de masse molaire ( $M_w$ ) déterminée : 200, 400, 600, 1000, 3000 et  $6000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La calibration de la méthode a permis de porter  $\log(M_w)$  en fonction du temps de rétention et de déterminer la zone linéaire. Dans notre cas, cette zone linéaire se situe entre cinq et dix minutes de rétention dans la colonne. En dehors de ces limites, les masses molaires ne sont donc plus significatives.

Des échantillons de composite provenant des différents essais d'imprégnation, de bois témoin et de polymère ont été broyés. Les sciures obtenues ont été extraites au N,N-diméthylformamide (DMF) à froid sous agitation afin de solubiliser les polymères imprégnés. Les solutions obtenues ont ensuite été filtrées, puis analysées.



D'autre part, les chromatogrammes obtenus ne permettent qu'une interprétation qualitative. En effet, la reproductibilité de l'air des pics d'un même échantillon n'est pas suffisante.

### **III.3. Observation du polymère dans le composite par microscopie électronique**

Le principe de fonctionnement du microscope électronique est le suivant : un faisceau d'électrons primaires est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. L'intensité des électrons réémis par la surface dépend de l'orientation et de la composition de celle-ci. Les électrons réémis sont collectés par un détecteur et le signal électrique obtenu, amplifié, permet de moduler l'intensité du faisceau d'électrons d'un écran cathodique (Bailon, 2000).

Les analyses de microscopies électroniques ont été réalisées d'une part, au moyen du microscope ESEM (Environnement Scanning Electron Microscope) Quanta 200 Philips (FEI) disponible au LERFOB (INRA Nancy & ENGREF), sous la conduite de Madame Françoise HUBER, et d'autre part, avec le microscope Tabletop TM 3000 Hitachi, avec l'aide de Madame Marie-Christine TROUY. Ces microscopes électroniques sont dits « environnementaux » ; leur particularité est qu'il n'y a pas besoin de métalliser l'échantillon à observer, l'observation est donc directe et non-destructive. La seule préparation de l'échantillon nécessaire a été le rafraîchissement de la surface que l'on voulait observer au moyen d'un microtome, ou le prélèvement de mini-échantillons bien orientés (plans radial et tangentiel) avec une lame de rasoir.

En pratique, l'obtention d'un bon état de surface a été difficile dans le cadre de nos échantillons de bois imprégné du fait de leur dureté, tout particulièrement pour les coupes transversales.

### **III.4. Lixiviation à l'eau**

La lixiviation consiste à immerger dans l'eau les échantillons de composite afin de vérifier si le polymère imprégné dans le bois est lessivable.

L'essai de lixiviation à l'eau a été mené selon un protocole inspiré des spécifications de la norme XP ENV 1250-2 (1994), intitulée « Wood preservatives – Methods for measuring losses of active ingredients and other preservative ingredients from treated timber – Part 2: Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water » (206). Six échantillons de bois témoins de chacun des trois formats d'éprouvettes ( $5*20*20\text{ mm}^3$ ,  $5*20*50\text{ mm}^3$  et  $20*20*50\text{ mm}^3$ ), trois éprouvettes de composite, des trois mêmes formats, issues de chaque traitement et un échantillon de polymère solide ont été testées. L'essai de lessivage consiste à les plonger dans un récipient contenant au moins cinq fois leur volume d'eau distillée, sous agitation orbitale. Les éprouvettes subissent ainsi plusieurs périodes de trempage dans l'eau distillée :

La première période de macération se décompose en trois cycles de 1h, 2h et 4h avec changement de l'eau entre chaque cycle. S'ensuit une période de séchage intermédiaire à l'air de 16h. La seconde période d'immersion se décompose également en trois cycles de 8h, 16h et 48h avec changement de l'eau entre chaque cycle.

A l'issue de cet essai de lixiviation à l'eau, les échantillons ont été séchés en étuve ventilée à  $103^{\circ}\text{C}$  jusqu'à masse constante, puis pesés. Le taux de lessivage (T.L.), résultant de la perte de masse de l'éprouvette suite à l'essai, est alors déterminé selon la formule suivante :

$$T.L. (\%) = \frac{m_{pol} - m_{lix}}{m_{pol} - m_0} * 100$$

Avec :

- $m_{pol}$  la masse de l'éprouvette de composite, après imprégnation et polymérisation
- $m_{lix}$  la masse anhydre de l'échantillon après lixiviation
- $m_0$  la masse anhydre initiale

### **III.5. Détermination de l'efficacité antigonflement**

L'objectif de ce test est de déterminer la stabilité dimensionnelle des différents composites préparés.

La détermination de l'efficacité antigonflement ou Anti Swelling Efficiency (ASE), consiste à mesurer les variations dimensionnelles d'éprouvettes de bois témoins et de composites entre les états anhydre et saturé en eau. La valeur d'ASE exprime, en pourcentage, la réduction de la valeur du gonflement du bois imprégné par rapport à celui du bois non traité.

L'essai a été conduit sur des éprouvettes parallélépipédiques de 20\*20\*50 mm<sup>3</sup>, dont les dimensions ont été mesurées à la sortie du chauffage. Elles ont été immergées dans un récipient contenant de l'eau distillée et maintenu à température constante (20°C) jusqu'à la stabilisation de leur masse, soit pendant trois semaines ; ensuite, les éprouvettes ont été pesées et mesurées à l'aide d'un pied à coulisse.

Le gonflement du bois est déterminé selon la formule suivante :

$$S_{sat} (\%) = \frac{V_{sat} - V_0}{V_0} * 100$$

Avec :

- $V_{sat}$  le volume de l'éprouvette « saturée », après conditionnement sous l'eau
- $V_0$  le volume de l'éprouvette « anhydre » mesuré suite à la polymérisation

L'ASE est calculée d'après la formule suivante :

$$ASE (\%) = \frac{S_0 - S}{S_0} * 100$$

Avec :

- $S_0$  le gonflement des échantillons témoins
- $S$  le gonflement des échantillons traités

### **III.6. Efficacité de l'exclusion de l'humidité**

L'essai d'efficacité de l'exclusion de l'humidité (Moisture Exclusion Efficiency, MEE) consiste à calculer la réduction du taux d'humidité à l'équilibre d'échantillons de bois modifié par rapport à des échantillons de ce même bois non traité.

Cet essai a été réalisé sur des éprouvettes de hêtre furfurylé par imprégnation axiale. Pour cela, des éprouvettes parallélépipédiques de dimensions de 20\*20\*50 mm<sup>3</sup> ont été préparées, à la

fois dans des échantillons traités et dans du bois témoin. Ces éprouvettes ont été séchées en étuve ventilée à 103°C jusqu'à stabilisation de leur masse : leur masse anhydre  $m_0$  est relevée. Ensuite, les éprouvettes sont disposées dans une enceinte climatique Binder de type KBF 115, conditionnée à température constante de 22°C, et dont l'humidité relative de l'air est régulée. Quatre humidités relatives de l'air différentes ont été testées successivement et dans cet ordre : 30%, 50%, 70% et 90%. A chaque fois, les éprouvettes sont maintenues à une humidité relative déterminée jusqu'à la stabilisation de leur masse ; leur masse  $m_h$  est alors relevée.

Ainsi, les taux d'humidité d'équilibre du bois ou des composites peuvent être déterminés selon la formule suivante :

$$H_{\text{éq}} (\%) = \frac{m_h - m_0}{m_0} * 100$$

Avec :

- $m_h$  la masse humide de l'échantillon
- $m_0$  la masse anhydre de l'échantillon

Les mesures de taux d'humidité d'équilibre à différentes humidités relatives permettent d'établir les isothermes de sorption du bois et des composites à 22°C.

Ensuite, l'efficacité de l'exclusion de l'humidité (MEE) est calculée selon la formule suivante :

$$MEE (\%) = \frac{H_{\text{éq bois}} - H_{\text{éq composite}}}{H_{\text{éq bois}}} * 100$$

Avec :

- $H_{\text{éq bois}}$  le taux d'humidité d'équilibre du bois à une humidité relative donnée
- $H_{\text{éq composite}}$  le taux d'humidité d'équilibre du composite à la même humidité relative

### III.7. Propriétés mécaniques du bois imprégné - Détermination de la dureté Brinell

Ce test consiste à déterminer la résistance au poinçonnement d'un matériau par l'application d'un poinçon chargé sur le parement des échantillons. Le diamètre de l'empreinte résiduelle est utilisé pour évaluer la résistance au poinçonnement des composites fabriqués.

Cet essai a été mené selon la norme NF EN 1534 intitulée « Planchers en bois - Détermination de la résistance au poinçonnement - Méthode d'essai » (207).

L'essai est conduit sur la machine d'essai Instron 4467, doté d'une cellule 30kN, sur des éprouvettes de dimensions 20\*20\*50 mm<sup>3</sup>. Les poinçonnements sont effectués sur chacune des faces tangentielle et radiales des éprouvettes.

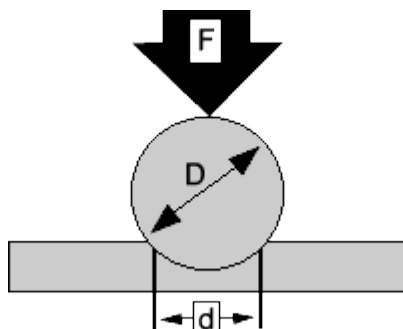


Figure 74 : Schéma simplifié du dispositif utilisé pour déterminer la dureté Brinell (208)

Le diamètre de la bille est de 10 mm ; une force est appliquée progressivement de sorte que sa valeur atteigne 1960 Newton en vingt secondes, selon le schéma de la Figure 74, ci-dessus ; cette force est maintenue trente secondes, puis déchargée progressivement. C'est la mesure de l'enfoncement qui permet de déterminer la dureté Brinell.

Un logiciel d'acquisition relève la mesure de l'enfoncement maximal lors du chargement de l'éprouvette, puis calcule le diamètre de l'empreinte résiduelle.

La dureté Brinell est alors obtenue en utilisant la formule suivante :

$$HB = \frac{2F}{g * \pi * D * \left[ D - \sqrt{D^2 - d^2} \right]}$$

Avec :

- HB la dureté Brinell (N.mm<sup>-2</sup>)
- F la force nominale (N)
- g est l'accélération de la gravité (≈ 9.8 m.s<sup>-2</sup>)
- D le diamètre de la bille (mm)
- d le diamètre de l'empreinte résiduelle (mm)

Cette formule est intégrée dans le logiciel qui fournit directement la valeur de la dureté Brinell.

### III.8. Essais microbiologiques - Durabilité

Les essais microbiologiques sont des tests de résistance du composite face à la biodégradation par les champignons lignivores ; ces essais renseignent sur l'efficacité d'un traitement. Ils ont été réalisés au laboratoire du Centre du Bois de Thiérache ou au LERMAB à Vandœuvre-lès-Nancy. Une procédure inspirée de la norme EN 113 (209), avec une période d'incubation de seize semaines a été utilisée.

Tout d'abord, une solution de milieu de culture a été préparée à partir d'eau distillée (1 l), d'extrait de malt (40 g – Malt extract, Sigma Aldrich) et d'agar-agar (20 g – Agar-agar, Sigma Aldrich). Après mélange, cette solution est stérilisée en autoclave 30 minutes à partir du moment où il y a un bar de pression, ce qui correspond à une température d'environ 120°C. Lorsque l'autoclave commence à refroidir, la bouteille de solution chaude est transférée de l'autoclave dans le poste de sécurité microbiologique de classe II (PSM II). Ce PSM II, visible sur les photographies de la Figure 75, page suivante, est une enceinte stérile équipée de filtres haute performance dans laquelle circule un flux laminaire ; cela permet de manipuler dans des conditions propres, de manière à éviter la contamination des milieux de culture.

Le PSM est également équipé d'un bec Bunsen, permettant d'obtenir un cône de stérilité autour de la flamme, toujours dans le but de limiter la contamination. A l'intérieur du PSM et à proximité du bec Bunsen, environ 15 ml de solution stérilisée sont versés dans chacune des boîtes de Pétri ; ces boîtes ont un diamètre de 85 mm et une hauteur de 12 mm. Deux ou trois heures plus tard, les milieux de culture ont refroidi et sont gélifiés. Ils ont alors étéensemencés avec du mycélium provenant de souches actives de quatre espèces de champignons lignivores basidiomycètes : *Coniophora puteana*, *Coriolus versicolor*, *Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta* ; les boîtes de Pétri sont fermées avec du Parafilm M, puis disposées dans une enceinte climatique (22°C, 70% d'humidité relative).



*Figure 75 : Photographies de microbiologie : stérilisation UV dans une enceinte stérile des échantillons de composites préalablement aux tests microbiologiques (à gauche) / mise en place des échantillons stérilisés dans les boîtes de Pétri colonisés par le mycélium des champignons lignivores (à droite)*

Après une douzaine de jours de colonisation, les boîtes de Pétri sont recouvertes de mycélium ; les échantillons préalablement stérilisés sont disposés sur de petites grilles en plastique, elles-mêmes placées sur le milieu de culture couvert de mycélium ; trois mini-éprouvettes, de dimensions 5\*10\*20 mm<sup>3</sup>, sont installées dans chaque boîte : un échantillon témoin non traité et deux échantillons de composite, ayant ou non subi un cycle complet de lessivage. Ensuite, les boîtes de Pétri sont à nouveau fermées avec du Parafilm M, puis placées dans l'enceinte climatique pour une période d'incubation de seize semaines à 22°C et 70% d'humidité relative.

A l'issue de la période d'incubation, les éprouvettes sont retirées des boîtes de Pétri, débarrassées du mycélium adhérent, puis séchées à 103°C en étuve ventilée jusqu'à masse constante. La mesure de la perte de masse (Weight Loss : W.L.) des éprouvettes permet d'évaluer la résistance des échantillons face à l'attaque fongique ; les pertes de masse des échantillons témoins sont comparées à celles des échantillons traités. La perte de masse (W.L.) est calculée selon la formule suivante :

$$W.L. (\%) = \frac{m_0 - m_{dég}}{m_0} * 100$$

Avec :

- $m_0$  la masse de l'éprouvette anhydre avant l'attaque fongique
- $m_{dég}$  la masse de l'éprouvette anhydre après l'attaque fongique

### **III.9. Test d'inhibition de la croissance des mycètes par le N106**

Six solutions de milieux de culture ont été préparées à base d'agar agar, d'extrait de malt et d'eau distillée (2/4/100). Dans ces solutions, différentes proportions de monomères de N106 ont été additionnées : 0%, 0,25%, 1,25%, 2,5%, 5% et 10%. Ces solutions ont ensuite été stérilisées en autoclave pendant 30 minutes sous pression (1 bar) à 120°C. Après un refroidissement partiel, environ 10 ml de milieu de culture ont été coulés dans chaque boîte de Pétri, dont le diamètre était 85 mm. Une fois le milieu refroidi et bien gélifié, un petit carré de mycélium (5\*5 mm<sup>2</sup>) a été repiqué au milieu de chaque boîte de Pétri. Trois souches de champignons lignivores ont été employées : *Coriolus versicolor*, *Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta*. Cinq répétitions ont été réalisées

## ***MATERIEL ET METHODES***

---

pour chacune des concentrations. Ensuite, les boîtes de Pétri ont été placées dans une enceinte climatique à 22°C et 70% d'humidité relative.

Enfin, la croissance du mycélium a été suivie par la mesure régulière de deux diamètres du « rond de mycélium » : le plus petit et le plus grand. Cela permet d'obtenir des courbes de croissance du mycélium en fonction du temps et des concentrations en monomères, pour chaque type de champignon testé.



## - PARTIE 3 - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### I. VALIDATION DE LA MÉTHODE D'IMPRÉGNATION AXIALE

#### I.1. Traitement par imprégnation axiale

##### I.1.1. Choix des essences

Le choix des essences de bois testées en imprégnation axiale répond à des critères précis : il s'agit de traiter :

- des bois non durables naturellement,
- des bois imprégnables,
- des bois locaux, disponibles en quantité.

Quatre essences de feuillus ont été imprégnées sur le prototype d'imprégnation axiale du laboratoire : le bouleau (*Betula pubescens*), le charme (*Carpinus betulus*), le frêne (*Fraxinus excelsior*) et le hêtre (*Fagus sylvatica*). Ce sont les essences feuillues les plus répandues - avec le chêne - dans les forêts des régions Nord Pas-de-Calais et Picardie ; de plus, elles étaient disponibles sur la parcelle de prélèvement au moment de l'approvisionnement en bois pour les essais.

D'après Rayzal (16), ces quatre essences ne sont pas durables naturellement, et parmi elles, le bouleau, le charme et le hêtre sont réputées imprégnables. A l'inverse, le frêne est considéré comme une essence réfractaire. Cela permet une comparaison de l'efficacité de la méthode en fonction de l'imprégnabilité des essences. Les photographies de la Figure 76, ci-dessous, montrent la morphologie de ces essences dans leur milieu naturel.



Figure 76 : Photographies d'arbres des quatre essences utilisées pour l'imprégnation axiale ; de gauche à droite : bouleau, charme, frêne, hêtre

D'autres essences ont également été imprégnées axialement, et notamment le chêne, le saule, le tilleul et le tremble ; en revanche, ces traitements n'ont pas été caractérisés autrement que par leurs aspects visuels.



### ***I.1.2. Choix du produit de traitement***

Le Tanalith E3492 a été utilisé pour la validation de la méthode d'imprégnation axiale pour deux raisons principales. Tout d'abord, la matière active majoritaire dans sa composition est le carbonate de cuivre ; le cuivre est un élément simple à doser dans le bois après minéralisation, comme le montre la littérature ; de plus les ions cuivre sont dissous en solution aqueuse, ils diffusent donc aisément dans le bois, ce qui assurent une bonne imprégnation. Ensuite, le Tanalith E3492 est un des produits de traitement commercial certifié CTB-P+ auprès du FCBA (58), adapté à la classe d'emploi IV. C'est en raison de cette marque CTB-P+ que le Centre du Bois de Thiérache s'était orienté vers ce produit, en vue de la certification du procédé d'imprégnation axiale auprès du FCBA. Ce produit a d'ailleurs été retenu par l'investisseur, constructeur de la station d'imprégnation axiale industrielle à Anor (59), en vue d'obtenir la certification CTB-B+ classe IV, pour le bois de hêtre traité par imprégnation axiale, certification obtenue en 2012 (64).

### ***I.1.3. Réalisation du traitement par imprégnation axiale***

Les choix quant à la concentration en Tanalith E3492 dans la solution d'imprégnation, le volume de solution imprégné, la durée d'un traitement ou la pression de traitement ont été retenus à l'issue d'une étude sur les travaux d'imprégnation axiale réalisés antérieurement au Centre du Bois de Thiérache (59), ou par les partenaires dans le cadre des programmes européens VALUE, WOOD Plus INNOVATION, INTERREG III et IV.

### ***I.1.4. Séchage et découpe des billons imprégnés axialement***

A l'issue du traitement, les billons ont été stockés afin de permettre la diffusion du produit à travers l'ensemble des fibres du bois. Puis ces billons ont été découpés selon un plan précis permettant d'aboutir à une « cartographie » des concentrations en cuivre dans le bois. La migration du produit à travers le rondin, et la répartition du produit dans le rondin ont été étudiées selon les directions longitudinales et radiales.

### ***I.1.5. Préparation des échantillons***

Les échantillons prélevés ont été broyés, minéralisés ou extraits avec des solvants. Le cuivre a été dosé par spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Les triazoles ont été détectés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS), mais ils n'ont pas pu être dosés faute de reproductibilité des résultats pour un même extrait. Quelques résultats sont tout de même présentés.

## **I.2. Dosage des matières actives.**

Le dosage des matières actives permet d'observer l'imprégnabilité des essences testées pour un traitement par imprégnation axiale avec le Tanalith E3492. Les analyses chimiques ont été réalisées dans le but de déterminer le profil de concentration des matières actives dans le billon selon les directions longitudinales et radiales.



### I.3.1. Le bouleau

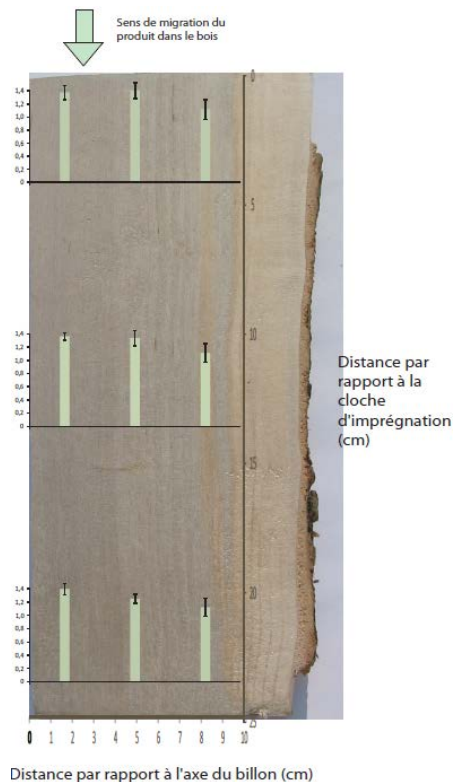


Figure 78 : Concentrations en cuivre (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) dans le billon de bouleau, en fonction des positions radiales et longitudinales

En ce qui concerne le dosage du cuivre dans le bois de bouleau traité par imprégnation axiale, on peut apprécier, sur la Figure 78, ci-contre, la répartition relativement homogène, à la fois sur les coupes transversales et en coupe longitudinale.

La moyenne des concentrations pour les 30 échantillons est de  $1,3 \pm 0,06$  mg de cuivre par gramme de bois sec. Les concentrations semblent être légèrement inférieures dans la zone périphérique du billon.

### I.3.2. Le charme

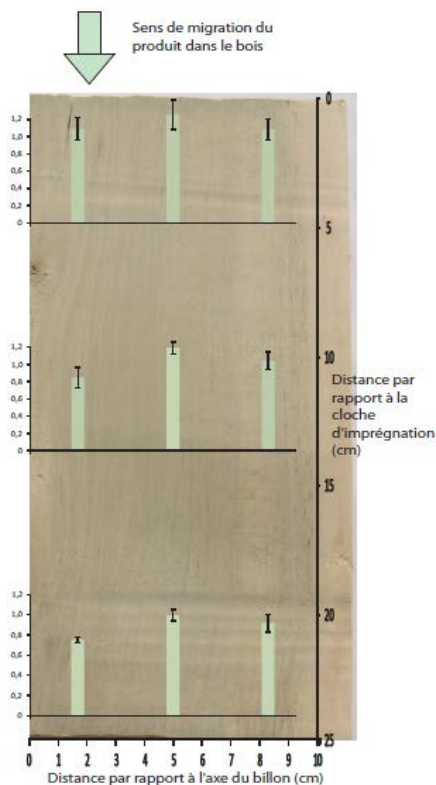


Figure 79 : Concentrations en cuivre (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) dans le billon de charme, en fonction des positions radiales et longitudinales

De même que pour le bouleau, la répartition du cuivre dans le billon de charme est assez uniforme à la fois sur les coupes transversales et en coupe longitudinale, comme le suggère la Figure 79. Néanmoins, nous pouvons constater que les concentrations en cuivre dans la zone interne du billon sont légèrement inférieures, particulièrement dans les coupes du milieu et de sortie. La moyenne de toutes les concentrations est égale à  $1,0 \pm 0,08$  mg de cuivre par gramme de bois sec.

### I.3.3. Le hêtre

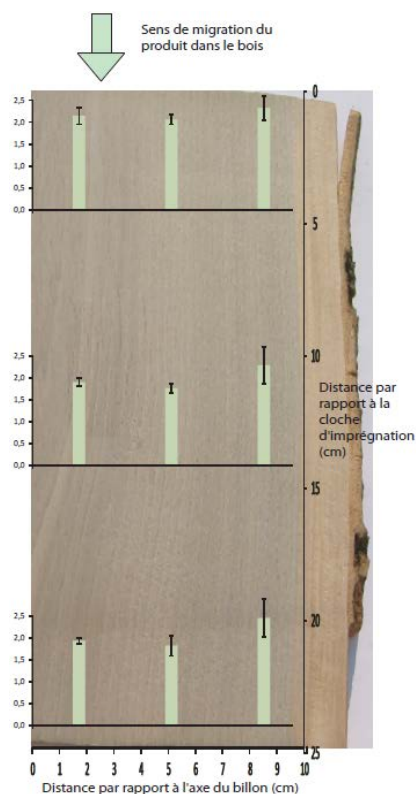


Figure 80 : Concentrations en cuivre (en mg.g<sup>-1</sup>) dans le billon de hêtre, en fonction des positions radiales et longitudinales

Comme pour le bouleau ou le charme, le billon de hêtre est visuellement bien traité. La Figure 80, ci-contre, expose la cartographie des concentrations en cuivre dans le billon, et démontre sa répartition régulière, à la fois sur les coupes transversale et longitudinale. La moyenne des teneurs en cuivre est de l'ordre de  $2,1 \pm 0,12$  mg par gramme de bois sec.

Pour cette concentration de Tanalith E3492 (5%), le bois de hêtre est celui qui retient le plus de cuivre.

### I.3.4. Le frêne

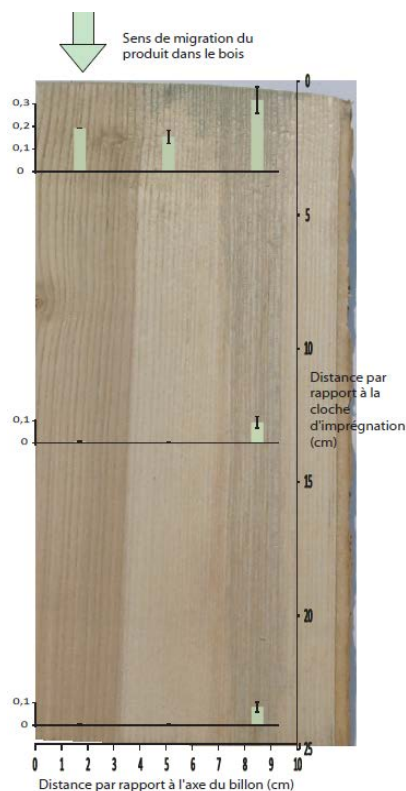


Figure 81 : Concentrations en cuivre (en mg.g<sup>-1</sup>) dans le billon de frêne, en fonction des positions radiales et longitudinales

A l'opposé des autres essences, le billon de frêne présente un profil de concentration en cuivre très hétérogène, comme le démontre la Figure 81 : de faibles concentrations en cuivre sont relevées dans la coupe transversale d'entrée, de l'ordre de 0,2 mg de cuivre par gramme de bois sec ; en revanche, le cuivre n'est pas détecté dans les coupes transversales du milieu et de sortie, excepté une très faible concentration de 0,1 mg de cuivre par gramme de bois sec dans la zone externe du billon. Les vaisseaux du bois de frêne semblent réfractaires à toute imprégnation, tout du moins dans le bois de cœur.

L'aubier est très légèrement imprégnable, comme le montre la cartographie des concentrations en cuivre.

Par ailleurs, il est important de noter que l'imprégnation axiale du billon de frêne a duré nettement plus longtemps que pour les billons des autres essences : en effet, après 45 minutes de traitement à 1 bar de pression, seulement 2 litres de solution ont été rejetés, principalement de la sève, alors que seules 3 à 5 minutes de traitement à 1 bar de pression étaient nécessaires pour faire ressortir plus de 4 litres de solution, la sève mélangée au produit d'imprégnation dilué, pour les autres essences.

Le frêne est considéré comme une essence moyennement imprégnable (61) par le procédé classique de vide / pression. Cet essai confirme ce fait bibliographique, et l'imprégnation axiale ne permet pas non plus d'obtenir l'imprégnation homogène d'un billon de frêne. Ainsi, la méthode d'imprégnation axiale ne semble pas adaptée au traitement de billons de frêne.

### **I.4. Bilan**

Les résultats des dosages de cuivre dans les billons traités par imprégnation axiale sont encourageants. En effet, trois essences sur quatre ont été imprégnées homogènement avec ce procédé. De plus, les résultats sont conformes au classement de l'imprégnabilité des essences réalisé par Rayzal (2002), selon lequel le bouleau, le charme et le hêtre sont des essences imprégnables, tandis que le frêne est une essence réfractaire (16).

**Il est alors possible d'établir un « classement » parmi les essences de bois testées, selon le critère d'imprégnabilité, et par suite, selon la quantité de cuivre moyenne retenue.**

**Le hêtre est l'essence qui a retenu le plus de cuivre :  $2,1 \pm 0,24$  mg de cuivre par gramme de bois sec ; en outre, le billon est bien traité dans tout son volume. Viennent ensuite le bouleau et le charme, pour lesquels l'imprégnation axiale se révèle être un procédé adéquat ; les teneurs moyennes en cuivre dans ces essences sont respectivement de  $1,3 \pm 0,13$  mg de cuivre par gramme de bois sec et  $1,0 \pm 0,16$  mg de cuivre par gramme de bois sec.**

**Ces différences de concentrations sont probablement à mettre en relation avec la teneur en eau des billons au moment du traitement, et au volume de sève remplacé lors de l'imprégnation.**

**Enfin, le frêne ne peut pas être traité de manière uniforme par le procédé d'imprégnation axiale.**

## II. DÉVELOPPEMENT DE NOUVEAUX TRAITEMENTS

Les nouveaux traitements du bois présentés dans cette partie consistent à fabriquer des composites bois massif / polymères. De nouveaux produits, c'est-à-dire des produits n'ayant pas encore été testés dans le cadre du traitement du bois en vue d'améliorer ses propriétés, ont été utilisés pour la fabrication de composites bois massif / polymères.

Ce travail a tout d'abord été conduit sur des éprouvettes de petites dimensions, afin de sélectionner le traitement le plus performant tout en limitant le coût des essais et l'impact environnemental. Le méthacrylate de méthyle, sept produits acryliques fonctionnalisés et l'alcool furfurylique ont été imprégnés par vide / pression. Par la suite, deux essais de fabrication de composites par imprégnation axiale de billons ont été réalisés avec l'alcool furfurylique, produit le plus concluant à cette échelle réduite.

### II.1. Fabrication de composites bois massif / polymères à partir de monomères acryliques ou d'alcool furfurylique : essais sur des éprouvettes de petites dimensions

La mise au point d'un matériau composite implique généralement l'association de deux matériaux, ou plus. Certains constituent la matrice, les autres assurent le renfort mécanique du composite. Dans le cadre de ces travaux, nous considérons le bois massif, matériau poreux et hydrophile, comme la matrice du composite, renforcée par polymérisation *in situ* de monomères. Ce type d'approche a souvent eu pour objectif de stabiliser le bois d'un point de vue dimensionnel, pour son utilisation en extérieur, mais la complexité des procédés nécessaires aux réactions chimiques mises en jeu, constituent généralement des limites au développement industriel. Notre objectif est d'améliorer les caractéristiques du bois, par son association à un réactif à faible impact sur l'environnement, facilement polymérisable dans le bois.

#### II.1.1. Généralités

Tout d'abord, des monomères acryliques ont été testés pour la fabrication de composites bois massif / polymère :

- Le méthacrylate de méthyle (MMA) a été employé en tant que molécule modèle de la famille des acrylates. Du fait de la volatilité importante du MMA, liée à son faible point d'ébullition (67°C), des prépolymères de méthacrylate de méthyle (pMMA) d'une viscosité égale à 25 cP ont alors été testés.
- Puis des monomères acryliques substitués ont été employés. En effet, les groupements substituants présents sur ces monomères leur confèrent d'autres propriétés. La plupart de ces produits ont été fournis gracieusement par Arkema. Il s'agit d'une part de produits en phase aqueuse : le méthacrylate de 2-(2-oximidazolidine-1-yl)-éthyle en solution aqueuse à 50% (N106), le méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol 5000 en solution aqueuse à 50% (N405) et l'acrylate de polyéthylène glycol méthyle-éther de masse moyenne 480 (APEG). D'autre part, il y a des produits organiques purs : notamment l'anhydride méthacrylique (AMA<sub>2</sub>0), l'acrylate d'isobornyle (AISOBOR), le méthacrylate de trifluoroéthyle (MATRIFE) et le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle (THFMA). Ces monomères acryliques de spécialités ne sont pas cités dans les publications en lien avec le bois. En revanche, la

littérature sur l'imprégnation du bois par le méthacrylate de méthyle et certains de ses dérivés est abondante (- PARTIE 1 - II.7.5.8).

- Enfin, l'alcool furfurylique a été utilisé pour fabriquer des composites bois massif / polymère. Deux méthodes d'imprégnation ont été mises en œuvre : le procédé classique d'imprégnation vide / pression, et une méthode d'imprégnation originale dans le dioxyde de carbone à l'état supercritique.

### *II.1.2. Composites bois / polyméthacrylate de méthyle*

Le méthacrylate de méthyle (MMA) est un monomère acrylique dont la formule brute est  $C_5H_8O_2$ . Le MMA a été utilisé en tant que « molécule modèle » des monomères de type acrylate ou méthacrylate. Cet ester méthylique de l'acide méthacrylique est un monomère qui se présente sous la forme d'un liquide incolore. Il est utilisé pour la fabrication de verres organiques transparents et de plastiques en polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

J'ai utilisé le méthacrylate de méthyle car il s'agit d'un produit intéressant :

- peu cher, son prix varie de 1500 à 2000€ la tonne (210) selon les quantités,
- il peut être obtenu par des voies renouvelables et se recycle,
- le polymère obtenu suite à la polymérisation possède des propriétés remarquables.

Néanmoins, il présente l'inconvénient d'être particulièrement volatil (211).

La réaction de polyaddition du MMA en présence de catalyseur, en vue d'obtenir des polymères de faible masse moléculaire a été étudiée.

#### *II.1.2.1. Préparation du produit d'imprégnation*

Le produit à imprégner dans le bois doit répondre à deux contraintes : sa viscosité doit être suffisamment faible afin de pénétrer dans les cellules du bois, et sa volatilité ne doit pas être trop élevée : cela limite les pertes de produit par évaporation, tout particulièrement lors du chauffage nécessaire à la polymérisation.

Les deux paramètres qui influent directement sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle sont la température et la durée de chauffage. Deux catalyseurs ont été utilisés lors de nos expérimentations : l'AIBN à 2% et le peroxyde de benzoyle à 4%.

La littérature a permis de déterminer la température de chauffe adaptée au catalyseur du MMA, soit 67°C pour l'AIBN (80) et 65°C pour le peroxyde de benzoyle, celui-ci pouvant réagir violemment à partir de 80°C, la réaction étant exothermique dès 70°C.

Un essai de polymérisation en masse de méthacrylate de méthyle catalysé par l'AIBN à hauteur de 2% a été réalisé. La réaction devient fortement exothermique vers 70°C, comme le montrent le graphique de la Figure 82, ci-contre. La courbe de viscosité du mélange a été établie afin de déduire le temps de chauffe théorique pour les échantillons de composites à l'étuve.

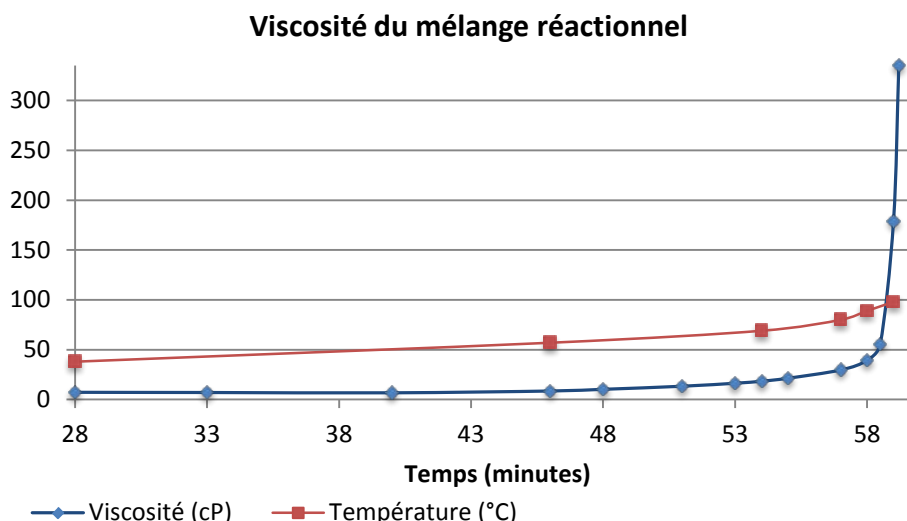


Figure 82 : Polyaddition en masse du MMA en présence d'AIBN (2%) : suivi graphique de la viscosité et de la température en fonction du temps.

L'échelle de temps débute à 28 minutes sur le graphique ci-dessus du fait du retard de la montée en température lié au montage. La durée effective de l'expérience était de 30 minutes.

Le méthacrylate de méthyle est très volatil à l'état de monomère. De ce fait, l'obtention d'un bon taux de rétention du produit à l'issue de la polymérisation *in situ* est rendue difficile. L'imprégnation de polymères moins volatils, obtenus par polyaddition du MMA en présence de catalyseur, réduit ce problème. Des prélèvements de mélange de polymères de différentes viscosités ont été étudiés :

- MMA pur, d'une viscosité de 6 cP à 65°C
- MMA pré-polymérisé en présence de peroxyde de benzoyle : mélanges de polymères ayant des viscosités de 10, 25 et 35 cP

L'analyse chromatographique d'exclusion stérique (Gel Permeation Chromatography, GPC) permet de déterminer la masse molaire des produits présents dans un mélange liquide. Dans notre cas, la GPC a été utilisée pour déterminer la longueur des chaînes polymériques présentes dans un échantillon en utilisant le temps de rétention dans la colonne, la proportion de produits étant indiquée par la surface respective des pics.

Lors de l'analyse du MMA pur, le chromatogramme présenté Figure 83, page suivante, n'affiche qu'un seul pic tardif à environ 9 minutes 45 secondes. C'est donc un produit très léger ; la masse molaire déterminée est  $93 \text{ g.mol}^{-1}$ , alors que le calcul donne  $100 \text{ g.mol}^{-1}$  ; il faut préciser que la colonne n'est pas calibrée pour des molécules si petites.



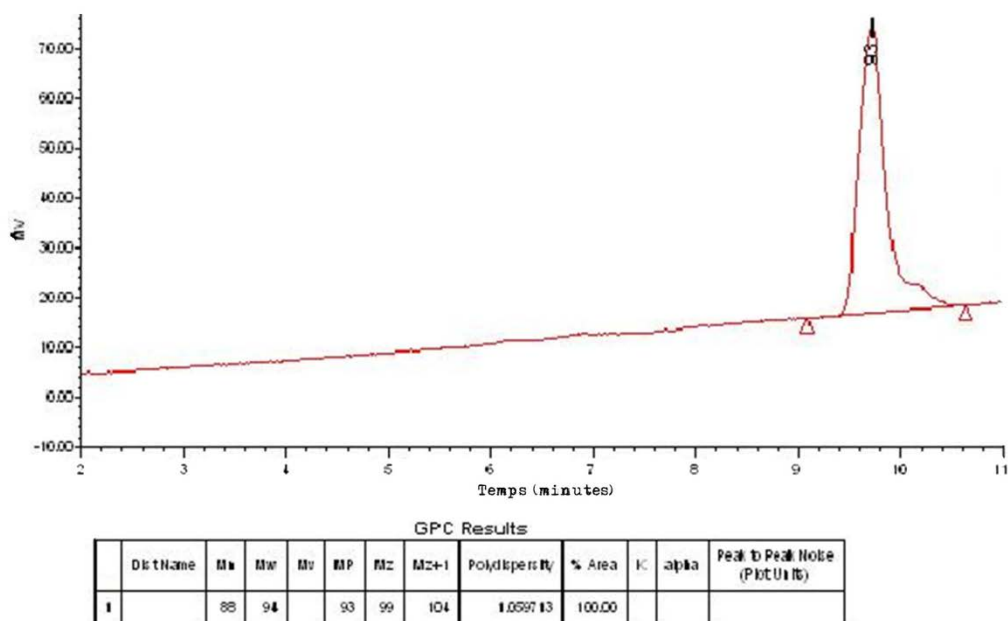


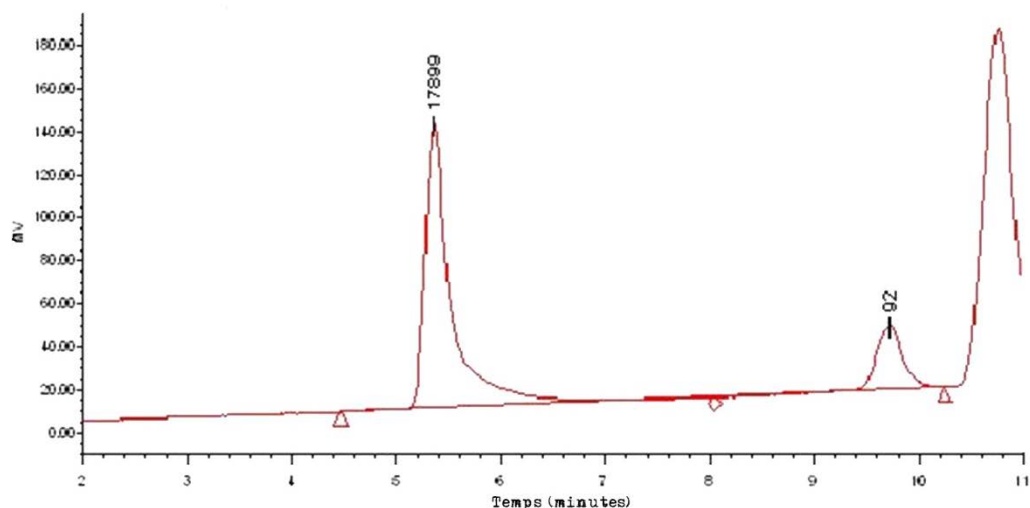
Figure 83 : Chromatogramme du méthacrylate de méthyle pur

L'analyse par GPC d'échantillons de MMA polymérisés jusqu'à des viscosités fixées de 10, 25 et 35 centipoises et figés par une trempe dans un bain de glace a ensuite été réalisée. Les échantillons ont été préparés quatre heures avant l'analyse.

A chaque fois, trois pics ont été distingués sur les chromatogrammes. Les chromatogrammes des mélanges de polymères à une viscosité de 10 cP et 35 cP, présenté Figure 84, ci-contre, sont décrits en détails :

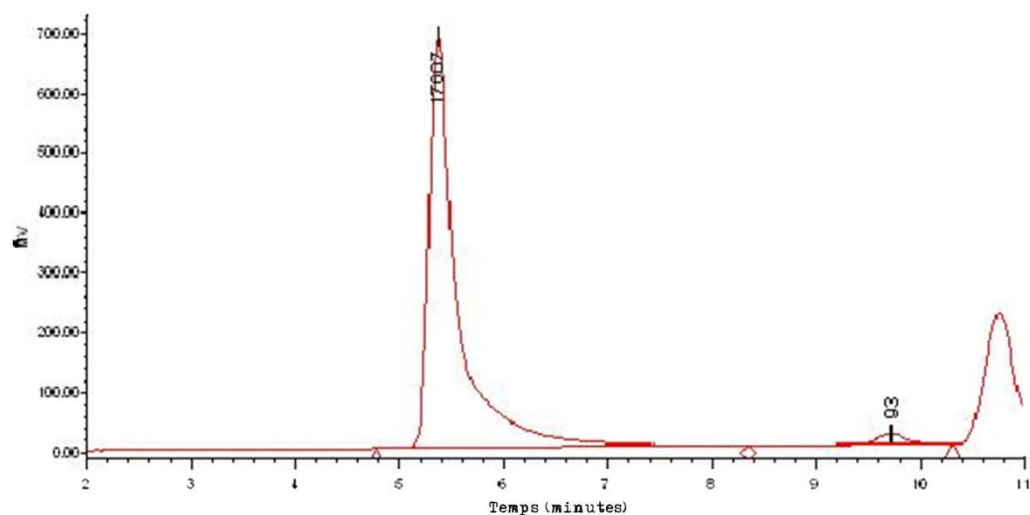
- Le pic le plus tardif représente le catalyseur (absent lors de l'essai avec le MMA pur). Il débute vers 10 minutes 30 secondes et n'est pas complet.
- Le petit pic apparaissant vers 9 minutes 45 secondes représente la fraction de monomères libres dans le mélange ; la masse molaire déterminée est de 93 g.mol<sup>-1</sup>. Ce pic tend à disparaître lorsque la viscosité du mélange de polymères augmente : sa surface passe de 20% à 3% pour des viscosités de 10 cP à 35 cP, respectivement.
- Le pic le plus large est le plus précoce : il émerge à 5 minutes 15 secondes et représente le polymère en cours de formation. Sa masse molaire est légèrement supérieure à 17000 g.mol<sup>-1</sup>, soit un degré de polymérisation (DP) de l'ordre de 170 monomères. L'aire de ce pic augmente avec la viscosité du polymère synthétisé : elle s'accroît de 80% à 97% pour des viscosités de 10 cP à 35 cP, respectivement.

Malgré les différences de viscosités, un seuil pour le DP du polymère formé vers 17000 g.mol<sup>-1</sup> s'établit. Cette valeur semble être spécifique des conditions de l'expérience réalisée, et plus particulièrement de la nature et de la concentration du catalyseur, ici du peroxyde de benzoyle à 4% massique, soit 0,165 mol.kg<sup>-1</sup>.



GPC Results

DistName	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	% Area	K	alpha	Peak to Peak Noise (P/P Unit)
1	13208	15396		17.899	16706	17546	1.165601	81.06			
2	89	96		9.2	103	112	1.070650	18.94			



GPC Results

DistName	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	% Area	K	alpha	Peak to Peak Noise (P/P Unit)
1	11717	14696		17.607	16244	17167	1.254117	97.19			
2	92	110		9.3	108	120	1.186143	2.81			

Figure 84 : Chromatogrammes des mélanges de polymères de viscosité 10 cP (haut) et 35 cP (bas)

En ce sens, une autre expérience de polymérisation du MMA, avec comme catalyseur l'azobisisobutyronitrile (AIBN) à 2% massique, soit  $0,121 \text{ mol.kg}^{-1}$ , a été réalisée. Les échantillons ont été préparés six semaines avant l'analyse GPC, et bien qu'ils aient été stockés au réfrigérateur, la réaction de polymérisation ne s'est pas complètement arrêtée : ainsi, des échantillons de viscosités initiales différentes ont produit des chromatogrammes presque identiques.

Par rapport aux tests réalisés avec le peroxyde de benzoyle, deux constatations sont mises en évidence : tout d'abord, le mélange MMA / AIBN continue à réagir dans le temps, car le

monomère n'est plus détecté par la colonne, comme le montre le chromatogramme de la Figure 85. Ensuite, dans cette expérience de polymérisation, la masse molaire des polymères obtenus a été de  $14000 \text{ g.mol}^{-1}$ , ce qui correspond à un DP moyen de 140 monomères, soit un résultat inférieur d'environ 20% par rapport au DP des polymères obtenus avec le peroxyde de benzoyle ; dans ce cas, les chaînes polymériques sont légèrement plus courtes.

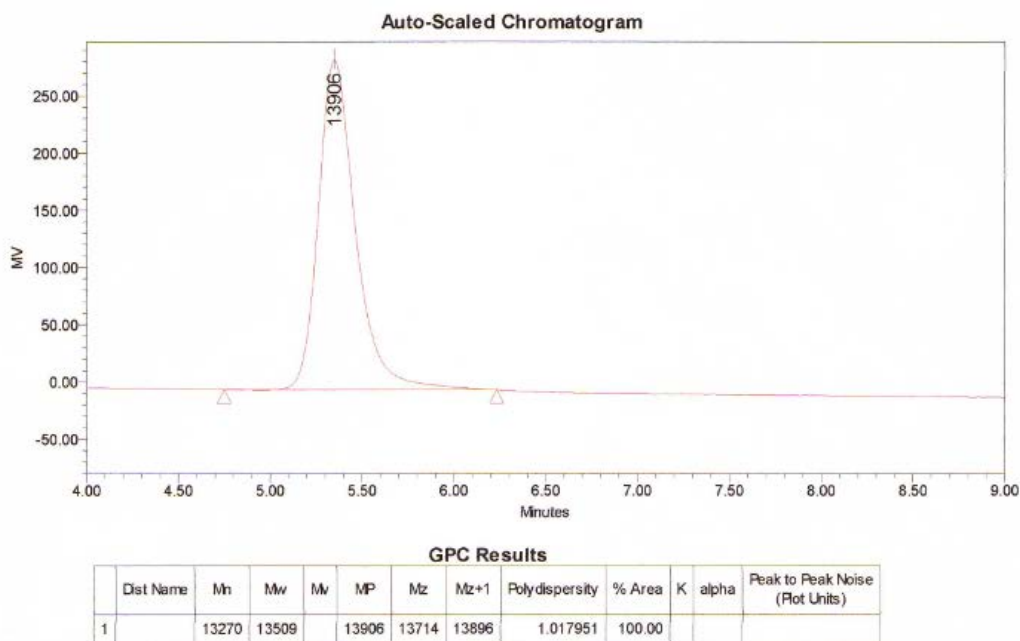


Figure 85 : Chromatogramme du mélange de polymères catalysé par l'AIBN après six semaines de réfrigération

Les différences de type de catalyseur et de concentration en catalyseur ont pu modifier le nombre sites réactifs (radicaux produits par le catalyseur) ; ces paramètres pourraient être la cause de l'obtention de polymères plus courts.

### II.1.2.2. Procédé de fabrication des composites

#### a. Imprégnation

D'après Guillard (1967), la viscosité du produit d'imprégnation doit idéalement être comprise entre 10 et 50 centipoises (cP) pour le bois (212). Finalement, la viscosité que nous avons retenue pour notre produit est 25 cP, ce qui s'avère être un bon compromis pour limiter les pertes de produit par évaporation.

#### b. Chauffage

Une évaporation importante des monomères lors du premier chauffage a été constatée ; cela s'explique par leur grande volatilité. De ce fait, la teneur en polymère du composite après chauffage était trop faible. C'est pour cela que nous nous sommes orientés vers des produits moins volatils à base de polymères.

Dans la partie qui suit, nous nous attacherons à caractériser l'efficacité du procédé d'imprégnation et les propriétés des premiers composites fabriqués.

### II.1.2.3. Description des composites

#### a. Imprégnation

Le Tableau 19, ci-dessous, récapitule les taux d'imprégnation d'éprouvettes de hêtre et de peuplier de deux formats - les dimensions sont de 20\*20\*50 mm<sup>3</sup> et 5\*15\*50 mm<sup>3</sup> – après imprégnation à cœur de polyméthacrylate de méthyle, d'une viscosité de 25 cP, par deux cycles de vide / pression.

Tableau 19 : Taux d'imprégnation moyens (%) obtenus pour les échantillons imprégnés avec le mélange de polymères d'une viscosité de 25 cP

Echantillons (Section en mm <sup>2</sup> )	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Hêtre 20*20	64±3%	57±3%	57±12%
Hêtre 5*15	49±2%	60±2%	50±6%
Peuplier 20*20			120±3%
Peuplier 5*15			119±10%

Les mesures de gonflement des échantillons sur le premier cycle d'imprégnation ont montré que les variations dimensionnelles des éprouvettes imprégnées étaient inférieures à 2%. Il est donc possible de conclure que le produit est majoritairement contenu dans les lumens des cellules du bois ; en effet, si le produit avait imprégné les parois cellulaires, un gonflement important des échantillons aurait été observé.

Le taux d'imprégnation est inférieur dans le hêtre ; nous avons vérifié l'hypothèse selon laquelle cet écart serait dû à une différence de porosité.

Le Tableau 20, ci-dessous, indique la porosité des échantillons anhydres et le rapport du volume occupé par le mélange de polymères imprégné sur le volume de vide disponible, pour chaque essai. Ce dernier rapport -  $V_{\text{polymère}}/V_{\text{vide}}$  - est calculé pour une masse volumique du mélange liquide de polymères égale à 939 kg.m<sup>-3</sup>.

Tableau 20 : Volume occupé par les monomères imprégnés par rapport au volume de vide disponible

Echantillons (Section en mm <sup>2</sup> )	Masse volumique anhydre (kg.m <sup>-3</sup> )	Porosité (%)	$V_{\text{monomères}}/V_{\text{vide}}$		
			Essai 1	Essai 2	Essai 3
Hêtre 20*20	651	57%	0,77	0,72	0,75
Hêtre 5*15	688	55%	0,68	0,71	0,68
Peuplier 20*20	367	76%			0,62
Peuplier 5*15	409	73%			0,71

Les taux d'imprégnation atteints, de l'ordre de 120% pour le peuplier et de 60% pour le hêtre, permettent de remplir respectivement à 66% et 72% en moyenne le volume vide

disponible dans le bois. Le fait que le peuplier est moins imprégnable que le hêtre se vérifie ici : pour un même cycle d'imprégnation, le volume de produit imprégné par rapport au volume poreux de l'échantillon est légèrement inférieur dans le cas du peuplier par comparaison avec le hêtre.

### b. Effet du traitement

#### Teneur résiduelle en polymère après chauffage

Le Tableau 21, ci-dessous, présente la teneur résiduelle en polymère (T.R.P.) des composites et le taux de remplissage du polymère dans le volume poreux du bois. Le volume de polymère est obtenu en utilisant une masse volumique du polymère solide égale à  $1180 \text{ kg.m}^{-3}$  (213).

Tableau 21 : Teneur en polymère résiduel moyenne (%) et volume poreux occupé après chauffage

Echantillons (Section en mm <sup>2</sup> )	Essai 1		Essai 2		Essai 3	
	T.R.P.moyenne	V <sub>p</sub> /V <sub>v</sub>	T.R.P.moyenne	V <sub>p</sub> /V <sub>v</sub>	T.R.P.moyenne	V <sub>p</sub> /V <sub>v</sub>
Hêtre 20*20	22%	0,22	50%	0,50	56%	0,52
Hêtre 5*15	9%	0,10	50%	0,47	42%	0,42
Peuplier 20*20					97%	0,40
Peuplier 5*15					92%	0,44

Nous constatons que la teneur résiduelle en polymère dépend largement du produit imprégné :

- L'essai 1 correspond à l'imprégnation de monomère MMA en présence d'AIBN.
- L'essai 2 correspond à l'imprégnation du mélange de polymères PMMA de 25 cP de viscosité en présence d'AIBN.
- L'essai 3 correspond à l'imprégnation du mélange de polymères PMMA de 25 cP de viscosité en présence de peroxyde de benzoyle.

#### Pertes par évaporation de monomères au cours du chauffage

L'analyse de ces produits par GPC a permis de montrer qu'ils différaient par leur teneur en monomère et par la masse moléculaire des polymères obtenus. Le calcul de la perte par évaporation, E (%), liée à l'étape de polymérisation, permet d'établir l'incidence du type de produit imprégné sur la teneur résiduelle en polymère. La perte par évaporation quantifie la part de produit qui a été volatilisé au cours du chauffage, nécessaire à la polymérisation. Les résultats sont fournis par le Tableau 22, ci-dessous.

Tableau 22 : Taux d'évaporation de produit imprégné E (%) lors de la polymérisation

Echantillons (Section en mm <sup>2</sup> )	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Hêtre 20*20	65±3%	12±0,5%	20±7%
Hêtre 5*15	82±6,5%	17±1%	25±6,5%
Peuplier 20*20			19±0,5%
Peuplier 5*15			23±2%

Dans le cas du hêtre, l'évaporation de produit imprégné est plus importante pour l'essai 1, puis l'essai 3, et finalement l'essai 2 avec des valeurs moyennes égales à 65%, 12% et 20%, ou 82%, 17% et 25% respectivement pour les éprouvettes à section carrée, ou les plaquettes de type lixiviation. Ces résultats conduisent à écarter la voie de l'imprégnation de monomères, le MMA étant trop volatil pour les conditions de chauffe mises en œuvre. De plus, l'évaporation du mélange polymères / monomères dans les éprouvettes de 5\*15\*50 mm<sup>3</sup> a été supérieure à celle des éprouvettes de 20\*20\*50 mm<sup>3</sup>. Cela s'explique en calculant le rapport entre surface et volume de l'éprouvette ; dans le cas des petits échantillons, ce rapport est plus grand : pour un même volume, l'éprouvette fine présente davantage de surface permettant l'évaporation du monomère.

Le rendement supérieur de l'essai 3 par rapport à l'essai 2 pourrait s'expliquer par le changement de catalyseur : dans le cas de l'imprégnation de prépolymères de PMMA, l'AIBN (essai 2) permet de limiter davantage l'évaporation de produit lors de la polymérisation que le peroxyde de benzoyle (essai 3).

Dans le cas du troisième essai, hêtre et peuplier peuvent être comparés : les valeurs des pertes par évaporation sont très similaires pour les deux essences, de l'ordre de 20% à 25%. Dans le cas présent, l'essence de bois ne semble pas influencer l'évaporation des monomères.

### Aspect du bois

La teinte des éprouvettes traitées avec le MMA ou le PMMA change légèrement, comme l'illustre les photographies de la Figure 86. Le hêtre brunit sensiblement tandis que le peuplier prend une couleur jaune-miel. Le traitement apporte également de la brillance au bois. Néanmoins, aucune mesure n'a été réalisée pour quantifier ces informations.



*Figure 86 : Photographies de l'aspect des échantillons de peuplier (en haut) et de hêtre (en bas) ; sur chaque photographie, les deux échantillons de gauche sont bruts, ceux de droite sont traités ; pour le hêtre, chaque paire d'échantillons correspond à un traitement (1, 2 puis 3 de gauche à droite)*

Il n'a pas été possible de réaliser de coupes suffisamment nettes avec le microtome, la fragilité du polymère induisant la fracturation de l'échantillon lors de l'exécution de la coupe.

Le toucher des éprouvettes s'apparente au plastique lorsqu'elles sont vierges d'usinage. Après ponçage, le traitement leur confère un grain fin, particulièrement dans le cas du peuplier.

### II.1.2.4. Performances des composites à base de MMA

#### a. Lixiviation

Le Tableau 23, ci-dessous, recense les valeurs de perte de masse de polymère par rapport à la masse de polymère contenue, soit le taux de perte de polymère par lessivage.

Tableau 23 : Taux de pertes par lixiviation (T.L.) par cycle et par essence

Echantillons	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Hêtre	4,8±1,4%	2,4±0,65%	1,8±0,05%
Peuplier			1,5±0,05%

Le méthacrylate de méthyle imprégné dans le premier essai, sous forme de monomère, a engendré le taux de perte par lessivage le plus élevé, malgré l'utilisation de l'AIBN en tant qu'initiateur. Pour l'essai 2, des prépolymères de polyméthacrylate de méthyle ont été imprégnés, la polymérisation étant également amorcée par l'AIBN ; le produit contenait moins de monomères libres, par conséquent, le taux de perte par lessivage a été inférieur. De même pour l'essai 3, l'utilisation de prépolymères de polyméthacrylate de méthyle a permis de limiter la lixiviation, bien qu'un autre initiateur de polymérisation ait été utilisé : le peroxyde de benzoyle.

Le T.L. moyen de ces traitements est limité, particulièrement pour les échantillons issus des essais 2 et 3 utilisant les prépolymères de polyméthacrylate de méthyle, quel que soit l'initiateur de polymérisation employé : la perte causée par la lixiviation n'excède pas 2,5% en moyenne. Par ailleurs, la toxicité du produit utilisé est relativement faible par comparaison avec celle des formulations de type Chrome/Cuivre/Arsenic (CCA) encore utilisées actuellement pour les usages industriels ou agricoles, mais en voie d'interdiction du fait de l'évolution de la réglementation.

#### b. Stabilité dimensionnelle

Les essais d'efficacité antigonflement (ASE) ont été réalisés avec des éprouvettes vierges de tout usinage après le traitement. On peut supposer que le film de polymère en surface améliore l'ASE des éprouvettes, protégeant le bois à la manière d'un vernis.

Le test de stabilité dimensionnelle n'a été réalisé que sur les échantillons catalysés par le peroxyde de benzoyle ; cinq échantillons de hêtre et cinq échantillons de peuplier ont été testés. Les valeurs d'ASE sont référencées dans le Tableau 24, ci-dessous.

Tableau 24 : Valeur d'ASE pour le hêtre et le peuplier

Echantillon	ASE (%)
Hêtre	28±7%
Peuplier	38±7%

Lors de l'immersion des échantillons, le gonflement des témoins de peuplier a été moins important que celui des témoins de hêtre, tandis que le gonflement des échantillons imprégnés a été comparable pour les deux essences. Cela induit des ASE de 28% et 38%, pour le hêtre et le peuplier, respectivement.

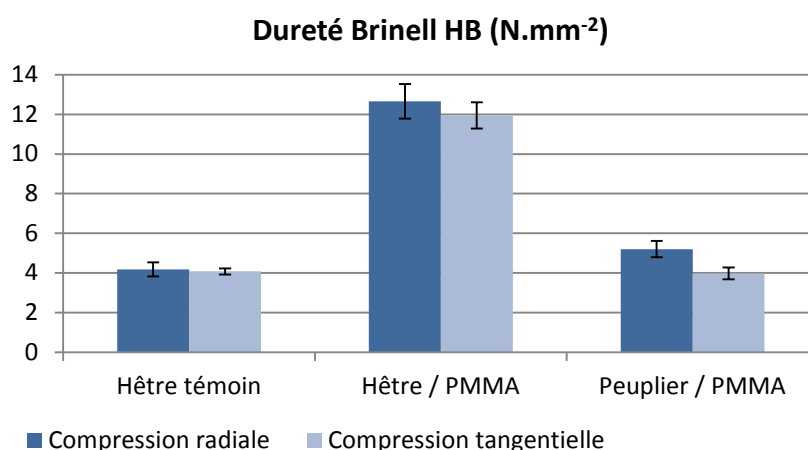
La matière lignocellulosique a absorbé de l'eau pendant l'immersion des échantillons. Le hêtre, plus dense que le peuplier, contient davantage de matière ligneuse, et est capable d'absorber plus d'eau. De plus, la T.R.P. pour le peuplier était très supérieure à celle du hêtre (95% et 49%, respectivement). Ces deux arguments peuvent expliquer la meilleure efficacité antigonflement du traitement sur le peuplier.

**c. Performances mécaniques – Dureté Brinell**

Les essais de dureté Brinell ont été réalisés sur des éprouvettes de bois orientées radialement (effort perpendiculaire aux cernes) et tangentiellement (effort parallèle aux cernes). Les résultats sont présentés dans le Tableau 25, ci-dessous ; le graphique de la Figure 87 illustre ces valeurs.

*Tableau 25 : Résultats de l'essai de dureté Brinell*

	<b>Dureté Brinell</b> <i>Compression radiale</i>	<b>Dureté Brinell</b> <i>Compression tangentielle</i>
Hêtre témoin	4,2±0,4 N.mm <sup>-2</sup>	4,1±0,15 N.mm <sup>-2</sup>
Hêtre / PMMA	12,7±0,9 N.mm <sup>-2</sup>	11,9±0,7 N.mm <sup>-2</sup>
Peuplier / PMMA	5,2±0,4 N.mm <sup>-2</sup>	4,0±0,3 N.mm <sup>-2</sup>



*Figure 87 : Graphique présentant la dureté Brinell du bois de hêtre et des composites à base de hêtre et de peuplier (N.mm<sup>-2</sup>)*

Pour les témoins de hêtre, la dureté moyenne obtenue est de 4,2 N.mm<sup>-2</sup>. Cette valeur est légèrement supérieure aux données bibliographiques ; ces résultats peuvent s'expliquer par la variabilité génétique et les particularités anatomiques du bois. Les composites hêtre / PMMA ont une dureté de l'ordre de 12 N.mm<sup>-2</sup> en moyenne, soit une augmentation de la dureté de 200%.

Pour les témoins de peuplier, la force de 1960 N était trop importante. Cela a provoqué un enfoncement de la bille dans le bois supérieur à 5 mm, le diamètre de l'empreinte laissée par la bille ne pouvait donc plus être corrélé à l'enfoncement de celle-ci. De ce fait, il n'a pas été



possible de caractériser la dureté des témoins de peuplier utilisé dans nos expérimentations. En effet, le peuplier est un bois très tendre ; d'après les données bibliographiques, sa dureté serait comprise entre 1 N.mm<sup>-2</sup> et 1,5 N.mm<sup>-2</sup>. Dans le cas des composites fabriqués à partir de peuplier, la dureté était comparable, voir supérieure à celle des témoins de hêtre.

Les écart-types calculés renseignent sur la fiabilité des résultats. Ainsi, les valeurs de dureté obtenues pour le hêtre témoin et le peuplier traité sont relativement groupés : l'écart-type varie de 0,15 à 0,4 N.mm<sup>-2</sup> pour une dureté de 4 N.mm<sup>-2</sup> à 5,2 N.mm<sup>-2</sup>. Dans le cas du hêtre traité, les valeurs d'écart-type oscillent de 0,7 à 0,9 N.mm<sup>-2</sup>, pour une dureté moyenne de 12 N.mm<sup>-2</sup> ; ces écart-type sont légèrement supérieurs, mais ils sont à mettre en relation avec des valeurs de dureté trois fois plus élevées. Dans tous les cas, l'écart-type est inférieur à 10% de la dureté moyenne des éprouvettes.

Finalement, la dureté est l'une des propriétés les plus intéressantes du matériau composite fabriqué. En effet, la densification entraîne un gain de dureté très significatif ; l'emploi de ce matériau pour des applications en parqueterie peut être envisagé, de même que la valorisation d'essences très tendres dans des usages inenvisageables auparavant.

#### II.1.2.5. Bilan sur les composites à base de MMA

Les solutions de polymères de méthacrylate de méthyle ont été bien imprégnées dans les bois de hêtre et de peuplier ; de surcroît, ces produits ont été retenus dans la porosité du bois à l'issue de la polymérisation, comme l'attestent les T.R.P. présentées dans le Tableau 26, ci-dessous. Le fond bleu indique les propriétés intéressantes.

Tableau 26 : Bilan sur les composites fabriqués à partir de méthacrylate de méthyle

	Hêtre / PMMA	Peuplier / PMMA
<b>T.I.</b>	≈ 60%	≈ 120%
<b>T.R.P.</b>	≈ 50%	≈ 97%
<b>T.L.</b>	< 2%	
<b>ASE</b>	28% ± 7%	38 ± 7%
<b>Dureté Brinell</b>	≈ 3 fois plus que le hêtre	

**Le taux de lessivage de ces composites est particulièrement réduit : inférieur à 2% pour les deux essences. L'ASE est augmentée, cependant, l'écart-type important indique des valeurs variables ; en outre, ces valeurs d'ASE, 28% et 38% respectivement pour le hêtre et le peuplier, ne sont pas suffisantes en vue d'un développement industriel. La dureté Brinell des composites de hêtre a été triplée avec le traitement, tandis que celle des composites de peuplier atteint, voire dépasse la dureté du hêtre.**

Ces résultats encourageants avec le méthacrylate de méthyle ont conduit à poursuivre les recherches avec d'autres monomères acryliques substitués de groupes fonctionnels ; les résultats de ces essais sont présentés dans les parties II.1.3 et II.1.4, ci-après.

### II.1.3. Composites bois / polymères acryliques à base de produits en phase aqueuse : APEG, N106 et N405

Ces produits ont été retenus car ils peuvent permettre une imprégnation profonde dans le bois, y compris à l'intérieur des parois cellulaires, du fait de leur polarité.

#### II.1.3.1. Description des composites

##### a. Imprégnation et teneur résiduelle en polymère après chauffage

Globalement, les trois formats des éprouvettes ne présentent que de faibles différences concernant les taux d'imprégnation et les teneurs résiduelles en polymère obtenus. C'est la raison pour laquelle nous ne présenterons, dans un premier temps, que les résultats pour les échantillons de type ASE (50\*20\*20 mm<sup>3</sup>).

##### *Acrylate de polyéthylène glycol méthyle éther, de masse moyenne 480 (APEG)*

L'APEG (acrylate de polyéthylène glycol méthyle éther de masse moyenne 480) a été dilué dans l'eau ; deux concentrations de monomères ont été testées : 50% et 25% ; un initiateur de polymérisation, le 2,2-azobis-(2-méthylpropionamide)-dihydrochloride, a été additionné à la solution d'imprégnation, à une concentration de 0,5% à 1%.

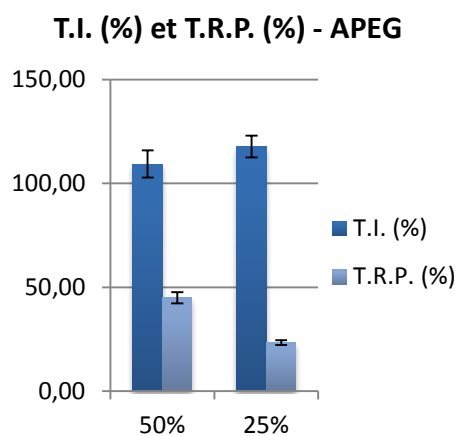


Figure 88 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base d'APEG (deux concentrations – 50% et 25%)

Pour l'APEG, la dilution du produit a entraîné une légère amélioration du taux d'imprégnation, de 109% à 118%, soit environ 8% d'augmentation, comme le montre le graphique de la Figure 88, ci-dessus ; par suite, la teneur résiduelle en polymère s'en trouve très légèrement améliorée, si l'on tient compte de la dilution : cela signifie que la T.R.P. à 25% est supérieure à la moitié de la T.R.P. à 50%.

### *Méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol 5000 (N405)*

Trois traitements ont été réalisés avec le N405 (méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol 5000 en solution aqueuse 50%) ; la solution commerciale, soit 50% de monomère en solution dans l'eau, a été mise en œuvre dans le premier essai. Les deux essais suivants ont impliqués une solution commerciale diluée à 50%, soit 25% de monomère. L'initiateur de polymérisation 2,2-azobis-2-méthylpropionamide-dihydrochloride a été ajouté à la solution du troisième traitement (25% + Azo). Les résultats d'imprégnation et de rétention en polymère apparaissent sur le graphique de la Figure 89, ci-dessous.

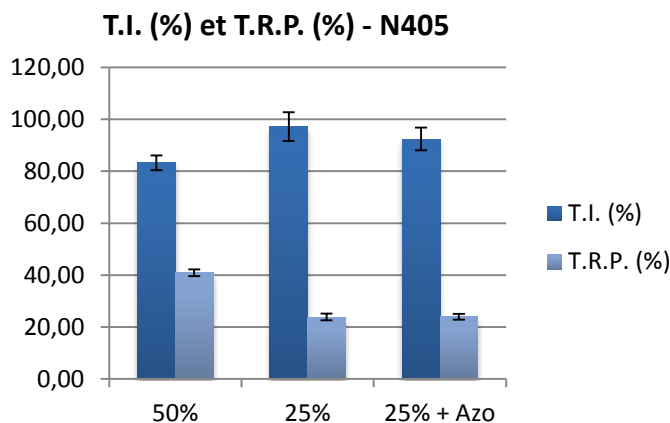


Figure 89 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base de N405 (deux concentrations – 50% et 25%)

La dilution du produit, de 50% à 25% de monomère, a entraîné l'amélioration du taux d'imprégnation : le T.I. est passé de 83% à 95%, soit une augmentation de plus de 14%. L'imprégnation plus faible lors de l'essai à 50% pourrait être liée à la taille importante des PEG : 5000 g.mol<sup>-1</sup>. La dilution dans l'eau a probablement permis de réduire la viscosité de la solution, d'où l'amélioration du taux d'imprégnation pour l'essai à 25%. La teneur résiduelle en polymère a été de 41% pour les traitements à 50%, et de l'ordre de 24% pour les traitements à 25% : de même que pour l'APEG, la T.R.P. à 25% est supérieure à la moitié de la T.R.P. à 50%.

Par ailleurs, l'ajout d'un initiateur de polymérisation lors du troisième essai n'induit pratiquement aucune différence ni dans le taux d'imprégnation, ni dans la teneur résiduelle en polymère.

### *Méthacrylate de 2-(2-oxymidazolidine-1-yl)-éthyle (N106)*

Les essais ont été approfondis avec le N106, au vu de résultats obtenus intéressants ; certains essais ont été dupliqués afin de confirmer des résultats obtenus lors d'une première série de traitements.

Les nombreux essais réalisés avec le N106 (méthacrylate de 2-(2-oxymidazolidine-1-yl)-éthyle en solution aqueuse 50%) sont récapitulés dans le Tableau 27, ci-contre. Trois concentrations de monomères ont été testées : 50%, 25% et 12%. L'initiateur de polymérisation 2,2-azobis-2-méthylpropionamide-dihydrochloride a été employé dans tous les essais sauf deux (A et E). De plus, dans certains cas, les éprouvettes ont été emballées dans du papier aluminium lors de l'étape de polymérisation afin d'induire un confinement des monomères volatiles, ce qui a pour effet de limiter leur évaporation.

Tableau 27 : Paramètres des essais réalisés avec le N106 (\* : 2,2-azobis-(2-méthylpropionamide)-dihydrochloride ; Alu : confinement)

	Code	Produits	Confinement
N106 50%	A	N106 (50%)	
	B	N106 (50%) + Azo*	Alu
	C	N106 (50%) + Azo*	
	D	N106 (50%) + Azo*	Alu
N106 25%	E	N106 25%	
	F	N106 25% + Azo*	
	G	N106 25% + Azo*	Alu
	H	N106 25% + Azo*	
N106 12%	I	N106 25% + Azo*	Alu
	J	N106 12% + Azo*	

Les résultats obtenus avec ou sans confinement étant contradictoires, cela a conduit à répéter certains essais.

Quatre essais ont impliqués l'utilisation de solution contenant 50% de monomères (A, B, C et D) :

- A : essai sans initiateur de polymérisation
- B et D : essais avec initiateur de polymérisation et confinement
- C : essai avec initiateur de polymérisation

Des solutions de monomères contenant 25% de monomères ont été utilisées pour cinq essais (E, F, G, H, I) :

- E : essai sans initiateur de polymérisation
- F et H : essai avec initiateur de polymérisation
- G et I : essais avec initiateur de polymérisation et confinement

Un traitement a été réalisé avec une solution contenant 12% de monomères (J) et l'initiateur de polymérisation.

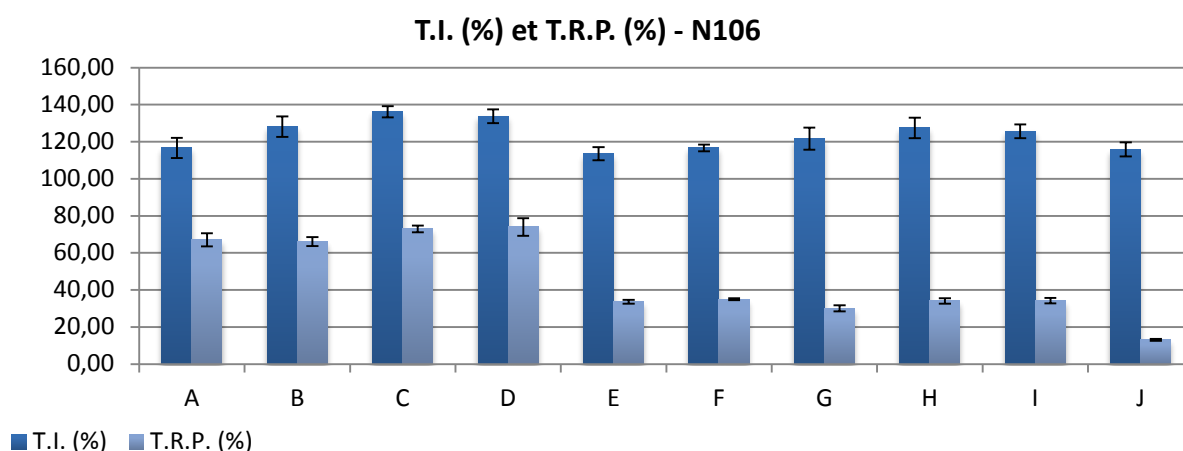


Figure 90 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base de N106 (trois concentrations – 50%, 25% et 12%)

La dilution ou la présence de l'initiateur de polymérisation n'ont pas modifié significativement le taux d'imprégnation (T.I.). Il varie de 114% à 136%, et vaut  $124\% \pm 4\%$  en moyenne pour les dix essais, comme le montre le graphique de la Figure 90, page précédente : la solution s'imprègne très bien pour l'ensemble des essais.

La teneur résiduelle en polymère (T.R.P.) a été divisée par environ 2 lorsque la solution commerciale a été diluée à 50% : la T.R.P. passe de  $70\% \pm 2\%$  (A, B, C et D) à  $33\% \pm 1\%$  (E, F, G, H et I) ; de même pour le traitement à 12%, la T.R.P. est de  $14\% \pm 0.3\%$ . Cette diminution de la T.R.P. semble être proportionnelle au taux de dilution du produit, dans cette gamme de concentration. La présence d'initiateur n'a pas influencé la T.R.P. Dans le cas de ce monomère, la T.R.P. correspond à l'extrait sec de la solution imprégnée, après évaporation de l'eau.

### *b. Aspect du bois*

Par comparaison avec les témoins non traités, le bois de hêtre a été légèrement modifié par les différents traitements, qui ont tendance à foncer sa couleur claire originelle, comme le montre les photographies de la Figure 91, ci-dessous ; néanmoins, les particularités du bois sont toujours visibles, notamment la maillure du hêtre. De plus, certains traitements peuvent conférer un aspect brillant au bois.



*Figure 91 : Photographies des composites*

*En haut, à base d'AP EG (avec confinement) ; à gauche : face supérieure, à droite : face inférieure ; traitements à 50% (11) et 25% (23, 24)*

*Au milieu, à base de N106 (avec confinement) ; à gauche : face supérieure, à droite : face inférieure ; traitements à 50% (5, 6) et 25% (17, 18)*

*En bas, à base de N405 (sans confinement) ; de gauche à droite : traitement à 50% et 25% sans initiateur, et à 25% avec 0,5% d'azoïque*

Le touché du matériau a été plus ou moins modifié par le traitement : la surface devient légèrement grasse ou « collante » pour les composites préparés à partir d'APEG ou de N405 ; lors de l'utilisation du N106, le bois est « plastifié » superficiellement, sauf dans le cas de la dilution dans le méthanol.

### II.1.3.2. Interactions bois / polymère

#### a. Localisation du polymère dans le bois

Des échantillons de composites à base de N106 ont été étudiés par microscopie électronique dans le but de vérifier la présence de polymère dans le bois et de localiser ce polymère.

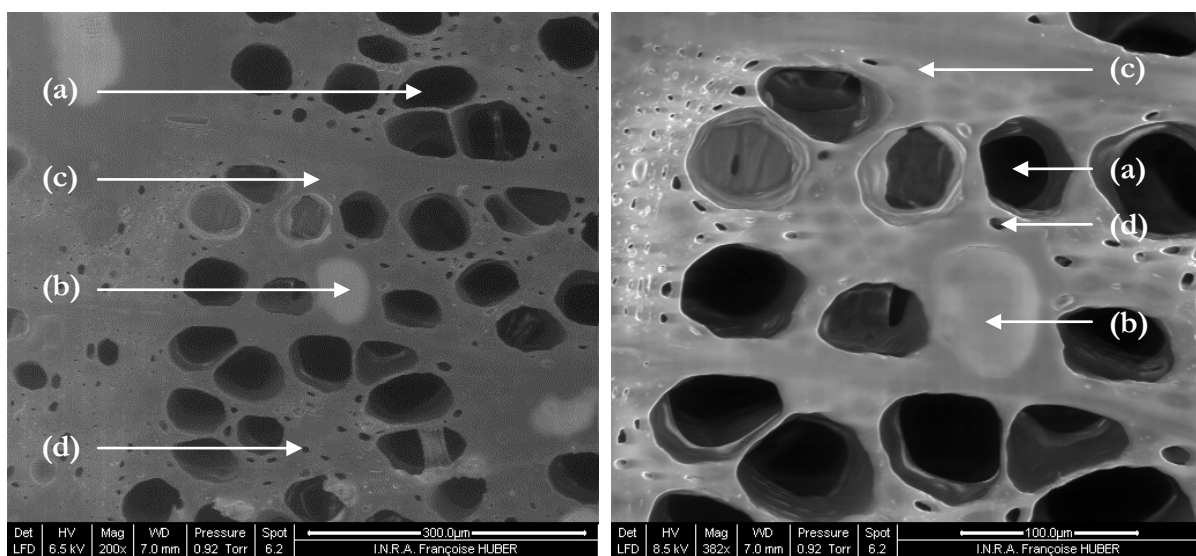


Figure 92 : Micrographies de composites à base de N106 (C) ; grossissement :  $\times 200$  et  $\times 382$  ; (a) : vaisseau vide, (b) : vaisseau rempli de polymère, (c) : fibres saturées de polymères, (d) : lumière visible d'une fibre

D'après les micrographies de la Figure 92, ci-dessus, la plupart des lumens sont vides (a), bien que quelques uns soient tout de même remplis de polymère (b). En revanche, les parois des fibres du bois paraissent saturées de polymères (c), à tel point que parfois, leur lumière habituellement visible (d) en coupe transversale semble avoir disparue.

Globalement, le polymère semble localisé principalement dans les parois cellulaires, qui apparaissent gonflées ; cette observation concorde avec le traitement en phase aqueuse réalisé, dont l'objectif était justement d'imprégner les parois cellulaires du bois. En effet, les produits en phase aqueuse diffusent facilement dans le bois : ils ont un effet gonflant.



### b. Caractérisations chimiques

Ces méthodes de caractérisation permettent de mettre en évidence la présence des produits dans le bois, ainsi que leur éventuelle polymérisation.

#### Vérification de la polymérisation par spectroscopie infrarouge

Les polymères et les composites à base d'APEG, de N106 et de N405 ont été analysés par spectroscopie infrarouge.

Les spectres du polymère de N106, représenté sur la Figure 93, ci-dessous, et du composite à base de N106 montrent des indices de polymérisation : plusieurs bandes sont groupées entre  $1650\text{ cm}^{-1}$  et  $1750\text{ cm}^{-1}$  et forment une très large bande d'absorption. Ces bandes mettent en évidence la présence de différents types de liaison C=O ; ces liaisons carbonyles sont présentes au niveau du motif acrylate et sur l'urée cyclique substituée du groupement imidazolidine. Une bande à  $1280\text{ cm}^{-1}$  signale la présence de la fonction amide du radical du monomère de N106. Il n'y a pas d'indices signalant les monomères initialement imprégnés.

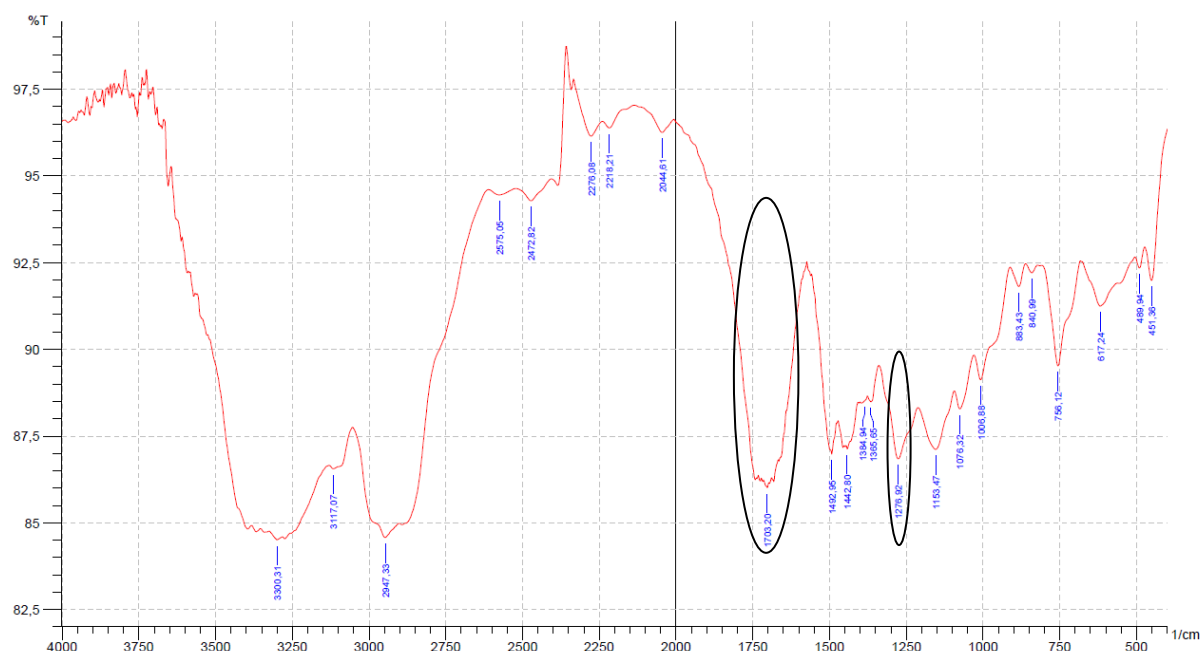


Figure 93 : Spectre infrarouge du polymère de N106

Le spectre du composite de N405 montre la présence du produit dans le bois : une large bande à  $2885\text{ cm}^{-1}$  indique les nombreux groupes  $-\text{CH}_2-$  et la bande à  $1114\text{ cm}^{-1}$  met en évidence les liaisons C-O-C des monomères de méthoxypolyéthylène glycol 5000 ; les bandes à  $841\text{ cm}^{-1}$  et  $963\text{ cm}^{-1}$  attestent de la présence de monomères résiduels (vibration de  $=\text{C-H}$ ).

De même pour le spectre du composite à base d'APEG, présenté Figure 94, ci-contre. Il montre la présence du produit dans le bois : une large bande à  $2880\text{ cm}^{-1}$  indique les nombreux groupes  $-\text{CH}_2-$  et la bande à  $1111\text{ cm}^{-1}$  met en évidence les liaisons C-O des monomères d'acrylates de polyéthylène glycol méthyle éther ; l'épaule vers  $850\text{ cm}^{-1}$  attestent de la présence de monomères résiduels (vibration de  $=\text{C-H}$ ).

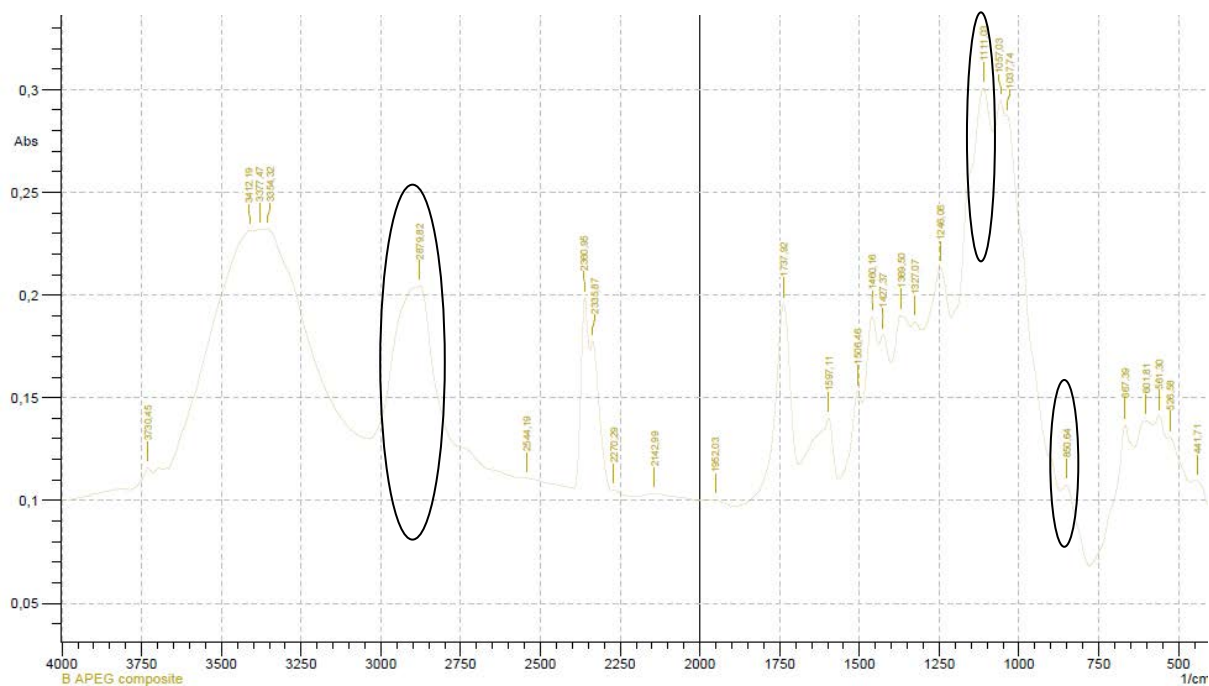


Figure 94 : Spectre infrarouge du composite à base d'APEG

### Détermination du degré de polymérisation par analyse chromatographique d'exclusion stérique

L'analyse chromatographique d'exclusion stérique (Gel Permeation Chromatography, GPC) permet de déterminer la masse molaire des produits présents dans un mélange liquide. Le DMF a été employé pour l'extraction des polymères, car c'est un solvant permettant la solubilisation des polymères acryliques. Dans notre cas, nous avons utilisé la GPC dans le but de déterminer la longueur des chaînes polymériques présentes dans un échantillon par le temps de rétention dans la colonne, et la proportion approximative des produits par la surface respective des pics. Les échantillons de composites issus des traitements à base de N106 et de N405 ainsi que des polymères isolés ont été analysés par GPC.

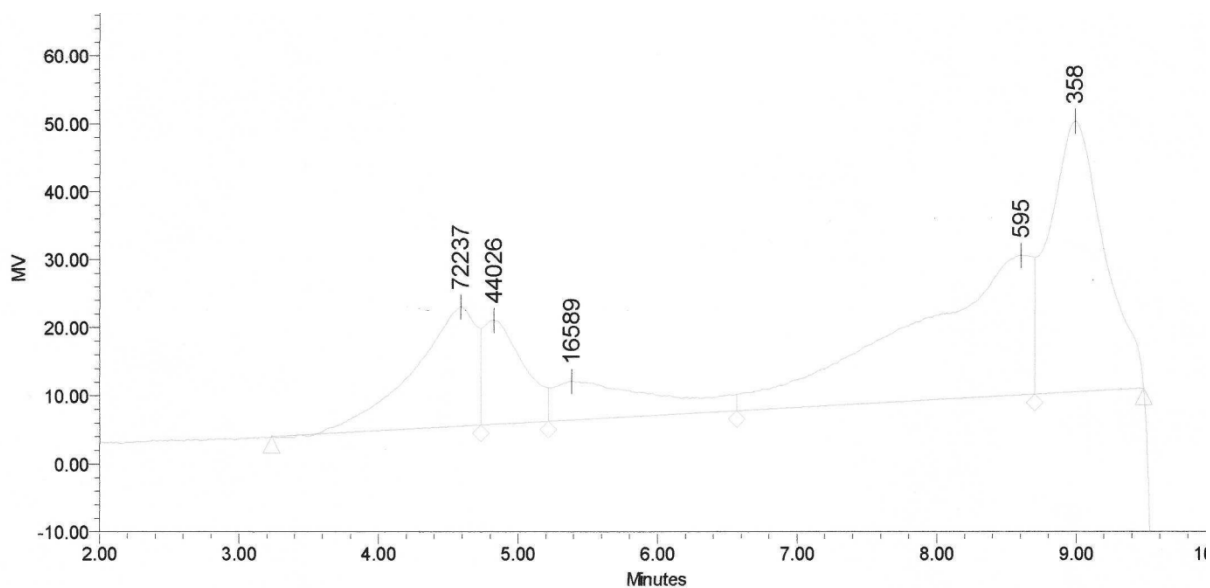
Le chromatogramme du témoin de hêtre non imprégné, extrait au diméthylformamide (DMF), est présenté sur la Figure 95, page suivante. Il montre la présence de molécules de fort poids moléculaire, hors de la gamme d'utilisation de la colonne (masses supérieures à  $40000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ; un petit pic est visible vers  $16600 \text{ g.mol}^{-1}$  et deux pics indiquent la présence de molécules de bas poids moléculaires de l'ordre de  $360 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $595 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Les chromatogrammes des sciures de composites extraites au DMF ont été comparés à celui du témoin. Les pics correspondants à des masses molaires différentes de celles obtenues pour le témoin ont été étudiés.

Pour le N405, les chromatogrammes du « polymère isolé » et du composite extrait (cf. Figure 96, page suivante) montrent un pic important proche de  $4300 \text{ g.mol}^{-1}$ , ce qui montre que le degré de polymérisation n'a pas évolué. En effet, rappelons que la masse molaire du N405, ou méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol 5000, avoisine  $5000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Ceci peut s'expliquer par le fait que le composite analysé ne contenait pas d'initiateur de la polymérisation.

Le chromatogramme du composite de N106 extrait met en évidence des oligomères de bas poids moléculaires, d'environ  $230 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $390 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $630 \text{ g.mol}^{-1}$ , et des polymères de  $15650 \text{ g.mol}^{-1}$  : ces derniers ont un degré de polymérisation (DP) de 90 environ.

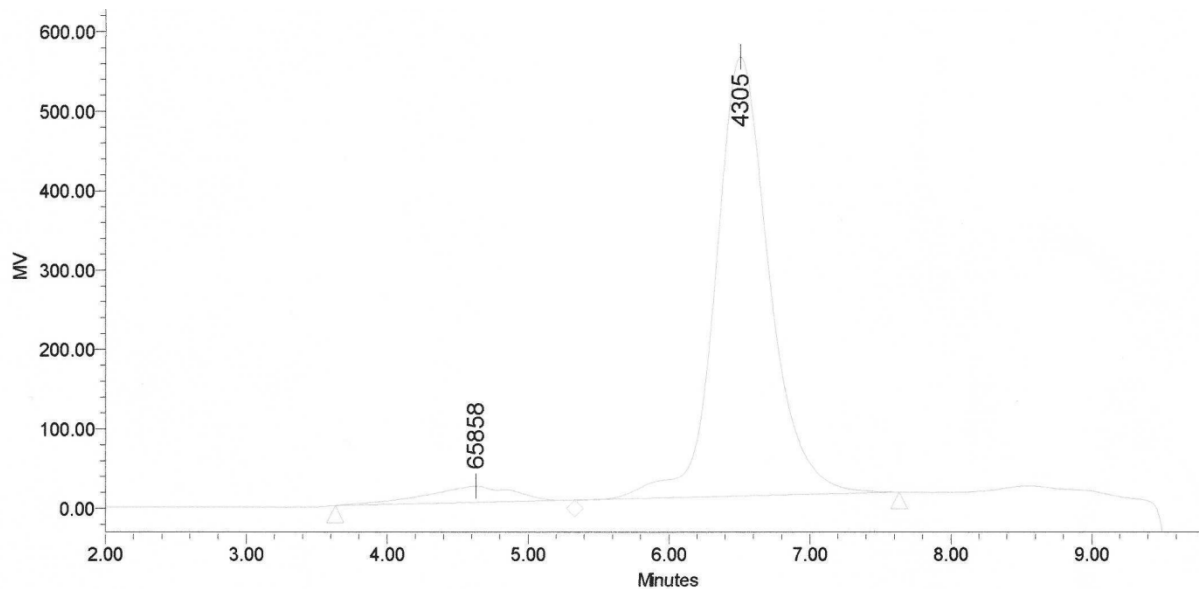




GPC Results

Dist Name	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	% Area	K	alpha	Peak to Peak Noise (Plot Units)
1	99561	150881		72237	284995	502247	1.515465	15.69			
2	35534	37754		44026	39844	41709	1.062471	8.80			
3	9083	11340		16589	13545	15309	1.248463	8.35			
4	994	1292		595	1727	2210	1.300748	36.07			
5	329	353		358	375	395	1.072443	31.10			

Figure 95 : Chromatogramme de l'extrait de bois de hêtre témoin



GPC Results

Dist Name	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	% Area	K	alpha	Peak to Peak Noise (Plot Units)
1	68223	112225		65858	221396	392500	1.644962	5.54			
2	4147	4343		4305	4585	4910	1.047412	94.46			

Figure 96 : Chromatogramme de l'extrait du composite à base de N405

### II.1.3.3. Performances des composites à base de d'acrylates hydrosolubles

#### a. Lixiviation

Pour les essais de lixiviation, des formats d'échantillons de bois particuliers ont été employés : il s'agit de petites plaquettes de  $40*20*5\text{ mm}^3$ , qui présentent un rapport surface / volume supérieur aux cubes ; ainsi, le polymère imprégné est davantage susceptible d'être lessivé. Des cubes de composites utilisés pour l'essai de stabilité dimensionnelle ont également été lessivés ; ces résultats complémentaires de taux de lessivage (T.L.) sont présentés lorsque la différence entre cubes et plaquettes est importante.

Pour les témoins de bois soumis à l'essai de lixiviation à l'eau, la perte de masse constatée est de l'ordre de  $1\% \pm 0,3\%$ , ce qui correspond à une fraction d'extractibles hydrosolubles du hêtre, tels que des sucres simples.

Par ailleurs, les « polymères isolés » ont également été soumis à l'essai de lixiviation à l'eau à titre de comparaison.

*Lixiviation du polymère et des composites à base d'acrylate de polyéthylène glycol méthyle éther, de masse moyenne 480 (APEG)*

Le polymère à base d'APEG s'est partiellement remis en solution (dissolution importante du solide), bien qu'un initiateur de polymérisation ait été utilisé : la perte de masse liée au lessivage a représentée 43% de la masse initiale du polymère : il est très sensible à l'eau.

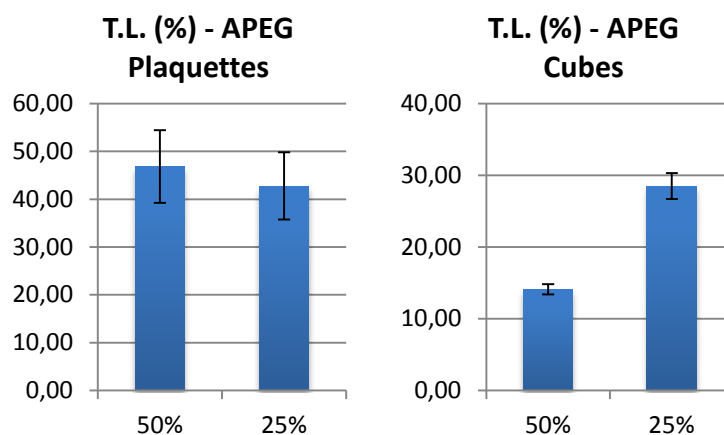


Figure 97 : Graphiques présentant le taux de lessivage de polymère des échantillons de composites fabriqués à base d'APEG (50% et 25%)

De même que pour le « polymère isolé », les composites à base d'APEG présentent un taux de lessivage (T.L.) élevé : il est compris entre  $43\% \pm 4\%$  et  $47\% \pm 4\%$  pour les échantillons de type Lixiviation ( $40*20*5\text{ mm}^3$ ), comme le montre le graphique de la Figure 97, ci-dessus.

En revanche, pour l'APEG, la forme des éprouvettes influence fortement le taux de lessivage des polymères : en effet, le T.L. est réduit à  $14\% \pm 1\%$  et  $28\% \pm 1\%$ , pour les éprouvettes de forme cubiques ( $50*20*20\text{ mm}^3$ ), pour les traitements à 50% et 25% de monomères, respectivement. L'effet de forme de l'échantillon impacte sérieusement le taux de lessivage pour un produit sensible à l'eau.

### *Lixiviation des composites à base de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol 5000 (N405)*

Le solide à base de N405 s'est remis en solution aqueuse, jusqu'à dissolution complète. Cela confirme le fait, déjà mis en évidence par l'analyse GPC, que les monomères n'ont pas polymérisé.

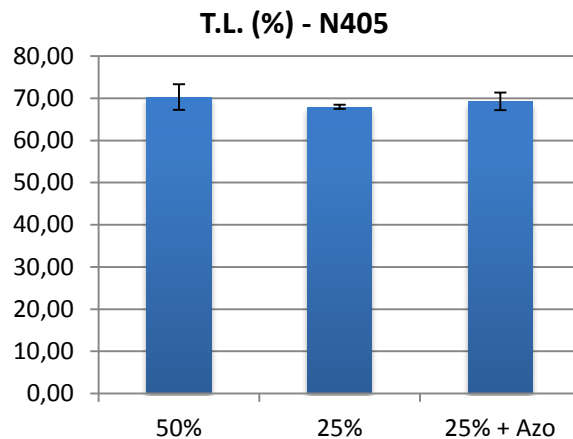


Figure 98 : Graphique présentant le taux de lessivage de polymère des échantillons de composites fabriqués à base de N405 (50%, 25% sans ou avec initiateur azoïque)

Concernant les composites produits à partir de N405, le T.L. est de l'ordre de  $69\% \pm 1\%$  pour les trois traitements, comme le montre le graphique de la Figure 98, ci-dessus. Cette valeur élevée confirme l'absence de polymérisation du N405 dans le bois, y compris en présence de catalyseur (troisième essai).

De ce fait, ce produit ne pourrait pas être utilisé pour le traitement du bois en vue d'applications en classe d'emploi III ou IV ; en effet, il serait rapidement lessivé en cas d'exposition à la pluie.

### *Lixiviation des composites à base de méthacrylate de 2-(2-oxymidazolidine-1-yl)-éthyle (N106)*

Le polymère obtenu à partir de la solution de N106 avec initiateur de polymérisation est devenu particulièrement souple et spongieux à l'issue de la lixiviation. Cet échantillon a subi une perte de masse de 9%, ce qui correspond certainement à la fraction de monomères libres non polymérisés, voire à de petits oligomères. Il s'agit de la plus faible perte de masse obtenue parmi les monomères hydrosolubles.

Le graphique de la Figure 99, ci-contre, récapitule les résultats de taux de lessivage pour les différents composites fabriqués à partir de N106. Les composites à base de N106 présentent un T.L. dépendant des conditions de l'essai. Le T.L. est important pour certains essais particuliers, notamment pour les composites fabriqués sans initiateur de polymérisation (Ap et Ep) : le T.L. est compris entre  $28\% \pm 1\%$  et  $44\% \pm 2\%$  ; de même pour l'essai à 12% de monomère (Jc), le T.L. atteint  $42\% \pm 7\%$  ; le T.L. le plus élevé est obtenu pour un traitement à 25% sans confinement (Fp), sur des échantillons de type plaquette. Pour ces essais, la polymérisation a été faible, ce qui n'a pas permis d'obtenir des polymères suffisamment « gros » pour qu'ils soient retenus dans la porosité du bois.

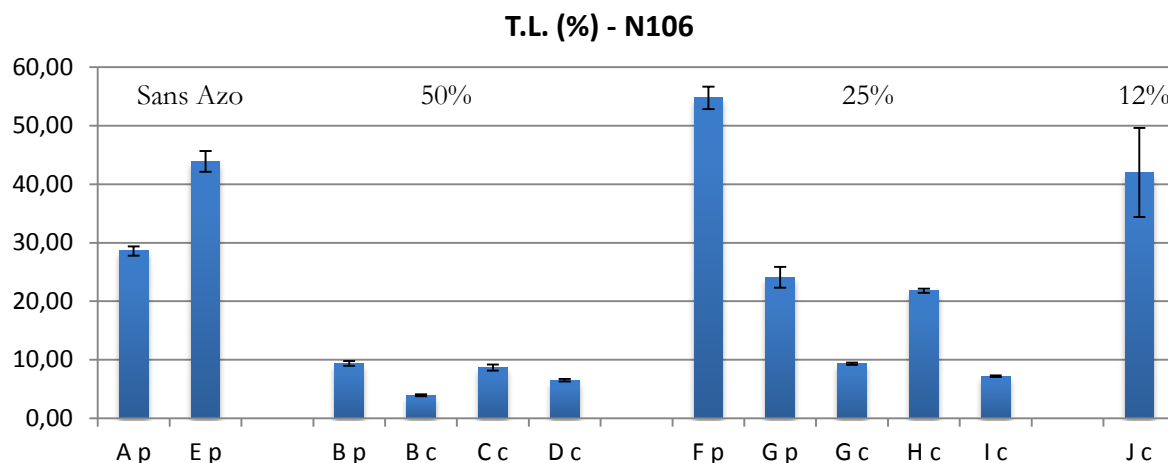


Figure 99 : Graphique présentant le taux de lessivage de polymère des échantillons de composites fabriqués à base de N106 (50%, 25% et 12% ; avec ou sans initiateur azoïque et/ou confinement) ; les indices p correspondent aux échantillons de types plaquettes (40\*20\*5 mm<sup>3</sup>) et les indices c aux échantillons cubiques (50\*20\*20 mm<sup>3</sup>)

Pour les essais à 50% de N106 avec initiateur azoïque, le T.L. est toujours inférieur à 10%.

Concernant la forme des échantillons de composite, ici aussi, les cubes ont été moins sensibles à la lixiviation à l'eau que les plaquettes : pour le traitement à 50%, la comparaison des essais Bp et Bc, permet de constater que le T.L. des plaquettes est plus de deux fois plus élevé que celui des cubes (9% contre 4%, respectivement). De même pour le traitement à 25%, le T.L. des plaquettes est de 24%, contre 9% pour les échantillons cubiques, soit 2,7 fois plus.

L'influence du confinement dans le papier aluminium peut être mise en évidence en comparant respectivement deux à deux les essais Cc et Dc, Fp et Gp, Hc et Ic ; pour chaque paire, le premier essai a été conduit sans confinement (Cc, Fp, Hc) et le second avec (Dc, Gp, Ic). Pour le traitement à 50% d'échantillons cubiques, le T.L. est diminué de 8,7% à 6,5% par le confinement (Cc et Dc). Pour les traitements à 25%, le T.L. des plaquettes est réduit de 55% à 24% par le confinement (Fp et Gp), tandis que celui des cubes passe de 22% à 7% avec le confinement (Hc et Ic).

### **b. Stabilité dimensionnelle**

L'amélioration de la stabilité dimensionnelle des composites, par rapport au bois de hêtre originel, a été étudiée par la mesure de l'efficacité antigonflement, à l'issue d'une période d'immersion prolongée des échantillons dans l'eau distillée.

*ASE des composites à base d'acrylate de polyéthylène glycol méthyle éther, de masse moyenne 480 (APEG) et de méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol 5000 (N405)*

Le graphique de la Figure 100, page suivante, donne les résultats de l'efficacité antigonflement pour les traitements à base d'APEG et de N405.

A.S.E. (%) - APEG et N405

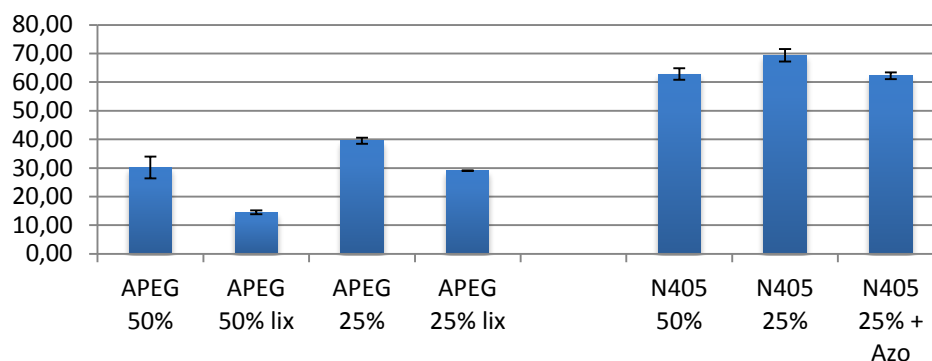


Figure 100 : Graphique présentant l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à base d'APEG et de N405

Pour améliorer la stabilité dimensionnelle du hêtre, l'APEG apparaît plus efficace à une plus faible concentration : l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à 50% de monomère est de 30% ou 15%, pour des composites non lessivés ou lessivés, respectivement ; tandis que pour les traitements à 25% de monomère, l'ASE est de 40% ou 29% pour des composites non lessivés ou lessivés, respectivement. Une explication plausible est l'augmentation de la fluidité de la solution d'imprégnation avec la dilution du monomère dans l'eau : ainsi, il se peut que le mélange d'imprégnation à 25% pénètre les parois des cellules de bois plus en profondeur que celui à 50%. Enfin, il apparaît que la lixiviation à l'eau réduit l'ASE des traitements à base d'APEG.

Le N405 permet également une nette amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois de hêtre. L'ASE obtenue oscille entre 62% et 69% selon les essais. Cela suggère que le produit est localisé dans les parois cellulaires du bois. Le N405 occupe alors les sites de fixation disponibles pour les molécules d'eau, qui ne peuvent alors plus se lier aux constituants du bois.

ASE des composites à base de méthacrylate de 2-(2-oxymidazolidine-1-yl)-éthyle (N106), avant et après lixiviation à l'eau

A.S.E. (%) - N106

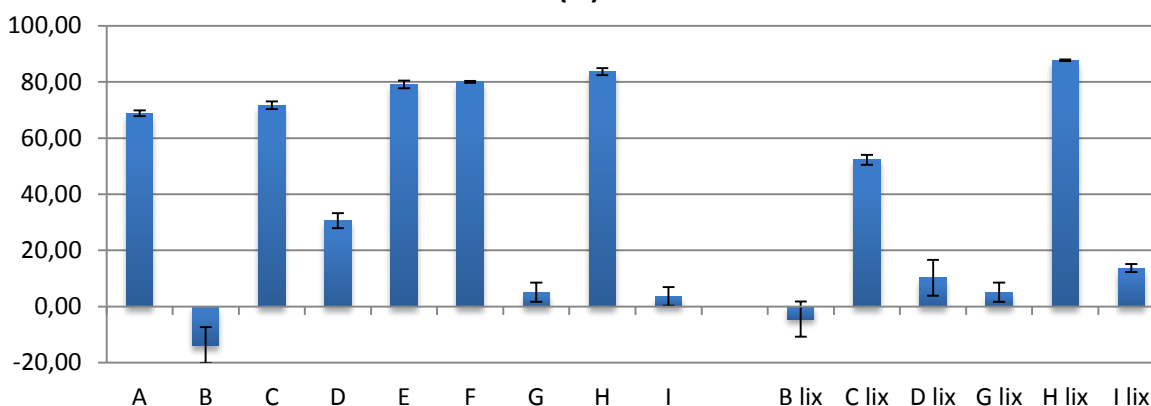


Figure 101 : Graphique présentant l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à base de N106, avant et après lixiviation

L'ASE des composites à base de N106 a été étudié avant et après lixiviation à l'eau. Deux cas de figures se dégagent du graphique de la Figure 101, ci-contre : d'une part, certains traitements conduisent à un gain de stabilité dimensionnelle important (A, C, E, F et H), compris entre  $69\% \pm 1\%$  et  $84\% \pm 1\%$  avant lixiviation, et  $52\% \pm 2\%$  à  $88\% \pm 1\%$  après ; d'autre part, certains traitements n'améliorent que très peu la stabilité dimensionnelle du bois (B, D, G et I). La principale différence entre ces deux cas de figure est la présence ou l'absence de confinement dans le papier aluminium. En effet, les échantillons qui n'ont pas été confinés lors de la polymérisation présentent des ASE intéressantes ; à l'inverse, la stabilité dimensionnelle des échantillons emballés en papillote aluminium n'a pratiquement pas été améliorée.

Dans le cas du N106, pour améliorer la stabilité dimensionnelle du bois, il était préférable de laisser l'eau s'évaporer pendant l'étape de polymérisation. En effet, les polymères de N106 prennent progressivement la place des molécules d'eau entre les constituants pariétaux des cellules de bois ; ainsi, le bois est maintenu dans un état gonflé. Dans le cas du N106, l'absence de confinement lors de la polymérisation permet d'obtenir une efficacité antigonflement élevée. Une ASE de l'ordre de 80%, comme c'est le cas pour certains traitements, pourrait s'avérer intéressante en vue de l'industrialisation de la méthode.

**En définitive, la stabilité dimensionnelle apportée par les monomères en phase aqueuse doit être relativisée, car ces produits peuvent être lessivés. En conséquence, l'ASE ne sera pas forcément durable en cas d'exposition à l'eau, particulièrement dans le cas de l'APEG et du N405.**

**En revanche, la stabilité dimensionnelle conférée par un traitement utilisant le N106 pourra être durable car ce monomère est peu lessivé par l'eau.**

### c. Gonflement des éprouvettes

*Composites à base de base d'acrylate de polyéthylène glycol méthyle éther, de masse moyenne 480 (APEG)*

La Figure 102, ci-dessous, illustre les gonflements liés au traitement, et ceux résultant du test d'ASE, pour les composites préparés avec l'APEG, avant ou après lixiviation.

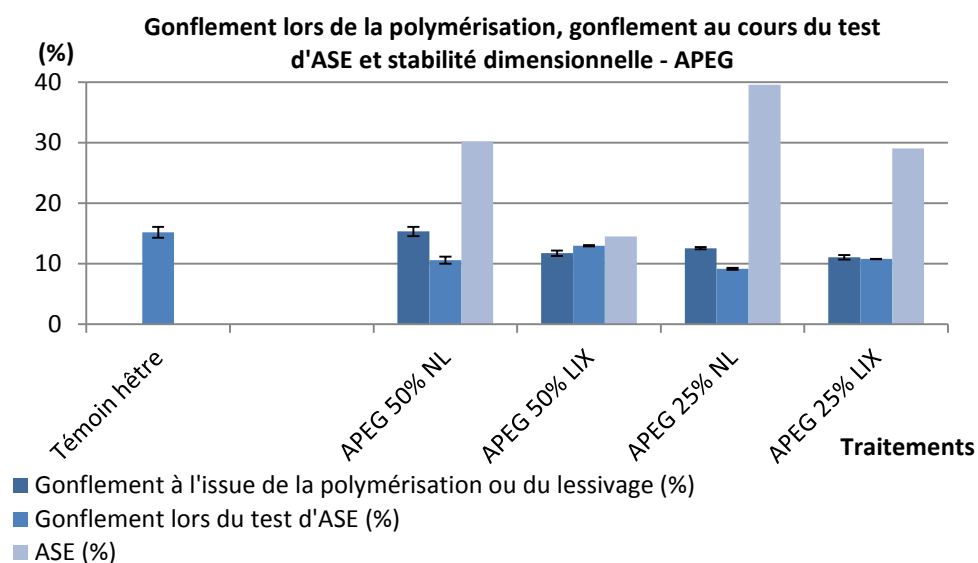


Figure 102 : Graphique présentant les gonflements des échantillons liés au traitement ou au test d'ASE et les valeurs d'ASE, pour les composites à base d'APEG

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Le volume des échantillons témoins a augmenté de  $15,2\% \pm 0,2\%$  lors de l'essai de stabilité dimensionnelle. Pour les composites lessivés, la valeur de gonflement initial est mesurée à l'issue de l'essai de lixiviation à l'eau.

Les échantillons non lessivés ont été davantage « gonflés » par le traitement, en comparaison avec ceux qui ont subi le cycle de lessivage à l'eau, pour les deux concentrations testées. Inversement, le volume des échantillons lessivés a davantage augmenté lors du test d'ASE ; de ce fait, les échantillons lessivés sont moins stables dimensionnellement que les échantillons non lessivés.

La diminution de la concentration de la solution d'APEG n'a pas permis d'augmenter le gain de volume de l'éprouvette causé par le traitement. En revanche, il est probable que le produit soit localisé plus en profondeur dans les parois des cellules du bois. En effet, malgré un gonflement lié au traitement inférieur à 25% d'APEG, l'ASE résultante est nettement améliorée, particulièrement après lessivage à l'eau.

*Composites à base de méthacrylate de 2-(2-oxymidaζolidine-1-yl)-éthyle (N106) et de méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol 5000 (N405)*

La Figure 103, ci-dessous, expose les gonflements liés au traitement, et ceux résultant du test d'ASE, pour les composites préparés avec le N106 ou le N405.

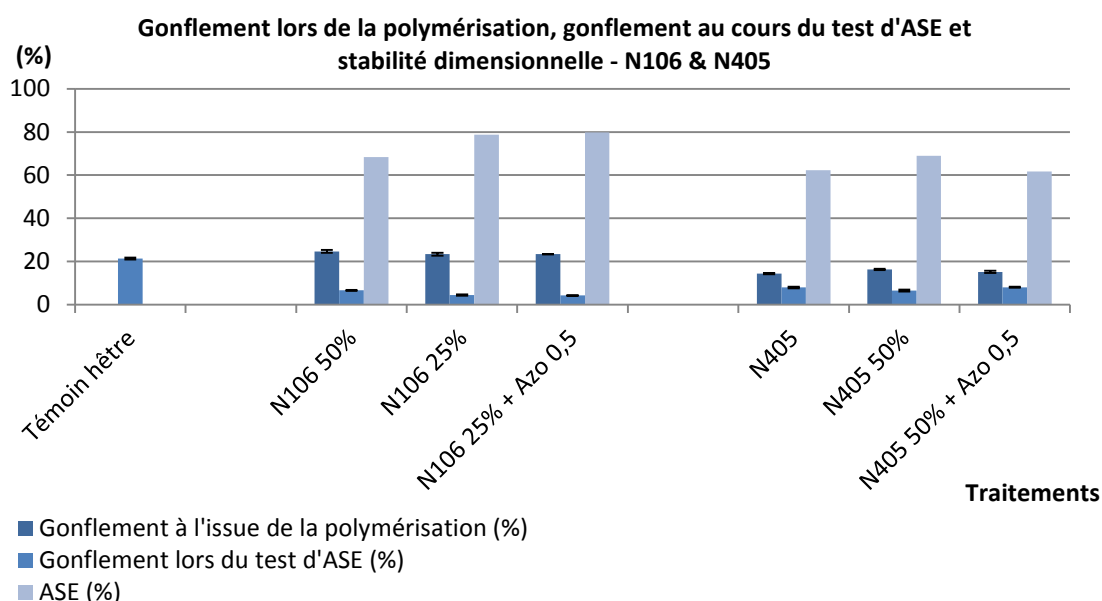


Figure 103 : Graphique présentant les gonflements des échantillons liés au traitement ou au test d'ASE et les valeurs d'ASE, pour les composites à base de N106 et de N405

Le volume des échantillons témoins a augmenté de  $21,3\% \pm 0,4\%$  lors de l'essai de stabilité dimensionnelle.

Dans le cas du N106, le volume des composites a augmenté de  $23,8\% \pm 0,5\%$  du fait du traitement, soit davantage que le hêtre imprégné par l'eau. Ensuite, lors du test d'ASE, le volume des composites à base de N106 n'a que peu augmenté, de 4% à 7% selon les traitements. Il en résulte un gain important de stabilité dimensionnelle : l'ASE peut atteindre 80% dans le cas d'un traitement à 25% de N106 avec initiateur azoïque.

Le volume des composites à base de N405 a également augmenté du fait du traitement ; l'augmentation de volume est de l'ordre de  $15\% \pm 0,4\%$ . Ainsi, lors de l'essai d'ASE, les composites n'ont repris que 7% à 8% de volume, contre 21,3% pour le témoin de hêtre non traité. L'ASE des traitements utilisant le N405 atteint 62% à 69% selon les cas.

Pour les trois phases aqueuses étudiées (APEG, N106 et N405), il semble que plus le traitement produit un gonflement de l'échantillon à l'issue de la polymérisation, plus la stabilité dimensionnelle des composites est améliorée et plus l'ASE des traitements est élevée. En effet, les gonflements moyens liés aux traitements sont de l'ordre de 10%, 15% et 23%, respectivement pour les traitements à base d'APEG, de N405 et de N106 ; les ASE correspondantes sont de l'ordre de 30%, 65% et 75%.

**Le gonflement des éprouvettes induit par le traitement laisse supposer que ces produits hydrosolubles ont imprégné les parois des cellules du bois, qui sont responsables des variations dimensionnelles. Dans le cadre de notre étude et en vue de l'amélioration de la stabilité dimensionnelle, le maintien de l'état « gonflé » résultant de la polymérisation dans les parois cellulaires paraît primordial et déterminant.**

### d. Performances mécaniques – Dureté Brinell

*Dureté Brinell des composites à base d'acrylate de polyéthylène glycol méthyle éther, de masse moyenne 480 (APEG) et de méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol 5000 (N405)*

Les traitements avec les produits en phase aqueuse, tels que l'APEG ou le N405, ont induit une légère diminution de la dureté, par rapport au bois non traité ; ceci peut être lié au caractère souple des monomères imprégnés, qui auraient davantage tendance à ramollir le bois plutôt que de le durcir, comme le montre le graphique de la Figure 104, ci-dessous.

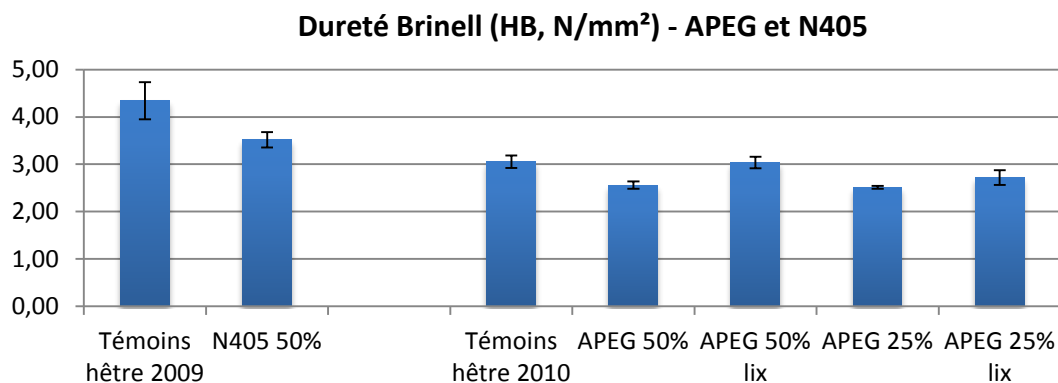


Figure 104 : Graphique présentant la dureté Brinell de témoins de hêtre et des composites à base d'APEG et de N405

Par ailleurs, la valeur de la dureté Brinell n'est pas la même pour les deux témoins de hêtre employés :  $3 \text{ N.mm}^{-2}$  ou  $4,3 \text{ N.mm}^{-2}$  ; cela s'explique certainement par la variabilité du bois. D'après l'annexe A de la norme NF P63-202-1 (214), la dureté Brinell du bois de hêtre est comprise entre  $2,8 \text{ N.mm}^{-2}$  et  $4,2 \text{ N.mm}^{-2}$  ; les valeurs de dureté obtenues avec le hêtre témoin utilisé concordent avec les valeurs normatives.



### Dureté Brinell des composites à base de méthacrylate de 2-(2-oxymidazole-1-yl)-éthyle (N106)

La Figure 105, ci-dessous, fournit les résultats de dureté Brinell pour les composites à base de N106.

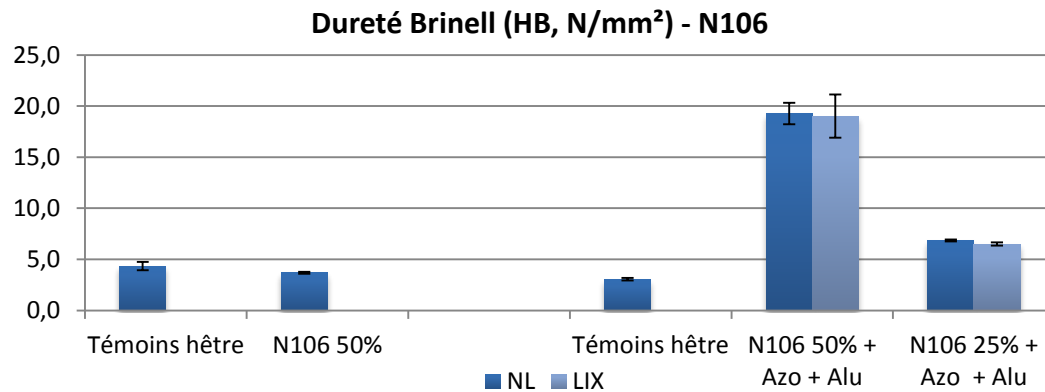


Figure 105 : Graphique présentant la dureté Brinell de témoins de hêtre et des composites à base de N106

Lors du premier essai (50% sans initiateur), le N106 a eu le même effet « plastifiant » que l'APEG ou le N405.

Lors d'un second test, avec initiateur azoïque et confinement cette fois, la dureté Brinell des composites a été largement augmentée, par rapport au hêtre témoin : elle a été multipliée par 6 pour les traitements à 50% de monomères, et par 2 pour les traitements à 25% de monomères.

La comparaison de ces deux essais de dureté, montre l'importance des conditions opératoires : en effet, l'ajout de l'initiateur azoïque à la solution d'imprégnation et le confinement des éprouvettes dans le papier aluminium lors de la polymérisation ont nettement modifiés les propriétés de dureté des composites à base de N106.

### e. Résistance à l'attaque fongique

#### Contrôle de virulence

Le Tableau 28, ci-dessous, expose les pertes de masse moyennes des témoins de hêtre non traité, ou contrôles de virulence. Ce test permet de vérifier que les souches fongiques utilisées sont suffisamment virulentes, c'est-à-dire qu'elles dégradent convenablement le bois non traité, en l'absence de tout produit de traitement.

Tableau 28 : Pertes de masse occasionnées par trois souches de mycètes sur des échantillons de hêtre non traité

Champignons	W.L. <sub>moy</sub>
<i>Coriolus versicolor</i>	25,0±8,8%
<i>Gloeophyllum trabeum</i>	45,8±12,8%
<i>Poria placenta</i>	46,4±5,4%

*Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta* sont des champignons particulièrement virulents puisqu'ils provoquent une perte de masse moyenne des témoins de l'ordre de 46%. L'attaque de *Coriolus versicolor* a été moins marquée : il cause environ 25% de perte de masse moyenne. Ces valeurs sont tout de même satisfaisantes : la norme EN 113 précise que la perte de masse doit dépasser 20% pour que l'essai soit validé (209). La photographie de la Figure 106, ci-dessous, illustre cet essai : à l'issue des 16 semaines d'attaque fongique les échantillons de hêtre dans les boîtes de Pétri sont plus ou moins recouverts de mycélium. Le moindre développement de *Coriolus versicolor* est clairement visible ; les mycéliums de *Gloeophyllum trabeum* et de *Poria placenta* enveloppent l'ensemble des témoins, à quelques exceptions près.

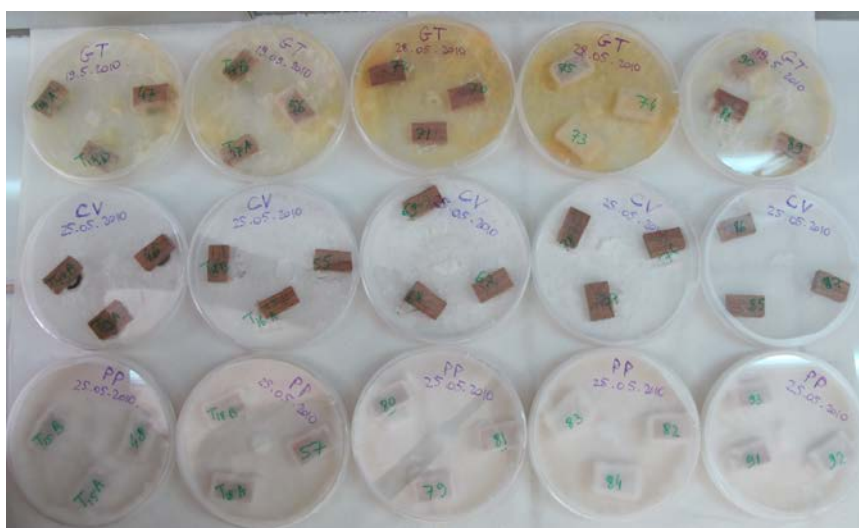


Figure 106 : Photographie des contrôles de virulence pour les trois souches de champignons utilisées : *Gloeophyllum trabeum* (GT), *Coriolus versicolor* (CV) et *Poria placenta* (PP)

*Acrylate de polyéthylène glycol méthyle éther, de masse moyenne 480 (APEG)*

Le graphique de la Figure 107, ci-dessous, présente la perte de masse moyenne des échantillons soumis à l'essai de biodégradation par les champignons lignivores. Deux concentrations en APEG ont été testées : 50% et 25%. La moitié des échantillons a subi la lixiviation (LIX).

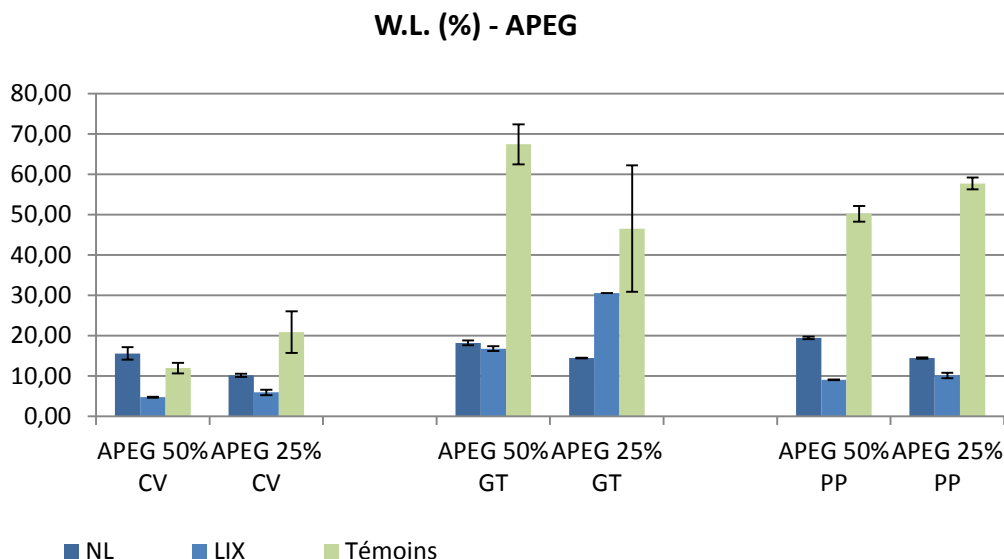


Figure 107 : Graphique présentant la perte de masse moyenne après attaque par *Coriolus versicolor* (CV), *Gloeophyllum trabeum* (GT) et *Poria placenta* (PP) pour les composites préparés avec l'APEG, lessivés (LIX) ou non (NL), et le hêtre témoin

Les trois souches fongiques employées ne montrent pas la même virulence : la comparaison des pertes de masse des témoins indique que *Coriolus versicolor* est assez peu virulent ; il occasionne une perte de masse comprise entre 12% et 21% pour les témoins de hêtre. En revanche, *Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta* sont des souches plus destructrices : les pertes de masse moyennes des témoins sont comprises entre 47% et 67%. La différence de concentration entre les deux traitements ne semble pas modifier la résistance aux attaques fongiques des composites fabriqués ; dans la plupart des cas, le traitement a limité la dégradation des composites, ce que les photographies de la Figure 108, ci-contre, permettent d'apprécier visuellement.

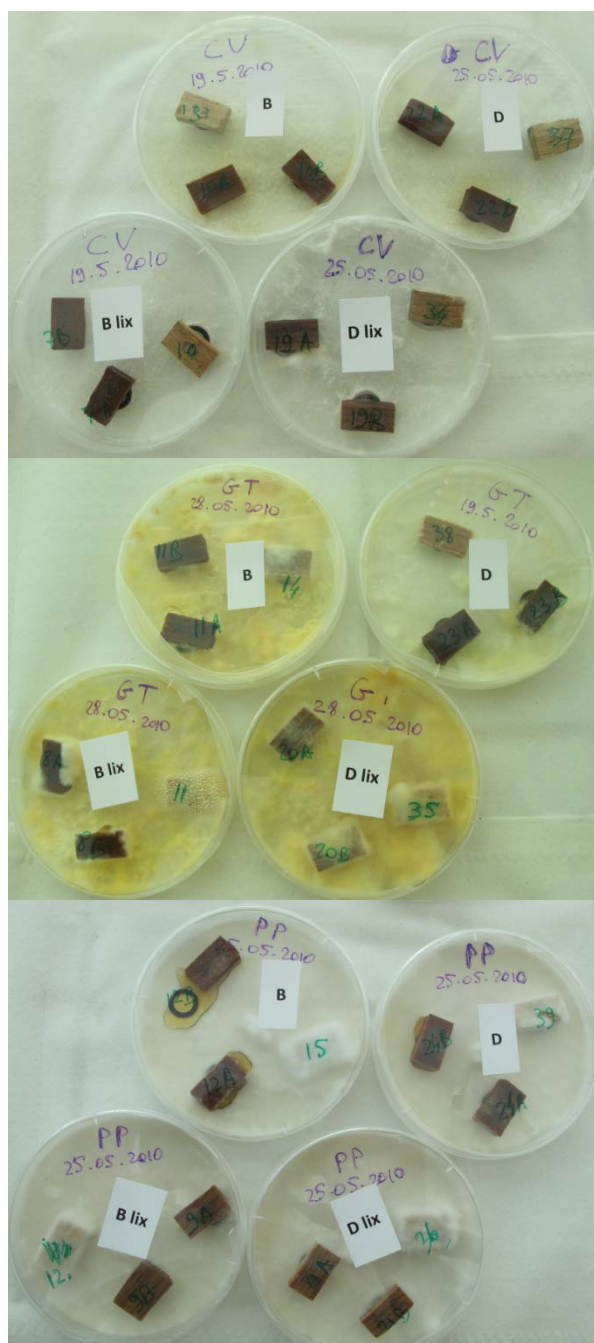


Figure 108 : Photographies des composites à base d'APEG, lessivés (lix) ou non, soumis à l'attaque de *Coriolus versicolor* (CV), *Gloeophyllum trabeum* (GT) et *Poria placenta* (PP) ; 2 concentrations : 50% (B) et 25% (D)

Dans le cas de la dégradation par CV, les échantillons lessivés à l'eau ont été moins dégradés que les échantillons non lessivés : les pertes de masse moyennes sont de 5% à 6% ou de 10% à 16%, respectivement avec lixiviation ou sans. Pour CV, les échantillons lessivés à l'eau subissent une perte de masse nettement inférieure.

Concernant l'attaque de GT, elle a induit en moyenne 17% ou 18% de perte de masse pour les composites à 50%, respectivement après lessivage à l'eau ou non ; la lixiviation semble ne pas impacter. Pour les composites à 25%, la perte de masse a été de 14% ou 31%, respectivement pour les échantillons non lessivés et lessivés ; ici, la lixiviation induit un doublement de la perte de masse moyenne.

La biodégradation par PP provoque des pertes de masse moyennes de 9% ou 19% pour les composites à 50% et de 10% à 14% pour les composites à 25%, respectivement lessivés ou non. Inversement à l'observation précédente selon laquelle le lessivage à l'eau augmentait la perte de masse lié à l'attaque de GT sur les composites à 25%, la lixiviation a conduit à une réduction de la perte de masse liée à l'attaque de PP pour les deux traitements.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### Méthacrylate de 2-(2-oxymidazolidine-1-yl)-éthyle (N106) - avec confinement (1)

Pour ce premier essai de biodégradation par les champignons lignivores de composites à base de N106, trois souches fongiques ont été utilisées, mais deux seulement se sont montrées virulentes, comme l'indique le graphique de la Figure 109, ci-dessous. En effet, *Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta* occasionnent des pertes de masses moyennes des témoins supérieures à 70% et comprises entre 56% et 64%, respectivement ; les photographies de la Figure 110, ci-contre, montrent le développement sur les composites, des trois souches de mycètes utilisées.

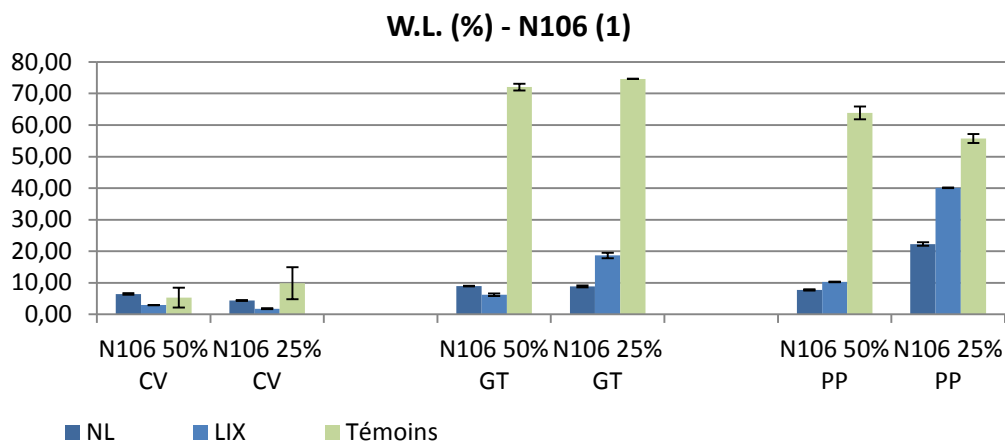


Figure 109 : Graphique présentant la perte de masse moyenne après attaque par *Coriolus versicolor* (CV), *Gloeophyllum trabeum* (GT) et *Poria placenta* (PP) pour les composites préparés avec le N106 et polymérisés en atmosphère confinée - essais B (50%) et G (25%) - lessivés (LIX) ou non (NL), et le hêtre témoin

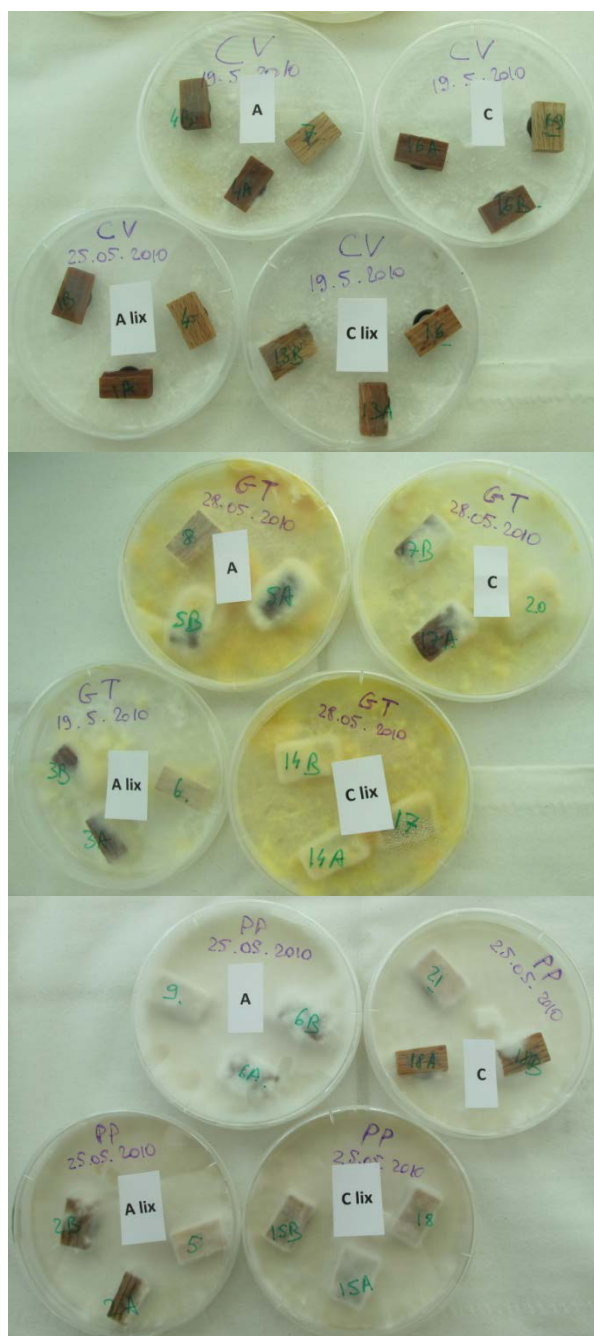


Figure 110 : Photographies des composites à base de N106, avec confinement, lessivés (lix) ou non, soumis à l'attaque de *Coriolus versicolor* (CV), *Gloeophyllum trabeum* (GT) et *Poria placenta* (PP) ; 2 concentrations : 50% (A) et 25% (C)

*Coriolus versicolor* a très peu dégradé les témoins : ils présentent des pertes de masse moyennes de 5% à 10% ; la souche utilisée n'était pas virulente. De même, les composites ont été très peu dégradés par *Coriolus versicolor* et leurs pertes de masse moyennes oscillent entre 2% et 6%. Cet essai ne permet aucune conclusion en raison de la trop faible dégradation provoquée par *Coriolus versicolor* : la perte de masse minimum de témoin de hêtre, requise pour validation par la norme EN 113 (209), est en effet de 20%.

Concernant *Gloeophyllum trabeum*, les traitements à 50% ont clairement limités la dégradation, de même que le traitement à 25% non lessivé : les pertes de masse moyennes sont comprises entre 6% et 9%. Ces composites sont donc 8 à 12 fois moins dégradés que les témoins. La lixiviation a induit un doublement de la perte de masse des composites qui a augmenté de 9% à 19% ; dans ce cas, les composites sont tout de même 4 fois moins attaqués que les témoins de hêtre.

Dans le cas de *Poria placenta*, le traitement à 50% de N106, avec ou sans lessivage à l'eau, améliore nettement la résistance à l'attaque fongique : cette dernière occasionne une perte de masse moyenne limitée à 10%, soit 5,5 fois moindre que celle des témoins. En revanche, les composites à 25% ne montrent pas la même durabilité ; leurs pertes de masse moyennes sont de 22% et 40%, respectivement avant ou après lixiviation. Ces pertes de masse, bien qu'inférieures à celles des témoins, indiquent que les composites à 25% ne pourraient pas être mis en œuvre dans un environnement favorable aux champignons lignivores.



## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### Méthacrylate de 2-(2-oxymidazolidine-1-yl)-éthyle (N106) - sans confinement (2)

Ce second test de biodégradation a été conduit sur des éprouvettes non confinées lors de la polymérisation. Trois concentrations de N106 sont étudiées : 50%, 25%, et 12%, et les mêmes souches de mycètes que dans l'essai précédent ont été utilisées. Une partie des échantillons a subi le cycle de lixiviation à l'eau. Les résultats des pertes de masse moyennes sont présentés sur le graphique de la Figure 111, ci-dessous.

La lixiviation semble induire une réduction de la perte de masse pour les traitements les plus concentrés, et une augmentation de la perte de masse pour les traitements les moins concentrés.

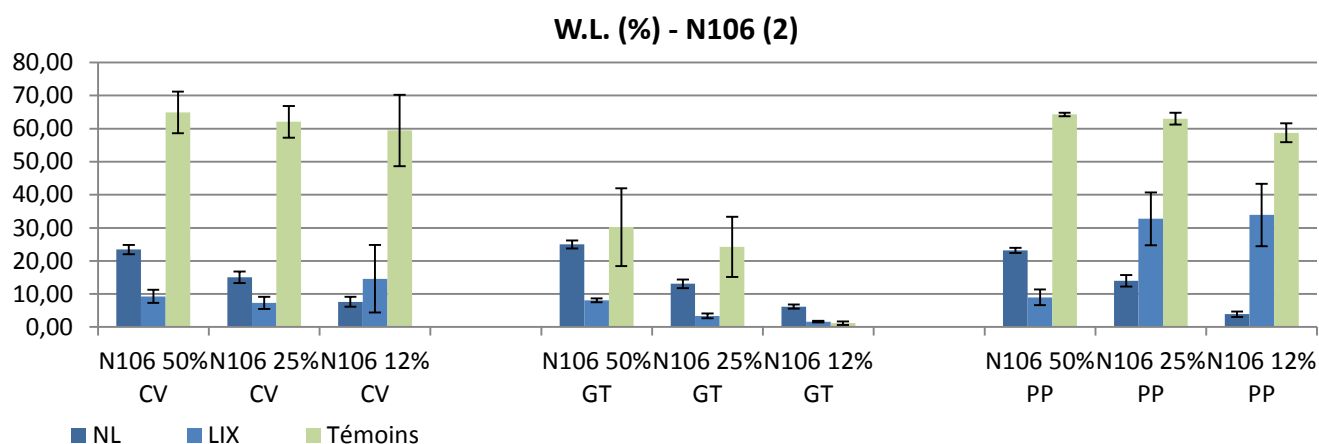


Figure 111 : Graphique présentant la perte de masse moyenne après attaque par *Coriolus versicolor* (CV), *Gloeophyllum trabeum* (GT) et *Poria placenta* (PP) pour les composites préparés avec le N106, sans confinement lors de la polymérisation - essais C (50%), H (25%) et J (12%) - lessivés (LIX) ou non (NL), et le hêtre témoin

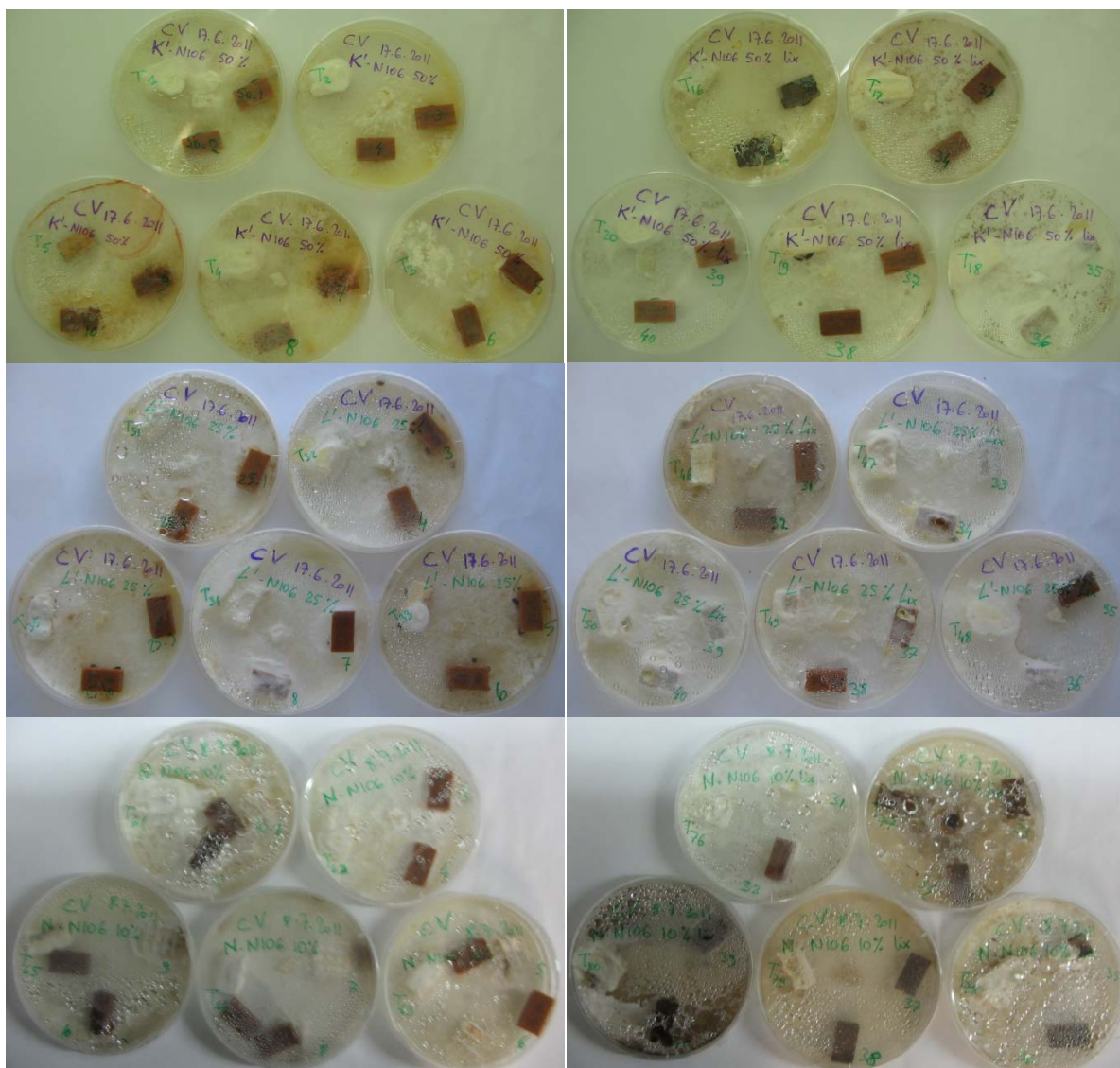


Figure 112 : Photographies des composites à base de N106, lessivés (lix, à droite) ou non (à gauche), soumis à l'attaque de *Coriolus versicolor* (CV) ; 3 concentrations : 50% (haut), 25% (milieu) et 12% (bas)

Contrairement à l'essai précédent, *Coriolus versicolor* s'est montré bien virulent : les témoins accusent des pertes de masse moyennes supérieures à 60% ; les photographies de la Figure 112, ci-dessus, montrent que le mycélium a recouvert la plupart des échantillons témoins et certains composites. La lixiviation a engendré une diminution de la perte de masse pour les traitements à 50% et 25% : les pertes de masse diminuent respectivement de 23% à 9% et de 15% à 7%. À l'inverse, dans le cas du traitement à 12% de N106, la perte de masse augmente de 8% à 15% en raison du lessivage à l'eau. Curieusement, la perte de masse moyenne des échantillons non lessivés diminue avec la baisse de la concentration en N106 ; cela pourrait s'expliquer par le fait que la quantité de monomères libres présents dans les composites augmente avec la dilution des monomères, qui sont alors plus distants les uns des autres dans le bois et donc moins susceptibles de polymériser.



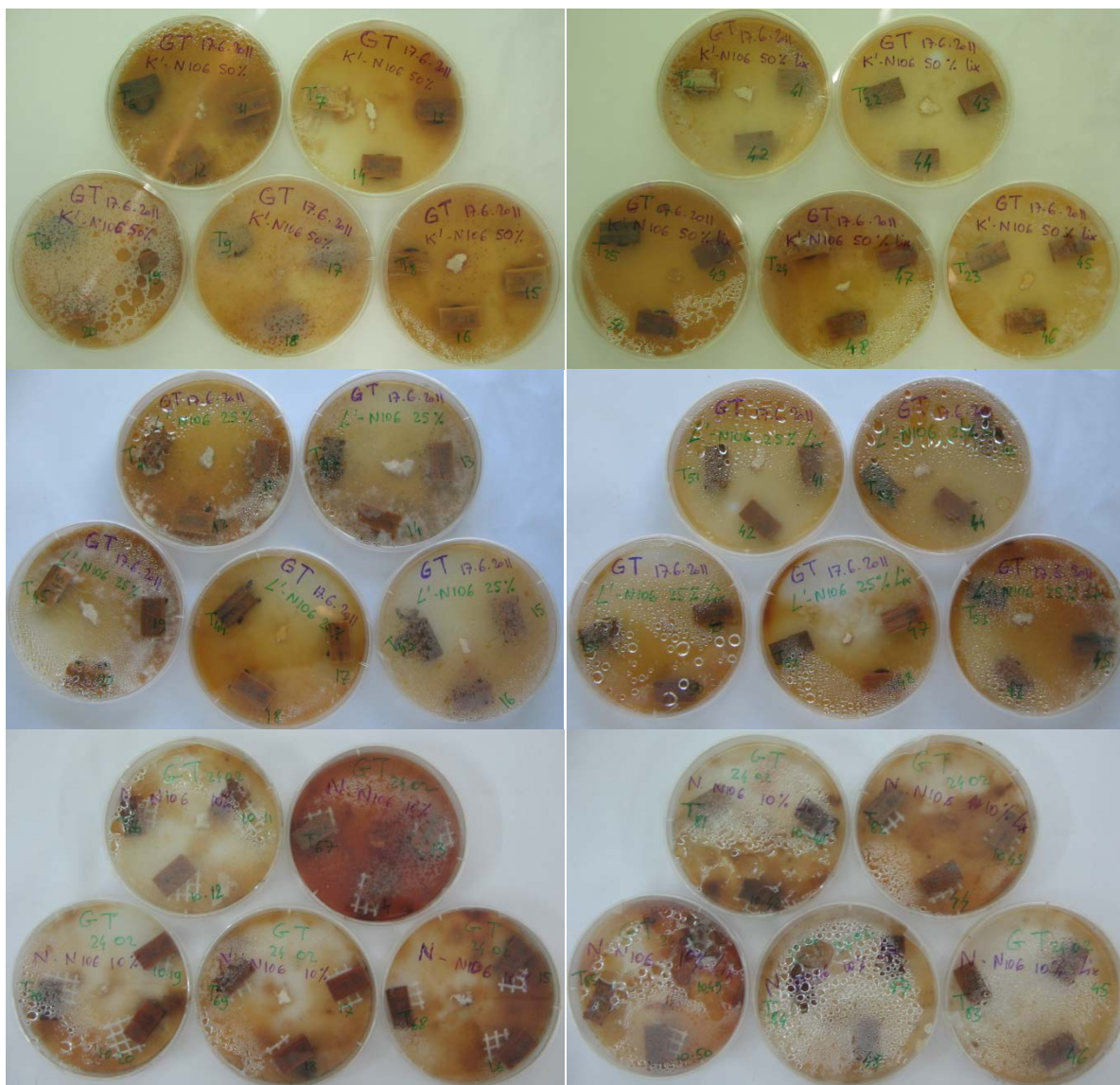


Figure 113 : Photographies des composites à base de N106, lessivés (lix, à droite) ou non (à gauche), soumis à l'attaque de *Gloeophyllum trabeum* (GT) ; 3 concentrations : 50% (haut), 25% (milieu) et 12% (bas)

*Gloeophyllum trabeum* a été moins virulent que dans l'essai précédent : les témoins ont perdu en moyenne 24% et 30% de leur masse pour les essais avec les composites à 25% et 50% ; les photographies de la Figure 113, ci-dessus, montrent que le mycélium de *Gloeophyllum trabeum* ne recouvre pas les échantillons, à l'exception de certains témoins de hêtre. Comme pour *Coriolus versicolor*, les échantillons lessivés ont perdu moins de masse du fait de l'attaque fongique : cette perte de masse diminue de 25% à 8% et de 13% à 3%, respectivement pour les composites à 50% et 25%, à l'issue du cycle de lixiviation, soit 3 à 4 fois moins. Étonnamment, le traitement le moins concentré (25%) a conféré la meilleure résistance à l'attaque de *Gloeophyllum trabeum*. Pour le traitement à 12%, le champignon n'a pratiquement pas dégradé les échantillons, ni traités - 2% à 6% de perte de masse, ni témoins - 1% de perte de masse. Une dégradation si faible ne permet pas de conclure sur ce traitement.

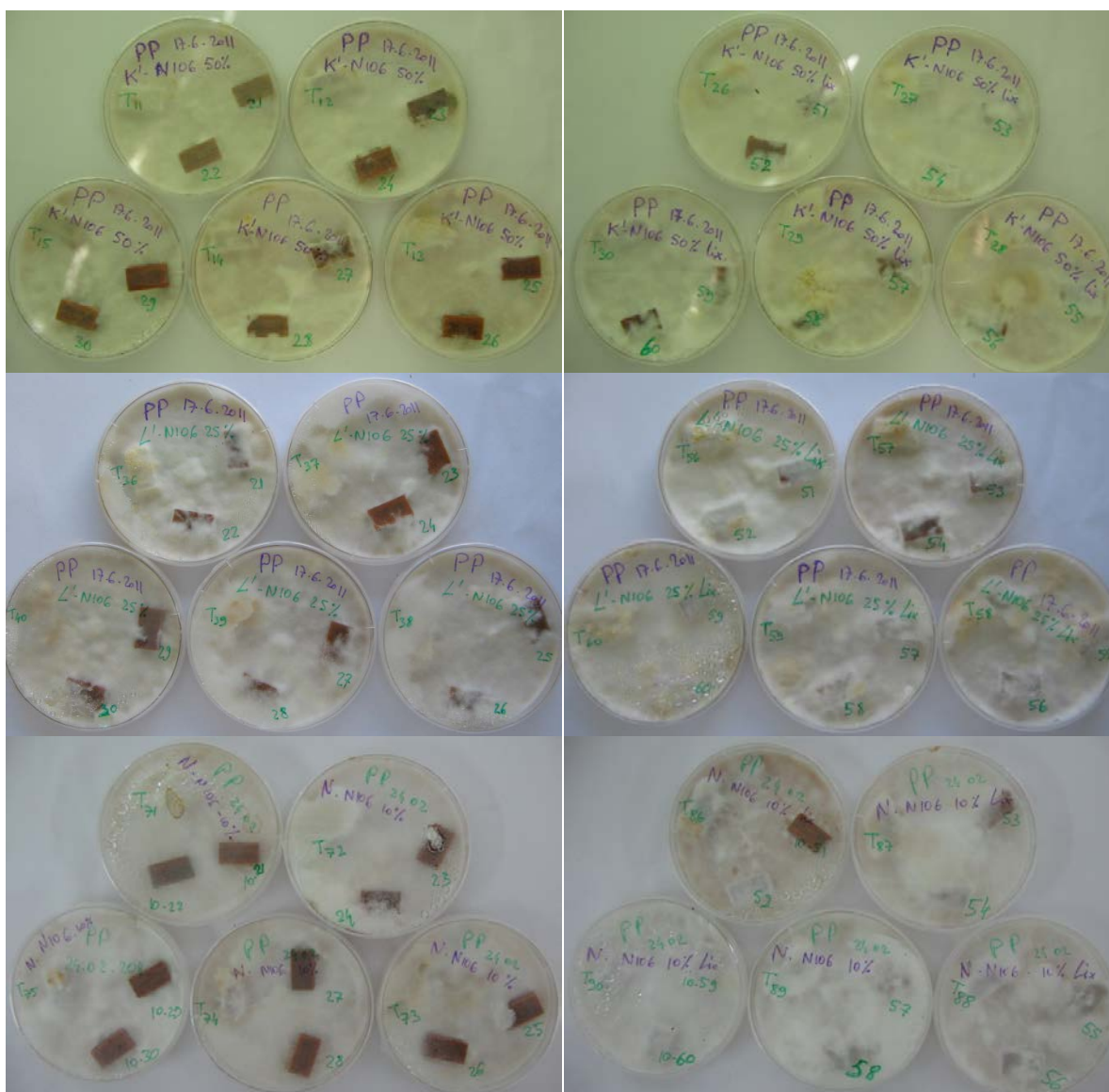


Figure 114 : Photographies des composites à base de N106, lessivés (lix, à droite) ou non (à gauche), soumis à l'attaque de *Poria placenta* (PP) ; 3 concentrations : 50% (haut), 25% (milieu) et 12% (bas)

De même que pour le premier essai, *Poria placenta* a bien dégradé les échantillons témoins, dont les pertes de masse moyennes varient de 59% à 64%. La lixiviation a un effet positif sur les composites à 50%, dans le sens où elle conduit à une diminution des pertes de masse moyennes liées à l'attaque fongique de 23% à 9%. Inversement pour les traitements à 25% et 12% de N106, le lessivage à l'eau induit une augmentation nette des pertes de masse liées à l'attaque de *Poria placenta*: la perte de masse moyenne s'accroît respectivement de 14% à 33% et de 4% à 34% pour les traitements à 25% et 12% du fait de la lixiviation ; ce constat est corrélé à un développement moindre du mycélium sur les échantillons dans les boîtes de Pétri contenant les composites non lessivés, par rapport à celles contenant les échantillons de composites lessivés à l'eau, comme le démontrent les photographies de la Figure 114, ci-dessus. A propos des échantillons non lessivés, comme pour *Coriolus versicolor* et *Gloeophyllum trabeum*, la dilution du N106 amène une réduction de la perte de masse des échantillons de composites : un traitement mettant en œuvre une moindre quantité de monomère confère une meilleure durabilité. Davantage de monomères libres dans les

composites les moins concentrés pourraient expliquer leur meilleure durabilité ; d'autant plus que dans ce cas, la lixiviation a lourdement impacté la résistance des composites à 25% et 12%, ce qui pourrait s'expliquer par le lessivage des monomères libres hydrosolubles. Enfin, les traitements à base de N106 améliorent la résistance du bois face à *Poria placenta* et conduisent à des pertes de masse divisées par un facteur compris entre 1,8 à 15, par rapport aux témoins de hêtre respectifs. La protection apportée est donc extrêmement variable.

**Globalement, pour l'ensemble des essais de biodégradation par les champignons lignivores, les composites à base N106 ont été moins dégradés que les témoins de hêtre. Cependant, les pertes de masse des composites atteignent parfois des niveaux élevés, notamment dans le cas de l'attaque par *Poria placenta*, mais également pour les composites à 50% de N106 de la seconde campagne d'essai dégradé à plus de 20% par *Coriolus versicolor* et *Gloeophyllum trabeum*.**

### *f. Inhibition de la croissance mycélienne par le N106*

Différentes concentrations en monomères de N106 ont été additionnées à la gélose, afin d'étudier l'effet de ce monomère sur la croissance de trois souches fongiques : *Coriolus versicolor*, *Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta*. La Figure 115, ci-contre, expose les courbes de croissance mycélienne sur milieu gélosé pour les différents mycètes étudiés ; les photographies de la Figure 116, page suivante, illustrent le développement de ces trois champignons 6 jours après leur repiquage.

Dans le cas de *Coriolus versicolor*, les champignons repiqués sur le milieu témoin (sans N106) et sur le milieu contenant 0,5% de N106 se sont développés facilement. En présence de 2,5% de N106 dans le milieu gélosé, le mycélium ne s'est développé que dans une seule boîte de Pétri sur cinq. Sa vitesse de croissance a néanmoins été très ralentie : le milieu à 2,5% de N106 a été colonisé environ 5 fois moins rapidement que le milieu témoin. Aucun développement n'a pu être observé sur les milieux contenant plus de 2,5% de N106.

Dans le cas de *Gloeophyllum trabeum*, les champignons repiqués sur le milieu témoin (sans N106) et sur le milieu contenant 0,5% de N106 se sont développés normalement, bien que la croissance ait été réduite sur le milieu contenant 0,5% de N106. En présence de 2,5% de N106 dans le substrat, les mycètes se sont tout de même développés ; en revanche, leur vitesse de croissance a été freinée considérablement : la vitesse de colonisation a été réduite de l'ordre d'un facteur 7 sur les dix premiers jours, par rapport au milieu témoin. De même que pour *Coriolus versicolor*, aucun développement n'a pu être observé sur les milieux contenant plus de 2,5% de N106.

Dans le cas de *Poria placenta*, le développement des champignons a été normal pour le milieu témoin, de même que pour le milieu contenant 0,5% de N106 bien que la vitesse de croissance ait été très légèrement ralentie. A partir de 2,5% de N106 dans le milieu gélosé, le mycélium s'est développé durant les 4 premiers jours suivant l'inoculation, puis la croissance s'est interrompue.

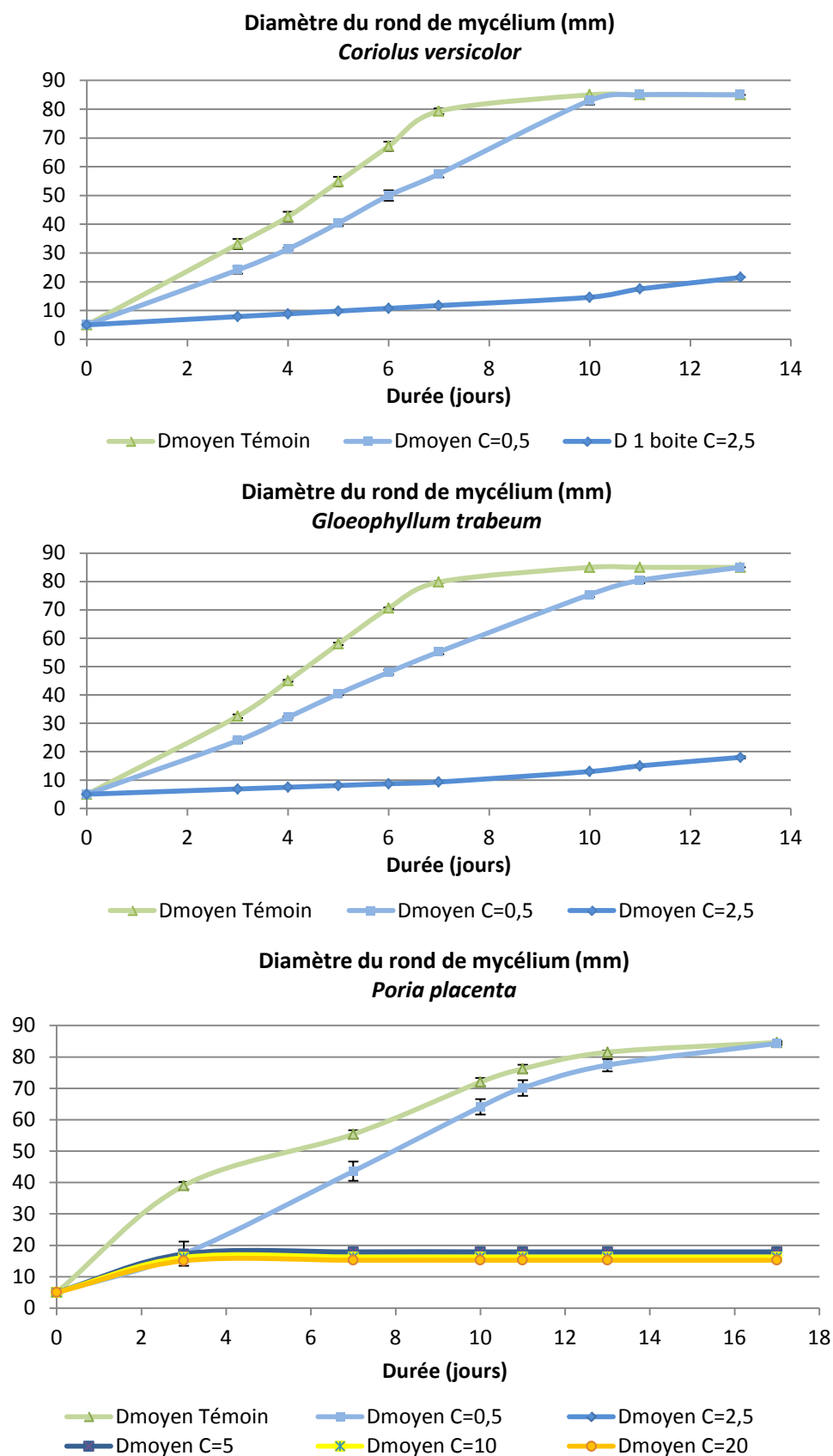
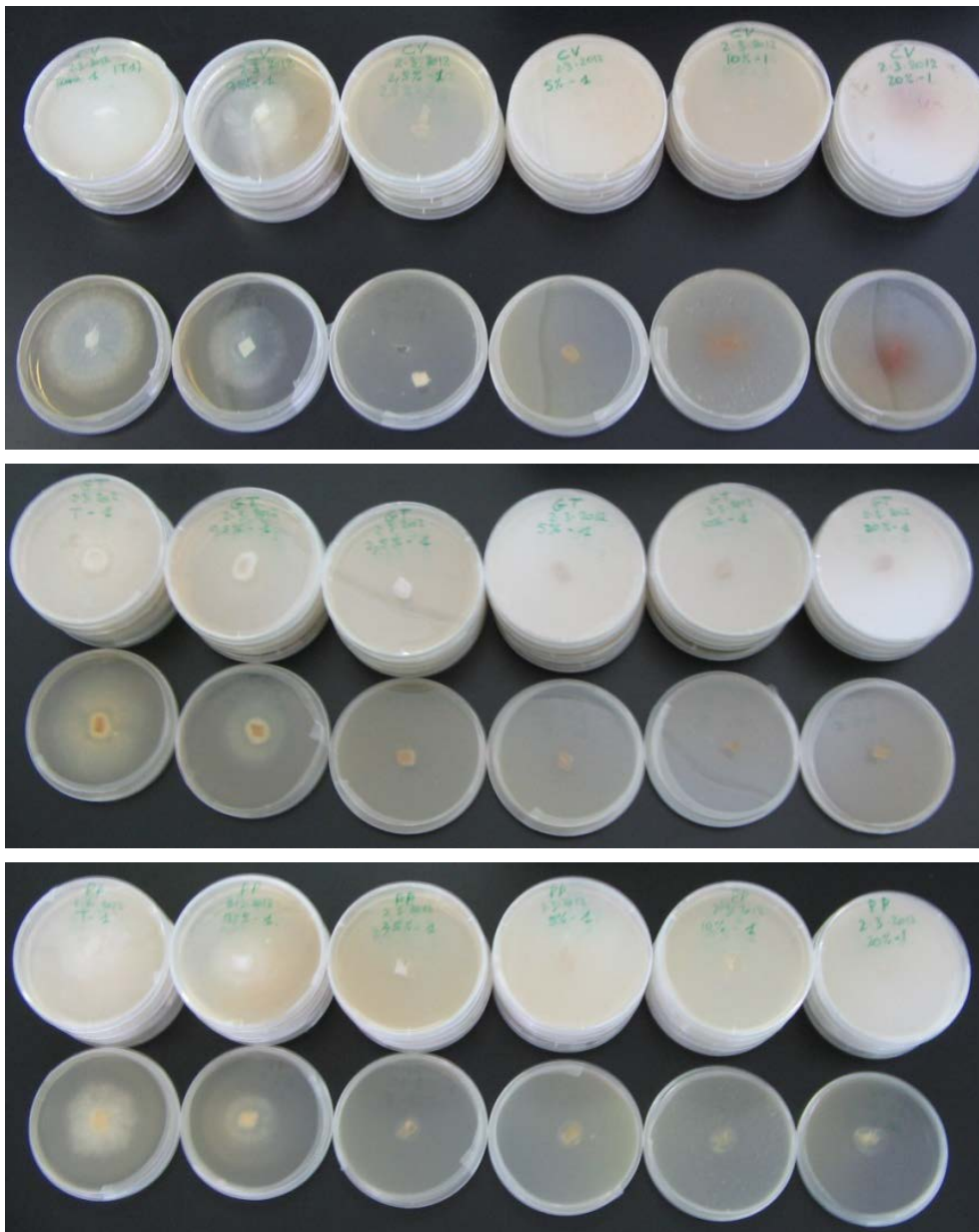


Figure 115 : Graphiques présentant les courbes de croissance mycélienne pour *Coriolus versicolor*, *Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta* sur milieu nutritif MEA (Malt Extract Agar) en présence de différentes concentrations en N106, comprise entre 0,5% et 20%





*Figure 116 : Photographies des boîtes de Pétri du test d'inhibition de croissance mycélienne par le N106, pour Coriolus versicolor (haut), Gloeophyllum trabeum (milieu) et Poria placenta (bas), 6 jours après le début de l'essai*

Finalement, les trois souches fongiques testées se sont montrées sensibles à la présence de monomères de N106 dans le milieu de culture, particulièrement à partir d'une concentration supérieure ou égale à 2,5%. *Poria placenta* semble être la souche la plus sensible, tandis que *Gloeophyllum trabeum* paraît être le mycète le plus résistant.

*II.1.3.4. Bilan sur les produits en phase aqueuse*

Le Tableau 29, ci-dessous, récapitule les principales propriétés résultant des traitements avec les acrylates hydrosolubles. Le fond bleu indique les avantages tandis que le fond gris repère les inconvénients.

*Tableau 29 : Bilan sur les composites fabriqués avec les produits en phases aqueuses*

	<b>APEG</b>	<b>N405</b>	<b>N106</b>
<b>T.I.</b>	≈ 110%	80% - 95%	115% / 135%
<b>T.R.P.</b>	45% / 23%	41% / 24%	70% / 34% / 13%
<b>T.L.</b>	> 40%	> 60%	< 10% dans certains cas
<b>ASE</b>	≈ 30%	≈ 65%	≈ 80%
<b>Dureté Brinell</b>	< hêtre	< hêtre	≈ 5 fois plus que le hêtre
<b>Durabilité</b>	moyenne (variable selon les souches fongiques)	/	moyenne (variable selon les souches fongiques)

Les produits en phase aqueuse s'imprègnent très bien dans le bois et la teneur résiduelle en polymère (T.R.P.) est l'extrait sec du produit imprégné.

L'APEG n'améliore pas ou peu les propriétés du bois ; de plus, il est assez lessivable par l'eau, ce qui compromet son éventuelle utilisation à l'extérieur.

Le N405 permet d'améliorer la stabilité dimensionnelle du bois : l'ASE des traitements à base de N405 a atteint 65% ; en revanche, le N405 est particulièrement sensible à l'eau : le taux de lessivage dépasse 60% dans tous les cas. De plus, la dureté du bois a été affectée par les traitements à base de N405.

Parmi ces produits hydrosolubles, les traitements utilisant le N106 se présentent comme les meilleurs compromis : le polymère résiste relativement bien à l'eau puisque le T.L. peut être inférieur à 10%, la stabilité dimensionnelle est nettement augmentée : l'efficacité antigonflement de certains traitements atteint 80%. La dureté Brinell des composites à base de N106 s'est également accru, jusqu'à valoir cinq fois celle du hêtre témoin. Enfin, la durabilité des composites à base de N106 est améliorée par rapport au hêtre ; cependant, certains mycètes parviennent à dégrader les composites. Ce dernier point est la principale limite au développement de traitement industriel à partir de N106.

**Enfin, le monomère hydrosoluble le plus susceptible d'apporter de « nouvelles propriétés » au bois de hêtre est le N106 : les composites à base de N106 présente un compromis intéressant entre lessivage à l'eau relativement limité, stabilité dimensionnelle élevée et dureté accrue. Le N405 et l'APEG sont trop sensibles à la lixiviation à l'eau ; de plus, ils nuisent à la dureté des composites fabriqués.**

**II.1.4. Composites bois / polymères acryliques à base de produits solubles en phase organique : AISOBOR, AMA<sub>2</sub>O, MATRIFE et THFMA**

Quatre acrylates en phase organique ont été testés. Certains possèdent des groupements hydrophobes pouvant améliorer les propriétés du bois. L'anhydride méthacrylique présente la particularité de pouvoir réagir avec les constituants macromoléculaires du bois.

*II.1.4.1. Description des composites*

**a. Imprégnation et teneur résiduelle en polymère après chauffage**

Les solutions de monomères organiques ont été additionnées de peroxyde de benzoyle à une concentration de 2% dans le but d'initier la polymérisation des monomères.

*Acrylate d'isobornyle (AISOBOR)*

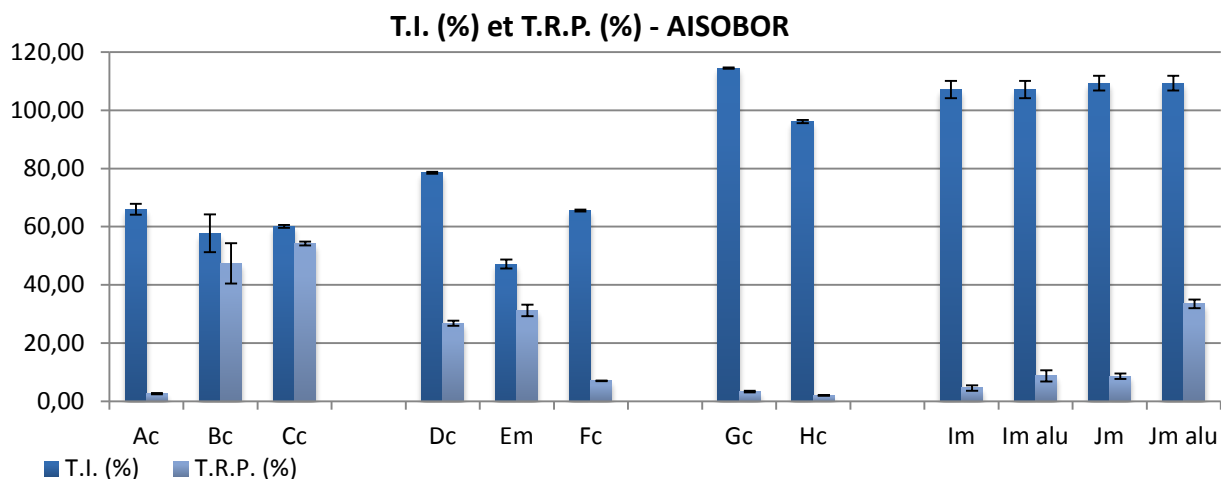
L'acrylate d'isobornyle (AISOBOR) possède un cycle hydrophobe pouvant procurer des propriétés hydrophobes aux composites fabriqués.

Dix traitements ont été réalisés avec l'acrylate d'isobornyle (AISOBOR) : les compositions des solutions d'imprégnation utilisées sont rappelées dans le Tableau 30, ci-dessous. L'AISOBOR a été employé pur (Ac, Bc et Cc), dilué dans des solvants (Dc, Em et Fc) ou mis en émulsion dans l'eau (Gc, Hc, Im, Im alu, Jm et Jm alu).

*Tableau 30 : Paramètres des essais réalisés avec l'AISOBOR (PB : peroxyde de benzoyle, SDS : sodium dodécyl sulfate, AZO : 2,2-azobis-(2-méthylpropionamide)-dihydrochloride, Alu : confinement)*

	<b>Code</b>	<b>Produits</b>	<b>Confinement</b>
AISOBOR	Ac	AISOBOR pur	
	Bc	AISOBOR + PB : 0,5	
	Cc	AISOBOR + PB : 2	
AISOBOR + solvant	Dc	AISOBOR / Méthanol + PB : 2	
	Em	AISOBOR / White-Spirit + PB : 2	
	Fc	AISOBOR / MMA + PB : 2	
Emulsions d'AISOBOR	Gc	Emulsion AISOBOR + SDS + PB : 2	
	Hc	Emulsion AISOBOR + SDS + AZO : 2	
	Im	Emulsion AISOBOR + Disponil + PB : 2	
	Im alu	Emulsion AISOBOR + Disponil + PB : 2	Alu
	Jm	Emulsion AISOBOR + Disponil + AZO : 2	
	Jm alu	Emulsion AISOBOR + Disponil + AZO : 2	Alu

Le graphique de la Figure 117, ci-contre, récapitule les résultats de taux d'imprégnation et de teneur résiduelle en polymère pour les essais utilisant les monomères d'acrylate isobornyle.



*Figure 117 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base d'AISOBOR ; les indices c correspondent aux échantillons de type ASE (50 \* 20 \* 20 mm<sup>3</sup>) et les indices m aux échantillons de types microbiologie (20 \* 10 \* 5 mm<sup>3</sup>)*

Le produit commercial a été utilisé tel quel pour le premier essai (Ac) ; le T.I. obtenu a été moyen : 66%±2% ; en revanche, la T.R.P. a été très faible : 3%±0,5%. Ensuite, le peroxyde de benzoyle a été employé en tant qu'initiateur de la polymérisation pour les essais Bc et Cc. Sa concentration a été de 0,5% pour le traitement Bc, puis 2% pour le traitement Cc. Le T.I. n'a quasiment pas été modifié : il est de l'ordre de 60%. Par contre, l'addition de l'initiateur a permis une bonne rétention du produit dans le bois. De plus, un accroissement significatif de la T.R.P. de 47%±7% à 54%±1% a été constaté pour une augmentation de la concentration en initiateur de 0,5% à 2%, respectivement. Ainsi, l'augmentation de la concentration en initiateur a induit une réduction des pertes par évaporation de monomères de 18% (Bc) à 10% environ (Cc).

La concentration de 2% en peroxyde de benzoyle a été retenue pour les essais suivants.

L'AISOBOR a été dilué dans le méthanol (Dc) : cette dilution a été effectuée afin d'imprégner les parois des cellules du bois, le méthanol étant un solvant gonflant. Cela a permis une augmentation du T.I. à 80%, mais a induit une diminution de la T.R.P. à 33% : l'imprégnation a été meilleure, mais pas la rétention du produit.

Le traitement Em a été réalisé avec l'AISOBOR dilué dans le white-spirit ; cette dilution a engendré la baisse des T.I. et T.R.P. à 47% et 31%, respectivement. Ce solvant a simplement permis d'économiser le monomère d'AISOBOR. Un tel essai a permis l'étude des performances d'un traitement impliquant une plus faible quantité de polymère.

Dans le but de valoriser le méthacrylate de méthyle (MMA) et pour minimiser la quantité d'AISOBOR mise en jeu, un essai de copolymérisation a été tenté. 2% de peroxyde de benzoyle ont été ajouté au mélange AISOBOR / MMA : 10 / 90 ; le T.I. a été moyen : 66%, mais la volatilité des produits a été une nouvelle fois problématique ; finalement, la T.R.P. a été très faible : 7%. Néanmoins, cet essai a été réalisé sans confinement des éprouvettes.

Il aurait été intéressant de reproduire le traitement en emballant les éprouvettes dans du papier aluminium avant l'étape de chauffage, ou en employant du MMA prépolymérisé.



Quatre traitements ont mis en œuvre des émulsions. Deux types de tensio-actifs ont été employés : le sodium dodécyl sulfate (SDS) à 2% pour les essais Gc et Hc, et un mélange de tensio-actifs Disponil fourni par Arkema (FES77 / AFX3070 : 2 / 1) à 6% pour les essais Im et Jm. Les initiateurs utilisés ont été le peroxyde de benzoyle (2%), pour les essais Gc et Im et le 2,2-azobis-2-méthylpropionamide-dihydrochloride (2%) pour les essais Hc et Jm. Les émulsions contenant le peroxyde de benzoyle ont été beaucoup moins stables dans le temps que celles contenant l'initiateur azoïque hydrosoluble.

Toutes les émulsions ont permis d'obtenir de très bons T.I., compris entre 96% et 114%, mais le chauffage des composites a posé problème, car la T.R.P. n'a été que de 2% à 9% pour les éprouvettes non emballées dans le papier aluminium (Gc, Hc, Im et Jm). La volatilité des monomères semble être la principale limite à l'utilisation d'émulsions à base d'AISOBOR. Du papier aluminium a été utilisé pour emballer les éprouvettes des traitements Jm (Jm alu) et Im (noté Im alu), de manière à confiner le monomère lors du chauffage : la T.R.P. a été supérieure à celle d'éprouvettes issues des mêmes traitements, mais n'ayant pas été emballées. Plus particulièrement, la T.R.P. a augmentée de 9% à 34% pour le traitement Jm du fait du confinement qui a permis de limiter les pertes de monomère par évaporation.

Ce traitement en émulsion avec « confinement » des éprouvettes imprégnées lors du chauffage (Jm alu), apparaît comme le plus efficace parmi les différents essais en émulsions réalisés. Par ailleurs, l'utilisation d'un autoclave, qui combinerait pression et chaleur dans une enceinte fermée, pourrait permettre de réduire significativement les pertes par évaporation de monomères volatils.

*Anhydride méthacrylique (AMA<sub>2</sub>O)*

L'anhydride méthacrylique, en plus de pouvoir polymériser, présente la particularité de pouvoir réagir avec les macromolécules du bois. En ce sens, la triéthylamine (TEA) a été employée dans le but de catalyser le greffage de l'anhydride méthacrylique sur les groupements hydroxyles des constituants macromoléculaires du bois.

*Tableau 31 : Paramètres des essais réalisés avec l'anhydride méthacrylique*

<b>Produits</b>	<b>Code</b>	<b>Produits</b>	<b>Confinement</b>
	Ac	AMA <sub>2</sub> O	
AMA <sub>2</sub> O	Bc	AMA <sub>2</sub> O + PB : 0,5	
	Cc	AMA <sub>2</sub> O + PB : 2	
AMA <sub>2</sub> O + solvant	Dc	AMA <sub>2</sub> O / Méthanol + PB : 2	
	Em	AMA <sub>2</sub> O / White spirit + PB : 2	
AMA <sub>2</sub> O + TEA	Fc	AMA <sub>2</sub> O + TEA : 1	
	Gc	AMA <sub>2</sub> O + TEA : 1	
	Gc alu	AMA <sub>2</sub> O + TEA : 1	Alu
AMA <sub>2</sub> O + TEA + PB	Hc	AMA <sub>2</sub> O + TEA : 1 + PB : 2	
	Hc alu	AMA <sub>2</sub> O + TEA : 1 + PB : 2	Alu

Huit solutions d'imprégnation à base d'anhydride méthacrylique (AMA<sub>2</sub>O) ont été préparées : les différentes compositions sont décrites dans le Tableau 31, ci-dessus. L'AMA<sub>2</sub>O a été imprégné « pur », avec initiateur de polymérisation, ou dilué dans des solvants ; par ailleurs, le

greffage de cet anhydride sur les constituants du bois a été tenté avec la triéthylamine (TEA). Les taux d'imprégnation et teneurs résiduelles en polymère sont illustrés sur le graphique de la Figure 118, ci-dessous.

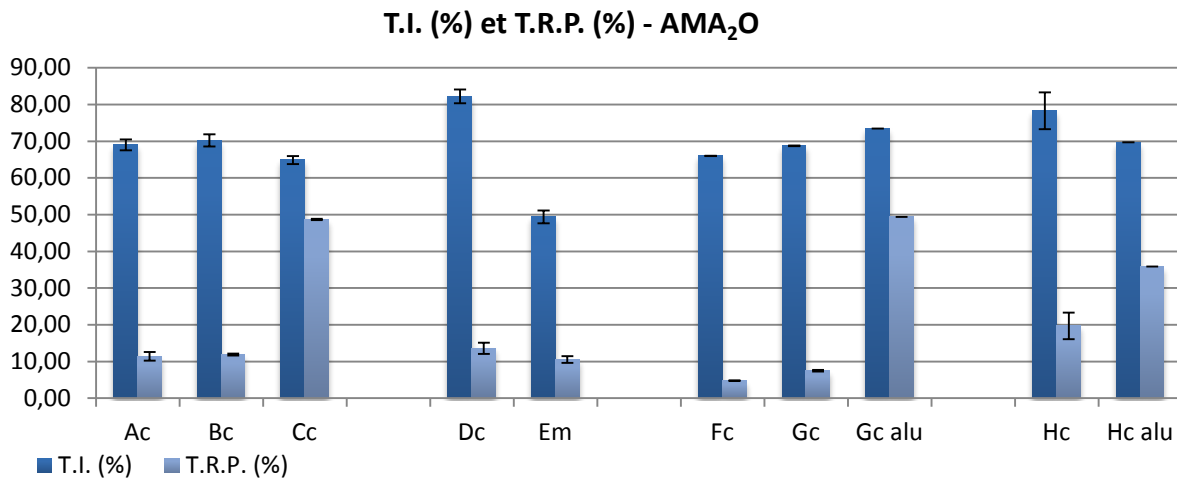


Figure 118 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base d'anhydride méthacrylique ; les indices c correspondent aux échantillons de type ASE (50\*20\*20 mm<sup>3</sup>) et l'indice m aux échantillons de types microbiologie (20\*10\*5 mm<sup>3</sup>)

Le premier essai avec l'anhydride méthacrylique a été réalisé sans initiateur de la polymérisation (Ac) ; malgré un T.I. de l'ordre de 70%±1,5%, la T.R.P. n'a été que de 11%±1%, du fait de l'évaporation des monomères constatée lors du chauffage.

Du peroxyde de benzoyle a alors été additionné à l'anhydride méthacrylique dans le but d'initier la polymérisation des monomères (Bc, Cc, Dc et Em) ; deux concentrations ont été testées : 0,5% pour le traitement Bc et 2% pour les autres traitements (Cc, Dc et Em).

Le T.I. n'a pas été modifié par la présence de l'initiateur : il vaut entre 65% et 70%. Par contre, la T.R.P. a été largement améliorée avec 2% de peroxyde de benzoyle : en effet, l'augmentation de la concentration en initiateur de 0,5% à 2% a permis d'améliorer la T.R.P. de 12% à 49%, respectivement.

Le traitement Dc a mis en œuvre l'anhydride méthacrylique dilué dans le méthanol. Le but de cette dilution était d'imprégner les parois des cellules en profondeur, car le méthanol est un solvant gonflant : le T.I. a effectivement été amélioré, dépassant 80%. A l'inverse, la T.R.P. a été affectée : elle chute à 14%. Il est probable que l'anhydride méthacrylique a réagi avec le méthanol selon une réaction d'estérification, aboutissant à la production de méthacrylate de méthyle (MMA) et d'acide méthacrylique.

Le traitement Em a impliqué l'anhydride méthacrylique dilué dans le white-spirit. L'objectif d'une telle dilution était d'étudier les performances d'un traitement impliquant une plus faible quantité de polymère. Il en a résulté un faible T.I., inférieur à 50%, et une T.R.P. de 11%.

Ces deux essais de dilution dans le méthanol et dans le white-spirit ont montré que l'anhydride méthacrylique s'évaporait davantage en présence de solvant que lors de l'utilisation de monomères « purs » ; ces solutions ne sont donc pas attractives.

Les anhydrides d'acides sont issus de la réunion de deux fonctions acides carboxyliques suivant une réaction de déshydratation, ils donc sont réactifs vis-à-vis de l'eau. C'est la raison pour laquelle il n'a pas été possible d'utiliser l'AMA<sub>2</sub>O en émulsion dans l'eau.

En revanche, le greffage de l'anhydride méthacrylique sur les constituants du bois peut être envisagé : il a été étudié dans les essais Fc et Gc. La triéthylamine (TEA, 1%) a été additionnée à l'anhydride méthacrylique afin de permettre le greffage des monomères sur les groupements hydroxyles des constituants du bois, et non pas dans le but d'initier la polymérisation.

Les T.I. ont été compris entre 66% et 73%. La T.R.P. été comprise entre 5% et 7% lors des essais Fc et Gc : cela atteste une évaporation importante des monomères avant la polymérisation ; par ailleurs, si le greffage de l'anhydride sur le bois a lieu, il reste très limité. La moitié des éprouvettes issues du traitement Gc a été emballée dans du papier aluminium (Gc alu) afin de créer une atmosphère confinée, ce qui a limité l'évaporation des monomères : ainsi, la T.R.P. a été augmentée à 36% du fait du confinement.

Finalement, un dernier essai a été réalisé avec l'anhydride méthacrylique : la solution employée pour le traitement Hc se composait des monomères d'anhydride méthacrylique additionnés de 1% de TEA et de 2% de peroxyde de benzoyle, ceci dans le but de combiner les actions du catalyseur et de l'initiateur, afin d'obtenir des polymères greffés chimiquement sur le bois. Ce mélange permet d'accroître la T.R.P., par rapport à la triéthylamine seule. De même que pour l'essai Gc, le confinement dans le papier aluminium (Gc alu) a permis d'accroître la T.R.P. de 20% à 36%.

### Méthacrylate de trifluoroéthyle (MATRIFE)

Trois essais ont été réalisés avec le méthacrylate de trifluoroéthyle (MATRIFE). Ce monomère comporte un groupement trifluoroéthyle, particulièrement hydrophobe du fait de la présence des trois atomes de fluor. Les valeurs des T.I. et des T.R.P. sont présentées sur le graphique de la Figure 119, ci-dessous. Dans tous les cas, le peroxyde de benzoyle (2%) a été employé en tant qu'initiateur de la polymérisation, et un emballage en papier aluminium a été utilisé afin de confiner le produit lors du chauffage et ainsi limiter son évaporation.

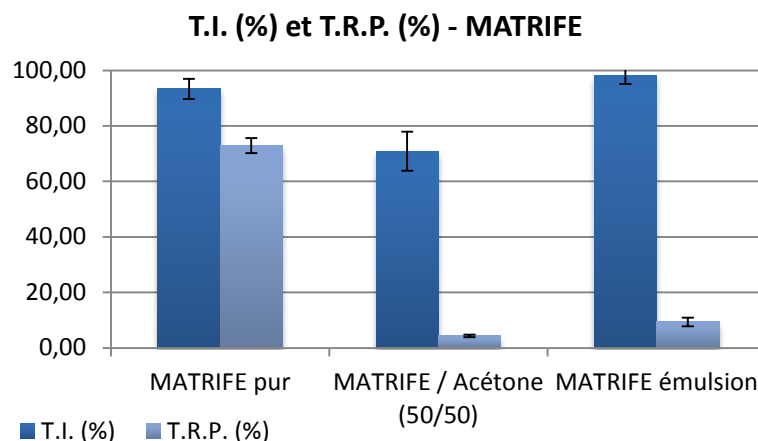


Figure 119 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base de MATRIFE

Dans le premier cas, le MATRIFE a été imprégné pur. Le T.I. atteint  $93\% \pm 2\%$ , et la T.R.P.  $73\% \pm 1,4\%$ . L'évaporation de monomère lors du chauffage est relativement importante, malgré le confinement. Il est probable que la papillote réalisée pour cet essai n'était pas complètement étanche, d'où de potentielles fuites de monomères vaporisés.

Le MATRIFE a été, d'une part, dilué à 50% dans l'acétone, afin d'économiser les monomères et pour l'effet gonflant de l'acétone vis-à-vis des fibres du bois, et d'autre part émulsionné à 50% dans l'eau à l'aide du mélange de tensioactifs Disponil AFX3070 (1%) et FES77 (2%). Les T.I. ont été de  $71\% \pm 3,5\%$  et  $98\% \pm 1,5\%$  respectivement. En revanche, une évaporation importante des monomères a pu être constatée, ce qui a engendré de faibles T.R.P., de  $4,4\% \pm 0,3\%$  et  $9,4\% \pm 0,8\%$ , respectivement. Ainsi, la dilution dans l'acétone ou l'émulsion dans l'eau n'ont pas donné de résultats encourageants.

### Méthacrylate de tétrahydrofurfuryle (THFMA)

Trois essais ont été réalisés avec le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle (THFMA). Ce monomère présente un cycle furane, qui peut améliorer sa solubilité dans l'acétone, mais le rend insoluble dans l'eau. Les valeurs des T.I. et des T.R.P. sont présentées sur le graphique de la Figure 120, ci-dessous. Dans tous les cas, le peroxyde de benzoyle (2%) a été employé en tant qu'initiateur de la polymérisation, et un emballage en papier aluminium a été utilisé afin de confiner le produit lors du chauffage et ainsi limiter son évaporation.

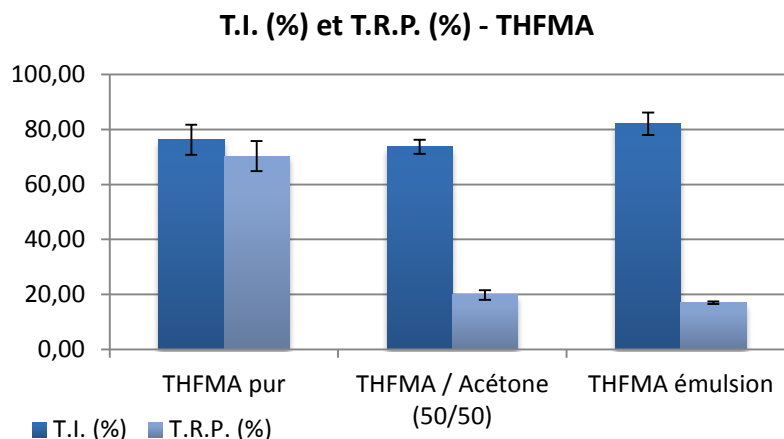


Figure 120 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base de THFMA

Dans le premier cas, le THFMA a été imprégné pur. Le T.I. atteint  $76\% \pm 2,7\%$ , et la T.R.P.  $70\% \pm 2,7\%$ . L'évaporation de monomère lors du chauffage est bien limitée par le confinement (notamment par rapport au MATRIFE).

Le THFMA a par ailleurs été dilué à 50% dans l'acétone, et mis en émulsion à 50% dans l'eau, en utilisant le mélange de tensioactifs Disponil AFX3070 (1%) et FES77 (2%). Les T.I. ont été de  $74\% \pm 1,3\%$  et  $82\% \pm 2\%$  respectivement. Là encore, la volatilité des monomères cause leur évaporation partielle. Cela induit des T.R.P. de  $20\% \pm 0,9\%$  et  $17\% \pm 0,2\%$ , respectivement. Ni les résultats la dilution dans l'acétone, ni ceux l'émulsion dans l'eau ne sont vraiment encourageants.

### b. Aspect du bois

Par comparaison avec les témoins de hêtre non traités, dont l'aspect est illustré par la Figure 121, ci-dessous, certains traitements ont légèrement modifié la couleur du bois de hêtre, ou lui confèrent un aspect brillant.



Figure 121 : Photographie du bois de hêtre non traité ; face tangentielle (à gauche) et face radiale (à droite)

Le touché du matériau a été inégalement modifié selon les traitements : parfois, la surface est à peine modifiée alors que dans certains cas, elle a été complètement plastifiée. Les composites à base d'AI SOBOR sont présentés ci-dessous, Figure 122 ; leur aspect est semblable à celui du hêtre, à l'exception des traitements en dilution dans le white-spirit ou en émulsion et avec confinement (Jm alu), qui provoquent une plastification de la surface du composite qui était en contact avec le papier aluminium assurant le confinement.



Figure 122 : Photographies des composites préparés à partir d'AI SOBOR – de gauche à droite, en haut : sans initiateur (Ac), avec 0,5% de PB (Bc), dilué dans le méthanol (Dc), le white-spirit ou le MMA (Fc) ; en bas : émulsion dans l'eau stabilisée par les tensioactifs SDS (Gc et Hc) ou Disponil (Im et Jm), l'initiateur de polymérisation étant le PB pour les essais Gc et Im, et l'azoïque hydrosoluble pour les essais Hc, Jm et Jm alu (en bas à droite)

La Figure 123, ci-contre expose les composites préparés à partir d'anhydride méthacrylique ; les échantillons présentent des teintes variables, mais proches. Le traitement avec 2% de peroxyde de benzoyle, de même que la dilution dans le méthanol, produisent des zones plastifiées peu régulières en surface des composites.





Figure 123 : Photographie des composites préparés à partir d'anhydride méthacrylique – de gauche à droite : sans initiateur, 0,5% de PB, 2% de PB, dilué dans le méthanol ou dans le white-spirit, avec 1% de TEA et enfin avec 1% de TEA et 2% de PB



Figure 124 : Photographies des composites à base de MATRIFE ; à gauche : face supérieure, à droite : face inférieure, et de gauche à droite : MATRIFE pur (29, 30), MATRIFE / acétone (41, 42) et émulsion de MATRIFE (53, 54)

Les traitements mettant en œuvre le MATRIFE ou le THFMA, illustrés par la Figure 124, ci-dessus, et la Figure 125, ci-dessous, ont tendance à foncer la couleur claire originelle du hêtre, qui devient orangée ; la maillure caractéristique du hêtre a été préservée du fait de la transparence des polymères synthétisés.

Les composites préparés avec le MATRIFE ou le THFMA purs, ou avec les dilutions dans l'acétone et les émulsions dans l'eau présentent une surface relativement plastifiée.

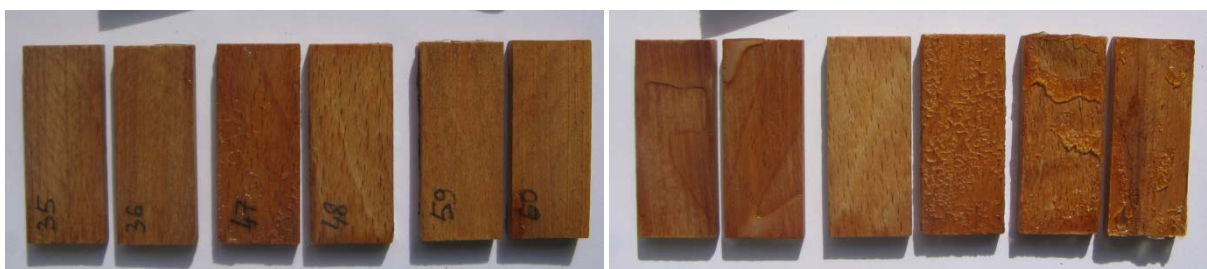
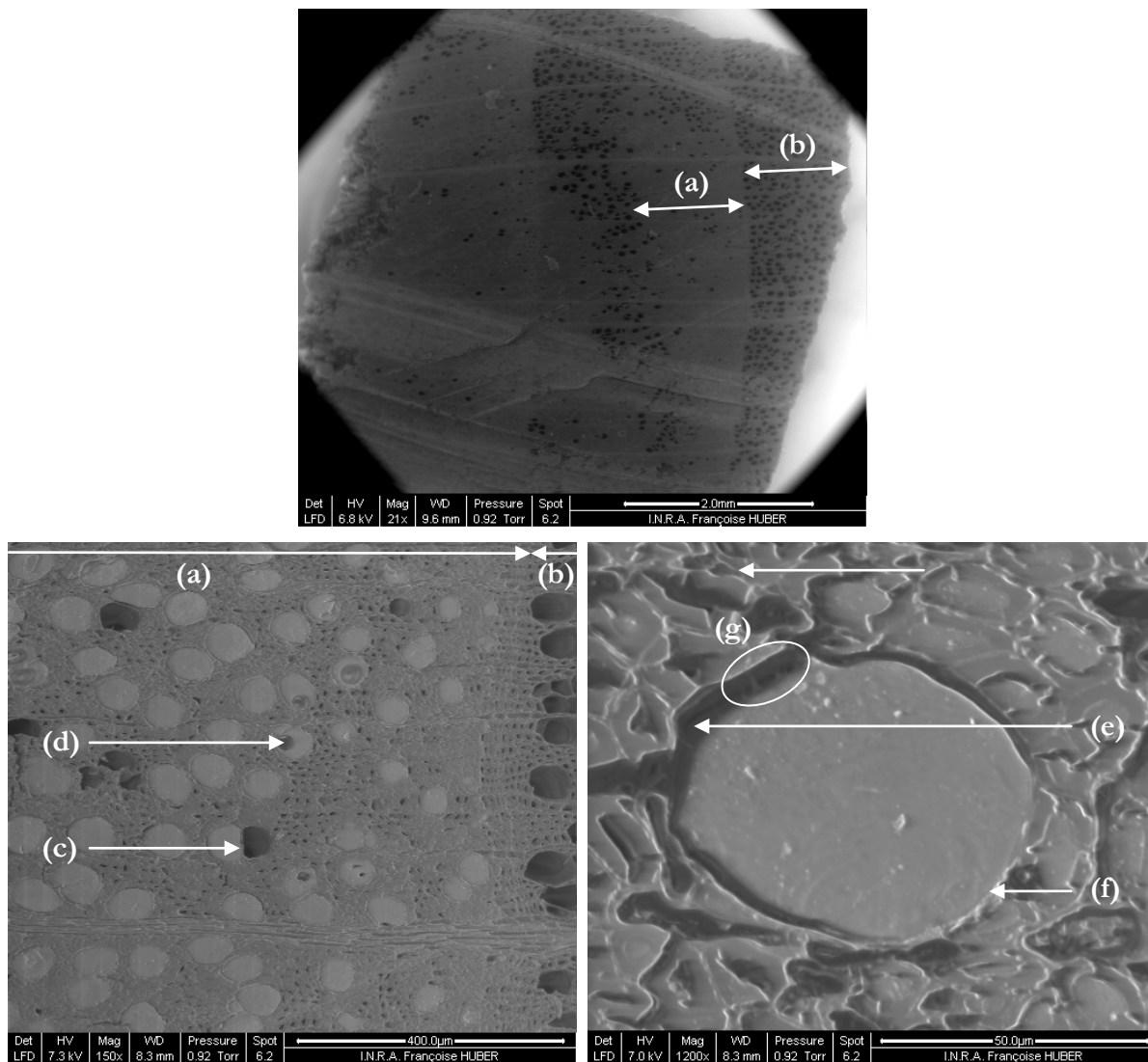


Figure 125 : Photographies des composites à base de THFMA ; à gauche : face supérieure, à droite : face inférieure, et de gauche à droite : THFMA pur (35, 36), THFMA / acétone (47, 48) et émulsion de THFMA (59, 60)

*II.1.4.2. Interactions bois / polymère*

**a. Localisation du polymère dans le bois**

Le composite à base d'AISOBOR issu du traitement Cc a été étudié en détails à l'aide d'un microscope électronique dans le but de déterminer la localisation du polymère dans la structure du bois.



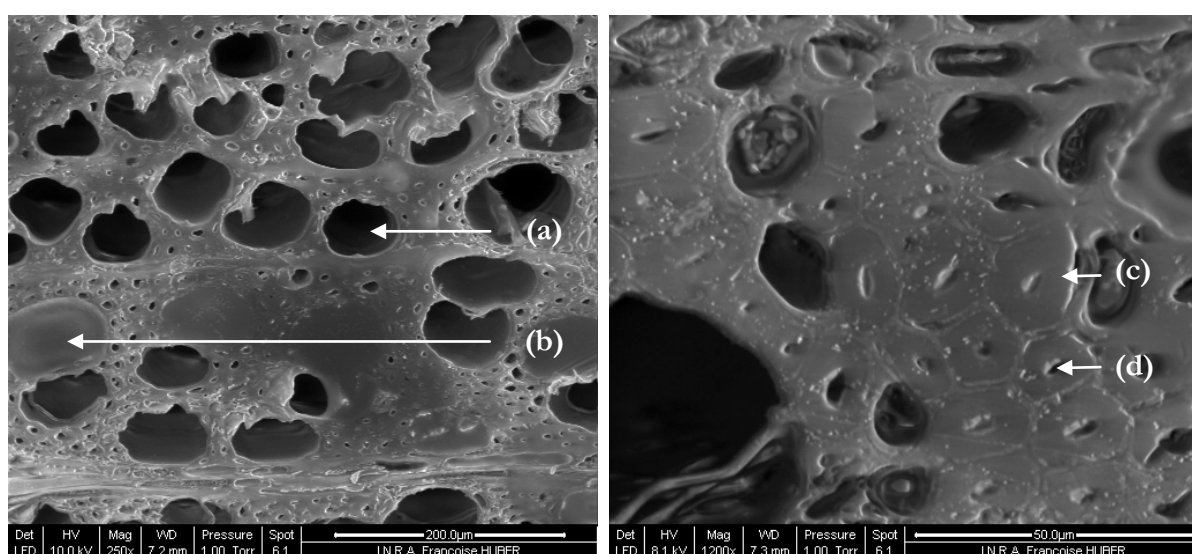
*Figure 126 : Micrographies de coupes transversales de hêtre imprégné d'AISOBOR vues au microscope ESEM ; grossissements :  $\times 21$  (en haut),  $\times 150$  (à gauche) et  $\times 1200$  (à droite) ; (a) : bois final bien imprégné, (b) : bois initial peu imprégné, (c) : vaisseau vide et vaisseau plein accolés, (d) : bulles d'air dans le polymère, (e) : décollement du polymère de la paroi, (f) : contact intime polymère / paroi, (g) : « liens » polymère / paroi*

La micrographie du haut de la Figure 126, ci-dessus, montre une vue d'ensemble de la coupe transversale. L'imprégnation n'a pas été complètement homogène : l'ensemble des vaisseaux du bois final a été bien imprégnés (a), ce qui n'est pas le cas d'une partie du bois initial, mal imprégnée (b). De même, les fibres ont été plus ou moins bien imprégnées. Les monomères d'AISOBOR n'ont pas semblé capables de traverser la paroi des cellules ; en effet, la



micrographie en bas à gauche montre deux vaisseaux accolés : l'un vide et l'autre plein (c) ; de même, les monomères ne sont pas passés d'une fibre à un vaisseau. Ces observations laissent supposer que les monomères n'ont transité que par la porosité ouverte, c'est-à-dire par les vaisseaux, et que la solution d'imprégnation a suivi les mêmes voies de circulation que celles utilisées par la sève. Quelques bulles d'air sont visibles au sein du polymère localisé dans les vaisseaux (d).

On constate un bon remplissage des lumens par le polymère sur la micrographie en bas à droite de la Figure 126, mais l'adhérence de celui-ci aux parois semble relativement faible. En effet, un décollement du polymère de la paroi cellulaire est visible sur le grossissement 1200 (e) ; néanmoins, ce décollement a pu être provoqué par le passage de la lame du microtome, car en d'autres lieux de la micrographie, le contact polymère/paroi cellulaire semble intime (f). Finalement, quelques « liens » entre polymère et paroi du vaisseau peuvent être distingués sur ce fort grossissement, entourés en blanc (g).



*Figure 127 : Micrographies des composites à base d'anhydride méthacrylique (Cc) ; grossissement :  $\times 250$  et  $\times 1200$  ; (a) : vaisseau vide, (b) : vaisseau rempli de polymère, (c) : paroi gonflée, (d) : lumière d'une fibre à peine visible*

Les micrographies de la Figure 127, ci-dessus, illustrent la structure du composite préparé à partir d'anhydride méthacrylique. D'après le plus faible grossissement, les vaisseaux sont majoritairement vides (a) ; néanmoins, certains vaisseaux, distingués sur une ligne horizontale au milieu de la micrographie, contiennent le polymère (b).

Le plus fort grossissement montre les fibres du bois en coupe transversale : leur paroi semble complètement gonflée (c), et la lumière en leur milieu est quasiment invisible (d). L'anhydride méthacrylique polymérisé se retrouve davantage dans les parois cellulaires que dans les lumens.

### b. Caractérisations chimiques

Ces méthodes de caractérisation permettent de mettre en évidence la présence des produits dans le bois, ainsi que leur éventuelle polymérisation.

#### Vérification de la polymérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres obtenus pour le témoin de bois, le polymère d'AIOSBOR et le composite à base d'AIOSBOR ont été comparés afin de mettre en évidence la polymérisation des monomères et la présence du polymère dans le composite. Les spectres du bois de hêtre témoin et du composite à base d'AIOSBOR sont donnés ci-après, Figures 128 et 129.

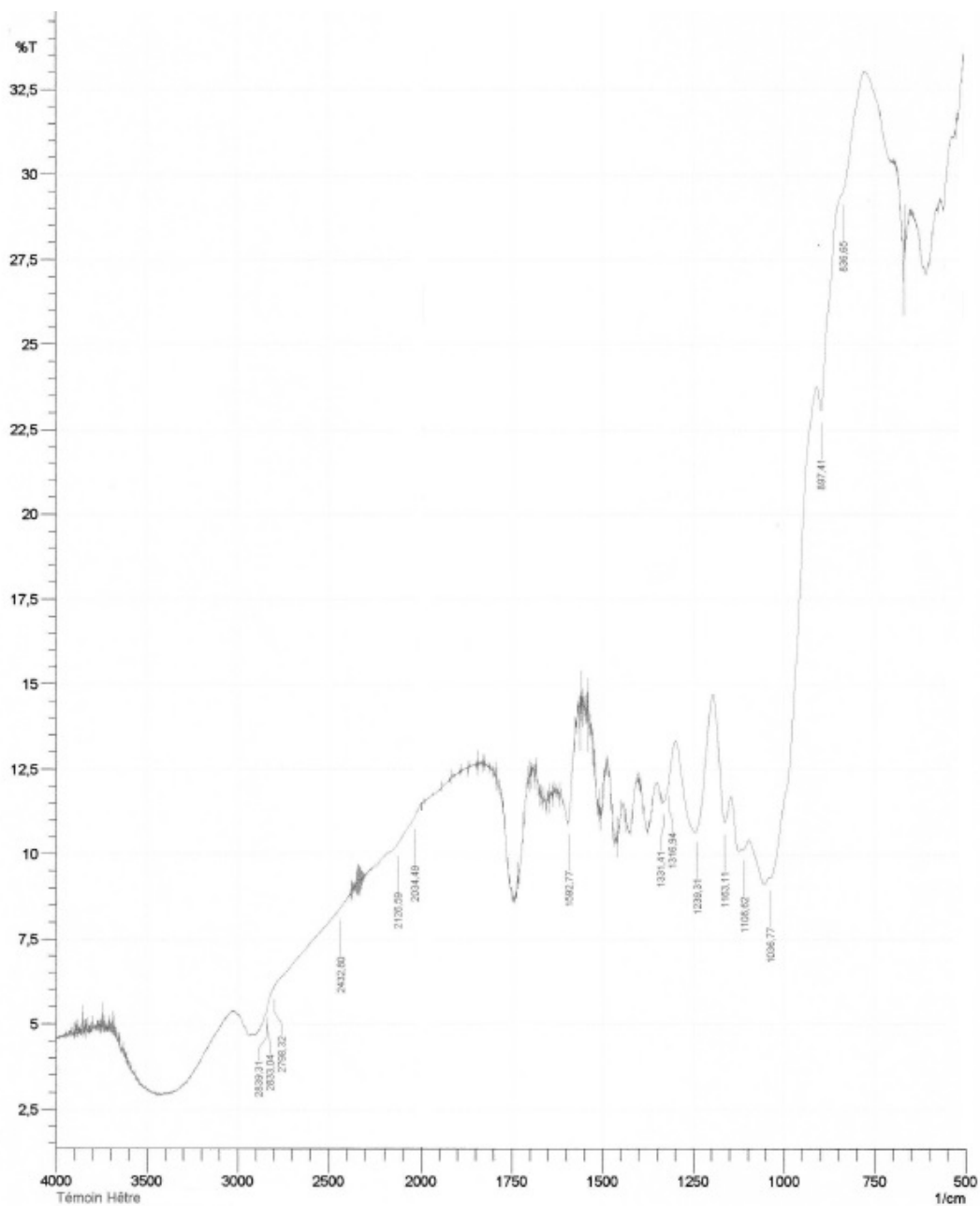


Figure 128 : Spectre infrarouge du bois de hêtre non traité

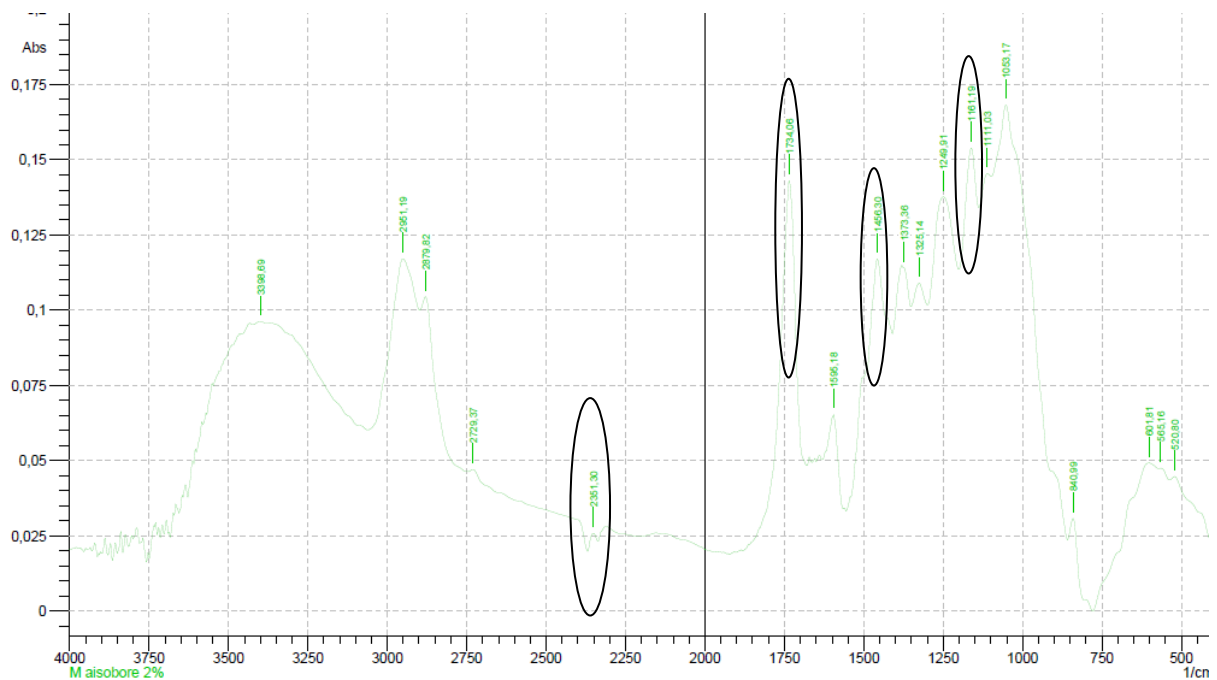


Figure 129 : Spectre infrarouge du composite à base d'AISOBOR (+PB 2%)

Le spectre du polymère d'AISOBOR montre :

- une bande d'absorption très marquée vers  $1730\text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupement carbonyle (C=O) de la fonction ester selon Cétin (2000) (173), ou Soullounganga *et al.* (2003) (158). Elle serait inférieure de  $20\text{ cm}^{-1}$  à  $30\text{ cm}^{-1}$  si la double liaison n'avait pas polymérisé du fait d'un phénomène de conjugaison entre le carbonyle et la double liaison alcène
- une bande d'absorption à  $1160\text{ cm}^{-1}$ ; elle indique une présence importante des liaisons de type C-O, notamment celle des esters
- des traces de monomères : la bande d'absorption à  $3007\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de valence de =C-H; les bandes d'absorption à  $970\text{ cm}^{-1}$ ,  $942\text{ cm}^{-1}$  et  $841\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation hors du plan de =C-H (215)
- des bandes à  $1370\text{ cm}^{-1}$  et  $1390\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation dans le plan des atomes de -CH<sub>3</sub> ou de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-; ces bandes sont intenses, car il y a trois groupements méthyles sur le monomère d'AISOBOR, dont deux sur le même atome de carbone (216)
- une bande vers  $1455\text{ cm}^{-1}$ , qui peut correspondre à la vibration de déformation hors du plan de -CH<sub>2</sub>- ou à la vibration de déformation asymétrique dans le plan des atomes de -CH<sub>3</sub>
- la bande à  $2954\text{ cm}^{-1}$  peut correspondre aux vibrations de valence de H-C.

Ces bandes présentes sur le spectre du polymère d'AISOBOR sont également présentes sur le spectre du composite à base d'AISOBOR, alors qu'elles n'apparaissent pas ou peu sur le spectre du bois témoin. Ainsi, la caractérisation FTIR apporte des preuves de la présence et de la polymérisation de l'AISOBOR dans les composites. La présence d'une faible proportion de monomères résiduels, à la fois dans le polymère et dans le composite, a également été mise en évidence. Par ailleurs, on constate que le spectre du composite comporte les mêmes bandes que celles des spectres du témoin et du polymère : seule l'amplitude de ces bandes varie.

L'anhydride méthacrylique est une molécule symétrique ; néanmoins, le produit obtenu à l'issue de sa polymérisation est dissymétrique ; trois bandes entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$  indiquent les différents types de liaisons C=O, dont certaines sont conjuguées avec une liaison C=C : l'anhydride méthacrylique a bien polymérisé. De plus, il ne semble pas y avoir de traces de monomère résiduel.

Le greffage de l'anhydride méthacrylique catalysé par la triéthylamine (TEA) n'est pas évident à mettre en évidence par la spectroscopie infrarouge ; en effet, les fonctions chimiques ajoutées sont semblables à celles naturellement présentes dans le bois.

### Détermination du degré de polymérisation par analyse chromatographique d'exclusion stérique

De même que pour les monomères hydrosolubles, l'analyse chromatographique d'exclusion stérique (Gel Permeation Chromatography, GPC) a permis de déterminer la masse molaire des polymères, et par suite, leur degré de polymérisation (DP). Les échantillons de composites issus des traitements Cc (AMA<sub>2</sub>O) et Dc (AISOBOR) ainsi que des polymères isolés ont été analysés par GPC.

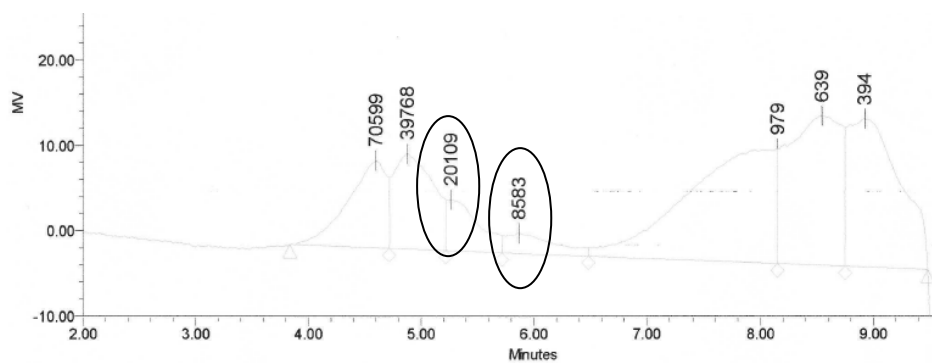
Le chromatogramme du hêtre témoin non imprégné extrait au DMF (Figure 95, page 152), montre la présence de molécules de fort poids moléculaire, hors de la gamme d'utilisation de la colonne (vers  $72000\text{ g.mol}^{-1}$  et  $44000\text{ g.mol}^{-1}$  ; un petit pic est visible vers  $16600\text{ g.mol}^{-1}$  et deux pics indiquent la présence de molécules de bas poids moléculaires de l'ordre de  $360\text{ g.mol}^{-1}$  et  $595\text{ g.mol}^{-1}$ .

Les chromatogrammes des sciures de composites extraites au DMF ont été comparés à celui du témoin. Les pics correspondants à des masses molaires différentes de celles extraites du témoin ont été étudiés.

En ce qui concerne les composites à base d'AISOBOR, les chromatogrammes (cf. Figure 130, ci-contre) indiquent la présence d'oligomères, de poids moléculaire  $340\text{ g.mol}^{-1}$ ,  $640\text{ g.mol}^{-1}$ ,  $980\text{ g.mol}^{-1}$ , et de polymères de poids moléculaire de l'ordre de  $8000\text{ g.mol}^{-1}$  et  $21000\text{ g.mol}^{-1}$  lorsque le produit a été imprégné pur ; ces deux derniers poids moléculaires correspondent à des DP de 50 et 130 monomères, respectivement. Le chromatogramme du composite imprégné avec le méthanol a permis de mettre en évidence des traces de monomères ( $180\text{ g.mol}^{-1}$ ) et des polymères de poids moléculaire proche de  $8000\text{ g.mol}^{-1}$ .

Le polymère d'anhydride méthacrylique isolé a un poids moléculaire de  $32250\text{ g.mol}^{-1}$ , soit un DP supérieur à 200 monomères ; le polymère extrait du composite à base d'anhydride méthacrylique a un poids moléculaire de  $20035\text{ g.mol}^{-1}$ , soit un DP de 130 monomères environ. Dans les deux cas, les monomères ont bien polymérisé (Figure 131, ci-contre).

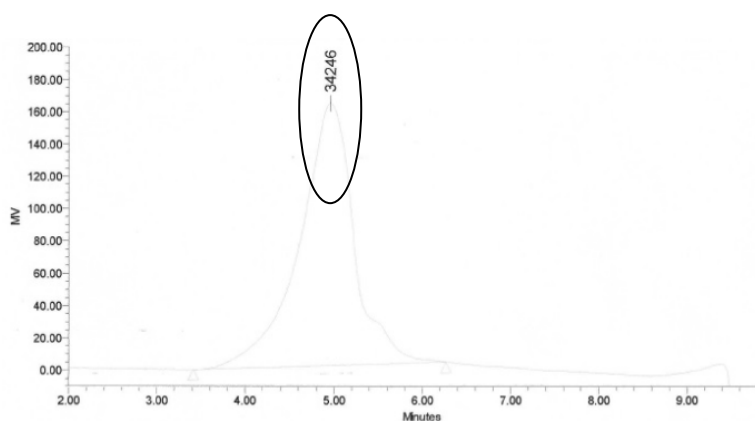
Le DMF a été employé pour l'extraction des polymères du bois. Néanmoins, il est possible que ce solvant n'ait pas extrait tous les polymères ; en effet, la taille importante de certains polymères a pu limiter leur extraction du bois dans lequel ils ont été imprégnés. Il serait intéressant de réaliser une analyse infrarouge des échantillons de polymères extraits par le DMF, afin de déceler ou non la présence de polymères.



**GPC Results**

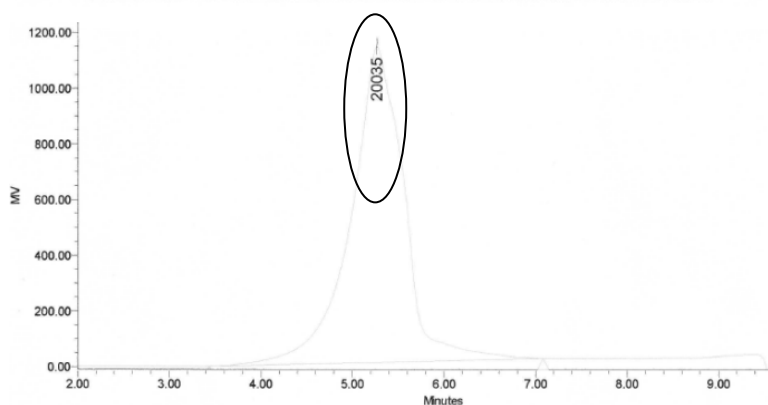
Dist Name	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	% Area	K	alpha	Peak to Peak Noise (Plot Units)
1	88372	105500		70599	134429	176719	1.193822	9.40			
2	33855	36220		39768	38621	40895	1.069873	10.66			
3	15720	16410		20109	17054	17633	1.043891	4.64			
4	6925	7338		8583	7731	8086	1.059721	2.86			
5	1516	1699		979	1947	2252	1.120940	28.34			
6	683	710		639	737	764	1.039635	22.38			
7	314	341		394	366	386	1.085931	21.72			

Figure 130 : Chromatogramme de l'extrait de composite à base d'AISOBOR



**GPC Results**

Dist Name	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	% Area	K	alpha	Peak to Peak Noise (Plot Units)
1	32957	57139		34246	153684	406757	1.733748	100.00			



**GPC Results**

Dist Name	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	% Area	K	alpha	Peak to Peak Noise (Plot Units)
1	17959	27736		20035	81492	329357	1.544399	100.00			

Figure 131 : Chromatogramme des extraits de polymère (en haut) et de composite (en bas) préparés à partir d'anhydride méthacrylique

### II.1.4.3. Performances des composites à base d'acrylates solubles en phase organique

#### a. Lixiviation des composites à base d'AISOBOR, d'AMA<sub>2</sub>O, de MATRIFE et de THFMA

##### Acrylate d'isobornyle (AISOBOR) et anhydride méthacrylique (AMA<sub>2</sub>O)

Les polymères obtenus par polymérisation des phases organiques ont été beaucoup moins sensibles à la lixiviation que les polymères obtenus à partir des phases aqueuses : presque pas de perte de masse pour le polymère d'AISOBOR, tandis que le polymère à base d'anhydride méthacrylique a changé de couleur, de vert jaune translucide à blanc opaque, mais a conservé sa rigidité. De même, les polymères à base de MATRIFE ou de THFMA ont perdu respectivement  $0,5\% \pm 0,2\%$  et  $0,8\% \pm 0,4\%$  de leur masse initiale à l'issue du cycle de lixiviation.

Les taux de lessivage (T.L.) des échantillons de composites sont représentés sur le graphique de la Figure 132. L'essai avec l'AISOBOR commercial non catalysé (Ac) montre un lessivage très supérieur à 100%, ce qui n'est pas possible théoriquement ; cette observation résulte certainement du lessivage des composés hydrosolubles du bois combiné à une très faible teneur résiduelle en polymère. En revanche, la lixiviation a été très limitée lors de l'emploi du peroxyde de benzoyle en tant qu'initiateur de la polymérisation (Bc) : elle se trouve inférieure à 3%. Le polymère est résistant à l'hydrolyse.

Le composite à base d'anhydride méthacrylique, même en présence de peroxyde de benzoyle (Bc), s'est montré sensible à l'eau : 65% du produit contribuant à la T.R.P. a été lessivé ; cela confirme la sensibilité de cet anhydride vis-à-vis de l'eau. A la suite de ce résultat, des essais de greffage de l'anhydride méthacrylique avec la TEA en tant que catalyseur ont été tentés.

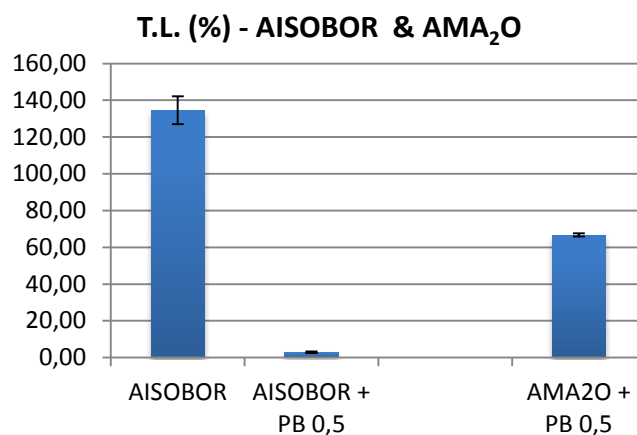


Figure 132 : Graphiques présentant les taux de lessivage de polymère des échantillons de composites fabriqués à base d'AISOBOR et d'AMA<sub>2</sub>O

##### Méthacrylate de trifluoroéthyle (MATRIFE) et méthacrylate de tétrahydrofuryle (THFMA)

Les taux de lessivage des composites préparés à partir de MATRIFE et de THFMA sont représentés sur les graphiques de la Figure 133, ci-contre.

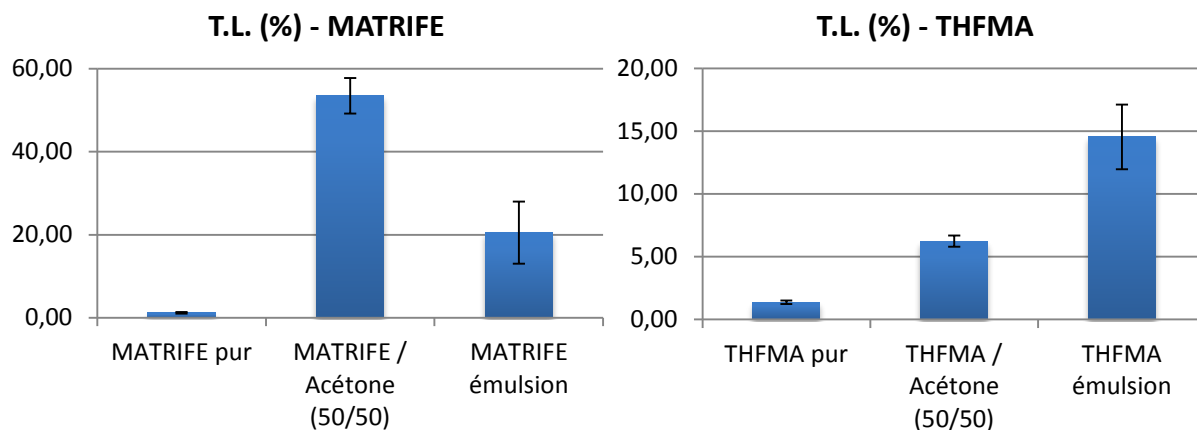


Figure 133 : Graphiques présentant les taux de lessivage de polymère des échantillons de composites fabriqués à base de MATRIFE et de THFMA

Les composites à base de MATRIFE ou THFMA pur présentent un T.L. très faible, de l'ordre de 1%, qui pourrait correspondre au lessivage des extractibles hydrosolubles naturels du bois ; le peroxyde de benzoyle employé en tant qu'initiateur de polymérisation a permis d'assurer la polymérisation presque complète des monomères.

En revanche, les composites préparés à partir de solutions diluées à l'acétone, ou des émulsions dans l'eau, n'apparaissent pas aussi résistants : les composites produits avec la solution de MATRIFE dilué dans l'acétone accusent un T.L. de  $53\% \pm 4\%$ , alors que la T.R.P. était déjà très faible, inférieure à 5. De même pour les composites préparés avec l'émulsion de MATRIFE : leur T.L. s'élève à  $20\% \pm 7\%$ , et cela pour une T.R.P. de 9% environ. Ces traitements seraient impropres aux applications extérieures.

Les composites à base de THFMA ont moins souffert de la lixiviation à l'eau : des T.L. moyens de 6% et 14% ont été constatés pour les composites préparés avec la solution diluée dans l'acétone et l'émulsion dans l'eau, respectivement.

Il se pourrait qu'en dessous d'une certaine quantité de monomères par unité de bois (masse ou volume), ces derniers soient trop distants physiquement les uns des autres pour que la polymérisation puisse avoir lieu sans encombre et générer des polymères. En effet, en comparant les essais avec MATRIFE et THFMA, en dilution ou en émulsion, le T.L. est plus important pour l'essai qui présentait la plus faible T.R.P. (MATRIFE / Acétone). A l'inverse, le T.L. le plus faible, parmi ces derniers essais est attribué aux composites préparés avec la dilution de THFMA dans l'acétone, qui présentaient la T.R.P. la plus élevée.

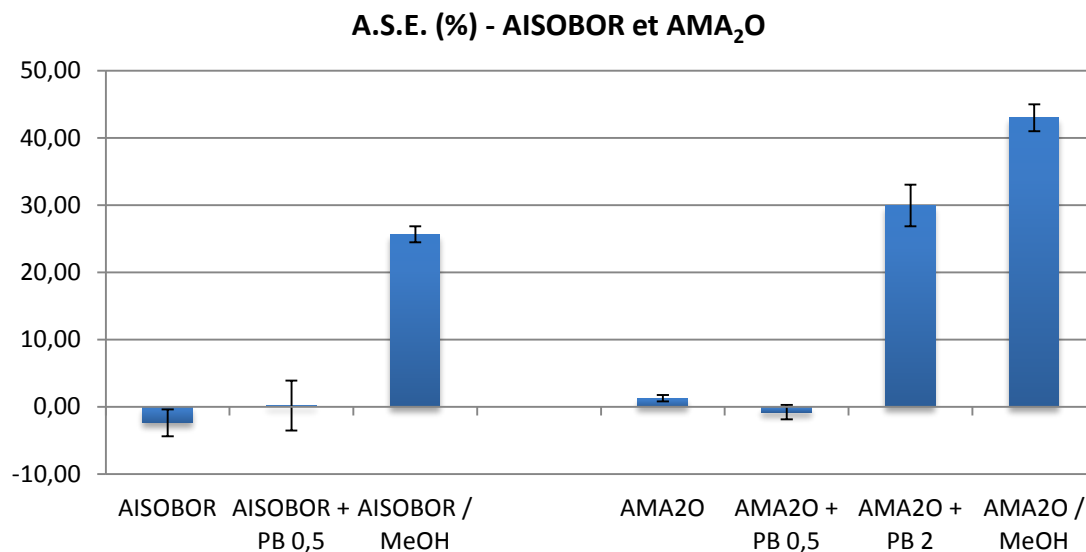
Les faibles T.L. obtenus pour les composites à base d'AIOSBOR (Bc), de MATRIFE et de THFMA purs, de même que les taux d'imprégnation et teneurs résiduelles en polymère suffisamment élevés, sont les raisons pour lesquelles ces monomères ont été retenus pour réaliser les essais de dégradation biologique par les champignons lignivores.



***b. Stabilité dimensionnelle des composites fabriqués à partir d'AIOSBOR, d'AMA<sub>2</sub>O, de MATRIFE ou de THFMA***

*ASE des traitements utilisant l'acrylate d'isobornyle (AIOSBOR) et l'anhydride méthacrylique (AMA<sub>2</sub>O)*

D'après le graphique de la Figure 134, ci-dessous, il n'y a pas d'amélioration de la stabilité dimensionnelle avec l'AIOSBOR ou l'anhydride méthacrylique lorsque ces derniers sont imprégnés purs, même en présence de 0,5% de peroxyde de benzoyle : ces échantillons présentent des ASE quasiment nulles. L'AMA<sub>2</sub>O additionné de 2% de peroxyde de benzoyle permet d'atteindre une efficacité antigonflement de 30%±3,1%.



*Figure 134 : Graphique présentant l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à base d'AIOSBOR et d'AMA<sub>2</sub>O*

En revanche, dans le cas de la dilution dans 30% de méthanol, les ASE atteignent 25%±1,2% et 43%±2%, pour les traitements avec l'AIOSBOR et l'anhydride méthacrylique, respectivement. Le méthanol semble permettre une imprégnation plus « profonde » du bois : la stabilité dimensionnelle des composites se trouve améliorée.

*ASE des traitements utilisant le méthacrylate de trifluoroéthyle (MATRIFE), avant ou après lixiviation*

Comme le montre le graphique de la Figure 135, ci-contre, le MATRIFE ne permet pas d'améliorer la stabilité dimensionnelle du bois : en effet, l'ASE de ces composites non lessivés (NL), quelle que soit la formulation, est négative – c'est-à-dire qu'ils gonflent davantage que le bois non traité. Après le lessivage à l'eau, l'efficacité antigonflement devient positive ; néanmoins, ces valeurs d'ASE, comprises entre 8%±1,5% et 14%±1,5%, sont très faibles, comparativement à d'autres traitements de stabilisation dimensionnelle. Globalement, le méthacrylate de trifluoroéthyle ne confère pas une meilleure stabilité dimensionnelle au bois de hêtre.

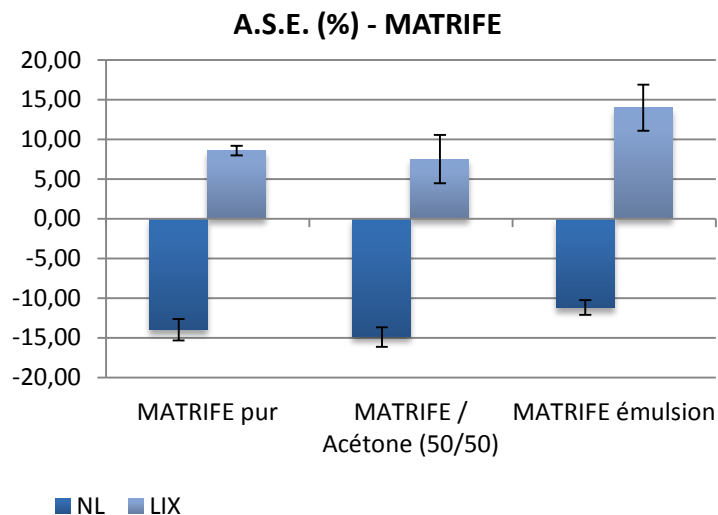


Figure 135 : Graphique présentant l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à base de MATRIFE, avant et après lixiviation

*ASE des traitements utilisant le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle (THFMA), avant ou après lixiviation*

Le graphique de la Figure 136 présente les résultats d'efficacité antigonflement pour les trois traitements à base de THFMA, avant (NL) et après (LIX) le cycle de lixiviation à l'eau. Le lessivage ne semble pas influencer l'ASE de ces traitements : les trois composites présentent la même tendance avant ou après lessivage. Le THFMA pur induit une ASE négative. La dilution dans l'acétone permet d'atteindre des ASE de  $30\% \pm 6,3\%$  et  $25\% \pm 0,5\%$ , avant et après lessivage, respectivement : comme le méthanol dans le cas de l'AISSOBOR, l'acétone semble permettre une imprégnation « plus profonde » des monomères, d'où une stabilité dimensionnelle augmentée. Enfin, l'émulsion de THFMA a conduit à des ASE de  $15\% \pm 2,7\%$  et  $17\% \pm 1,5\%$ , avant et après lessivage, respectivement : cette émulsion améliore légèrement la stabilité dimensionnelle ; cependant, les valeurs d'ASE obtenues sont nettement trop faibles pour considérer que le traitement assure une bonne stabilisation du bois. Par conséquent, le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle ne satisfait pas aux exigences d'un traitement de stabilisation dimensionnelle.

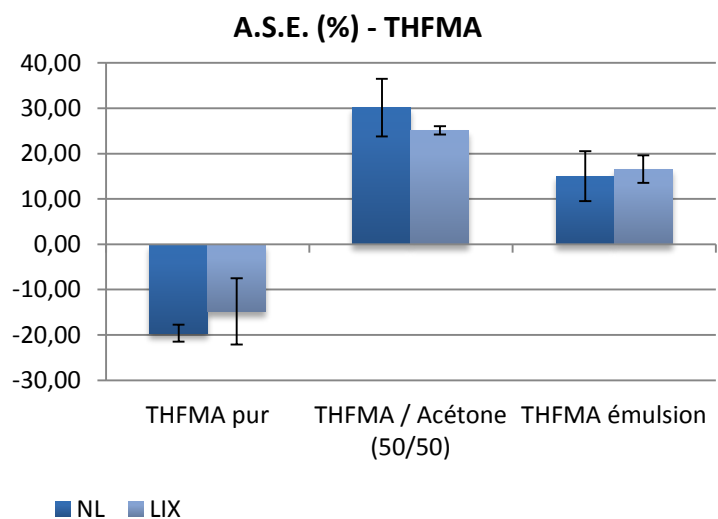


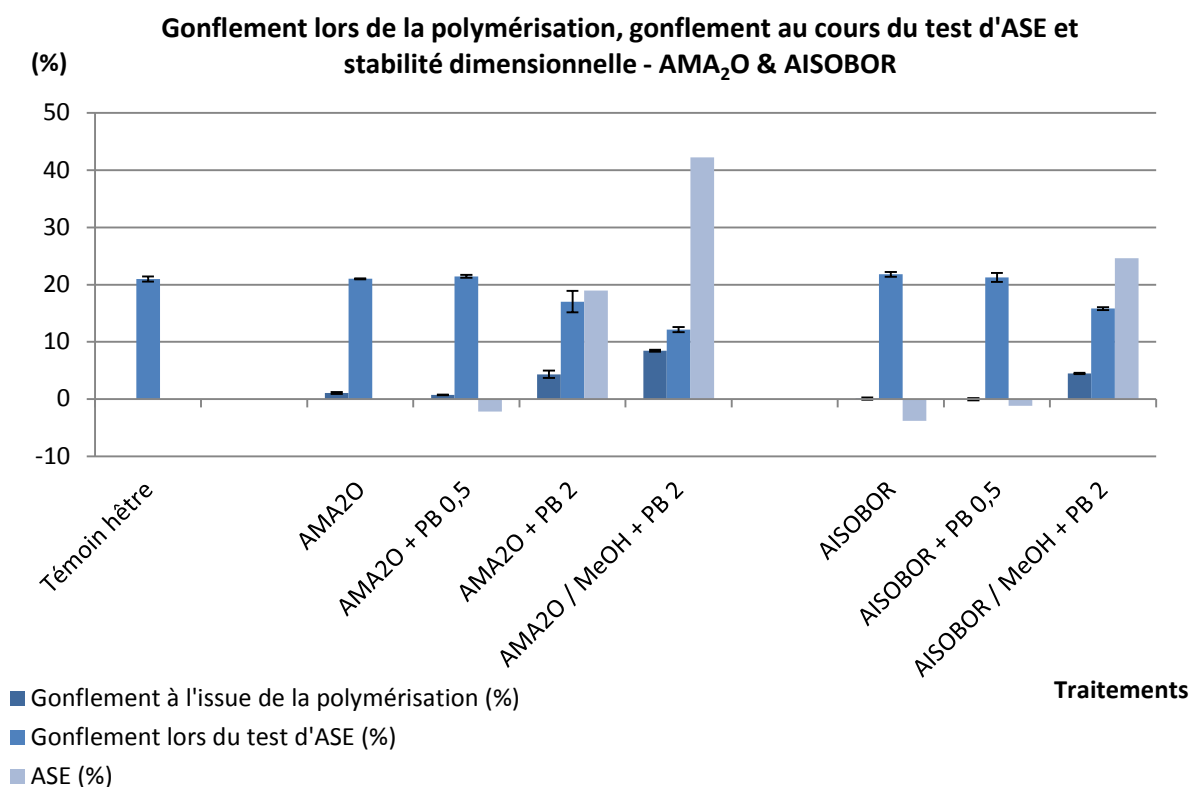
Figure 136 : Graphique présentant l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à base de THFMA, avant et après lixiviation

**c. Gonflement des échantillons**

*Composites à base d'acrylate d'isobornyle (AISOBOR) et d'anhydride méthacrylique (AMA<sub>2</sub>O)*

La Figure 137, ci-dessous, présente les gonflements liés au traitement, et ceux résultant du test d'ASE, pour les composites préparés avec l'anhydride méthacrylique (AMA<sub>2</sub>O) ou l'AISOBOR.

Le volume des témoins de hêtre a augmenté de 21,3%±0,4% lors de l'essai de stabilité dimensionnelle.



*Figure 137 : Graphique présentant les gonflements des échantillons liés au traitement ou au test d'ASE et les valeurs d'ASE, pour les composites à base d'anhydride méthacrylique et d'AISOBOR*

L'anhydride méthacrylique imprégné avec trop peu d'initiateur azoïque n'induit pas un gonflement des échantillons ; l'ASE est nulle. En présence de 2% de peroxyde de benzoyle, le gonflement lié au traitement atteint 4% et l'ASE 19%. Le traitement en dilution dans le méthanol cause un gonflement de 8% ; ensuite, lors du test d'ASE, le gonflement a été limité à 12%, soit une ASE de 43%.

Le volume des composites à base d'AISOBOR pur n'augmente pas avec le traitement ; en revanche, les composites gonflent autant que le hêtre lors du test d'ASE. En dilution dans le méthanol, l'AISOBOR induit un gonflement de 4% ; il en résulte une ASE de 25%.

Pour ces deux monomères, la dilution dans le méthanol a permis d'imprégner les parois cellulaires, ce qui a occasionné une augmentation du volume des échantillons à l'issue du traitement. Il en découle les ASE les plus élevées obtenues pour des composites préparés à partir de monomères organiques.

Composites à base d'acrylate d'isobornyle (AISOBOR) et d'anhydride méthacrylique (AMA<sub>2</sub>O)

Le graphique de la Figure 138, ci-dessous, présente les gonflements liés au traitement, et ceux résultant du test d'ASE, pour les composites préparés à partir de MATRIFE ou de THFMA, avant ou après lixiviation.

Le volume des échantillons témoins a augmenté de  $15,2\% \pm 0,2\%$  lors de l'essai de stabilité dimensionnelle. Pour les composites lessivés, la valeur de gonflement initial est mesurée à l'issue du cycle de lessivage à l'eau.

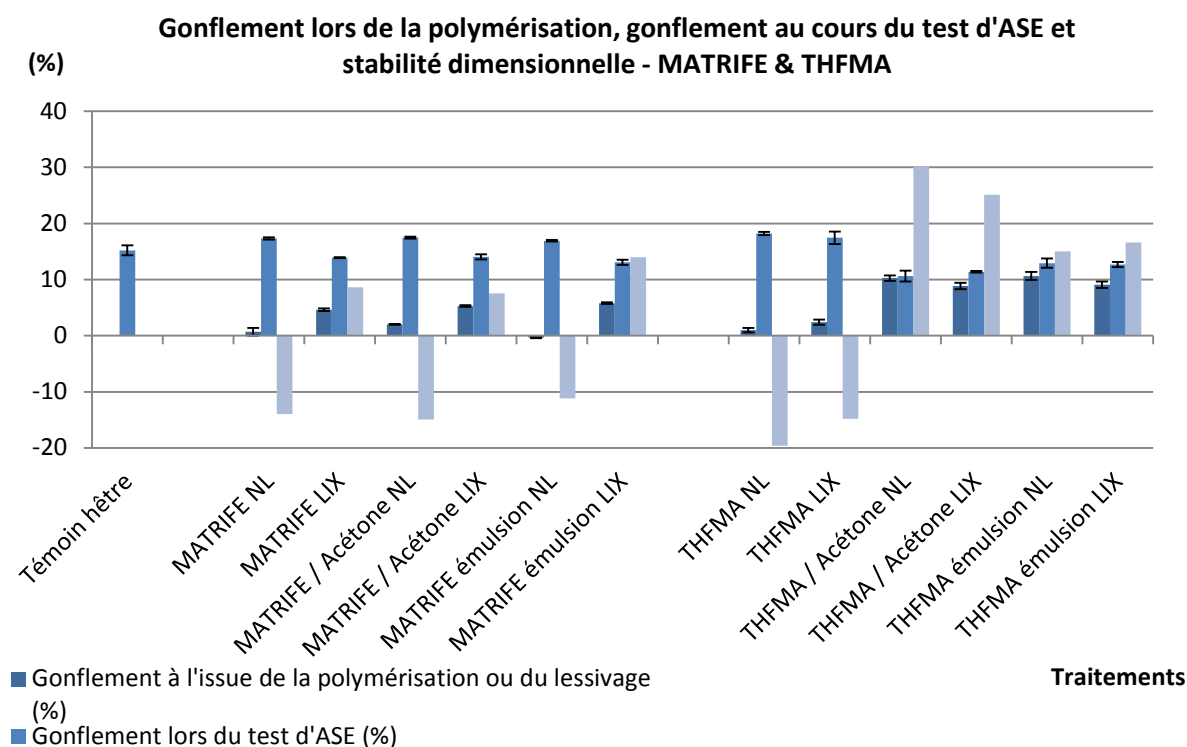


Figure 138 : Graphique présentant les gonflements des échantillons liés au traitement ou au test d'ASE et les valeurs d'ASE, pour les composites à base de MATRIFE et de THFMA

Le gonflement causé par le traitement a été inférieur à 2% pour les composites à base MATRIFE non lessivés ; leur ASE est négative. Le volume des composites semble avoir été augmenté par le cycle de lixiviation : les composites lessivés affichent un gain de volume lié au traitement (imprégnation + polymérisation + lixiviation) de 5% à 6%. Leur gonflement lors du test d'ASE a été limité à 13% ou 14%, ce qui correspond à une ASE de 8% à 14% ; néanmoins, cela reste insuffisant pour un traitement de stabilisation dimensionnelle. Dans le cas du MATRIFE, le cycle de lixiviation a eu un impact favorable à l'amélioration de la stabilité dimensionnelle.

Les composites préparés à partir de THFMA dévoilent deux comportements distincts : d'une part, le traitement avec le THFMA pur n'induit aucun gonflement, il en résulte des composites plus instables que le hêtre témoin ; d'autre part, les traitements utilisant la dilution dans l'acétone ou l'émulsion dans l'eau provoquent des gonflements de l'ordre de 10% à l'issue de la polymérisation ; le gonflement de ces composites lors du test d'ASE a été compris entre 10% et 12%, soit une ASE variant entre 15% et 30% selon les traitements. Contrairement au

MATRIFE, la lixiviation n'impacte pas (ou très peu) la stabilité dimensionnelle des composites préparés avec le THFMA.

Contrairement aux monomères en phase aqueuse, les produits organiques purs n'ont pas pénétré à l'intérieur des parois cellulaires ; les cas d'imprégnations de dilutions dans le méthanol ou l'acétone et d'émulsions dans l'eau, sont des exceptions pour lesquelles les monomères ont polymérisé dans les parois. L'anhydride méthacrylique dilué dans le méthanol et le THFMA dilué dans l'acétone ont été les meilleurs traitements testés : ils ont amélioré la stabilité dimensionnelle du hêtre de 43% et 30% respectivement ; ces valeurs demeurent insuffisantes en vue d'un développement industriel.

### d. Performances mécaniques – Dureté Brinell

Dureté Brinell des composites à base d'acrylate d'isobornyle (AISOBOR) et d'anhydride méthacrylique (AMA<sub>2</sub>O)

Les résultats des essais de dureté sont présentés sur le graphique de la Figure 139, ci-dessous. La dureté Brinell du bois de hêtre témoin a été de  $4,3\% \pm 0,4\%$ .

Celle des composites à base d'AISOBOR a varié de  $6,2 \text{ N.mm}^{-2} \pm 0,5 \text{ N.mm}^{-2}$  à  $10,3 \text{ N.mm}^{-2} \pm 1 \text{ N.mm}^{-2}$ , pour les traitements en émulsion, ou avec le monomère pur, respectivement, ce qui correspond à une dureté Brinell environ 1,5 à 2,5 fois supérieure à celle du témoin. L'anhydride méthacrylique a conféré au bois une dureté  $12,2 \text{ N.mm}^{-2} \pm 1 \text{ N.mm}^{-2}$ , soit presque un triplement de la dureté Brinell initiale.

Ces deux monomères assurent un gain de dureté Brinell significatif, qui pourrait laisser entrevoir des applications telles que la parqueterie ou les terrasses, pour lesquelles la résistance au poinçonnement du bois est un critère prépondérant.

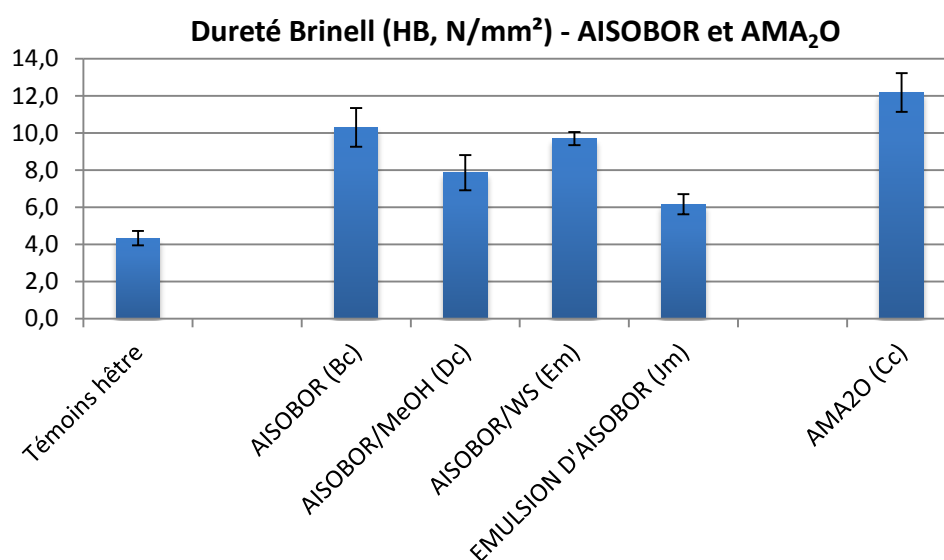


Figure 139 : Graphique présentant la dureté Brinell du bois de hêtre et des composites à base d'AISOBOR et d'AMA<sub>2</sub>O

### *Dureté Brinell des composites à base de méthacrylate de trifluoroéthyle (MATRIFE), lessivés ou non*

Le graphique de la Figure 140, ci-dessous, indique les valeurs de dureté Brinell des différents composites à base de MATRIFE, avant et après le cycle de lessivage à l'eau. Les duretés du témoin de hêtre et des composites imprégnés par la dilution dans l'acétone ou l'émulsion dans l'eau sont presque égales :  $3,1 \text{ N.mm}^{-2} \pm 0,1 \text{ N.mm}^{-2}$ , et entre  $3,2 \text{ N.mm}^{-2} \pm 0,1 \text{ N.mm}^{-2}$  et  $3,5 \text{ N.mm}^{-2} \pm 0,1 \text{ N.mm}^{-2}$ , respectivement. Par contre, la dureté des composites à base de MATRIFE pur a été largement augmentée :  $16,8 \text{ N.mm}^{-2} \pm 2,9 \text{ N.mm}^{-2}$  et  $13,8 \text{ N.mm}^{-2} \pm 1,9 \text{ N.mm}^{-2}$ , respectivement avant et après lessivage, soit une dureté Brinell 5,4 à 4,5 fois plus élevée que celle du témoin ; remarquons que la lixiviation n'affecte pas franchement la dureté de ce composite préparé à partir du MATRIFE pur.

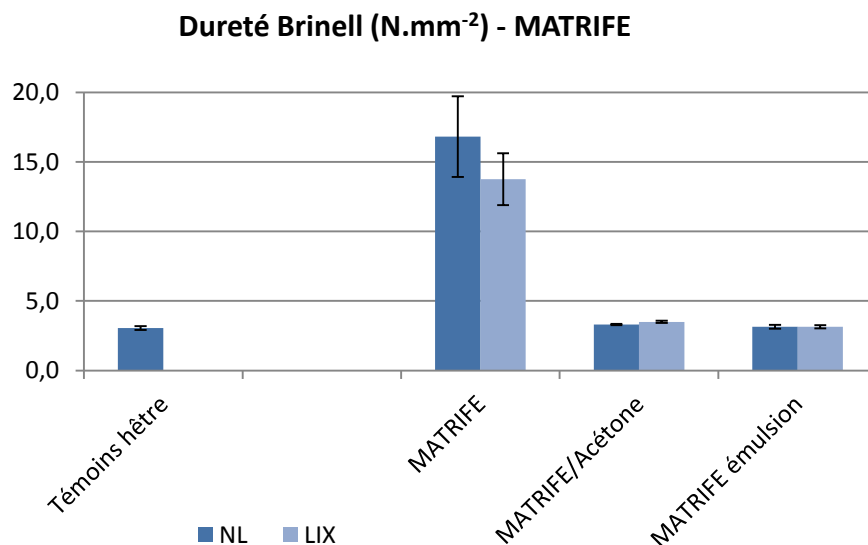


Figure 140 : Graphique présentant la dureté Brinell d'un témoin de hêtre et des composites à base de MATRIFE, avant et après lixiviation

### *Dureté Brinell des composites à base de méthacrylate de tétrahydrofurfuryle (THFMA), lessivés ou non*

De même qu'avec le MATRIFE, la dureté du hêtre témoin et celle des composites traités avec la dilution de THFMA dans l'acétone ou l'émulsion de THFMA dans l'eau ne diffèrent quasiment pas :  $3,1 \text{ N.mm}^{-2} \pm 0,1 \text{ N.mm}^{-2}$ , et entre  $2,8 \text{ N.mm}^{-2} \pm 0,2 \text{ N.mm}^{-2}$  et  $3,7 \text{ N.mm}^{-2} \pm 0,1 \text{ N.mm}^{-2}$ , respectivement, comme le montre le graphique de la Figure 141, page suivante. Par contre, la dureté des composites à base de THFMA pur a été nettement améliorée :  $30,5 \text{ N.mm}^{-2} \pm 8,9 \text{ N.mm}^{-2}$  et  $16,6 \text{ N.mm}^{-2} \pm 3,6 \text{ N.mm}^{-2}$ , respectivement avant et après lessivage, soit une dureté Brinell 9,8 à 5,4 fois plus élevée que celle du témoin, bien que les valeurs soient assez dispersées. Dans le cas des composites préparés avec le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle pur, le cycle de lessivage à l'eau induit une chute de près de 50% de la valeur de dureté Brinell.

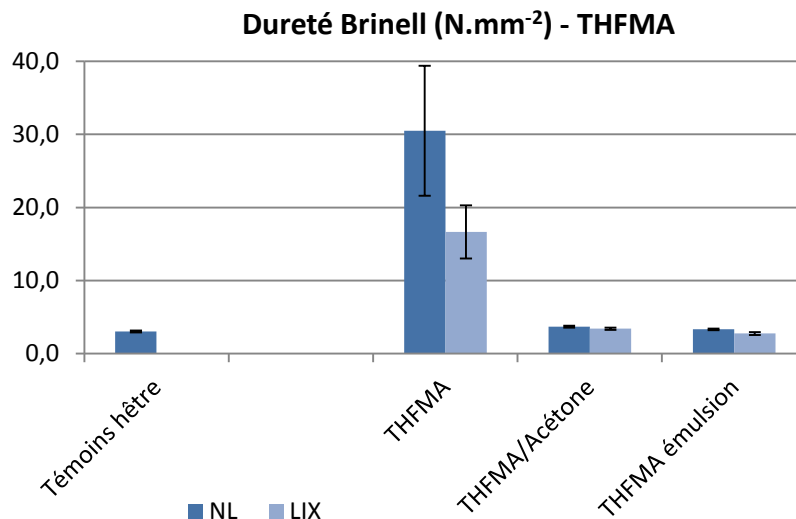


Figure 141 : Graphique présentant la dureté Brinell d'un témoin de hêtre et des composites à base de THFMA, avant et après lixiviation

**e. Résistance à l'attaque fongique**

*Acrylate d'isobornyle (AISOBOR)*

D'après le graphique de la Figure 142, ci-dessous, les deux premières souches de mycètes, *Coniophora puteana* et *Coriolus versicolor*, n'ont montré pratiquement aucune virulence : les témoins, comme les composites bois / AISOBOR, ont perdu moins de 8% de leur masse, alors que la norme EN 113 (209) spécifie une perte de masse minimum de 20% pour des échantillons de hêtre témoin. Dans le cas présent, ces deux essais ne permettent pas de conclure.

En revanche, la souche de *Poria placenta* a été virulente, puisqu'elle occasionne 54% de perte de masse moyenne des témoins. Concernant les composites, la lixiviation a conduit à une forte augmentation de la perte de masse liée à l'attaque fongique : en effet, la perte de masse des composites s'est accrue de 21% à 49% en raison du lessivage à l'eau. Ainsi, à l'issue du lessivage à l'eau, il n'y a presque plus de différence de perte de masse entre composite et témoin.

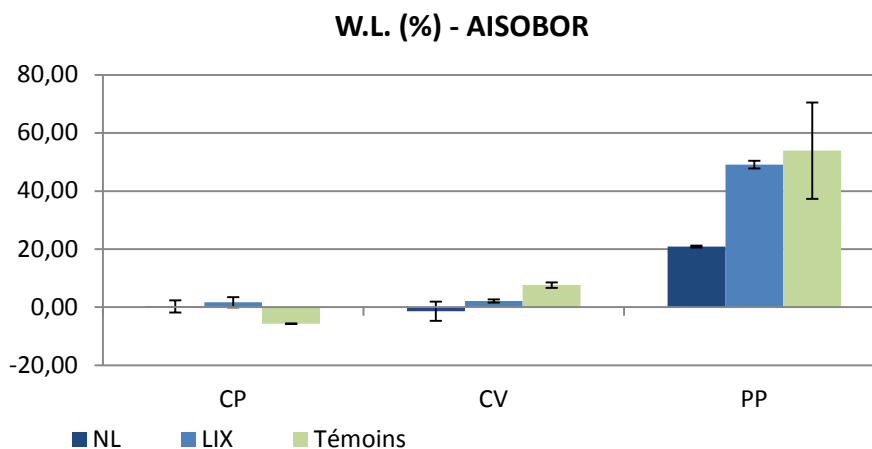


Figure 142 : Graphique présentant la perte de masse moyenne après attaque par *Coniophora puteana* (CP), *Coriolus versicolor* (CV) et *Poria placenta* (PP) pour les composites préparés avec l'AISOBOR pur (traitement Cc), lessivés (LIX) ou non (NL), et le hêtre témoin



*Méthacrylate de trifluoroéthyle (MATRIFE)*

Le graphique de la Figure 143, ci-dessous, montre les pertes de masse moyennes liées aux attaques de *Coriolus versicolor*, *Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta* pour les composites à base de MATRIFE. *Coriolus versicolor* n'a pas été virulent : en effet, les pertes de masse des témoins varient de 5% à 12%, ce qui est insuffisant pour valider cet essai. La première photographie de la Figure 144 illustre le faible développement de *Coriolus versicolor* qui a manqué de virulence lors de ce test de biodégradation : même les échantillons témoins ne sont pas recouverts de mycélium, contrairement à *Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta*, visibles respectivement sur les photographies du milieu et du bas de cette Figure 144, page suivante.

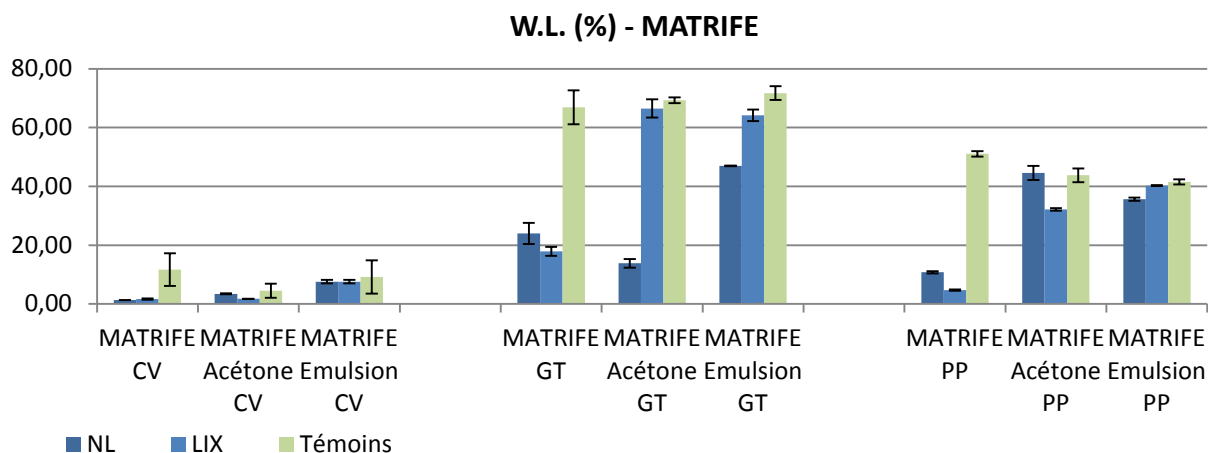


Figure 143 : Graphique présentant la perte de masse moyenne après attaque par *Coriolus versicolor* (CV), *Gloeophyllum trabeum* (GT) et *Poria placenta* (PP) pour les composites préparés à partir de MATRIFE, lessivés (LIX) ou non (NL), et le hêtre témoin

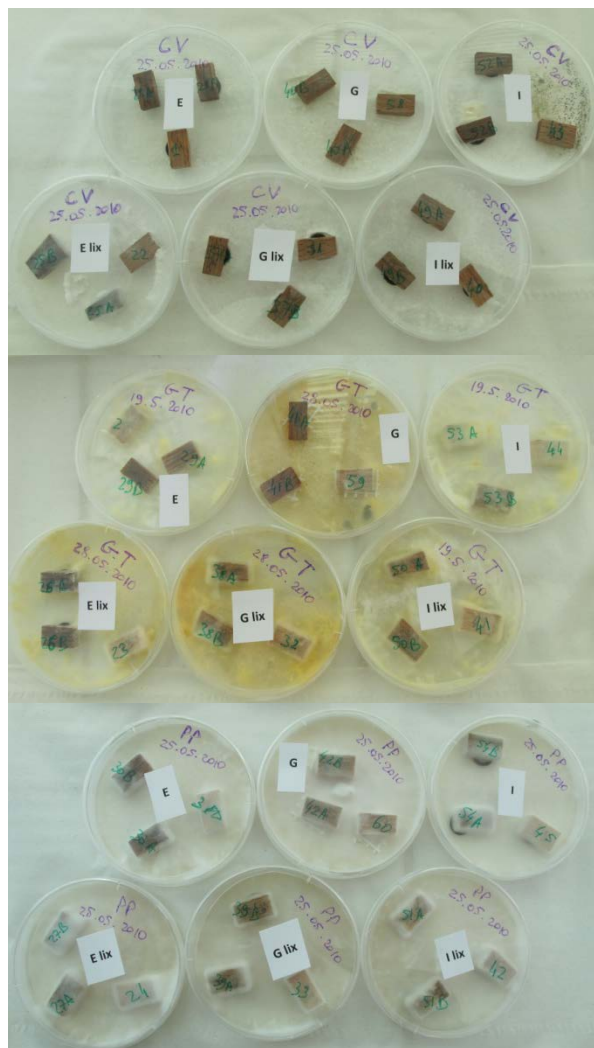


Figure 144 : Photographies des composites préparés à partir de MATRIFE, lessivés (lix) ou non, soumis à l'attaque de *Coriolus versicolor* (CV), *Gloeophyllum trabeum* (GT) et *Poria placenta* (PP) ; E : MATRIFE pur, G : MATRIFE / acétone et I : MATRIFE émulsion

*Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta* se sont montrés virulents, puisqu'ils provoquent des pertes de masses moyennes des témoins comprises entre 67% et 72%, et entre 42% et 51%, respectivement. Pour ces deux souches de champignons, le premier traitement à base de MATRIFE pur a assuré la meilleure protection ; les pertes de masse moyennes valent 18% ou 24% et 5% ou 11%, respectivement pour *Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta*, avec ou sans lessivage à l'eau : dans ce cas, la lixiviation a permis de diminuer les pertes de masse liées à l'attaque fongique.

Globalement, les traitements en dilution dans l'acétone ou en émulsion dans l'eau ne confèrent pas une bonne résistance des composites face à *Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta*. Les pertes de masse moyennes des composites lessivés à l'eau sont du même ordre de grandeur que celles des témoins non traités ; cela s'explique par la très faible T.R.P. de ces composites, toujours inférieure à 10%. Contrairement au traitement utilisant le MATRIFE pur, le bois n'a pas été suffisamment modifié par les traitements avec l'acétone ou l'eau : il n'est pas résistant aux champignons lignivores testés.

### Méthacrylate de tétrahydrofuryle (THFMA)

Les résultats des pertes de masse moyennes liées à la dégradation par les champignons des composites à base de THFMA sont illustrés par le graphique de la Figure 145, ci-contre.

De même que pour les composites à base de MATRIFE, la souche de *Coriolus versicolor* n'a pas été virulente pour les essais avec les composites préparés à partir de THFMA. Les pertes de masse moyennes des témoins de *Coriolus versicolor* sont comprises entre 13% et 17%, or les spécifications de la norme précisent une perte de masse des témoins de hêtre supérieure à 20%. Les faibles pertes de masse de ces composites pourraient être davantage liées à la faiblesse de la souche de *Coriolus versicolor* qu'à l'efficacité du traitement, ce que suggère la première photographie de la Figure 146, ci-contre ; le mycélium n'est même pas développé sur les témoins de hêtre. En revanche, les composites fabriqués avec l'émulsion de THFMA, non lessivés, accusent trois fois plus de perte de masse que leurs témoins respectifs, malgré une T.R.P. de l'ordre de 20%.

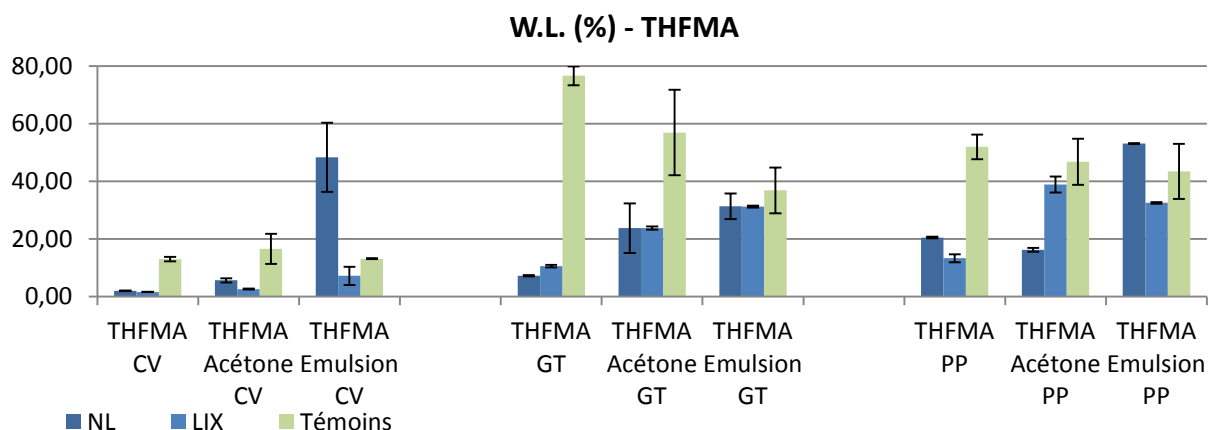


Figure 145 : Graphique présentant la perte de masse moyenne après attaque par *Coriolus versicolor* (CV), *Gloeophyllum trabeum* (GT) et *Poria placenta* (PP) pour les composites préparés à partir de THFMA, lessivés (LIX) ou non (NL), et le hêtre témoin

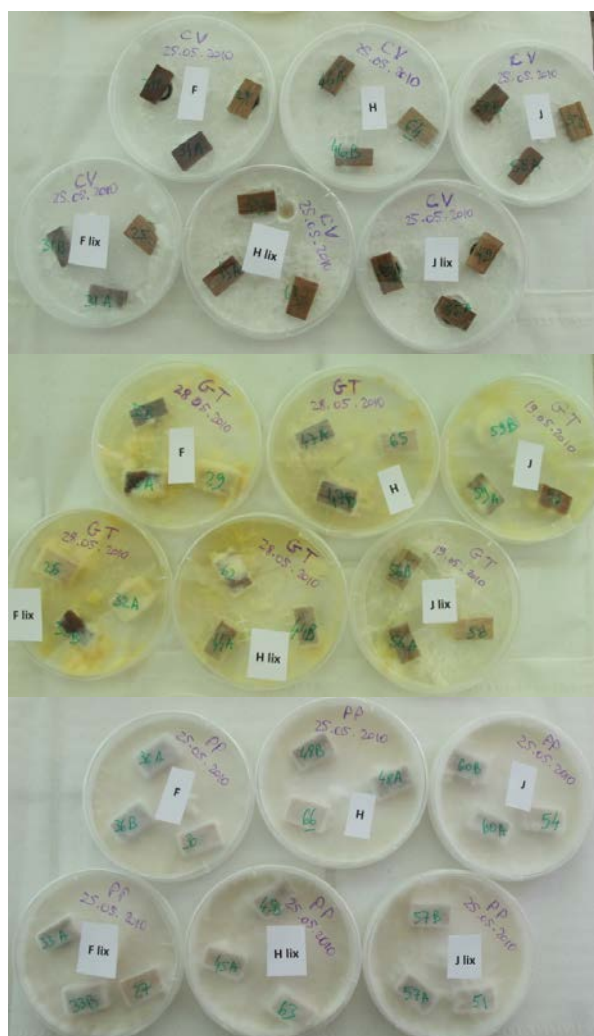


Figure 146 : Photographies des composites préparés à partir de THFMA, lessivés (lix) ou non, soumis à l'attaque de *Coriolus versicolor* (CV), *Gloeophyllum trabeum* (GT) et *Poria placenta* (PP); E : THFMA pur, G : THFMA / acétone et I : THFMA émulsion

A l'inverse, les souches de *Gloeophyllum trabeum* et de *Poria placenta* se sont montrées virulentes : les pertes de masse des échantillons témoins ont été comprises entre 37% et 77% ; les photographies de la Figure 146, ci-contre, attestent du développement des mycéliums, qui recouvrent la plupart des échantillons, témoins ou composites.

Le lessivage à l'eau ne semble pas avoir modifié la résistance des composites vis-à-vis de *Gloeophyllum trabeum* : les pertes de masse sont quasiment identiques avant ou après lixiviation. Les composites à base de THFMA pur ont perdu 7% à 11% de leur masse, pour une T.R.P. de l'ordre de 71%±4%. Les composites imprégnés avec l'acétone, dont la T.R.P. valait 35%±2%, ont subi une perte de masse moyenne de 24%. Les composites imprégnés avec l'émulsion de THFMA, contenant environ 20% de polymère, ont perdu environ 31% de leur masse en raison de l'attaque fongique.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Concernant la dégradation par *Poria placenta*, les composites à base de THFMA pur, de même que ceux imprégnés avec la dilution dans l'acétone et non lessivés, présentent des pertes de masse moyennes inférieures à 21% : dans ces cas, le traitement a permis de diviser la perte de masse par un facteur compris entre 2,5 et 4. Cependant, les composites imprégnés avec la dilution dans l'acétone, puis lessivés à l'eau, de même que les composites préparés avec l'émulsion de THFMA, ont été plus sensibles à l'attaque de *Poria placenta* : leur perte de masse moyenne sont comparables à celles des témoins de hêtre. Ces traitements n'améliorent pas la durabilité du bois.

Les pertes de masse moyennes des composites à base de THFMA ont été importantes malgré des T.R.P. relativement élevées. Ce produit paraît donc inadapté pour la préservation du bois vis-à-vis des champignons lignivores.

### II.1.4.4. Bilan sur les produits solubles en phase organique

Le Tableau 32, ci-dessous, synthétise les principales propriétés résultant des traitements avec les acrylates organiques. Le fond bleu indique les avantages tandis que le fond gris repère les inconvénients.

Tableau 32 : Bilan sur les composites fabriqués avec les produits solubles en phase organique

	<b>AISOBOR</b>	<b>AMA<sub>2</sub>O</b>	<b>MATRIFE</b>	<b>THFMA</b>
<b>T.I.</b>	60% / 110%	65% / 80%	70% / 98%	75% / 80%
<b>T.R.P.</b>	3% / 56%	4% / 57%	4% / 73%	17% / 70%
<b>T.L.</b>	Très faible si la T.R.P. est élevée (imprégnation de monomères purs avec initiateur)			
<b>ASE</b>	25% avec MeOH + PB 2	30% avec PB 2 43% avec MeOH + PB 2	< 0 sans lixiviation 14% pour l'émulsion, après lixiviation	25% à 30% avec acétone + PB 2
<b>Dureté Brinell</b>	≈ 2 à 2,5 fois plus que le hêtre	≈ 3 fois plus que le hêtre	jusqu'à 5 fois plus que le hêtre	jusqu'à 10 fois plus que le hêtre
<b>Durabilité</b>	Moyenne à presque nulle après le lessivage à l'eau	/	Moyenne pour les composites à base de monomères purs Faible à nulle pour les composites en dilution dans l'acétone ou en émulsion dans l'eau (faibles T.R.P.)	

Les produits organiques ont été bien retenus dans le bois à condition d'ajouter le peroxyde de benzoyle en tant qu'initiateur de la polymérisation. Du fait du problème de la volatilité des monomères, le confinement des échantillons lors du chauffage a permis l'amélioration de la T.R.P. La dilution des monomères dans un solvant engendre une diminution de la T.R.P., mais cela permet l'imprégnation des monomères dans les parois cellulaires.

Malgré une T.R.P. parfois basse, les émulsions ont également donné de bons résultats lorsque les éprouvettes étaient confinées pour le chauffage ; ce type de traitement permet d'imprégner moins de monomères dans le bois tout en utilisant de l'eau à la place de solvants organiques.

Les composites préparés à partir des produits organiques présentent des propriétés assez comparables :

- Ils sont très peu lessivables par l'eau lorsqu'ils ont correctement polymérisé, c'est-à-dire en présence d'une concentration suffisante d'initiateur de la polymérisation, telle que 2% de peroxyde de benzoyle.
- Leur stabilité dimensionnelle n'est pas très élevée : ces composites sont parfois plus instables que le hêtre témoin, ou alors le traitement améliore légèrement la stabilité dimensionnelle du hêtre, l'ASE pouvant atteindre 30% avec certaines dilutions, et même 43% dans le meilleur des cas utilisant l'anhydride méthacrylique.
- La dureté Brinell des composites préparés avec les produits organiques est améliorée ; la dureté Brinell des composites est 2 à 10 fois supérieure à celle du bois de hêtre témoin.
- La durabilité de ces composites est améliorée : les composites ont été moins dégradés que les témoins. En revanche, certains composites accusent des pertes de masse parfois importantes en raison de l'attaque fongique ; ils ne sont pas suffisamment résistants en vue d'une utilisation à l'extérieur.

**Le classement entre ces monomères dépend finalement du critère retenu : tous permettent de fabriquer des composites non lessivables ; l'ASE la plus élevée a été obtenue avec la dilution d'anhydride méthacrylique dans le méthanol ; le THFMA permet la plus forte augmentation de dureté Brinell ; par contre, la durabilité de l'ensemble de ces composites est variable : elle dépend du produit imprégné et de la souche de mycète utilisée.**

**Le faible gain de stabilité dimensionnelle, de même que la durabilité limitée, des composites à base de produits organiques n'ont pas incité à poursuivre les expérimentations avec ces produits.**

## II.1.5. Composites bois / polyalcool furfurylique

Aucun des monomères acryliques n'a permis d'obtenir un traitement pleinement satisfaisant. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes réorientés vers l'alcool furfurylique, un réactif polymérisable, soluble dans l'eau et pouvant être obtenu à partir de la biomasse.

### II.1.5.1. Description des composites

#### a. Imprégnation et teneur résiduelle en polymère après chauffage

Deux méthodes ont été employées pour imprégner l'alcool furfurylique dans de petits échantillons de hêtre : d'une part, le procédé classique de vide / pression, identique à celui employé pour la fabrication des composites à partir des acrylates et qui permet l'utilisation de solutions aqueuses, et d'autre part, l'imprégnation dans le dioxyde de carbone à l'état supercritique ( $\text{ScCO}_2$ ), mettant à profit la solubilité de l'alcool furfurylique dans le  $\text{ScCO}_2$ . Les résultats de ces deux méthodes sont présentés ci-après. Notons que ces méthodes ont été employées afin de pouvoir faire des comparaisons avec les composites fabriqués par imprégnation axiale.

#### Imprégnation vide / pression

Dans le cas de l'imprégnation vide / pression, l'alcool furfurylique a été dilué dans l'eau : cela permet d'obtenir des taux d'imprégnations élevés à très élevés, compris entre  $96\% \pm 2,4\%$  et  $126\% \pm 1,8\%$ , comme le montre le graphique de la Figure 147, ci-dessous.

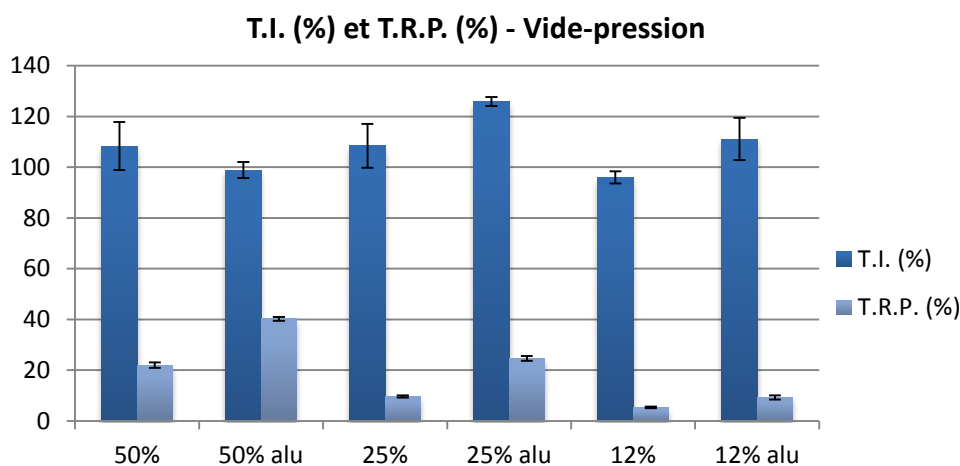


Figure 147 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base d'alcool furfurylique imprégnés par vide / pression

Ces solutions aqueuses d'alcool furfurylique s'imprègnent bien dans le hêtre. Ensuite, pour la polymérisation, la moitié des éprouvettes a été confinée dans un emballage en aluminium ; ce confinement impacte largement la teneur résiduelle en polymère. Les T.R.P. des traitements à 50% sont de  $40\% \pm 0,8\%$  et  $22\% \pm 1,1\%$ , respectivement avec et sans confinement. De même, pour les traitements à 25%, les T.R.P. sont de  $25\% \pm 0,9\%$  et  $10\% \pm 0,5\%$ ,



respectivement avec et sans confinement. Et pour les traitements à 12%, les T.R.P. sont de  $9,3\% \pm 0,8\%$  et  $5,3\% \pm 0,3\%$ , respectivement avec et sans confinement. Quelle que soit la concentration du traitement, la T.R.P. des échantillons ayant été emballés est environ deux fois plus importante que la T.R.P. des échantillons n'ayant pas été emballés. Les monomères ont eu tendance à se volatiliser avant d'avoir le temps de polymériser, particulièrement en absence de confinement. Lors des essais avec confinement, l'acide citrique, employé en tant que catalyseur, permet d'assurer une bonne polymérisation de l'alcool furfurylique.

### *Imprégnation avec le dioxyde de carbone supercritique*

Le dioxyde de carbone est un composé disponible en grande quantité et renouvelable ; en ce sens, il s'agit d'un solvant plus respectueux de l'environnement que les solvants organiques. L'intérêt d'un fluide supercritique réside dans le fait que ces propriétés sont intermédiaires entre celles d'un gaz et celles d'un liquide, notamment en termes de densité, de viscosité et de diffusivité. Par ailleurs, le pouvoir solvant du  $\text{CO}_2$  supercritique varie en fonction des conditions de température et de pression. Par exemple, les concentrations inférieures à  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$  d'alcool furfurylique sont totalement solubles dans le  $\text{CO}_2$  supercritique à  $35^\circ\text{C}$  et 207 bars (217).

Deux traitements exploratoires d'imprégnation avec le dioxyde de carbone supercritique ont été réalisés, avec dans chaque cas, deux échantillons. Les résultats sont présentés sur la Figure 148, ci-dessous ; en raison de la forme du réacteur d'imprégnation, les traitements n'ont pas été homogènes et les propriétés des paires d'échantillons différent.

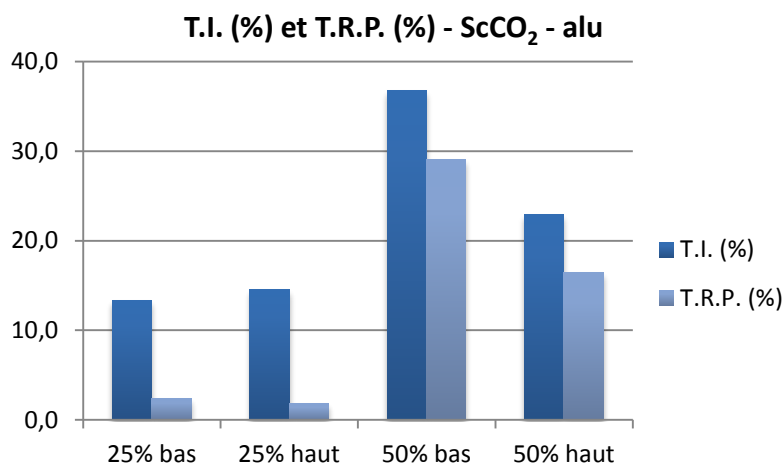


Figure 148 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base d'alcool furfurylique imprégnés avec le dioxyde de carbone supercritique

Les taux d'imprégnation apparaissent très bas au regard de ceux obtenus avec l'imprégnation vide / pression, mais il s'agit d'alcool furfurylique presque pur (additionné de 5% d'anhydride maléique utilisé comme catalyseur) ; le « solvant » était le dioxyde de carbone supercritique, mais celui-ci a été largement sublimé lors de la dépressurisation du réacteur d'imprégnation. Juste après sortie de réacteur, un léger dégazage est visible à la surface de la coupe transversale des échantillons traités (a), comme le montre la photographie de la Figure 149, page suivante.



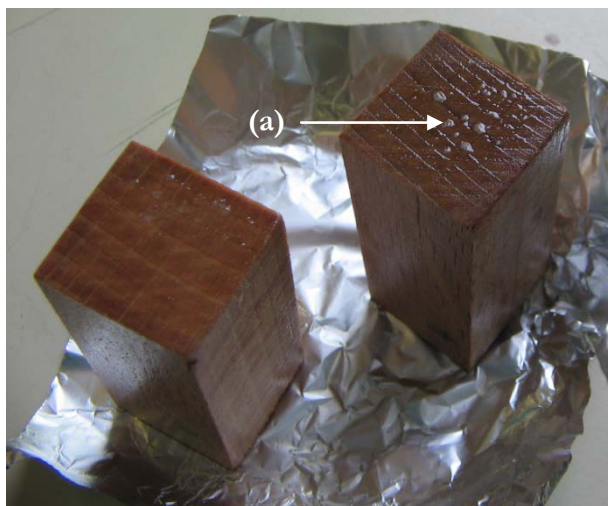


Figure 149 : Illustration du dégazage de dioxyde de carbone en surface des éprouvettes, lors de la sortie du réacteur d'imprégnation ; (a) : dégazage visible à la surface des échantillons traités

Malgré le confinement dans l'aluminium, une grande partie des monomères imprégnés s'est volatilisée pour l'essai à 25% d'alcool furfurylique : entre 82% et 86% des monomères se sont évaporés, la T.R.P. vaut finalement 1,8% à 2,4%. Il est probable que la papillote en aluminium n'était pas étanche. De plus, une imprégnation avec une plus faible concentration en alcool furfurylique n'est pas favorable à la formation du polymère d'alcool furfurylique.

Pour l'essai à 50% d'alcool furfurylique, les teneurs résiduelles en polymère sont nettement plus intéressantes : 16,5% et 29%. Notons que pour cet essai uniquement, l'imprégnation avait été précédée d'un « lavage » des échantillons de hêtre par le CO<sub>2</sub> à l'état supercritique pendant une heure, ce qui a pu préparer le bois en vue de l'imprégnation d'alcool furfurylique ; la préparation a consisté à introduire du CO<sub>2</sub> supercritique dans la porosité du bois. Les deux échantillons traités présentent des T.R.P. très différentes, pratiquement du simple au double. Cela s'explique par la position des échantillons dans le réacteur d'imprégnation : l'échantillon du bas a été davantage imprégné, ou tout du moins, il a été imprégné par davantage d'alcool furfurylique : en effet, le réacteur n'est pas équipé de dispositif permettant l'homogénéisation de la solution d'imprégnation : seul le CO<sub>2</sub> barbotte par le bas du réacteur.

La perte par évaporation de monomères est nettement inférieure pour le traitement à 50% d'alcool furfurylique : seulement 21% à 28% de monomères se sont volatilisés.

Des expériences ultérieures devraient permettre d'améliorer le procédé ; en effet, les essais réalisés dans le cadre de ce travail de thèse ne constituent que quelques tests préliminaires.

### *b. Effet du traitement - Aspect du bois*

La couleur du bois traité par l'alcool furfurylique a été modifiée : le bois devient marron clair à brun selon les traitements.

#### *Imprégnation vide / pression*

La coloration brune est plus intense pour les échantillons traités avec la solution à 50%. De même, la couleur plus foncée des échantillons avec confinement dans le papier aluminium, en bas de la Figure 150, ci-dessous, atteste d'un niveau de modification du bois supérieur. En revanche, ces échantillons qui ont été confinés ne sont pas tout à fait homogènes : en effet, des coulures de polymères d'alcool furfurylique sont nettement visibles sur la face de l'échantillon qui était posée contre le papier aluminium au cours de la polymérisation.



*Figure 150 : Photographies des échantillons de composites issus des traitements sous vide / pression ; les trois colonnes représentent les trois concentrations testées : 50% à gauche, 25% au milieu et 12% à droite ; les neuf échantillons du haut n'ont pas été confinés, tandis que les neuf échantillons du bas ont été emballés dans l'aluminium pour le chauffage*

### *Imprégnation avec le dioxyde de carbone supercritique*

Les échantillons imprégnés dans le CO<sub>2</sub> supercritique, exposés ci-dessous, Figure 151, affichent une coloration et un état de surface très uniformes ; contrairement aux composites préparés par vide / pression, il n'y a pas de coulures de polymères, bien que ces échantillons aient tous été emballés dans l'aluminium pour l'étape de polymérisation. Ces composites pourraient être utilisés tels quels, sans finition. Le CO<sub>2</sub> semble donc permettre une meilleure diffusion de l'alcool furfurylique dans le bois comparativement aux solutions aqueuses, ce qui constitue un avantage indéniable de ce procédé.

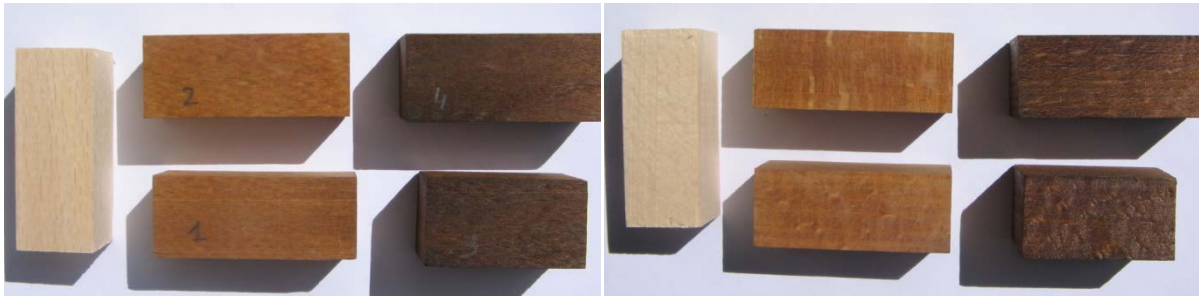


Figure 151 : Photographies des faces tangentielle (gauche) et radiale (droite) d'échantillons de hêtre non traité (gauche) et des composites issus des traitements dans le CO<sub>2</sub> supercritique à 25% (milieu) et à 50% (droite)

### II.1.5.2. Interactions bois / polymère – Localisation du polymère dans le bois

#### *Imprégnation vide / pression*

Le polymère semble recouvrir les parois des vaisseaux (a) distingués sur la micrographie de gauche de la Figure 152, ci-dessous ; sur celle de droite, un vaisseau apparaît rempli de polymère (b), tandis que les autres ne paraissent pas modifiés (c).

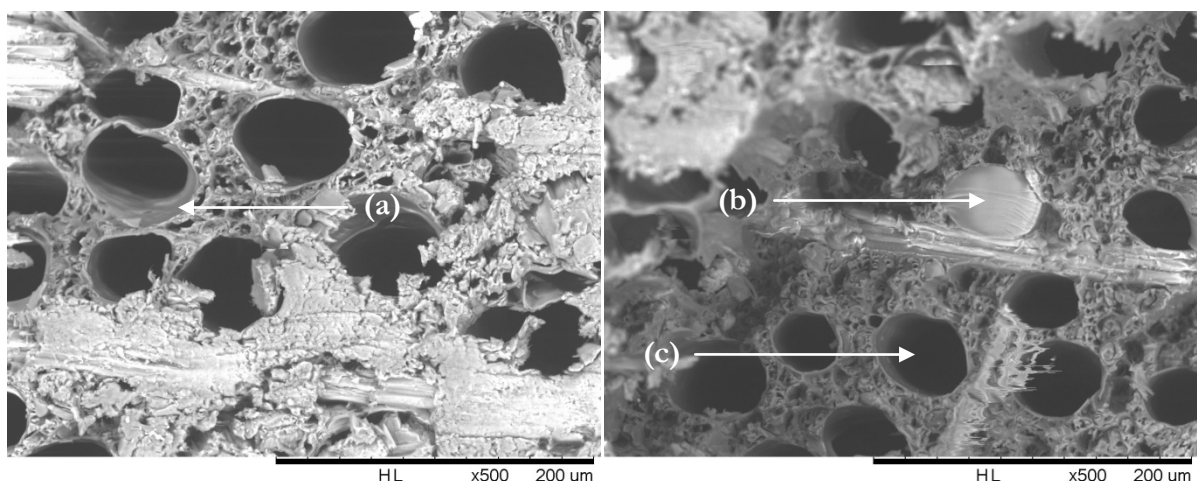
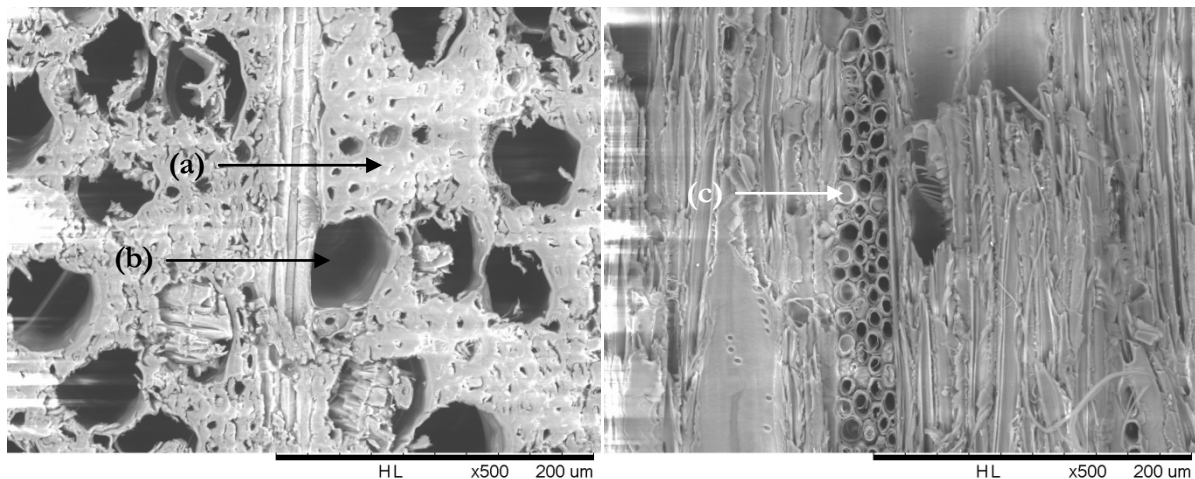


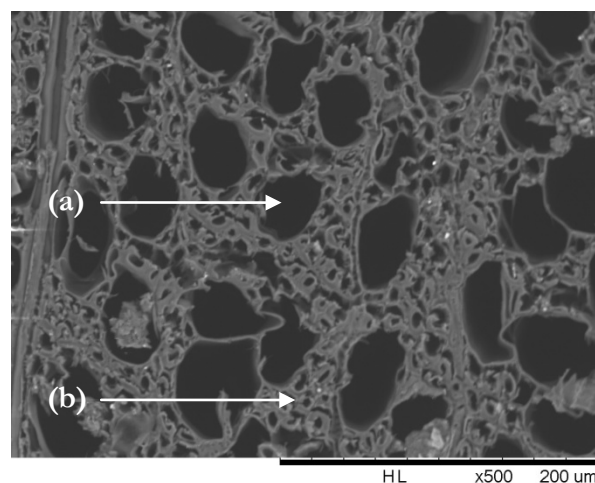
Figure 152 : Micrographies du bois imprégné d'alcool furfurylique sous vide / pression, vues au microscope électronique ; grossissement :  $\times 500$  ; (a) : polymère recouvrant la paroi du vaisseau, (b) : vaisseau rempli de polymère, (c) : vaisseau non modifié

### *Imprégnation avec le dioxyde de carbone supercritique*

Avec l'imprégnation au dioxyde de carbone supercritique, le principal constat est la modification des fibres du parenchyme : leurs parois sont gonflées de polymère (a), comme on l'observe sur la micrographie de gauche de la Figure 153, ci-dessous, par différence avec le hêtre témoin de la Figure 154 ; en revanche, les vaisseaux ne semblent pas atteints par la modification (b). Sur la micrographie de gauche, ci-dessous, quelques cellules de rayons ont été modifiées par l'alcool furfurylique : leurs parois apparaissent en blanc, et l'intérieur est gris (c).



*Figure 153 : Micrographies du bois imprégné d'alcool furfurylique avec le dioxyde de carbone supercritique, vues au microscope électronique ; grossissement :  $\times 500$  ; (a) : paroi de fibre gonflée de polymère, (b) : vaisseau non modifié, (c) : cellule de rayon modifiée*



*Figure 154 : Micrographie d'une coupe transversale de hêtre témoin vue au microscope électronique ; grossissement :  $\times 500$  ; (a) : vaisseau vide, (b) : fibre non modifiée*



### II.1.5.3. Performances des composites à base d'alcool furfurylique

#### a. Lixiviation

La perte de masse de témoins de bois de hêtre soumis à l'essai de lixiviation à l'eau a été inférieure à 1%.

*Echantillons traités par imprégnation vide / pression*

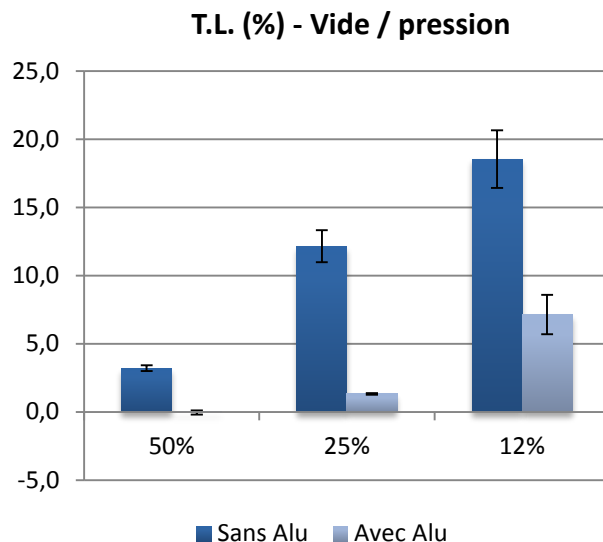


Figure 155 : Taux de lessivage (T.L.) des échantillons imprégnés par le procédé vide / pression classique, avec ou sans confinement dans le papier aluminium

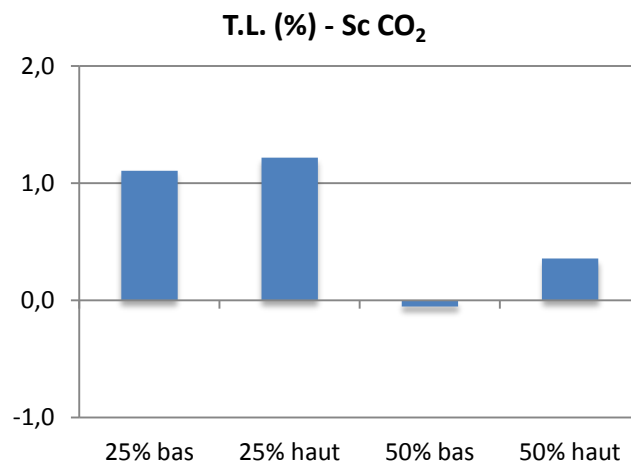
Le taux de lessivage a été calculé ici par rapport à la quantité de monomères introduite dans le bois : ces résultats sont exposés sur le graphique de la Figure 155, ci-dessus.

Pour les T.R.P. les plus élevées (traitement à 50%), la lixiviation à l'eau a été limitée : le T.L. ne dépasse pas quelques pourcents. Cependant, les échantillons avec la T.R.P. la plus faible (traitement à 12%) subissent une perte de masse plus importante, pouvant atteindre  $18,5\% \pm 2,1\%$ .

En absence de confinement, la T.R.P. influence le T.L. : plus la T.R.P. diminue, plus le lessivage augmente. Il est possible que la dispersion des monomères dans le bois - ce qui arrive lors de la dilution - affecte la polymérisation, ce qui peut conduire à la formation d'oligomères lessivables ou à un taux supérieur de monomères résiduels.

Néanmoins, la principale différence dans cet essai de lixiviation à l'eau semble être la présence du confinement, qui impacte positivement la résistance au lessivage : les éprouvettes qui ont été emballées dans le papier aluminium subissent une perte de masse nettement inférieure, par rapport aux éprouvettes qui n'ont pas été emballées. Cela peut être le signe d'une meilleure réaction (polymérisation et/ou greffage sur les polymères du bois) de l'alcool furfurylique lorsqu'il est confiné pendant la polymérisation ; il se peut qu'il reste davantage de molécules libres d'être lessivées à l'eau dans le cas d'un chauffage sans papillote aluminium.

*Echantillons traités par imprégnation avec le dioxyde de carbone supercritique*



*Figure 156 : Lixiviation à l'eau des composites préparés avec le CO<sub>2</sub> supercritique*

Le taux de lessivage a été calculé, dans ce cas précis, par rapport à la masse totale du composite (et non par rapport à la masse de polymère imprégnée, comme c'est le cas habituellement) : les valeurs de pertes de masse sont récapitulées sur le graphique de la Figure 156, ci-dessus.

Quel que soit leur taux d'imprégnation, les éprouvettes traitées à l'aide du CO<sub>2</sub> supercritique n'ont été que très peu lessivées par l'eau : en effet, tous les échantillons présentent des pertes de masse très faibles, inférieures à 1,3%, dont une partie est due au lessivage des extractibles du bois.

Le catalyseur employé pour les essais en solution dans le CO<sub>2</sub> supercritique, l'anhydride maléique, pourrait s'avérer plus efficace pour faire réagir l'alcool furfurylique que l'acide citrique, utilisé dans le cas des dilutions dans l'eau pour les essais par imprégnation vide / pression. Il en résulterait une moindre quantité de produits lessivables à l'eau.

### ***b. Stabilité dimensionnelle des composites à base d'alcool furfurylique***

*Echantillons traités par imprégnation vide / pression*

Le traitement à base d'alcool furfurylique en phase aqueuse imprégné par la méthode vide / pression a permis d'améliorer notablement la stabilité dimensionnelle du bois, comme le montre le graphique de la Figure 157, page suivante. Pour les traitements à 50% et 25%, l'ASE obtenue semble être liée au gain de masse des éprouvettes ; plus le gain de masse a été important, plus la stabilité obtenue est grande : les ASE sont comprises entre 46,7%±2,8% (traitement à 25%) et 63,7%±4,1% (traitement à 50% avec confinement) ; pour ces deux concentrations, le confinement augmente la T.R.P., ce qui améliore la stabilité dimensionnelle. Les traitements à 12% permettent également d'augmenter la stabilité dimensionnelle ; cependant, l'effet de ces traitements est plus limité : l'ASE vaut 28,3%±5,3% ou 35%±1,8%, respectivement avec ou sans confinement. Pour ce dernier traitement à 12%, l'ASE a été meilleure pour les échantillons sans confinement, contrairement aux traitements à 50% et 25%.

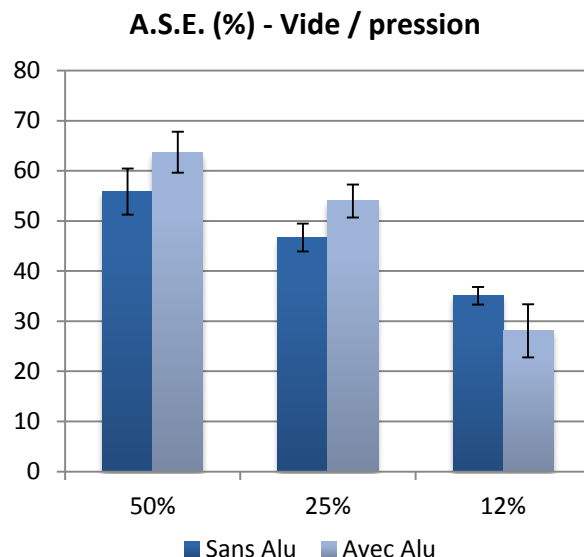


Figure 157 : Graphique présentant l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à base d'alcool furfurylique en solution aqueuse, avec ou sans confinement

*Echantillons traités par imprégnation avec le dioxyde de carbone supercritique*

Pour les imprégnations réalisées dans le CO<sub>2</sub> supercritique, les résultats d'efficacité antigonflement sont très variables : l'ASE varie de 15% à 80%, comme l'indique le graphique de la Figure 158, ci-dessous ; ces résultats pouvaient être attendus connaissant les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) des différents échantillons, comprises entre 1,8% et 29,1%.

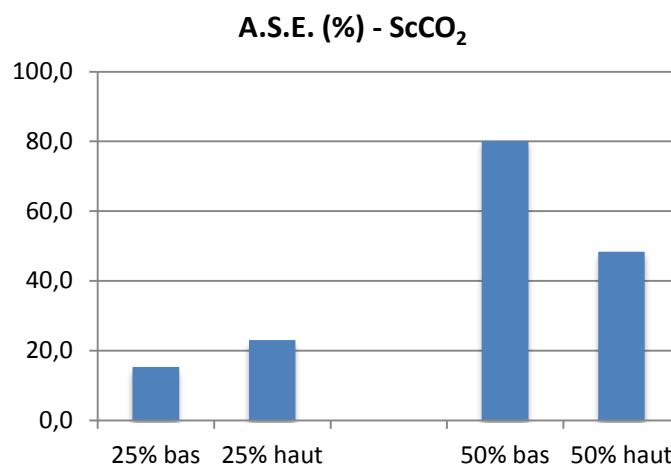


Figure 158 : Graphique présentant l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à base de d'alcool furfurylique en solution dans le dioxyde de carbone supercritique

Le traitement à 25% d'alcool furfurylique, pour lequel les T.R.P. étaient de 1,8% (haut) et 2,4% (bas), a conféré des ASE égales à 23% et 15,3% respectivement : ces résultats, certes peu élevés, sont tout de même surprenants étant donné les très faibles T.R.P. de ces échantillons ; par ailleurs, l'échantillon au plus faible gain de masse présente l'ASE la plus élevée.

Le traitement à 50% d'alcool furfurylique, induit des ASE de 48,4% et 80,1%, pour des gains de masse respectifs de 16,5% (haut) et 29,1% (bas). Le meilleur résultat d'ASE, 80,1%, a été



obtenu avec le prétraitement au CO<sub>2</sub> pendant 1 heure, suivi du traitement à 50% (50% bas), qui a engendré un gain de masse de 29,1%. Ce traitement présente une efficacité antigonflement réellement intéressante : il pourrait être mis à profit pour des applications où le bois est soumis à des variations importantes et fréquentes d'humidité.

Enfin, comparons l'effet de l'imprégnation vide / pression à 50% dans l'eau, qui engendre une T.R.P. de 40%, avec celui du traitement dans le CO<sub>2</sub> supercritique le plus performant, qui n'occasionne pourtant qu'une T.R.P. de 29,1% : bien que la T.R.P. soit plus élevée dans le cas du vide / pression, l'ASE du traitement dans le CO<sub>2</sub> supercritique est supérieure. Il est probable que les monomères n'aient pas été imprégnés de la même manière avec les deux procédés. L'imprégnation dans le CO<sub>2</sub> supercritique est mise en œuvre à une pression très élevée (280 bars), qui permet certainement une imprégnation plus « profonde », à l'intérieur des parois des fibres du bois ; s'ensuit une stabilisation dimensionnelle supérieure.

### II.1.5.4. Bilan sur les petits composites à base d'alcool furfurylique

Le Tableau 33, ci-dessous, récapitule les résultats obtenus pour les essais utilisant l'alcool furfurylique. La méthode classique vide / pression a été comparée à une méthode innovante : l'imprégnation dans le dioxyde de carbone à l'état supercritique. Les solvants utilisés sont l'eau et le CO<sub>2</sub> supercritique. Le fond bleu indique les caractéristiques intéressantes des composites fabriqués.

Tableau 33 : Bilan sur les composites fabriqués à partir d'alcool furfurylique, imprégné selon deux méthodes : vide / pression ou dioxyde de carbone supercritique

Traitements	Imprégnation vide / pression						Imprégnation CO <sub>2</sub> supercritique			
	50%		25%		12%		50%		25%	
	<i>Sans alu</i>	<i>Avec alu</i>	<i>Sans alu</i>	<i>Avec alu</i>	<i>Sans alu</i>	<i>Avec alu</i>	<i>Bas</i>	<i>Haut</i>	<i>Bas</i>	<i>Haut</i>
<b>T.I.</b>	108%	99%	108%	125%	96%	111%	37%	23%	13%	14,5%
<b>T.R.P.</b>	22%	40%	10%	25%	5%	9%	29%	16,5%	2,4%	1,8%
<b>T.L.</b>	3,2%	0%	12,2%	1,3%	18,5%	7,1%	< 1,2% dans tous les cas			
<b>ASE</b>	56%	64%	47%	54%	35%	28%	80%	48%	15%	23%

La solution aqueuse d'alcool furfurylique a été bien imprégnée par vide / pression comme le montrent les T.I. élevés ; en revanche, les pertes par évaporation lors du chauffage nécessaire à la polymérisation sont importantes en absence de confinement, ce qui diminue la T.R.P. Avec le confinement dans le papier aluminium, la volatilisation des monomères est limitée, d'où des T.R.P. nettement supérieures.

L'imprégnation dans le CO<sub>2</sub> supercritique occasionne des taux d'imprégnation (T.I.) limités et dépendants de la place de l'échantillon dans le réacteur. En effet, le réacteur utilisé était de petite dimension et il ne disposait pas d'un système d'agitation interne permettant une homogénéisation du mélange alcool furfurylique / CO<sub>2</sub> supercritique. Les T.R.P. sont également très variables : l'évaporation des monomères lors du chauffage a été nettement plus importante dans le cas du traitement le plus dilué.

Concernant les propriétés de ces composites, le polymère d'alcool furfurylique est globalement peu affecté par le cycle de lixiviation. Dans le cas de l'imprégnation vide / pression, le confinement dans le papier aluminium permet de diminuer le taux de lessivage (T.L.), particulièrement dans le cas des imprégnations à 50% et 25% d'alcool furfurylique. Pour les composites préparés selon la méthode du CO<sub>2</sub> supercritique, le T.L. est minime et inférieur à 1,2% quelque soit l'échantillon. Enfin, les deux types de traitement assurent l'amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois. La méthode du CO<sub>2</sub> supercritique assure des ASE élevées malgré des T.R.P. moyennes à très basses ; seul le traitement le plus concentré atteint des ASE « intéressantes ». Le vide / pression assure des ASE comprises entre 47% et 64%, respectivement pour les traitements à 25% et 50% d'alcool furfurylique ; pour ces deux traitements, le confinement induit une augmentation de 7% à 8% de la valeur d'ASE de chaque lot de composites. A l'inverse, le traitement à 12% d'alcool furfurylique induit une ASE supérieure sans confinement. Pour la majorité des traitements, l'augmentation de la T.R.P. conduit à des composites plus stables dimensionnellement, à l'exception du traitement à 12% par vide / pression et du traitement à 25% par CO<sub>2</sub> supercritique ; dans ces deux cas, une T.R.P. inférieure a engendré un gain de stabilité dimensionnelle supérieur.

**Enfin, les composites bois / polyalcool furfurylique sont résistants au lessivage à l'eau et leur stabilité dimensionnelle peut être largement supérieure à celle du bois. Les propriétés de ces composites sont globalement meilleures que celles des composites fabriqués à partir de monomères acryliques ; de plus, le coût de l'alcool furfurylique est inférieur à celui des monomères acryliques.**

**Pour ces raisons, l'alcool furfurylique a été retenu pour les essais de fabrication de composites par imprégnation axiale.**

### II.2. Développement de nouveaux traitements du bois par imprégnation axiale - Preuve et validation du concept avec un traitement connu : la furfurylation

Les meilleurs résultats d'imprégnation axiale de Tanalith ayant été obtenus avec le bois de hêtre, seule cette essence a été testée pour la fabrication de composites par imprégnation axiale d'une solution polymérisable. Il s'agit d'une essence facilement imprégnable, particulièrement hygroscopique et donc peu stable dimensionnellement. De plus, le bois de hêtre est non durable naturellement ; cela permet d'étudier l'effet du traitement sur l'amélioration de la durabilité du matériau fabriqué.

L'imprégnation axiale d'alcool furfurylique a été le premier essai de fabrication de composites utilisant ce procédé d'imprégnation. En effet, malgré de nombreux essais de monomères acryliques, le choix s'est porté sur l'alcool furfurylique en raison de la disponibilité du monomère et des meilleures performances des composites fabriqués avec ce produit sur les éprouvettes de petites dimensions.

#### II.2.1. Description des composites

##### II.2.1.1. Imprégnation et chauffage

Deux solutions aqueuses ont été utilisées pour l'imprégnation axiale d'alcool furfurylique. Ces deux solutions ont été introduites sans difficulté dans les billons de hêtre fraîchement abattus, à l'aide du dispositif d'imprégnation axiale de laboratoire du CBTh. Le volume de solution rejetée a été retenu comme critère de bonne imprégnation.

Après l'imprégnation, les billons ont été tronçonnés en deux, emballés dans du papier d'aluminium et mis à l'étuve à 103°C directement. J'ai dû procéder de cette manière afin de pouvoir réaliser cet essai malgré les contraintes de temps qui ont limité la durée de l'expérience. Ce mode opératoire n'est certainement pas idéal, car le bois était très humide. Le chauffage rapide et brutal des billons a entraîné la fissuration interne du bois ; néanmoins, le même effet a été constaté sur un témoin du même bois non traité. La température appliquée lors du chauffage n'était pas adaptée au catalyseur utilisé, l'acide citrique, dont la structure est donnée Figure 159, ci-dessous ; de même, cette température semble inadaptée pour un traitement en phase aqueuse, car le temps nécessaire à l'élimination de l'eau est important. Il serait donc préférable de chauffer les billons à une température inférieure, voire d'utiliser plusieurs paliers en augmentant progressivement la température.

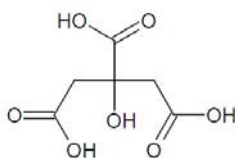


Figure 159 : Structure de l'acide citrique, ou acide 2-hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylique

Contrairement aux essais sur de petites éprouvettes anhydres, il n'est pas possible de déterminer le taux d'imprégnation ni la teneur résiduelle en polymère pour ces essais d'imprégnation axiale, car le bois a été traité à l'état vert. D'après des études précédentes, le

procédé d'imprégnation axiale permet d'introduire un volume de solution au plus égal à 0,4 fois le volume de bois à traiter.

Le volume de billon à traiter est égal à 7,85 L ( $V = \pi * 0,25 * 0,1^2 * 1000$ ). Considérant une masse volumique anhydre de  $650 \text{ kg.m}^{-3}$ , la masse anhydre de bois à imprégner est d'environ 5,1 kg. Dans le cas d'une imprégnation optimale, le volume de liquide introduit est de 3,14 L ( $7,85 * 0,4$ ). Si l'on considère une solution d'une densité proche de 1 - ce qui paraît acceptable pour un produit en phase aqueuse - alors, le taux d'imprégnation « théorique » pourrait atteindre 62%. Par suite, si l'on considère une polymérisation totale des monomères d'alcool furfurylique imprégnés, la teneur résiduelle en polymère pourrait atteindre 20%, dans le cas du traitement avec la solution à 33% d'alcool furfurylique ; ces calculs sont à relativiser, car purement théoriques. De plus, il est très probable qu'une partie des monomères imprégnés a été volatilisée lors du chauffage avant d'avoir pu réagir. De la même manière pour le second traitement, la solution d'imprégnation contenait environ 16% de monomères, de quoi obtenir une T.R.P. de l'ordre de 10% dans le meilleur des cas.

### II.2.1.2. Effet du traitement – Changement de couleur



Figure 160 : Photographie du billon brut après le traitement avec une solution d'alcool furfurylique à 33%

Ce traitement avec l'alcool furfurylique a induit une modification de la couleur claire du bois de hêtre : le bois modifié présente une coloration marron / brune, ressemblant à celle des bois traités thermiquement, comme le montrent les photographies des Figures 160 et 161 ; de plus, cette coloration est accentuée dans le cas du traitement le plus concentré. De manière analogue à la solution de cuivre utilisée pour valider la méthode d'imprégnation axiale, la solution aqueuse d'alcool furfurylique a vraiment suivie les voies naturelles de circulation de la sève : sur la Figure 161, ci-contre, la limite bois traité / bois non traité est nette ; le bois a été imprégné dans les limites de la cloche d'imprégnation et le produit n'a que très peu diffusé radialement.

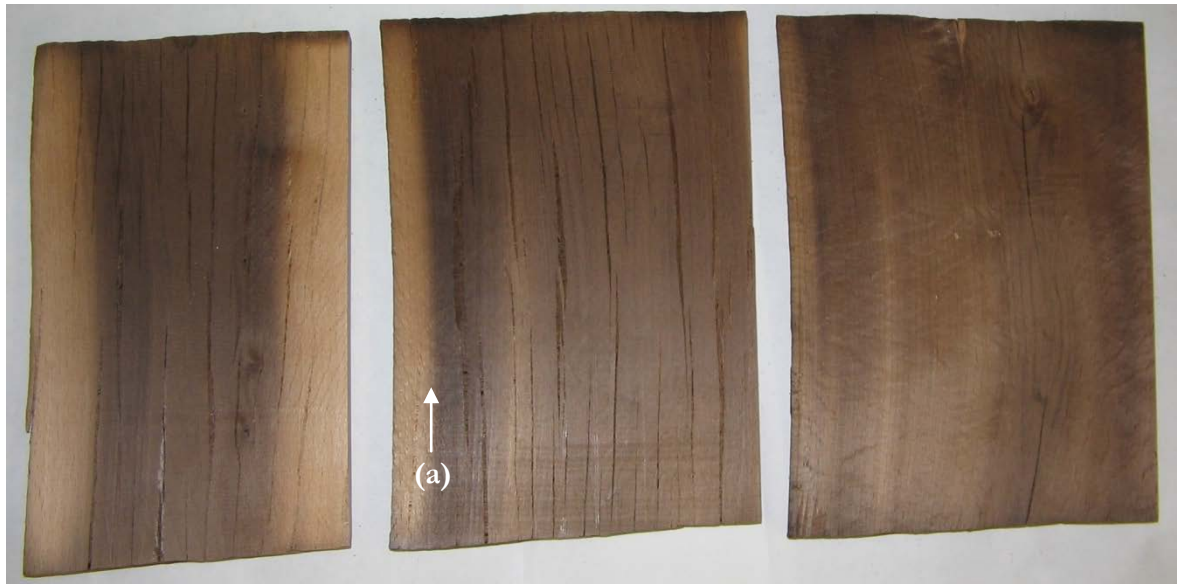


Figure 161 : Photographie de trois planches issues d'un demi-billon imprégné d'alcool furfurylique (33%) après rabotage ; (a) : limite entre le bois traité et le bois non traité

Par ailleurs, les traitements induisent la fissuration interne du matériau, comme le montre la photographie de la Figure 161, ci-dessus. La planche de droite présente une face lisse et très propre : c'est la face découpée à la tronçonneuse avant le chauffage ; les deux autres planches ont été sciées après la polymérisation : elles présentent de très nombreuses fissures fragilisant le matériau du point de vue mécanique. Néanmoins, ce phénomène était attendu du fait des conditions extrêmes de séchage et de polymérisation. Il aurait pu être intéressant de scier les planches avant la polymérisation ; cependant, cela n'était pas réalisable au Centre du Bois de Thiérache.

### II.2.2. Interactions bois / polymère

#### II.2.2.1. Localisation du polymère dans le bois

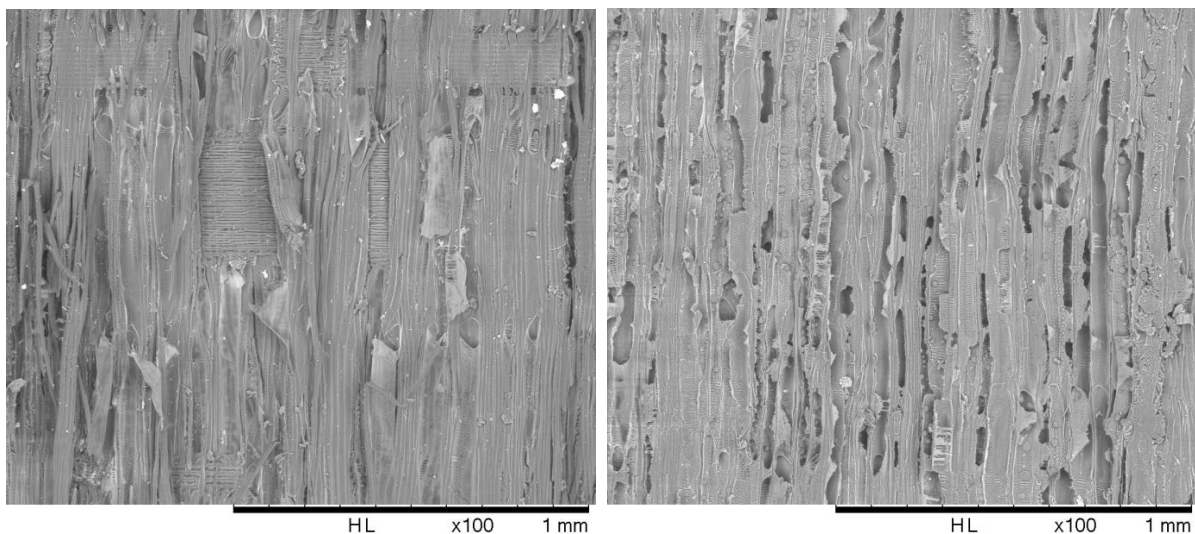


Figure 162 : Micrographies de hêtre témoin (à gauche) et de composite fabriqué par imprégnation axiale d'alcool furfurylique (à droite) ; grossissement :  $\times 100$



Les micrographies de la Figure 162, page précédente, permettent d'observer les différences structurales résultant du traitement. Cette modification du bois n'impacte pas tous les vaisseaux, mais elle semble tout de même répartie dans le composite. De manière plus générale, la structure du composite bois / alcool furfurylique semble beaucoup plus cassante et présente un aspect moins fibreux.

Les agrandissements de la Figure 163, ci-dessous, montrent l'effet de la modification chimique par l'alcool furfurylique à plus fort grossissement : en haut à gauche, le bois est dans son état naturel : les vaisseaux sont vides (a) et les ponctuations aréolées présentent un aspect normal (b).

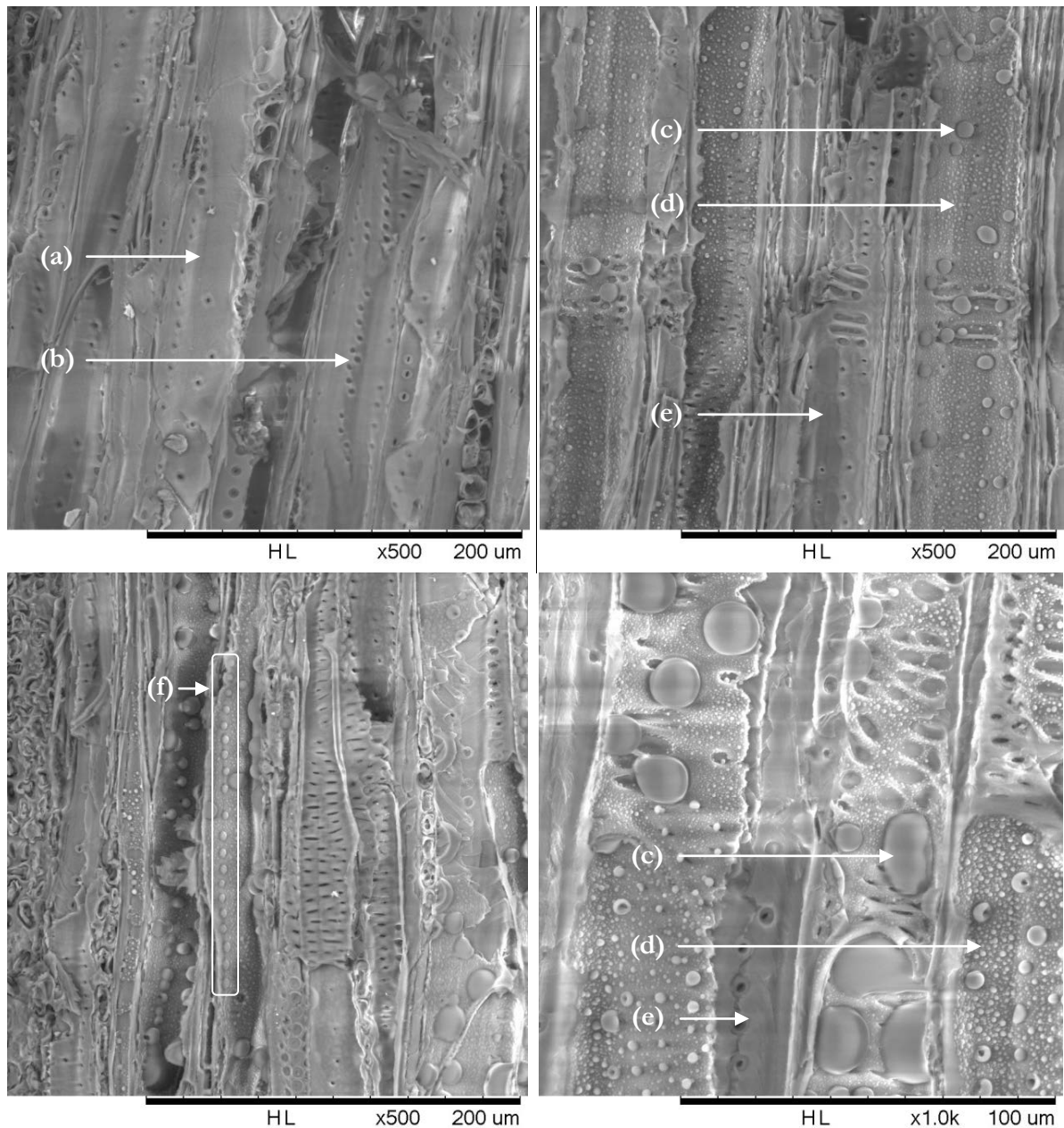


Figure 163 : Planches de micrographies de hêtre témoin (en haut à gauche) et de composites ; grossissements :  $\times 500$  et  $\times 1000$  ;  
(a) : vaisseau naturel, (b) : ponctuation, (c) : dépôt de polymère volumineux, (d) : dépôt de polymère fin, (e) : vaisseau non modifié, (f) : dépôts alignés dans le vaisseau

Tout différemment, sur les micrographies de composite, des dépôts de polymères sont distingués dans les vaisseaux ; ces dépôts sont globalement de forme sphérique et leur diamètre est très variable.

L'aspect microscopique de ce composite est très différent des observations faites pour les composites à base d'alcool furfurylique fabriqués par imprégnation vide / pression ou dans le CO<sub>2</sub> supercritique. Certains vaisseaux ne sont pas affectés par la modification (e), tandis que d'autres sont remplis de dépôts de polymère ; les dimensions de ces dépôts sont très variables : la plupart ont un diamètre inférieur au micromètre (d), tandis que certains dépôts atteignent environ 25 µm de diamètre maximal (c) ; ces dépôts sphériques de polymère semblent adhérents aux parois des vaisseaux ; à certains endroits, les dépôts de polymère paraissent alignés dans le vaisseau (f), comme s'ils étaient localisés au niveau des ponctuations.

### II.2.2.2. Caractérisations chimiques - Vérification de la polymérisation par spectroscopie infrarouge

Des échantillons de hêtre, de polyalcool furfurylique (PFA) et de composite hêtre / PFA ont été analysés par spectroscopie infrarouge. Ces analyses ont permis de mettre en évidence les groupes fonctionnels caractéristiques de ces échantillons.

Le spectre du polyalcool furfurylique montre :

- une bande large entre 1700 cm<sup>-1</sup> et 1715 cm<sup>-1</sup>, attribuée aux structures carbonyles formées en raison de l'ouverture des cycles furanes (218), (219),
- des bandes vers 1016 cm<sup>-1</sup>, 1070 cm<sup>-1</sup>, 1150 cm<sup>-1</sup>, 1510 cm<sup>-1</sup> et 1605 cm<sup>-1</sup> correspondant aux anneaux furanes,
- une bande à 1759 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration d'élongation de la double liaison C=C dans les anneaux 2,5-furanes disubstitués (220).

Ces bandes présentes sur le spectre du polymère d'alcool furfurylique sont également présentes sur le spectre du composite fabriqué par imprégnation axiale d'alcool furfurylique et polymérisation *in situ*, alors qu'elles n'apparaissaient pas ou peu sur le spectre du bois témoin. Ainsi, la caractérisation FTIR démontre la présence et la polymérisation de l'alcool furfurylique dans le bois de hêtre.

Par ailleurs, le spectre du composite bois / polyacrylate d'isobornyle fait apparaître les mêmes bandes que les spectres du hêtre témoin et du polymère : seule l'amplitude de ces bandes varie.



### II.2.3. Performances des composites

#### II.2.3.1. Prélèvement des échantillons

Comme dans le cas de l'imprégnation axiale de cuivre en vue de la validation de la méthode, chaque billon imprégné a été découpé selon le plan de prélèvement présenté au paragraphe I.1.3, page 100. Les lettres E, M et S correspondent respectivement aux échantillons prélevés à l'entrée, au milieu et à la sortie du billon, selon le sens de traitement ; quant aux chiffres - 1, 2 et 3 -, ils correspondent à des zones concentriques - interne, intermédiaire et externe - par rapport à l'axe longitudinal du billon.

#### II.2.3.2. Lixiviation

Pour ces essais de lixiviation, le taux de lessivage a été calculé par rapport à la masse totale du composite et non par rapport à la masse de polymère imprégnée, cette dernière n'étant pas connue avec précision du fait de la méthode de traitement employée : les valeurs de pertes de masse, pour les deux traitements par imprégnation axiale d'alcool furfurylique, sont récapitulées sur les graphiques des Figures 164 et 165, ci-dessous et ci-contre.

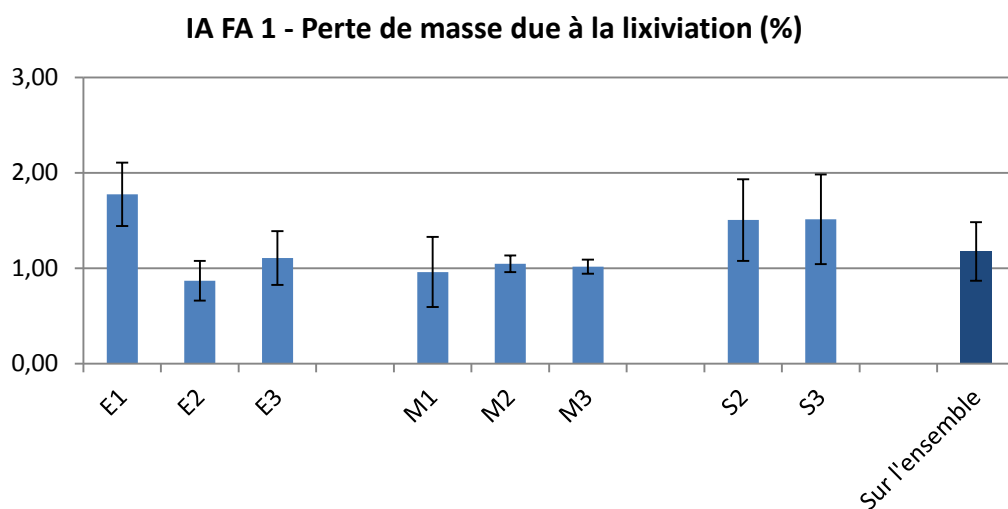


Figure 164 : Perte de masse due au lessivage à l'eau, pour les échantillons issus du premier traitement par imprégnation axiale d'alcool furfurylique

Quel que soit le lieu de prélèvement des échantillons, le cycle de lessivage n'induit qu'une très faible perte de masse pour les échantillons imprégnés avec la solution de plus forte concentration en alcool furfurylique. Cette perte de masse est toujours inférieure à 2%, et vaut  $1,2\% \pm 0,3\%$  en moyenne : une perte de masse si faible permettrait l'emploi du composite fabriqué pour des applications extérieures.

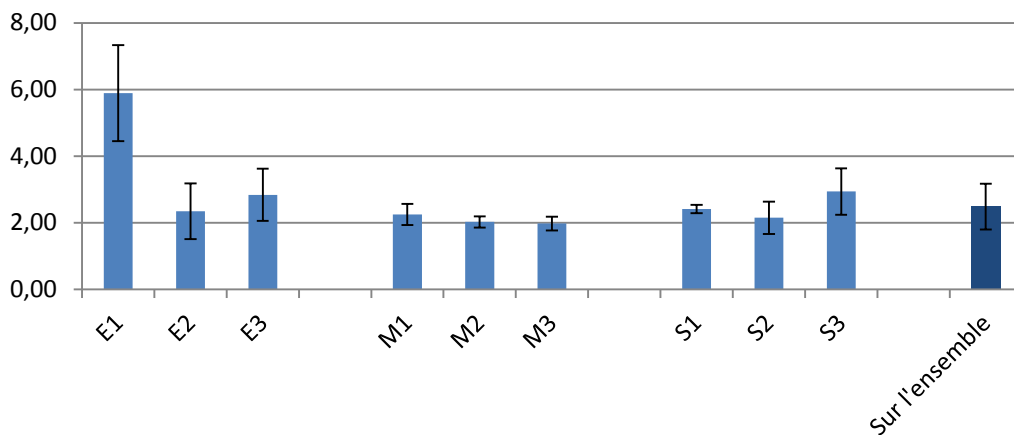
**IA FA 2 - Perte de masse due à la lixiviation (%)**

Figure 165 : Perte de masse due à la lixiviation à l'eau, pour les échantillons issus du second traitement par imprégnation axiale d'alcool furfurylique

De même que pour le traitement le plus concentré, les composites imprégnés avec la seconde solution d'alcool furfurylique ont été assez peu sensibles au lessivage à l'eau. À l'exception des échantillons prélevés dans la zone E1, la perte de masse est toujours comprise entre 2% et 3%. La valeur moyenne de la perte de masse liée à la lixiviation est  $2,5\% \pm 0,7\%$ , pour l'ensemble des échantillons lessivés de ce traitement.

### II.2.3.3. Efficacité de l'exclusion de l'humidité

Ces essais d'efficacité d'exclusion de l'humidité ont été conduits sur des lots d'éprouvettes provenant des différentes zones d'échantillonnage précisé sur le plan de prélèvement des échantillons. Néanmoins, les différences de teneurs en humidité en fonction de la zone de prélèvement ont été négligeables, comme l'attestent les valeurs minimales des écart-types. C'est pour cette raison que les résultats ont été moyennés pour l'ensemble des échantillons d'un même traitement.

Il aurait été souhaitable de réaliser des essais de stabilité dimensionnelle sur ces composites. Cela n'a pas été fait en raison de la fracturation interne importante du composite bois / polyalcool furfurylique : ainsi, il n'a pas été possible d'obtenir des éprouvettes de dimensions  $20 \times 20 \times 50 \text{ mm}^3$  nécessaires au test d'ASE. C'est la raison pour laquelle nous sommes orientés vers ce test d'efficacité de l'exclusion de l'humidité en fonction de l'humidité relative de l'air.

Les isothermes de sorption du hêtre et des composites à base d'alcool furfurylique sont présentés sur la Figure 166, page suivante. Le témoin de hêtre présente une courbe conforme à la littérature (71). Pour les composites, les traitements ont induit une réduction du taux d'humidité d'équilibre : comme escompté, le traitement le plus concentré confère la plus importante diminution du taux d'humidité d'équilibre.

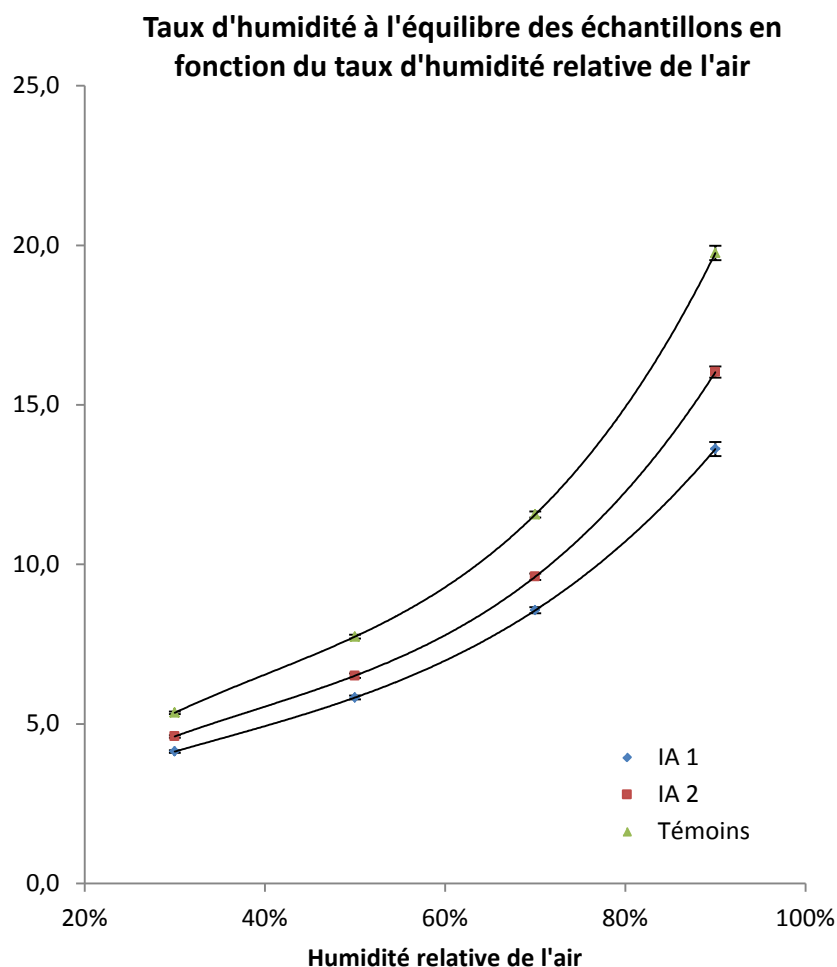


Figure 166 : Isothermes d'adsorption à 22°C du bois de hêtre et des composites fabriqués par imprégnation axiale d'alcool furfurylique

Les valeurs d'efficacité d'exclusion de l'humidité (MEE) sont précisées dans le Tableau 34, ci-dessous.

Tableau 34 : Efficacité de l'exclusion de l'humidité des traitements par imprégnation axiale d'alcool furfurylique en fonction de l'humidité relative de l'air

H.R.	30%	50%	70%	90%
MEE <sub>IA1</sub>	22,7%	24,7%	26,0%	31,1%
MEE <sub>IA2</sub>	13,8%	15,8%	16,8%	18,9%

Deux constatations sont évidentes : la MEE du traitement le plus concentré est supérieure à celle du traitement dilué, et la MEE augmente progressivement avec l'humidité relative de l'air. La MEE varie de 22,7% à 31,1% pour le premier traitement (33%) et de 13,8% à 18,9% pour le second traitement (16%), pour des humidités relatives de l'air comprises entre 30% et 90%, respectivement.

*II.2.3.4. Résistance des composites fabriqués par imprégnation axiale à la biodégradation par les champignons lignivores*

Le graphique de la Figure 167, ci-dessous, présente les résultats des essais de dégradation par *Coniophora puteana* et *Coriolus versicolor*, pour les deux traitements, avant et après lixiviation. Globalement, les champignons ont été suffisamment virulents : la perte de masse moyenne des échantillons témoins, tous confondus, est comprise entre 39,9%±6% et 56,6%±3,5% pour *Coniophora puteana*, entre 33,4%±5,1% et 38,1%±3,5% pour *Coriolus versicolor*. Les deux traitements ont un effet négatif sur le développement des deux souches de champignons. La perte de masse des composites est inférieure à celles des témoins de hêtre et *Coriolus versicolor* a moins dégradé les échantillons que *Coniophora puteana*. Concernant la première imprégnation (IA1, 33%), les pertes de masses des composites sont largement inférieures à celles des témoins, avant ou après lixiviation, quel que soit le mycète. Les résultats sont un peu moins probants pour la seconde imprégnation (IA2, 16%) : une différence de perte de masse entre composites et témoins existe toujours, mais elle est bien moins marquée. Enfin, la lixiviation ne semble pratiquement pas impacter la biodégradation par les espèces de champignon lignivore testées.

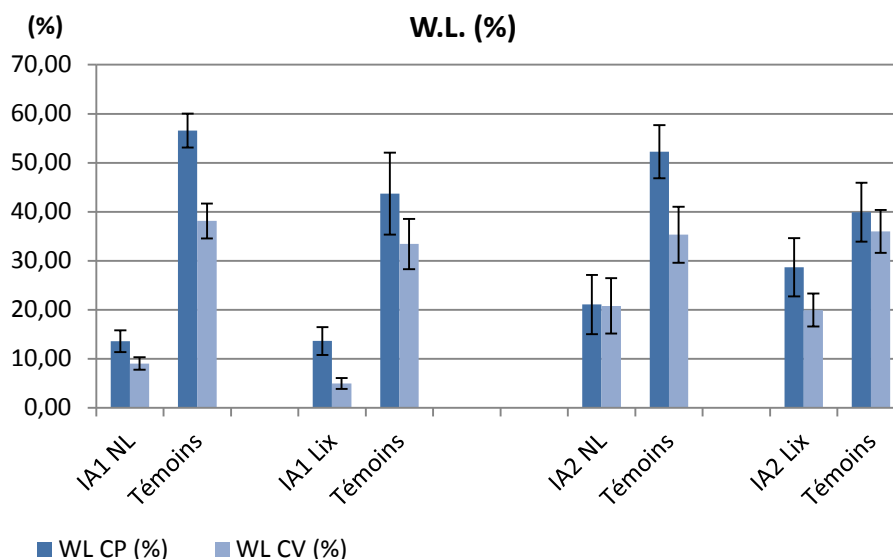


Figure 167 : Perte de masse moyenne résultant de l'attaque fongique, pour l'ensemble des échantillons de chaque traitement

L'analyse plus fine de l'augmentation de la durabilité pour les deux traitements par imprégnation axiale d'alcool furfurylique, en fonction de la localisation de l'échantillon dans le billon, est présentée aux Figures 168 et 169, pages suivantes.

Sur les graphiques de la Figure 168, ci-après, les barres foncées représentent les pertes de masse des composites non lessivés tandis que les barres claires symbolisent les pertes de masse des composites ayant subis le cycle de lixiviation.

Les échantillons témoins ont tous été dégradés par les deux souches de mycètes. Dans quasiment toutes les boîtes de Pétri utilisées, les pertes de masse des échantillons de composite ont été inférieures à celles des témoins.

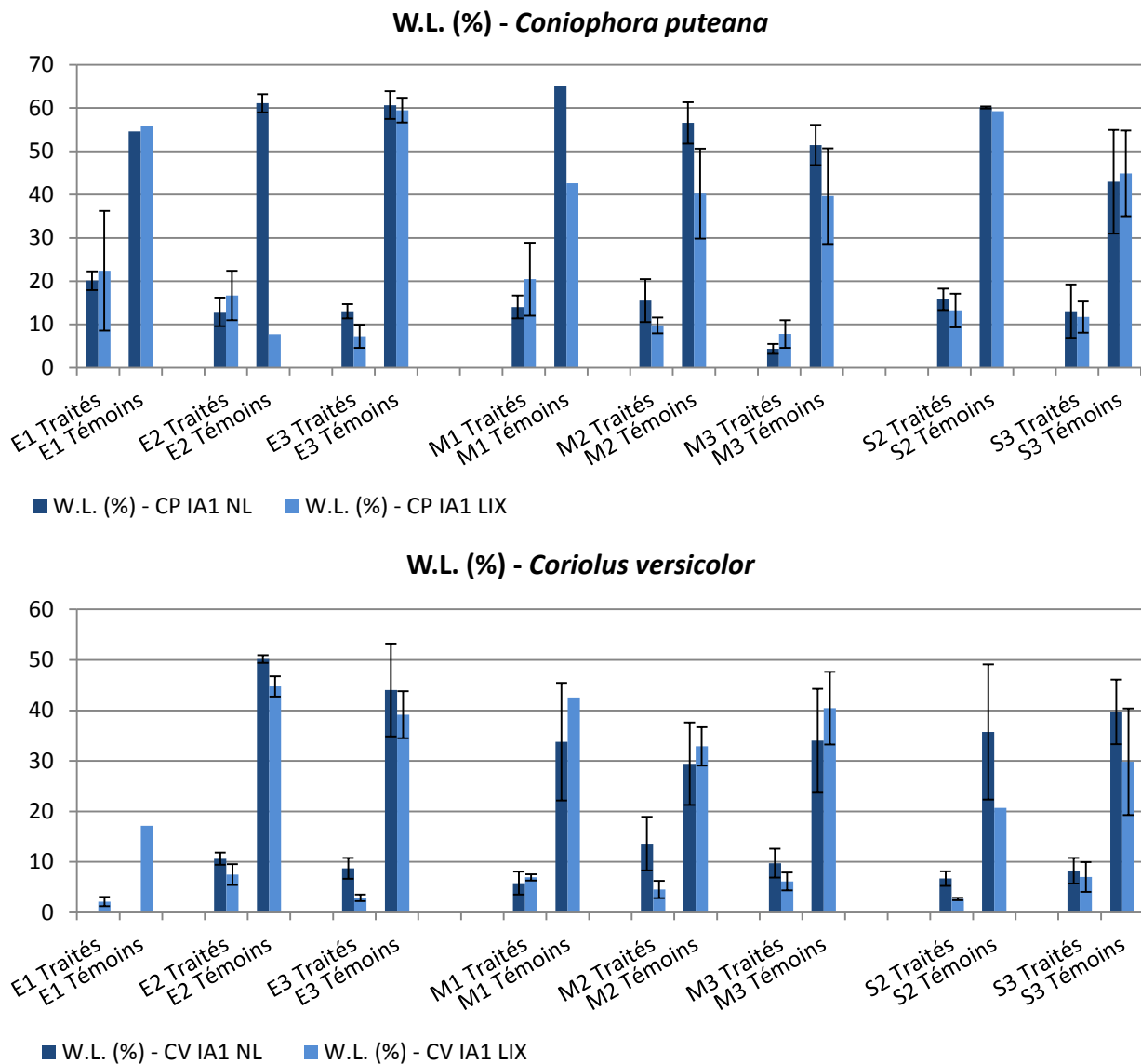


Figure 168 : Graphiques présentant les pertes de masse moyennes, après attaque par *Coniophora puteana* (en haut) et *Coriolus versicolor* (en bas), pour les échantillons de composites provenant des différentes zones définies par le plan de prélèvement des échantillons, pour le premier traitement d'imprégnation axiale d'alcool furfurylique (solution à 33%)

La perte de masse des échantillons composites, imputable à *Coniophora puteana*, est souvent inférieure à 15% bien qu'elle atteigne 22% dans certains cas. Ensuite, le rapport entre perte de masse des témoins et perte de masse des échantillons traités renseigne sur l'augmentation de durabilité liée au traitement. La perte de masse est de 2,7 à 11,9 fois moins importante pour les composites non lessivés que pour leurs témoins respectifs : cette perte de masse vaut souvent 3 à 5 fois moins. De même, la perte de masse des composites lessivés est 2,1 à 8,2 fois moins importante que celle de leurs témoins respectifs, à l'exception de la zone E2, pour laquelle un problème de virulence a été rencontré dans le cas des échantillons témoins lixiviés. Dans la plupart des cas, les composites lessivés ont été 2,5 à 5 fois moins dégradés que leurs témoins respectifs.

Concernant l'attaque par *Coriolus versicolor*, les pertes de masses des composites non lessivés ont été comprises entre  $5,8\% \pm 2,3\%$  et  $13,6\% \pm 5,3\%$  ; elles sont la plupart du temps inférieures à 10%. La perte de masse des composites est de 2,2 à 5,8 fois moindre que celle des témoins : pour la majorité des échantillons, les composites ont été 5 fois moins dégradés que les

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

témoins. Les pertes de masse des échantillons de composites lessivés n'ont pas dépassé  $7,5\% \pm 2\%$ . Le facteur de réduction de perte de masse des composites lessivés par rapport aux échantillons témoins varie entre 4,3 et 13,6 ; la plupart des échantillons de composites lessivés ont perdu 6 à 8 fois moins de masse que leurs témoins respectifs.

Enfin, *Coniophora puteana* est plus virulent que *Coriolus versicolor*, que ce soit vis-à-vis des composites ou des témoins. La lixiviation ne semble pas avoir d'influence particulière, ce qui se comprend aisément si l'on considère les très faibles pertes de masse engendrées par le cycle de lessivage à l'eau.

Dans tous les cas, peu de différence existe en fonction de la position de l'échantillonnage. Cela indique une bonne homogénéité du traitement, que ce soit à l'entrée ou à la sortie du billon, ou quelle que soit la position radiale de l'éprouvette.

Les résultats concernant le deuxième traitement moins concentré sont rapportés sur les graphiques de la Figure 169, ci-dessous.

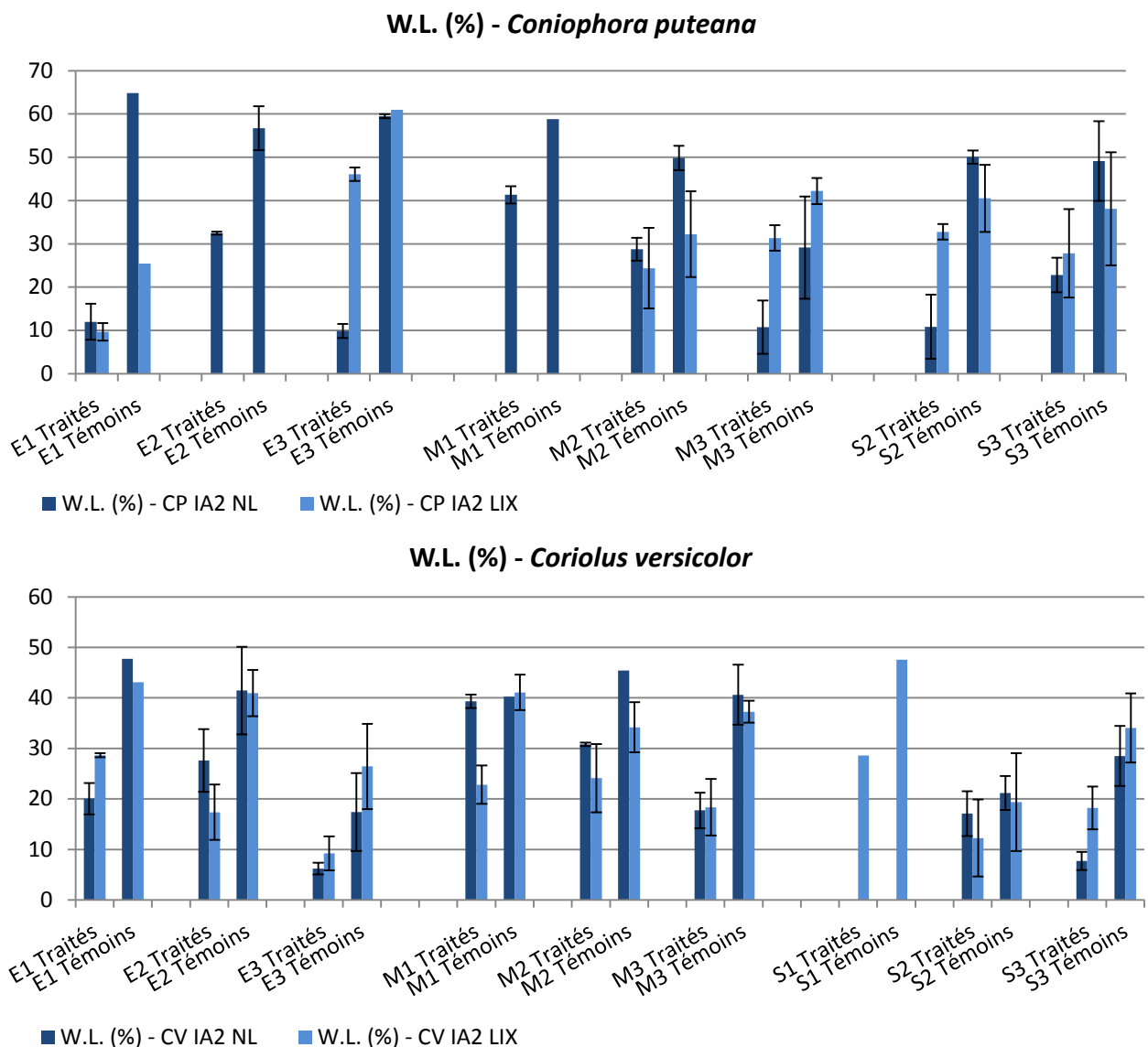


Figure 169 : Graphiques présentant les pertes de masse moyennes, après attaque par *Coniophora puteana* (en haut) et *Coriolus versicolor* (en bas), pour échantillons de composites provenant des différentes zones définies par le plan de prélèvement des échantillons, pour le second traitement d'imprégnation axiale d'alcool furfurylique (solution à 16%)

De même que précédemment, les barres foncées représentent les pertes de masse des composites non lessivés tandis que les barres claires symbolisent les pertes de masse des composites ayant subi le cycle de lixiviation.

Les témoins de hêtre non traités ont été bien dégradés par les deux souches fongiques : leur perte de masse a été comprise entre 25% et 60% pour *Coniophora puteana*, et entre 18% et 48% pour *Coriolus versicolor*. La perte de masse des composites a été inférieure à celle des témoins dans tous les cas pour *Coniophora puteana*, et dans la majorité des cas pour *Coriolus versicolor*, bien que dans quelques rares cas (M1 NL, S2), pertes de masse des composites et des témoins aient été presque égales. Comme pour l'essai précédent de biodégradation des composites fabriqués avec la première imprégnation axiale d'alcool furfurylique, le champignon *Coniophora puteana* s'est montré plus virulent que *Coriolus versicolor*.

*Coniophora puteana* a dégradé les composites de manière hétérogène : les valeurs de pertes de masse sont groupées autour de 10% (E1, E3 NL, M3 NL et S2 NL), ou comprises entre 20% et 30% (E2, M2, M3 LIX, S2 LIX et S3), et deux valeurs extrêmes atteignent 41% (M1 NL) et 46% (E3 LIX). Les composites provenant de trois des huit zones de prélèvement (E3, M3 et S2) ont été beaucoup plus sensibles à l'attaque fongique après le cycle de lixiviation : la perte de masse des composites lessivés a été 3 à 4,5 fois supérieure à celle des composites non lessivés ; cette tendance ne se retrouve pas pour les échantillons issus des zones E1, M2 et S3.

L'attaque de *Coriolus versicolor* est également inégale selon les zones de prélèvement des échantillons ; les pertes de masse s'échelonnent de 6% à 39%, ou de 9% à 28%, avant ou après le lessivage à l'eau. Néanmoins, la majorité des composites a perdu entre 15% et 30% de leur masse lors de l'essai de biodégradation. Contrairement à *Coniophora puteana*, la lixiviation n'a pas impacté la résistance des composites vis-à-vis de *Coriolus versicolor* : certains composites lessivés ont été plus dégradés que des composites n'ayant pas subi la lixiviation (E1, S3), et inversement (E2, M1, M2). Parfois, la perte de masse est presque équivalente, que les composites aient ou non subi la lixiviation (E3, M3, S2).

De manière plus générale, il semble que la concentration mise en jeu dans le traitement 2 soit insuffisante pour améliorer la durabilité du bois, ce qui induit des résultats plus ou moins mitigés. Le faible taux de produit imprégné dans le bois conduit vraisemblablement à des degrés de polymérisation peu élevés, ce qui explique la solubilité des produits imprégnés dans le bois et engendre par suite les résultats décevants.



**II.2.4. Bilan sur les composites fabriqués par imprégnation axiale d'alcool furfurylique**

Les billons de hêtre ont été imprégnés sans difficulté avec les solutions aqueuses d'alcool furfurylique sur le prototype de laboratoire. La polymérisation a bien eu lieu lors du chauffage, comme le prouve la couleur foncée du bois furfurylé, intermédiaire entre la couleur originelle du bois et la couleur noire du polymère d'alcool furfurylique. Les traitements avec le dispositif d'imprégnation axiale paraissent homogènes dans les deux directions, radiale et longitudinale.

Les résultats sur les premiers composites fabriqués par imprégnation axiale d'alcool furfurylique sont synthétisés dans le Tableau 35, ci-dessous : ils sont encourageants !

En revanche, le chauffage brutal des rondins imprégnés, saturés en eau, à provoquer une importante fissuration interne des billons ; la phase de chauffage est à retravailler afin d'évaporer l'eau doucement par une montée en température progressive et d'éventuels paliers de séchage, avant le début de la polymérisation de l'alcool furfurylique. Par ailleurs, il n'est pas possible de déterminer précisément la teneur résiduelle en polymère (T.R.P.) étant donné que le traitement est effectué sur un rondin fraîchement abattu et encore saturé en humidité.

*Tableau 35 : Bilan sur les composites obtenus par imprégnation axiale d'alcool furfurylique ; NL : non lessivé, LIX : lessivé à l'eau ; les valeurs de pertes de masse entre parenthèses sont celles des témoins de hêtre*

	IA FA 1 - 33%		IA FA 2 - 16%	
	NL	LIX	NL	LIX
<b>T.I.</b>	≈ 60%		≈ 60%	
<b>T.R.P.</b>	< 20%		< 10%	
<b>T.L.</b>		1,2%±0,3%		2,5%±0,7%
<b>MEE</b>	23% à 31% selon l'humidité relative		14% à 19% selon l'humidité relative	
<b>W.L. CP</b>	14% (57%)	14% (44%)	21% (52%)	29% (40%)
<b>W.L. CV</b>	9% (38%)	5% (33%)	21% (35%)	20% (36%)
<b><math>\frac{W.L.témoins}{W.L.composites}</math> (CP)</b>	4,1	3,1	2,5	1,4
<b><math>\frac{W.L.témoins}{W.L.composites}</math> (CV)</b>	4,2	6,6	1,7	1,8

Concernant les propriétés des composites obtenus, ils sont particulièrement résistants au lessivage à l'eau, comme le montrent les T.L. minimales.

L'essai d'efficacité de l'exclusion de l'humidité montre que les composites sont moins hydrophiles que le bois de hêtre non traité : la réduction d'absorption d'eau dépasse 31% à 90% d'humidité relative, pour les composites issus du premier traitement.

La résistance des composites aux attaques fongiques de *Coniophora puteana* et de *Coriolus versicolor* est améliorée par rapport au hêtre non traité. Le traitement le plus concentré confère une protection supérieure.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

---

Les chiffres de durabilité présentés en bas du Tableau 35 sont les rapports  $WL_{\text{témoins}} / WL_{\text{traités}}$ , c'est-à-dire les facteurs de réduction de perte de masse procurés par les différents traitements.

Pour la première imprégnation (33%), les composites non lessivés ont été 4 fois moins dégradés que les témoins, quelle que soit la souche de champignons. Après lixiviation, les composites ont été 3 ou 6 fois moins dégradés que les témoins, respectivement pour *Coniophora puteana* ou *Coriolus versicolor*: ainsi, le cycle de lixiviation accentue la dégradation par *Coniophora puteana*, tandis qu'il limite la dégradation causée par *Coriolus versicolor*.

Pour la seconde imprégnation (16%), le facteur de réduction de perte de masse entre échantillons témoin et traité a été plus faible: 2,5 à 1,4 fois moins de perte de masse liée à l'attaque de *Coniophora puteana*, et une perte de masse divisée par 1,7 à 1,8 à l'issue de la dégradation par *Coriolus versicolor*, respectivement avant ou après lessivage à l'eau. Le cycle de lixiviation influence la dégradation comme pour le premier traitement: la perte de masse liée à *Coniophora puteana* est accrue, tandis que celle liée à *Coriolus versicolor* n'est presque pas modifiée. Les modifications du bois engendrées par ce second traitement sont insuffisantes pour lui conférer une durabilité « significative »: l'alcool furfurylique a été trop dilué pour cette méthode de traitement.

Globalement, l'imprégnation axiale d'alcool furfurylique s'est bien déroulée: la solution a été imprégnée normalement, le produit était polymérisé à l'issue du chauffage. Les propriétés des composites obtenus correspondent à celles escomptées: taux de lessivage très bas, réduction conséquente du caractère hydrophile des composites et durabilité améliorée.

Le principal inconvénient de ce traitement a été la fissuration du matériau provoqué par le chauffage brutal. Il serait certainement possible d'éviter ce phénomène par un chauffage progressif et adapté. Il serait également intéressant d'étudier des traitements contenant de plus fortes concentrations en alcool furfurylique, afin de modifier davantage la structure du bois et ses caractéristiques. Enfin, il serait judicieux de caractériser les propriétés mécaniques de ces composites.

# CONCLUSION

S'inscrivant dans le cadre du projet européen Eurowood IV (INTERREG), l'objectif des travaux de recherche menés au cours de ma thèse était le développement de nouveaux traitements du bois utilisant le procédé d'imprégnation axiale mis au point depuis une vingtaine d'années au Centre du Bois de Thiérache.

Tout d'abord, la méthode d'imprégnation axiale a été évaluée. En ce sens, il était nécessaire de vérifier l'homogénéité de l'imprégnation, à la fois dans les directions longitudinale et radiale. Pour ce faire, un produit commercial contenant du cuivre a été imprégné avec le prototype d'imprégnation axiale, dans des billons de quatre essences de feuillus européens : bouleau, charme, frêne et hêtre. Pour trois d'entre elles – bouleau, charme et hêtre – les résultats de l'imprégnation axiale sont prometteurs : les concentrations en cuivre observées sur les différentes coupes transversales de chaque billon, plus ou moins éloignées de la cloche d'imprégnation, sont homogènes longitudinalement et radialement. Le hêtre est l'essence qui retient la quantité de cuivre la plus importante : il s'agit d'une essence de bois facilement imprégnable. A l'inverse, l'imprégnation axiale du bois de frêne a été un échec : traitement très long et très hétérogène, dose de cuivre retenu presque négligeable. La méthode d'imprégnation axiale est donc adaptée au traitement de certaines essences, mais ne convient pas à tous les bois. Il serait intéressant de réaliser des essais en utilisant du bois de résineux, afin d'évaluer l'influence de la différence de structure anatomique sur le traitement.

En raison de l'évolution des lois et règlements environnementaux, l'utilisation de produits biocides est de plus en plus contrôlée. C'est pour cette raison que de nouveaux types de traitements ont été développés ; ils sont basés sur la modification chimique du bois, rendant les constituants macromoléculaires du bois inaccessibles ou impropres à la consommation vis-à-vis des agents biologiques de dégradation.

Ces nouveaux types de traitements ont été testés sur des échantillons de petites dimensions afin de minimiser le coût des essais et de limiter l'impact environnemental. Ces traitements reposent sur la fabrication de composites bois massif / polymères, obtenus par imprégnation de solutions réactives et polymérisation *in situ*, c'est-à-dire à l'intérieur de la porosité du bois. Cette méthode de fabrication a été testée avec différents produits polymérisables : méthacrylate de méthyle au début, monomères acryliques fournis par Arkema et finalement alcool furfurylique. L'efficacité du traitement a été caractérisée pour chaque essai, puis certaines propriétés des composites fabriqués ont été étudiées.

Ce procédé est impacté par plusieurs éléments. L'imprégnation est notamment influencée par le type de produit imprégné (monomères, oligomères, polymères) et son taux de dilution, la présence d'initiateur de polymérisation en quantité suffisante, le solvant... Dans le cas du méthacrylate de méthyle, l'imprégnation de polymères, moins volatils que les monomères, a permis de réduire les pertes par évaporation lors du chauffage. L'influence de l'initiateur de polymérisation sur le degré de polymérisation a été mise en évidence dans le cas du polyméthacrylate de méthyle. La polymérisation dépend de la température de chauffe et du confinement ou non des échantillons.

## **CONCLUSION**

---

Ces deux étapes du procédé, imprégnation et polymérisation, parviennent à être maîtrisées à l'issue de ces travaux. Les monomères sont polymérisés et les polymères sont retenus dans le bois comme l'attestent les analyses chimiques réalisées et les micrographies des composites. Les polymères à base de produits organiques sont localisés dans les lumens. Les polymères issus de phases aqueuses, de dilutions dans des solvants gonflants ou d'émulsions se retrouvent dans les parois cellulaires. Dans certains cas, des interactions polymères / constituants pariétaux sont observées.

La caractérisation des composites fabriqués a été réalisée selon des protocoles largement inspirés des normes européennes et françaises en vigueur ; généralement, ils ne diffèrent que par les dimensions des échantillons utilisés, inférieures à celles préconisées dans les textes normatifs. Les mesures effectuées permettent de constater que les divers traitements valorisent le matériau initial. Avec une solution d'imprégnation adéquate, les polymères sont bien retenus dans le bois ; la résistance au lessivage à l'eau des polymères organiques est supérieure à celle des polymères synthétisés à partir de monomères en phase aqueuse ; pour ces composites, le confinement dans le papier aluminium lors du chauffage a amélioré la résistance à la lixiviation. Certaines propriétés mécaniques ont été améliorées, notamment la dureté et le module d'élasticité. Généralement, la stabilité dimensionnelle est augmentée par les traitements provoquant un gonflement du matériau lors de l'imprégnation et assurant le maintien de cet état gonflé à l'issue de la polymérisation. La durabilité des composites face aux attaques de champignons lignivores est améliorée dans la plupart des cas ; néanmoins, seules les fortes concentrations en monomère assurent une réelle protection, induisant un coût de traitement élevé.

Dans tous les cas, l'ensemble des propriétés d'un composite est un compromis dépendant de tous les éléments qui ont influencé le traitement. Ainsi, les produits organiques sont peu lessivables à l'eau ; de plus, ils confèrent une amélioration de la dureté Brinell parfois considérable, permettant d'envisager des applications en parqueterie ; en revanche, ils n'améliorent pas beaucoup la stabilité dimensionnelle du bois, ni sa durabilité face aux attaques fongiques. Différemment, les traitements qui confèrent une bonne stabilité dimensionnelle sont plus sensibles à la lixiviation à l'eau. Les composites ayant la meilleure durabilité conférée sont également ceux qui sont les plus sensibles à la lixiviation à l'eau, ce qui peut laisser supposer que ce sont les monomères libérés par les composites qui assurent sa protection ; une telle solution n'est pas durable dans un environnement présentant des risques d'humidification, propice au développement de microorganismes.

Les traitements à partir des monomères acryliques n'ont pas permis d'obtenir un composite présentant un compromis de propriétés pleinement satisfaisant. C'est pourquoi un travail ultérieur a été conduit en utilisant l'alcool furfurylique. En effet, ce monomère permet de fabriquer des composites résistants au lessivage, moins hydrophiles et plus stables dimensionnellement, qui présentent une durabilité améliorée. De plus, l'alcool furfurylique peut être obtenu à partir de ressources renouvelables. Il est soluble dans l'eau, « solvant propre ». Il s'imprègne facilement dans le bois. Les propriétés des composites obtenus étant globalement satisfaisantes, ce monomère a été retenu pour les premiers essais de fabrication de composites par imprégnation axiale.

Celle-ci a été réalisée en toute fin de thèse ; deux essais ont été effectués. L'imprégnation s'est déroulée sans encombre, mais l'étape de chauffage nécessaire à la polymérisation, trop brutale, a provoqué une importante fissuration interne du matériau. Certaines propriétés de ces nouveaux composites ont également été caractérisées. Ils sont résistants à la lixiviation et moins hydrophiles que le hêtre témoin. De plus, leur durabilité a été améliorée, particulièrement dans le cas du traitement le plus concentré. Les conditions de chauffage nécessaires à la polymérisation de l'alcool furfurylique doivent être améliorées afin d'éviter la fissuration interne du matériau.

Le procédé d'imprégnation axiale, par comparaison avec la méthode vide – pression, présente quelques inconvénients, mais aussi de multiples avantages.

Le principal inconvénient de l'imprégnation axiale est la production d'effluents liquides contaminés par le produit de traitement et de déchets contaminés lors de l'usinage du bois traité par imprégnation axiale ; des voies de valorisation ont déjà été envisagées, notamment le recyclage des effluents pour la dilution du produit d'imprégnation, et l'utilisation des déchets de bois traités pour la fabrication de composites ou la production d'énergie. Par ailleurs, l'absence de certification a longtemps restreint ce procédé à des études de laboratoire, voire à un développement préindustriel. La reconnaissance du procédé par des organismes certificateurs, tels que le FCBA, a été difficile ; avec l'obtention en 2012 de la certification CTB-B+, valable pour un couple produit / procédé de traitement, auprès du FCBA, l'entreprise Wood Plus est en passe d'être la première à commercialiser du hêtre certifié CTB-B+ utilisable en classe d'emploi IV.

Les avantages de la méthode d'imprégnation axiale sont nombreux : ce procédé permet le traitement du bois dans toute sa masse, vraiment à cœur. Il utilise des bois verts, évitant une première étape de séchage nécessaire pour d'autres méthodes d'imprégnation ; de plus, ces bois peuvent être des essences locales, telles que le hêtre, le charme ou le bouleau. Cette technique d'imprégnation n'utilise qu'une basse pression d'air comprimé, il est donc peu énergivore. L'imprégnation complète du matériau autorise l'usinage post-traitement, ce qui n'est pas le cas pour les bois traités en autoclave. Aussi, ce système est polyvalent : il permet d'imprégner n'importe quelle solution suffisamment fluide, et ne contenant pas de particules risquant d'obturer les voies de circulation de la sève et par suite du produit. Ainsi, l'imprégnation axiale peut être envisagée pour des applications en préservation, stabilisation dimensionnelle, coloration, ignifugation, durcissement... Dans le cas de traitement avec des solutions colorées, des applications artistiques ou décoratives peuvent être envisagées, notamment si le bois présente des nœuds, le flux de produit suivant les veines du bois.

Enfin, le plus gros avantage de l'imprégnation axiale par rapport aux méthodes vide-pression classiquement utilisées par les stations d'imprégnation industrielles est de n'utiliser que la quantité de produit nécessaire permettant d'éviter les problèmes liés à la réutilisation de volumes importants de solutions de traitement contenant des monomères réactifs capables de polymériser à tout moment ; en d'autres termes, le faible volume mort, par comparaison avec les traitements autoclaves, permet d'envisager plus facilement l'utilisation de solutions réactives, et donc le développement de nouveaux traitements du bois plus respectueux de l'environnement et de la santé.

En définitive, l'imprégnation axiale du hêtre avec le produit commercial a été validée en laboratoire : le cuivre est bien réparti dans un petit billon de hêtre. Ce procédé a ensuite été testé sur des grumes de dimensions industrielles : en 2012, la certification CTB-B+ a été octroyée par le FCBA au bois de hêtre traité par imprégnation axiale pour des usages en classe d'emploi IV ; ce bois traité pourrait remplacer les bois industriels encore imprégnés actuellement avec des mélanges à base de chrome, cuivre et arsenic. Le hêtre certifié pourrait être utilisé pour la fabrication de traverses de chemin de fer, de piquets agricoles, de platelages extérieurs... L'imprégnation axiale en vue de la fabrication de composite doit encore être améliorée à l'échelle laboratoire, tout particulièrement l'étape de polymérisation ; il serait intéressant de tester la polymérisation sous vide ou sous pression, voire une étape de séchage sous vide suivi d'une phase de polymérisation sous pression ; le sciage du bois avant la polymérisation pourrait être expérimenté. La finalité étant l'obtention de composites indemnes de fissuration.

**BIBLIOGRAPHIE**

1. **Triboulot, M.-C.** *Cours d'anatomie des bois*. [Module ANA1 - ENSTIB]. 2007.
2. **AFNOR.** *Bois – Vocabulaire*. [NF B 50-003]. avril 1985. 8 p.
3. **Passas, R.** Caractérisation de la morphologie des fibres de bois. Grenoble : INP PAGORA, 2008. <http://cerig.efpg.inpg.fr/tutoriel/morphologie-fibres-bois/page03.htm>.
4. **Dupleix, A.** Cours 1 - Structure du bois. Chalons-sur Saône : IUT, 2011. 75 p.
5. **Hout Info Bois.** Chapitre 2 - Matériau bois : les caractéristiques. 1ère édition. *Bois – Guide pour le bon usage*. Bruxelles : Hout Info Bois, 2012. 54 p.
6. **Jeney, S.** Chapitre 1 - Structure du bois. Lausanne : EPFL - Laboratoire de matériaux de construction, 2011. 68 p.
7. **Stevanovic, T., Perrin, D.** *Chimie du bois*. 1ère édition. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009. 195 p. ISBN : 978-2880747992.
8. **Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W.** *Comprehensive Cellulose Chemistry - Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods*. Weinheim (D) : Wiley, 1998. 286 p. ISBN: 3-527-29413-9.
9. **Fengel, D., Wegener, G.** *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin : Walter de Gruyter, 1984. 613 p. ISBN : 3-11-00841-3.
10. **Irmouli, Y.** *Etude de systèmes de finitions pour bois : application de nouvelles formulations, vieillissement et amélioration des performances*. [Thèse de doctorat - Sciences du Bois et des Fibres]. Nancy : Université Henri Poincaré, 2007. 159 p.
11. **Stevanovic, T.** *Le monde merveilleux des extractibles du bois*. [Les midis de la Foresterie - Chaire en aménagement forestier durable]. Octobre 2007.
12. **Jodin, P.** *Le bois, matériau d'ingénierie*. Nancy : ARBOLOR, 1994. 434 p. ISBN : 2-907086-07-3.
13. **Holmbom, B., Eckerman, C., Eklund, P., Hemming, J., Nisula, L., Reunanen, M., Sjöholm, R., Sundberg, A., Sundberg, K. & Willför, S.** Knots in trees – A new rich source of lignans. *Phytochemistry Reviews*. 2003, Vol. 2, pp. 331-340.
14. **CNDB (Comité National pour le Développement du Bois).** *Le bois et l'eau*. [http://www.cndb.org/?p=bois\\_et\\_eau](http://www.cndb.org/?p=bois_et_eau).
15. **Perré, P., Keey, R.B.** Chap. 36 - Drying of Wood: Principles and Practices. [auteur du livre] A.S. Mujumdar. *Handbook of Industrial Drying*. 3ème édition. Boca Raton : CRC Press, 2006, pp. 821-877. 1281 p.
16. **Rayzal, M.** *Préservation du bois – Guide d'emploi des normes*. Paris : AFPB et CTBA, 2002. 129 p.
17. **Laurent, P.** *Mérule expert - Analyses et diagnostics champignons*. Wisembach (88) : Station d'Etudes Mycologiques des Hautes Vosges, 2014. <http://www.merule-expert.com/contactez-nous.ws>.
18. <http://www.la-merule.fr/lessentiel/>. *La mérule (l'essentiel, le diagnostic et le traitement de Serpula lacrymans)*. 2014. <http://www.la-merule.fr/lessentiel/>.
19. **Brissard, L., Cazade, A.** TPE - Peut-on traiter la mérule physiquement et non pas chimiquement ? *Et pourquoi pas les micro-ondes ...* Tours : Lycée Jacques de Vaucanson, 2013. 15 p.
20. **Ministère de l'agriculture, administration des Forêts, Chasse et Pêche.** Le bleuissement du bois des résineux. *Commission d'études des ennemis des arbres, des bois abattus et des bois mis en œuvre*. 1941, Vol. 8, n° 27, pp. 109-115.
21. **Gérardin, P.** *Cours de Chimie et Biologie de la Préservation du Bois*. [Module PRO4 - ENSTIB]. 2008.
22. **Ministère de l'Agriculture, Administration des Forêts, Chasse et Pêche.** L'échauffure du bois de Hêtre et les moyens de l'éviter. *Commission d'études des ennemis des arbres, des bois abattus et des bois mis en œuvre*. 1929, Vol. 3, n° 1, pp. 165-171.
23. **Chapelet, J., Dirol, D., Ozanne, G., Rayzal, M., Serment, M.-M.** *Bois : mode d'emploi et préservation*. Paris : CTBA, 1991. 175 p. ISBN : 2-85 684-007-8.
24. **Schmidt, O.** *Wood and Tree Fungi. Biology, Damage, Protection, and Use*. Berlin : Springer, 2006. 336 p. ISBN-10 3-540-32138-1.
25. **Wood, M., Stevens, F.** mykoweb. *California Fungi - Trametes versicolor*. 2013. [http://www.mykoweb.com/CAF/species/Trametes\\_versicolor.html](http://www.mykoweb.com/CAF/species/Trametes_versicolor.html).

26. **Eaton, R.A., Hale, M.D.C.** *Wood: Decay, Pests and Protection*. 1ère édition. Londres : Chapman & Hall, 1993. 546 p. ISBN : 0412531208.
27. **Blanchette, R.A.** Screening Wood Decayed by White Rot Fungi for Preferential Lignin Degradation. *Applied and Environmental Microbiology*. 1984, Vol. 48, n° 3, pp. 647-653.
28. **Blanchette, R.A., Burnes, T.A.** Selection of white-rot fungi for biopulping. *Biomass*. 1988, Vol. 15, n° 2, pp. 93-101.
29. **Kirk, T.K., Burgess, R.R., Koning, J.W.Jr.** Chapter 7 - Use of Fungi in Pulping Wood: An Overview of Biopulping Research. [auteur du livre] G.F. Leatham. *Frontiers in Industrial Mycology*. 1ère édition. New-York : Chapman and Hall, 1992, pp. 99-111.
30. **Trouy-Triboulot, M.-C., Triboulot, P.** Matériau bois – Durabilité. *Dossier Techniques de l'Ingénieur*. 2012, C926. 20 p.
31. **Triboulot, M.-C.** *Cours de biodégradation du bois*. [Module BIO2 - ENSTIB]. 2007.
32. **CICRP (Centre Interdisciplinaire de Conservation et de Restauration du Patrimoine) & INRA.** Insectes du Patrimoine Culturel – Insectes dangereux pour les œuvres patrimoniales. [En ligne] novembre 2013. [Citation : 24 septembre 2013.] <http://www.ensam.inra.fr/cbgrp/insectes-du-patrimoine/?q=fr>.
33. **Ramel, A.** Les insectes. *Petit cours illustré d'entomologie*. 2014. <http://aramel.free.fr/>.
34. **Martinez, M.** Dossier insectes xylophages - Les insectes xylophages : qui sont-ils ? que mangent-ils ? *PHM – Revue Horticole*. 2008, n° 508, pp. 11-13.
35. **Faraji, F.** *Etude de la durabilité d'un composite multicouche en mélange de placages de durabilités variables*. [Thèse de doctorat - Sciences Forestières et du Bois]. Montpellier : ENGREF (Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts), 2005. 246 p.
36. **Van den Meiracker, K., Benson, E.P., Zungoli, P.A.** Subterranean termite control. Clemson : Department of Entomology, Soils, and Plant Sciences, Clemson University, 2014. [http://www.clemson.edu/cafls/departments/esps/factsheets/household\\_structural/subterranean\\_termite\\_control\\_hs01.html](http://www.clemson.edu/cafls/departments/esps/factsheets/household_structural/subterranean_termite_control_hs01.html).
37. **Grassé, P.-P.** *Termitologia – Anatomie, Physiologie, Biologie, Systémiques des termites – Fondation des sociétés, construction*. 1ère édition. Paris : Masson, 1984. Vol. 2, 613 p. ISBN : 2-225-79959-8.
38. **Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer (MEEDDM).** *La protection des bâtiments neufs contre les termites et les autres insectes xylophages*. Paris : MEEDDM, 2010. 40 p.
39. **Meaden, M., Williams, J., Simm, J., CETMEF (Centre d'Etudes Techniques Maritimes Et Fluviales).** *Les essences de bois alternatives pour la construction maritime et fluviale – Etat de l'art*. Bristol : Environment Agency, 2012. 34 p. ISBN: 978-1-84432-945.
40. **AFNOR.** *Préservation du bois – Vocabulaire*. [NF X40-002]. décembre 1983. 31 p.
41. —. *Durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois – Durabilité naturelle du bois massif – Partie 1 : Guide des principes d'essai et de classification de la durabilité naturelle du bois*. [NF EN 350-1]. juillet 1994. 18 p.
42. —. *Durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois - Durabilité naturelle du bois massif - Partie 2 : guide de la durabilité naturelle du bois et de l'imprégnabilité d'essences de bois choisies pour leur importance en Europe*. [NF EN 350-2]. juillet 1994. 42 p.
43. —. *Durabilité du bois et des matériaux à base de bois - Classes d'emploi : définitions, application au bois massif et aux matériaux à base de bois*. [NF EN 335]. mai 2013. 17 p.
44. —. *Durabilité du bois et des matériaux à base de bois — Classes d'emploi : définitions, application au bois massif et aux matériaux à base de bois*. [NF EN 335]. Paris : AFNOR, mai 2013. 17 p.
45. —. *Durabilité du bois et des produits à base de bois - Bois massif traité avec produit de préservation - Partie 1 : classification des pénétrations et rétentions des produits de préservation*. [NF EN 351-1]. septembre 2007. 19 p.
46. **Latour, S., Kiffer, A., Moreau, J., Dadoun, G.** Etude sur la faisabilité du stockage du bois chablis par voie humide. *Etude stockage tempête*. Gradignan : FIBA (Fédération des Industries du bois d'Aquitaine), février 2009. 34 p.
47. **Berthier, Emmery.** Rapport sur le procédé de M. Boucherie pour la conservation des bois. *Bulletin de la société de statistique des sciences naturelles et des arts industriels du département de l'Isère*. Grenoble : s.n., 1838. pp. 379-394.
48. **Morin, G.-A.** Les poteaux, les traverses et les bois de mine. *Revue Forestière Française*. 1976, Vol. 28, n° spécial : Ressources et besoins en bois de la France, pp. 163-172.
49. **Gueneau, P., Fougerousse, M.** Etude sur l'utilisation à Madagascar de bois locaux comme supports de lignes. *Centre Technique Forestier Tropical - note technique*. 1969, n° 8. 75 p.



50. **Nitunga, L.** Eclairage technique sur l'invention du tampon en tissu souple. Bujumbura, Burundi : s.n., 2008. 5 p.
51. **Degaie, A.** *Dispositif de traitement des troncs d'arbres.* EP 1 034 902 A1 France, 13 septembre 2000.
52. **Bedel, J., Rakotovo, G., Thiel, J.** Expérience de préservation de perches et piquets à usage rural en République Malgache. *Bois et Forêts des Tropiques.* 1975, n° 163, pp. 55-65.
53. **Mburu, F., Muisu, F., Sirmah, P., Gérardin, P.** Impregnability of *Grevillea robusta* using the sap displacement method. *Bois et Forêts des Tropiques.* 2005, n° 286, pp. 65-72.
54. **Wood Plus.** Upgrading (stabilization, preservation and others) of various European wood species as a result of an axial impregnation process - 1st to final Progress Reports. *Innovation Program.* 2000-2004. Contract N° IN2 0516D.
55. **Burmester, A.** *Procédé pour conférer de la stabilité dimensionnelle et pour protéger du bois et des matériaux à base de bois.* EP 0152369 A2 21 août 1985.
56. —. *Process for simultaneously rendering wood stable and hydrophobic.* EP 0882556 A2 9 décembre 1998.
57. Le hêtre rendu bois tropical. *La Recherche.* 1997, n° 298, p. 21.
58. **FCBA Institut technologique.** Produit de traitement du bois. *Référentiel technique de la marque de qualité CTB-P+.* 2013. 32 p. Application 502 - MQ CERT 13-318.
59. **Degaie, A.** *Procédé pour le traitement de troncs d'arbres coupés, par imprégnation des fibres par une solution de traitement et installation pour le traitement de troncs d'arbres coupés.* WO2011058240 A1 19 mai 2011.
60. **Lemmens, P.** L'imprégnation axiale pour traiter le bois à cœur. *Le Bois International.* 2006, Hors série - supplément aux n° 47-48.
61. **Delécluse, R., Junot, G.** *Guide d'utilisation du bois.* Paris : CNDB (Comité National pour le Développement du Bois), 2007. 20 p.
62. **Degaie, A.** *Method for treating cut tree trunks by mean of soaking fiber with a treatment solution, and facilities for treating cut tree trunks.* EP2498962 A1 19 septembre 2012. Société Anor Distribution Pierre Lodigeois Consultant.
63. Les ex-Chaudronneries d'Anor deviennent « Wood + ». *Action Pays de Fourmies.* 2010, n° 2, p. 4.
64. **FCBA Institut technologique.** Liste des stations titulaires du droit d'usage de la marque CTB-B+. *Marque CTB-B+.* 2012. 15 p. Liste MQ-CERT/12-108.
65. **Kleijer, A.** Biocides et protection du bois - Liste de substances chimiques à surveiller. *Gas Wasser Abwasser (GWA).* 2008. 16 p.
66. **Meite, K., Bonnemaïn, J.** Que deviennent les déchets dangereux ? Le cas des traverses de chemin de fer traitées aux créosotes. [En ligne] 2007. [Citation : 2 octobre 2013.] 56 p. <http://www.robindesbois.org/dossiers/traverses.pdf>.
67. **Brignon, J.-M. - INERIS.** *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France – Pentachlorophénol.* 2005. 14 p.
68. **US Environmental Protection Agency (US EPA) – Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances.** *Pesticide Fact Sheet - Bis-(N-cyclohexyldiazaniumdioxy) – copper.* Washington : US EPA, 2005. 8 p.
69. **Cookson, L.J., Creffield, J.W., McCarthy, K.J., Scown, D.K.** Trials on the Efficacy of Micronized Copper in Australia. *Forest Products Journal.* 2010, Vol. 60, n° 1, pp. 6-12.
70. **INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité).** *Fiche toxicologique FT 138 – Acide borique.* 2011. 7 p.
71. **Cloutier, A.** *Le séchage du bois de sciage - Mise à jour du cours n° 26 - Partie I : Principes de base.* Laval, Canada : Université de Laval, septembre 1992. 23 p.
72. **Abibois - Crittbois.** *Bois Construction – Le traitement haute température des bois.* 2012. 12 p.
73. **Chaouch, M.** Effet de l'intensité du traitement sur la composition élémentaire et la durabilité du bois traité thermiquement : développement d'un marqueur de prédiction de la résistance aux champignons. [Thèse de doctorat - Sciences du Bois et des Fibres]. Nancy : UHP - Université Henri Poincaré, 11 avril 2011. 218 p.
74. **Centre de recherche industrielle du Québec (CRIQ).** Rapport présenté au Ministère des Ressources Naturelles, de la Faune et des Parcs (MRNFP). *Profil des produits forestiers – Deuxième transformation - Bois traité à haute température.* 2003. 87 p.
75. **Oléobois Industries.** Oléothermie – le durable au naturel. [En ligne] novembre 2011. [Citation : 7 octobre 2013.] <http://www.oleothermie.com/>.
76. **Henry, J.** Oléothermie – Une alternative aux procédés de traitements classiques. *Le Bois International – Dossier spécial traitement des bois.* 2008, n° 22, pp. 20-21.

77. **Norimoto, M., Gril, J.** Structure and Properties of Chemically Treated Woods. [auteur du livre] N., Kajita, H., Norimoto, M. Shiraishi. *Current Japanese Materials Research - Recent Research on Wood and Wood-Based Materials*. Londres : Elsevier, 1993, Vol. 11, pp. 135-154.
78. **Ohmae, K., Minato, K., Norimoto, M.** The analysis of dimensional changes due to chemical treatments and water soaking for Hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) wood. *Holzforschung*. 2002, Vol. 56, n° 1, pp. 98-102.
79. **Norimoto, M.** Chap. 13 - Chemical Modification of Wood. [auteur du livre] Hon, D.N.-S., Shiraishi, N. *Wood and cellulosic chemistry*. Deuxième édition. New-York : Marcel Dekker, 2001, pp. 573-598.
80. **Rowell, R.M.** *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Boca Raton : CRC Press, 2005. 487 p. ISBN : 0-8493-1588-3.
81. **Accsys technologies.** Accoya – Bois modifié par Accsys technologies. [En ligne] 2013. [Citation : 17 septembre 2013.] <http://www.accoya.com>.
82. **Tarkow, H.** Acetylation of wood with ketene. *Office Report - Forest Product Laboratory*. Washington, D.C. : USDA - Forest Service, 1945.
83. **Karlson, I., Svalbe, K.** Method of acetylating wood with gaseous ketene. *Latvian Lauksaim Akad Raksti*. 1977, Vol. 130, pp. 10-21.
84. **Rowell, R.M., Wang, R.H.S., Hyatt, J.A.** Flakeboards made from aspen and southern pine wood flakes reacted with gaseous ketene. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 1986, Vol. 6, n° 3, pp. 449-471.
85. **Borredon, E., Magne, M., El Kasmi, S.** Lapeyre - INPT (Institut National Polytechnique de Toulouse). *Method for treating lignocellulosic materials, in particular wood and material obtained by said method*. 16 octobre 2003. International patent : WO 03084723.
86. **Ministère de l'éducation nationale.** Actualités : une innovation majeure pour le traitement à cœur du bois. *Sciences.gouv.fr - le portail de la science*. [En ligne] [Citation : 21 octobre 2013.] <http://www.science.gouv.fr/fr/actualites/bdd/res/2303/une-innovation-majeure-pour-le-traitement-a-c-oelig-ur-du-bois/>.
87. **Pignolet, O.** Optimisation de la durabilité de bois d'oeuvre (classe d'emploi 4) à l'aide d'anhydrides alkényles succiniques d'origine végétale. [Thèse de doctorat - Sciences des Agroressources]. Toulouse : Université de Toulouse, 25 novembre 2008. 280 p.
88. **Singh, S.P., Dev, I., Kumar, S.** Chemical modification of wood. II. Vapor phase acetylation with acetyl chloride. *International journal of wood preservation*. 1981, Vol. 1, n° 4, pp. 169-171.
89. **Nakagami, T.** Esterification of wood with unsaturated carboxylic acids. V. Effect of delignification treatments on dissolution of wood esterified by the TFAA method. *Mokuzai Gakkaishi*. 1978, Vol. 24, n° 5, pp. 318-323.
90. **Williams, F.C., Hale, M.D.** The resistance of wood chemically modified with isocyanates. Part 1. Brown rot, white rot and acid chlorite delignification. *Holzforschung*. 1999, Vol. 53, n° 3, pp. 230-236.
91. **Lutomski, K.** Resistance of beechwood modified with styrene, methyl methacrylate and diisocyanates against the action of fungi. *Material und Organismen*. 1975, Vol. 10, n° 4, pp. 255-262.
92. **Hill, C.A.S.** Chap.4 - Chemical Modification of Wood (II): Reaction with Other Chemicals. *Wood Modification : Chemical, Thermal and Others Processes*. 1ère édition. Chichester : John Wiley, 2006, pp. 77-98.
93. **Gérardin, P., Maurin, E., Loubinoux, B.** Reaction of wood with isocyanates generated in situ from acyl azides. *Holzforschung*. 1995, Vol. 49, n° 4, pp. 379-381.
94. **Rowell, R.** Chemical modification of wood : A short review. *Wood Material Science and Engineering*. 2006, Vol. 1, pp. 29-33.
95. **Ibach, R.E., Rowell, R.M.** Improvements in Decay Resistance Based on Moisture Exclusion. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2000, Vol. 353, pp. 23-33.
96. **Hill, C.A.S.** *Wood Modification : Chemical, Thermal and Other Processes*. 1ère édition. Chichester : John Wiley & Sons, 2006. 239 p. ISBN : 978-0-470-02172-9.
97. **Rowell, R.M., Banks, W.B.** Water Repellency and Dimensional Stability of Wood - General Technical Report. *Forest Products Laboratory*. Madison, WI : U.S. Departement of Agriculture – Forest Service, Décembre 1985. 24 p.
98. **Celzard, A.** Cours sur les composites à base de fibres naturelles. Partie I : fibres végétales. [Module ORM53 - ENSTIB]. 2008.
99. **Duret, X.** Liquéfaction d'écorces en vue de leur valorisation pour le développemnt de nouveaux produits de traitement du bois. [Thèse de doctorat - Sciences du Bois et des Fibres]. Nancy : UL - Université de Lorraine, 24 mai 2013. 230 p.

100. **Stamm, A.J.** The dimensional stability of wood. *Forest Product Journal*. 1959, Vol. 9, n° 10, pp. 375-381.
101. **Stamm, A.J., Seborg, R.M.** Resin-treated laminated, compressed wood (Compreg). *Forest Product Laboratory report n° 1381*. 1960. 16 p.
102. **Ibach, R.E., Ellis, W.D.** Chap. 15 - Lumen Modifications. [auteur du livre] R.M. Rowell. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. 1ère édition. Boca Raton : CRC Press, 2005, pp. 421-446.
103. **Deka, M., Saikia, C.N.** Chemical modification of wood with thermosetting resin : effect on dimensional stability and strength property. *Bioresource technology*. 2000, Vol. 73, pp. 179-181.
104. **Furuno, T., Imamura, Y., Kajita, H. I.** The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol/formaldehyde resin : a properties enhancement with neutralized phenolic resin and resin penetration into wood cell wall. *Wood Science and Technology*. 2004, Vol. 37, pp. 349-361.
105. **Gabrielli C.P., Kamke F.A.** Phenol-formaldehyde impregnation of densified wood for improved dimensional stability. *Wood Science and Technology*. 2010, Vol. 44, pp. 95-104.
106. **H'ng, P.S., Chai, L.Y., Chin, K.L., Tay, P.W., Eng, H.K., Wong, S.Y., Wong, W.Z., Chow, M.J., Chai, E.W.** Urea formaldehyde impregnated oil palm trunk as core layer for three-layered board. *Materials and Design*. 2013, Vol. 50, pp. 457-462.
107. **Lang, Q., She, Y., Chen, H., Pu, J.** Poplar Wood-Methylolurea Composites Prepared by In Situ Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013, Vol. 130, pp. 933-938.
108. **Hermawan, A., Nakahara, T., Sakagami, H., Fujimoto, N., Uchikura, K.** Performance of Sugi lamina impregnated with low-molecular weight phenolic resin. *Journal of Wood Science*. 2013, Vol. 59, pp. 299-306.
109. **Schindler, W.D., Hauser, P.J. - The Textile Institute.** *Chemical finishing of textiles*. 1ère édition. Boca Raton : CRC Press, 2000. 218 p. ISBN : 1 85573 905 4.
110. **Krause, A., Jones, D., Van der Zee, M., Militz, H.** Interlace treatment – wood modification with N-methylol compounds. *Proceedings of the First European Conference on Wood Modification*. Gand, Belgique : Van Acker, J., Hill, C., 3 et 4 avril 2003. pp. 317-327.
111. **Xie, Y., Krause, A., Militz, H., Turkulin, H., Richter, K., Mai, C.** Effect of treatments with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy-ethyleneurea (DMDHEU) on the tensile properties of wood. *Holzforschung*. 2007, Vol. 61, pp. 43-50.
112. **Pfeffer, A., Dieste, A., Mai, C., Militz, H.** Effects of water glass and DMDHEU treatment on the colonisation of wood by *Aureobasidium pullulans*. *European Journal of Wood Product*. 2011, Vol. 69, pp. 303-309.
113. **Verma, P., Dyckmans, J., Militz, H., Mai, C.** Determination of fungal activity in modified wood by means of micro-calorimetry and determination of total esterase activity. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2008, Vol. 80, pp. 125-133.
114. **Xie, Y., Krause, A., Militz, H., Mai, C.** Weathering of uncoated and coated wood treated with methylated 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea (mDMDHEU). *Holz Rob Werkst.* 2008, Vol. 66, pp. 455-464.
115. **Mahmoud, A.A., Eissa, A.M.F., Omar, M.S., El-Sawy, A.A., Shaaban, A.F.** Improvements of White Pine Wood Properties by Impregnation with Unsaturated Polyesters in Admixture with Styrene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, Vol. 82, pp. 1410-1416.
116. **Zhenhua, G., Dong, L.** Chemical Modification of Poplar Wood with Foaming Polyurethane resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, Vol. 104, pp. 2980-2985.
117. **Solpan, D., Güven, O.** Radiation initiated copolymérisation of allyl 2,3 epoxypropyl ether with acrylonitrile and methyl methacrylate and their potential use in the preservation of wooden objects. *Radiation Physics and Chemistry*. 1995, Vol. 46, n° 4-6, pp. 889-892.
118. **Noël, M.** *Elaboration d'un matériau composite innovant à base de bois et de bio-polymère d'acide lactique*. [Thèse de doctorat - Sciences du Bois]. Epinal : Université Henri Poincaré, 2007. 198 p.
119. **Wallström, L., Lindberg, K.A.H., Johansson, J.** Wood surface stabilization. *Holz als Rob und Werkstoff*. 1995, Vol. 53, pp. 87-92.
120. **Morooka, T., Akitsu, H., Norimoto, M.** Dynamic mechanical properties of chemically modified wood. *Proceedings of the International Symposium on Chemical Modification of Wood*. Kyoto, Japan : s.n., 17-18 Mai 1991. pp. 92-97.
121. **Jeremic, D., Cooper, P., Brodersen, P.** Penetration of poly(ethyleneglycol) into wood cell walls of red pine. *Holzforschung*. 2007, Vol. 61, n° 3, pp. 272-278.

122. Toussaint-Dauvergne, E., Soulounganga, P., Gérardin, P., Loubinoux, B. Glycerol/Glyoxal : A New Boron Fixation System for Wood Preservation and Dimensional Stabilization. *Holzforschung*. 2000, Vol. 54, n° 1, pp. 123-126.
123. Uraki, Y., Hashida, K., Watanabe, N., Sano, Y., Sasaya, T., Fujimoto, H. Novel wood processing by maleic acid – glycerol mixture system : improvement of water resistance and mechanical property of cellulose by the processing. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 1994, Vol. 14, n° 3, pp. 429-449.
124. Roussel, C., Marchetti, V., Lemor, A., Wozniak, E., Loubinoux, B., Gérardin, P. Chemical Modification of Wood by Polyglycerol/Maleic Anhydride Treatment. *Holzforschung*. 2001, Vol. 55, pp. 57-62.
125. Soulounganga, P., Loubinoux, B., Wozniak, E., Lemor, A., Gérardin, P. Improvement of wood properties by impregnation with polyglycerol methacrylate. *Holz Rob Werkst*. 2004, Vol. 62, pp. 281-285.
126. Dutta, S., De, S., Saha, B., Alam, M.I. Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. *Catalysis Science & Technology*. 2012, Vol. 2, pp. 2025-2036.
127. Yemis, O., Mazza, G. Acid-catalysed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction. *Bioresource Technology*. 2011, Vol. 102, pp. 7371-7378.
128. Binder, J.B., Blank, J.J., Cefali, A.V., Raines, R.T. Synthesis of Furfural from Xylose and Xylan. *ChemSusChem*. 2010, Vol. 3, n° 11, pp. 1268-1272.
129. Goldstein, I.S., Dreher, W.A. Stable furfuryl alcohol impregnating solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1960, Vol. 52, n° 1, pp. 57-58.
130. Magalhaes, W.L.E., Da Silva, R.R. Treatment of Caribbean Pine by In Situ Polymerization of Styrene and Furfuryl Alcohol. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, Vol. 91, pp. 1763-1769.
131. Lande, S., Eikenes, M., Westin, M. Chemistry and Ecotoxicology of furfurylated wood. *Scandinavian Journal of Forest Research*. 2004, Vol. 19, suppl. 5, pp. 14-21.
132. Lande, S., Westin, M., Schneider, M. Properties of Furfurylated Wood. *Scandinavian Journal of Forest Research*. 2004, Vol. 19, suppl. 5, pp. 22-30.
133. Westin, M. *Procédé pour l'imprégnation du bois avec un polymère furannique*. EP2042282 A1 [éd.] Kebony ASA. 1 avril 2009.
134. Pfriem, A., Dietrich, T., Buchelt, B. Furfuryl alcohol impregnation for improved plasticization and fixation during the densification of wood. *Holzforschung*. 2012, Vol. 66, pp. 215-218.
135. Buchelt, B., Dietrich, T., Wagenführ, A. Macroscopic and microscopic monitoring of swelling of beech wood after impregnation with furfuryl alcohol. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2012, Vol. 70, n° 6, pp. 865-869.
136. Esteves, B., Nunes, L., Pereira, H. Properties of furfurylated wood (*Pinus pinaster*). *European Journal of Wood and Wood Products*. 2011, Vol. 69, pp. 521-525.
137. Baysal, E., Kiyoka Ozaki, S., Yalinkilic, M. K. Dimensional stabilization of wood treated with furfuryl alcohol catalysed by borates. *Wood Science and Technology*. 2004, Vol. 38, pp. 405-415.
138. Treu, A., Pilgard, A., Puttman, S., Krause, A., Westin, M. Material properties of furfurylated wood for window production. *International Research Group on Wood Preservation : 40ème meeting annuel*. Pékin, Chine : s.n., mai 2009. 13 p.
139. Gascon-Garrido, P., Oliver-Villanueva, J.V., Ibiza-Palacios, M.S., Militz, H., Mai, C., Adamopoulos, S. Resistance of wood modified with different technologies against Mediterranean termites (*Reticulitermes* spp.). *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2013, Vol. 82, pp. 13-16.
140. Hill, C.A.S. Chap. 8 – Commercialization of Wood Modification. *Wood Modification – Chemical, Thermal and Other Processes*. 1ère édition. Chichester : John Wiley & Sons, 2006, pp. 175-190.
141. Kebony ASA. Kebony - Products and documentation. Oslo, Norvège : Kebony ASA, 2014. <http://www.kebony.com/en/>.
142. Furuno, T., Imamura, Y. Combinations of wood and silicate Part 6. Biological resistances of wood-mineral composites using water glass-boron compound system. *Wood Science and Technology*. 1998, Vol. 32, pp. 161-170.
143. Li, J.-Z., Furuno, T., Katoh, S. Dimensional stability and flame resistance of silicate-acetylated and -propionylated wood composites. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2000, Vol. 20, n° 4, pp. 441-453.
144. Altun, S., Ozciftci, A., Senel, A., Baysal, E., Toker, H. Effects of silica gel on leaching resistance and thermal properties of impregnated wood. *Wood Research*. 2010, Vol. 55, n° 4, pp. 101-112.
145. Mai, C., Militz, H. Modification of wood with silicon compounds. Inorganic silicon compounds and sol-gel system: a review. *Wood Science and Technology*. 2004, Vol. 37, pp. 339-348.

146. Saka, S., Sasaki, M., Tanahashi, M. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel processing. 1. Wood-inorganic composites with porous structure. *Mokuzai Gakkaishi*. 1992, Vol. 38, pp. 1043-1049.
147. Mai, C., Militz, H. Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds – a review. *Wood Science and Technology*. 2004, Vol. 37, pp. 453-461.
148. Panov, D., Terziev, N. Study on some alkoxysilanes used for hydrophobation and protection of wood against decay. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2009, Vol. 63, pp. 456-461.
149. Giudice, C.A., Alfieri, P.V., Canosa, G. Siloxanes synthesised « in situ » by sol-gel process for fire control in wood of *Araucaria angustifolia*. *Fire Safety Journal*. 2013, Vol. 61, pp. 348-354.
150. Hager, R. Waterborne silicones as wood preservatives. *International Research Group on Wood Preservation*. [IRG/WP 95–30062]. Stockholm : s.n., 1995.
151. De Vetter, L., Stevens, M., Van Acker, J. Fungal decay resistance and durability of organosilicon-treated wood. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2009, Vol. 63, pp. 130-134.
152. Xie, Y., Fu, Q., Wang, Q., Xiao, Z., Militz, H. Effects of chemical modification on the mechanical properties of wood. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2013, Vol. 71, pp. 401-416.
153. Devi, R.R., Ali, I., Maji, T.K. Chemical modification of rubber wood with styrene in combination with a crosslinker: effect on dimensional stability and strength property. *Bioresources Technology*. 2003, Vol. 88, pp. 185-188.
154. Devi, R.R., Maji, T.K. Effect of Glycidyl Methacrylate on the Physical Properties of Wood-Polymer Composites. *Polymer Composites*. 2007, Vol. 28, pp. 1-5.
155. Li, Y.-F., Liu, Y.-X., Wang, X.-M., Wu, Q.-L., Yu, H.-P., Li, J. Wood-Polymer Composites Prepared by the In Situ Polymerization of Monomers Within Wood. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011, Vol. 119, pp. 3207-3216.
156. Giachi, G., Capretti, C., Donato, I.D., Macchioni, N., Pizzo, B. New trials in the consolidation of waterlogged archaeological wood with different acetone-carried products. *Journal of Archaeological Science*. 2011, Vol. 38, pp. 2957-2967.
157. Seymour, R.B., Carraher, C.E. *Polymer Chemistry: An Introduction*. 3rd/Rev/Ex edition. New-York : Marcel Dekker Inc, 1992. Vol. Undergraduate Chemistry : a Series of Textbooks, Vol 12, 656 p. 978-0824787196.
158. Soulounganga, P., Marion, C., Huber, F., Gérardin, P. Synthesis of polyglycerol methacrylate and its application to dimensional stabilization of wood. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, Vol. 88, n° 3, pp. 743-749.
159. Zhang, Y., Zhang, S.Y., Chui, Y.H., Wan, H. Effect of impregnation and in-situ polymerization of methacrylates on hardness of sugar maple wood. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, Vol. 99, n° 4, pp. 1674-1683.
160. Solpan, D., Guven, O. Comparison of the dimensional stabilities of oak and cedar wood preserved by in-situ copolymerization of allyl glycidyl ether with acrylonitrile and methyl methacrylate. *Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1998, Vol. n° 259, pp. 33-37.
161. Khan, M.A., Ali, K.M.I., Basu, S.C. IR studies of wood-plastic composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993, Vol. 49, n° 9, pp. 1547–1551.
162. Ibach R.E., Rowell, R.M. Wood preservation based on in situ polymerization of bioactive monomers. Part 2. Fungal resistance and thermal properties of treated wood. *Holzforschung*. 2001, Vol. 55, n° 4.
163. Alma, M.H., Hafizoglu, H., Maldas, D. Dimensional stability of several wood species treated with vinyl monomers and polyethylene glycol-1000. *International Journal of Polymeric Materials*. 1996, Vol. 32, n° 1-4, pp. 93-99.
164. Wright, J.R., Mathias, L.J. New lightweight materials: balsa wood-polymer composites based on ethyl  $\alpha$ -hydroxymethylacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993, Vol. 48, n° 12, pp. 2241-2247.
165. Mahmoud, A.A., Eissa, A.M.F., Omar, M.S., El-Sawy, A.A., Shaaban, A.F. Improvement of white pine wood properties by impregnation with mixtures of methyl methacrylate and phthalimide monomers, with subsequent in situ copolymerization. *Pigment & Resin Technology*. 2003, Vol. 32, n° 1, pp. 24-29.
166. Rozman, H.D., Kumar, R.N., Abusamah, A. Rubberwood-polymer composites based on diallyl phthalate and methyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*. 1995, Vol. 57, n° 11, pp. 1291-1297.
167. Timar, M.C., Pitman, A., Mihai, M.D. Biological resistance of chemically modified aspen composites. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 1999, Vol. 43, n° 4, pp. 181-187.

168. **Duran, J.A., Meyer, J.A.** Exothermic heat released during catalytic polymerization of basswood-methyl methacrylate composites. *Wood Science and Technology*. 1972, Vol. 6, n° 1.
169. **Srivastava, S.** Co-polymerization of Acrylates. *Designed Monomers and Polymers*. 2009, Vol. 12, n° 1, pp. 1-18.
170. **Lee, S., Thames, S.F., Mathias, L.J.** In situ formation of new crosslinking agents from acrylate derivatives and bisepoxides. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1990, Vol. 28, n° 3, pp. 525-549.
171. **Cetin, N.S., Ozmen, N.** Modification of wood with environmentally friendly chemicals to improve decay resistance. *Journal of Environmental Biology*. 2005, Vol. 26, n° 4, pp. 735-740.
172. **Cetin, N.S., Quinney, R.F., Derbyshire, H., Ewen R.J.** An investigation of the potential for chemical modification and subsequent polymeric grafting as a means of protecting wood. *Polymer Degradation and Stability*. 2001, Vol. 72, n° 1, pp. 133-139.
173. **Cetin, N.S., Hill, C.A.S.** Surface activation of wood for graft polymerization. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2000, Vol. 20, n° 1, pp. 71-76.
174. **Islam, M.S., Hamdan, S., Jusoh, I., Rahman, M.R., Talib, Z.A.** Dimensional Stability and Dynamic Young's Modulus of Tropical Light Hardwood Chemically Treated with Methyl Methacrylate in Combination with Hexamethylene Diisocyanate Cross-Linker. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011, Vol. 50, pp. 3900-3906.
175. **Li, Y., Dong, X., Liu, Y., Li, J., Wang, F.** Improvement of decay resistance of wood via combination treatment on wood cell wall: Swell-bonding with maleic anhydride and graft copolymerization with glycidyl methacrylate and methyl methacrylate. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2011, Vol. 65, pp. 1087-1094.
176. **Li, Y., Liu, Z., Dong, X., Fu, Y., Liu, Y.** Comparison of decay resistance of wood and wood-polymer composite prepared by in-situ polymerization of monomers. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2013, Vol. 84, pp. 401-406.
177. **Ding, W.-D., Koubaa, A., Chala, A.** Dimensional stability of methyl methacrylate hardened hybrid poplar wood. *Bioresources*. 2012, Vol. 4, n° 1, pp. 504-520.
178. **Zhang, Y., Wan, H., Zhang, S.Y.** Characterization of sugar maple wood-polymer composites: Monomer retention and polymer retention. *Holzforschung*. 2005, Vol. 59, pp. 322-329.
179. **Li, Y.** Chap. 9 – Wood-Polymer Composites. [auteur du livre] P. Tesinova. *Wood-Polymer Composites – Advances in Composite Materials – Analysis of Natural and Man-Made Materials*. Rijeka : InTech, 2011, pp. 229-284.
180. **Ali, K.M.I., Khan, M.A., Husain, M.M.** Wood-plastic composite with methylmethacrylate in presence of novel additives. *Polymer, Plastics Technology and Engineering*. 1994, Vol. 33, n° 4, pp. 477-487.
181. **Kumar, B., Zaidi, M.G.H., Rathore, S., Rai, A.K., Thakur, I.S., Sah, P.L.** Optical, Morphological, Thermal, Mechanical, and Fungal Characterization of Wood Polymethyl Methacrylate Composites. *Instrumentation Science & Technology*. 2006, Vol. 34, n° 1-2, pp. 67-83.
182. **Varshney, K.S., Joshi, T.K., Sharma, A., Zaidi, M.G.H.** Preservation of mango wood against *Gleophyllum striatum* through impregnation polymerization of methyl methacrylate. *Journal of the Timber Development Association of India*. 2004, Vol. 50, pp. 42-47.
183. **Stolf, D.O., Lahr, F.A.R.** Wood-polymer composite: physical and mechanical properties of some wood species impregnated with styrene and methyl methacrylate. *Materials Research*. 2004, Vol. 7, n° 4.
184. **Husain, M.M., et al.** Impregnation mode in wood plastic composite. *Radiation Physics and Chemistry*. 1996, Vol. 48, n° 6, pp. 781-786.
185. **Ding, W.-D., Koubaa, A., Chala, A., Belem, T., Krause, C.** Relationship between wood porosity, wood density and methyl methacrylate impregnation rate. *Wood Material Science and Engineering*. 2008, Vol. 3, n° 1-2, pp. 62-70.
186. **Peker, H., Colak, M.** Effects of some impregnation chemicals and water repellents on the hygroscopicity of beech wood. *Wood Research*. 2007, Vol. 52, n° 1, pp. 87-98.
187. **Mathias, L.J., Wright, J.R.** New wood-polymer composites: impregnation and in situ polymerization of hydroxymethylacrylates. *Polymer Preprints - Division of Polymer Chemistry*. 1989, Vol. 30, n° 1, pp. 233-234.
188. **Caulfield, D.F., Clemons, C., Jacobson, R.E., Rowell, R.M.** Chap. 13 – Wood Thermoplastic Composites. [auteur du livre] R.M. Rowell. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. 1ère édition. Boca Raton : CRC Press, 2005, pp. 365-378.
189. **Beg, M.D.H., Pickering, K.L.** Fiber Pretreatment and Its Effects on Wood Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *Materials and Manufacturing Processes*. 2006, Vol. 21, pp. 303-307.

190. **Danyadi, L., Moczo, J., Pukanszky, B.** Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites. *Composites: Part A*. 2010, Vol. 41, pp. 199-206.
191. **Mirmehdi, S.M., Zeinaly, F., Dabbagh, F.** Date palm wood flour as filler of linear low-density polyethylene. *Composites: Part B*. 2014, Vol. 56, pp. 137-141.
192. **Ayrlimis, N., Dundar, T., Kaymakci, A., Ozdemir, F., Kwon, J.H.** Mechanical and Thermal Properties of Wood-Plastic Composites Reinforced With Hexagonal Boron Nitride. *Polymer Composite*. 2014, Vol. 35, pp. 194-200.
193. **Lerche, H., Benthien, J.T., Schwarz, K.U., Ohlmeyer, M.** Effects of Defibration Conditions on Mechanical and Physical Properties of Wood Fiber / High-Density Polyethylene Composites. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2014, Vol. 34, pp. 98-110.
194. **Parlement Européen, Conseil de l'Union Européenne.** Directive 98/8/CE du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides. *JO des Communautés Européennes du 24 avril 1998*. 24 avril 1998. n° L 123. 63 p.
195. —. Règlement (UE) N° 528/2012 du 22 mai 2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides. *JO de l'Union Européenne du 27 juin 2012*. 27 juin 2012. n° L 167. 123 p. N° 528/2012.
196. **Commission des Communautés Européennes.** Directive 2003/2/CE du 6 janvier 2003 relative à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de l'arsenic (dixième adaptation au progrès technique de la directive 76/769/CEE du Conseil). *JO des Communautés Européennes du 9 janvier 2003*. 9 janvier 2003. n° L 4. 3 p.
197. **Parlement Européen, Conseil de l'Union Européenne.** Règlement (CE) N° 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH) instituant une agence européenne des produits chimiques... *JO de l'Union Européenne du 30 décembre 2006*. 30 décembre 2006. n° L 396. 849 p. N° 1907/2006.
198. **INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité).** Dangers associés aux produits chimiques – Des effets immédiats ou différés. *Santé et sécurité au travail*. [En ligne] 1er décembre 2011. <http://www.inrs.fr/accueil/risques/chimiques/dangers-produits.html>.
199. **Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie.** Gestion des produits chimiques – REACH. *Prévention des risques*. [En ligne] 11 octobre 2013. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/REACH,30375.html>.
200. **Iventaire Forestier National.** La Forêt en Chiffres et en Cartes. Nogent-sur-Vernisson : IFN, 2008. 25 p.
201. **UBAtc - Union Belge pour l'Agrément technique de la Construction asbl.** Agrément Technique avec Certification - ATG 12/2546. *Bois - Procédés de traitement préventif du bois - Tanalith E3492*. Bruxelles : Centre Technique de l'Industrie du Bois, 2011. 9 p. <http://www.ctib-tchn.be/certificates/a2cdde885c60eb5cae3fbc0368e3488.pdf>.
202. **American Wood Protection Association.** Standard for Wet Ashing Procedures for Preparing Wood for Chemical Analysis. *American Wood Protection Association Standard*. Birmingham, AL, USA : s.n., 2004. 3 p. A7-04.
203. **AFNOR.** Bois Détermination de l'humidité. [NF B51-004]. Paris : s.n., 1er septembre 1985. 3 p.
204. **Trathnigg, B.** Size-exclusion Chromatography of Polymers. [auteur du livre] R.A. Meyers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester : John Wiley & Sons, 2000, Vol. 9, pp. 8008-8033.
205. **Rouessac, F., Rouessac, A.** *Analyses chimiques - Méthodes et techniques instrumentales modernes*. 6. Paris : Dunod, 2004. 462 p. ISBN : 2 10 048425 7.
206. **CEN.** Wood preservatives – Methods for measuring losses of active ingredients and other preservative ingredients from treated timber. *Part 2: Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water*. [XP ENV 1250-2]. 1994.
207. **AFNOR.** Planchers en bois – Détermination de la résistance au poinçonnement – Méthode d'essai. [NF EN 1534]. mars 2011. 11 p.
208. **Instron.** Brinell Hardness Test. Norwood, MA : s.n., 2014. [http://www.instron.us/wa/applications/test\\_types/hardness/brinell.aspx](http://www.instron.us/wa/applications/test_types/hardness/brinell.aspx).
209. **AFNOR.** Produits de préservation du bois – Méthode d'essai pour déterminer l'efficacité protectrice vis-à-vis des champignons lignivores. [NF EN 113]. décembre 1996. 27 p.



210. **Tecnon OrbiChem Ltd.** Methyl Methacrylate. *Chem-Net Facts - Chemical Market Insight And Foresight - On a single page*. Londres : Tecnon OrbiChem, 1er novembre 2013. [http://www.tecnon.co.uk/userfiles/CNF%20Samples/mma\\_13\\_11.pdf](http://www.tecnon.co.uk/userfiles/CNF%20Samples/mma_13_11.pdf).
211. **INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité)**. Fiche toxicologique - FT 62 - Méthacrylate de méthyle. Paris : s.n., 2013. 10 p. file:///C:/Users/Jeremie/Downloads/ft62%20(1).pdf.
212. **Guillard, J.** Brevet d'invention PV n° 69 481. *Traitement des bois par imprégnation sous vide de solution aqueuse polymérisable*. 1967.
213. **Frey, F.** *Traité de Génie Civil de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne - Analyses des structures et milieux continus - Mécanique des structures*. Deuxième édition corrigée. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 2006. Vol. 2, 437 p. ISBN : 2-88074-434-2.
214. **AFNOR**. Parquets. *Parquets collés - Partie 1 : Cahier des clauses techniques*. [NF P63-202-1]. août 1995. 24 p.
215. **Timar M.C., Maher, K., Irle, M., Mihai, M.D.** *Holzforschung. Thermal forming of chemically modified wood to make high-performance plastic-like wood composites*. Berlin : Walter de Gruyter, 2004. Vol. 58, pp. 519-528.
216. **Sebe, G., Jebrane, M., Cullis, Y., Evans, P.D.** Fourth European Conference on wood modification. [éd.] F., Hill, C.A.S., Militz, H., Segerholm, B.K. Englund. *Weathering and photo stability of wood modified by aromatic vinyl esters*. Stockholm, Suède : s.n., avril 2009. p 245-252.
217. **Cott, D.J., Ziegler, K.J., Owens, V.P., Glennon, J.D., Graham, A.E., Holmes, J.D.** Green Chemistry. *Diels-Alder reactions between maleic anhydride and furan derivatives in supercritical CO<sub>2</sub>*. s.l. : Royal Society of Chemistry, janvier 2005. Vol. 7, N° 2, pp. 105-110.
218. **He, L., Li, D., Dong, D., Yao, J., Huang, Y., Wang, H.** *Journal of Applied Polymer Science. Effects of Polymerisation Conditions on the Properties of Poly(furfuryl alcohol) Composites Membranes*. s.l. : Wiley Periodicals, Inc., 2012. Vol. 124, pp. 3383-3391.
219. **Principe, M., Martínez, R., Ortiz, P., Rieumont, J.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia. The Polymerization of Furfuryl Alcohol with p-toluenesulfonic Acid: Photocross-Linkable Feature of the Polymer*. 2000. Vol. 10, n° 1, pp. 8-14.
220. **He, L., Li, D., Zhang, G., Webley, P.A., Zhao, D., Wang, H.** *Industrial & Engineering Chemistry. Synthesis of Carbonaceous Poly(furfuryl alcohol) Membrane for Water Desalination*. s.l. : American Chemical Society, Mars 2010. Vol. 49, n° 9, pp. 4175-4180.
221. **Déom, P.** La signature des typographes. *La Hulotte*. 1980, Vol. 38, pp. 28-43.
222. **Institut méditerranéen du liège**. *Le guide de vulgarisation – Pathologie de la subéraie en France - Ravageurs et maladies du chêne-liège*. 2000. 23 p.
223. **Ministère de l'Agriculture, Administration des Forêts, Chasse et Pêche**. La pique des bois en grumes & Les dégâts des sirex. *Commission d'études des ennemis des arbres, des bois abattus et des bois mis en œuvre*. 1937, Vol. 6, n° 2, pp. 291-302.
224. **Benoit, Y. FCBA**. *Le Guide des Essences de bois*. 2ème édition. Paris : Eyrolles, 2008. 148 p. ISBN : 978-2-212-12086-8.
225. **Colling, C.** Les insectes xylophages. [En ligne] 2002. [Citation : 20 septembre 2013.] <http://www.lyc-couffignal-strasbourg.ac-strasbourg.fr/bois/Documents/Insectes.pdf>.
226. **Boughriet, R.** Pesticide : l'Efsa pointe les risques du fipronil pour les abeilles. *Actu-Environnement.com*. [En ligne] [Citation : 3 octobre 2013.] <http://www.actu-environnement.com/ae/news/avis-efsa-pesticide-fipronil-abeilles-regent-basf-18611.php4>.
227. **Rowell, R.M.** Chap. 14 – Chemical Modification of Wood. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Boca Raton : CRC Press, 2005, pp. 381-420.
228. **Goldstein, I.S., Dreher, W.A., Jeroski, E.B.** Wood processing inhibition against swelling and decay. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1959, Vol. 51, n° 10, pp. 1313-1317.
229. **Douce, G.K., Moorhead, D.J.** *Forestry images*. Tifton, GA (US) : s.n., 2010. <http://www.forestryimages.org/>.
230. **AFNOR**. Bois. *Essai de compression axiale*. [NF B51-007]. Paris : AFNOR, septembre 1985. 3 p.
231. **Rowell, R.M., Banks, W.B.** Water Repellency and Dimensional Stability of Wood. Madison (WI), USA : US Departement of Agriculture - Forest Product Laboratory, 1985. 24 p.

## TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Description macroscopique des éléments d'un tronc d'arbre (3).....	14
Figure 2 : Description des 3 plans de coupe : transversal (CT), longitudinal radiale (CLR) et longitudinal tangentiel (CLT) (4) .....	14
Figure 3 : Structure anatomique des bois de résineux (à gauche) et de feuillus (à droite), vue au microscope électronique à balayage (3) .....	15
Figure 4 : Représentation schématique des différentes couches constituant la paroi cellulaire d'une cellule de bois ; M : lamelle moyenne, P : paroi primaire, {S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> et S <sub>3</sub> } : paroi secondaire, W : couche verruqueuse (6).....	16
Figure 5 : Structure moléculaire de la cellulose (8).....	17
Figure 6 : Structure des sucres simples constitutifs des hémicelluloses : hexoses (en haut) et pentoses (en bas) .....	19
Figure 7 : Schéma de glucuronoxylyanes de feuillus.....	19
Figure 8 : Schéma de galactoglucomannane de résineux .....	20
Figure 9 : Structure des trois alcools phénoliques précurseurs de la lignine .....	21
Figure 10 : Structure de l'isoprène .....	21
Figure 11 : Illustration du retrait du bois corrélé à l'élimination de l'eau liée (14) .....	23
Figure 12 : Déformation des sections en fonction du mode de sciage ; la forme obtenue à l'issue du séchage dépend de l'anisotropie entre les retraits radial et tangentiel (15).....	24
Figure 13 : Xylostromes de polypore des caves ( <i>Donkioporia expansa</i> ), à gauche (17) ; rhizomorphes de méréule ( <i>Serpula lacrymans</i> ), à droite (18).....	28
Figure 14 : Cycle de développement de la méréule ( <i>Serpula lacrymans</i> ) (19) .....	28
Figure 15 : Photographies des dégradations liées au bleuissement sur bois fraîchement abattus (à gauche), ou en service (à droite) (21) .....	29
Figure 16 : Développement d'échauffure sur du hêtre, à gauche (23) ; échauffure sur épicéa : sporophore sur une coupe transversale (a) ; décoloration du bois quelques cm sous la surface (b) (24) .....	30
Figure 17 : La méréule : aspect du bois dégradé en « petits cubes » (à gauche) (23) ; fructifications (à droite) (24) .....	30
Figure 18 : Photographies de bois de bouleau attaqué par la pourriture blanche (à gauche), et de sporophores de <i>Coriolus versicolor</i> (à droite) (25).....	31
Figure 19 : Aspects du bois dégradé par la pourriture molle.....	32
Figure 20 : Cycle de développement simplifié des insectes lignivores (21) .....	32
Figure 21 : Photographies d'une larve de capricorne des maisons, d'un imago et de l'aspect des dégâts occasionnés dans le bois (23) .....	34
Figure 22 : <i>Lyctus linearis</i> adulte et trous d'émergence (33).....	35
Figure 23 : Photographies de termites ; de gauche à droite : ouvrier, soldat et adulte ailé (23) .....	36
Figure 24 : Cycle de développement des termites souterrains (36) .....	36
Figure 25 : Aspects des bois dégradés par les tarets ; à droite, les parois des cavités sont recouvertes d'un enduit calcaire de couleur blanche (23).....	37
Figure 26 : Photographie d'un chantier de traitement par procédé Boucherie .....	46
Figure 27 : Tampon de raccordement de première génération utilisé pour le traitement Boucherie .....	46
Figure 28 : Tampon métallique de type CTFT .....	47
Figure 29 : Tampon à joint torique gonflable Degaie.....	47
Figure 30 : Tampon de cinquième génération en tissu souple.....	48
Figure 31 : Photographie du premier prototype préindustriel d'imprégnation axiale (1996) .....	50
Figure 32 : Photographie du second prototype préindustriel, lors de sa présentation à La Ligna (Hanovre - Allemagne) en 2001 .....	51
Figure 33 : Fenêtre en hêtre traitée (à gauche) ; Menuiserie en hêtre traité, peintes en blanc en service à Fourmies (à droite) .....	55
Figure 34 : Modèle pour la modification chimique du bois à l'échelle cellulaire ; A1 : non traité ; A2 : paroi cellulaire imprégnée sans dépôt dans le lumen ; A3 : paroi cellulaire imprégnée avec dépôt à la surface du lumen ; A4 : lumen rempli de produit, mais paroi cellulaire non imprégnée (79).....	61
Figure 35 : Modèle pour la modification chimique du bois à l'échelle moléculaire ; .....	61
Figure 36 : Réaction d'acétylation du bois par l'anhydride acétique .....	62
Figure 37 : Réaction d'estérification par un chlorure d'acide carboxylique .....	64
Figure 38 : Réaction des isocyanates sur le bois .....	64
Figure 39 : Génération d'isocyanates par réarrangement thermique d'azotures d'acyle à l'intérieur du bois (93).....	65
Figure 40 : Réaction d'éthérisation du bois par les époxydes.....	65
Figure 41 : Réaction d'éthérisation du bois par un halogénure d'alkyle .....	66
Figure 42 : Réaction d'acétalisation du bois, basée sur le formaldéhyde.....	66
Figure 43 : Réaction de cyanoéthylation du bois par l'acrylonitrile.....	67

## FIGURES

Figure 44 : Silanisation : réaction de silanols sur les groupements hydroxyles de la cellulose (98) .....	68
Figure 45 : Structure générale d'un PEG .....	72
Figure 46 : Structure du glycérol.....	72
Figure 47 : Structure de la molécule d'alcool furfurylique .....	74
Figure 48 : Réactivité de l'alcool furfurylique en conditions acides (131).....	74
Figure 49 : Modèles de réticulation des polymères d'alcool furfurylique (131) .....	75
Figure 50 : Réaction suggérée de greffage de l'alcool furfurylique sur une unité guaiacyle de la lignine (131) .....	75
Figure 51 : Aspect de Kebony produit à partir d'érable (en haut) ou de pin sylvestre (en bas) ;.....	78
Figure 52 : Structure de deux alcoxysilanes : le tétraéthoxysilane (TEOS), et le méthyle triéthoxysilane (MTEOS) .....	80
Figure 53 : Réaction supposée entre les alcoxysilanes et les groupements hydroxyles des polymères du bois (148) .....	80
Figure 54 : Composition et arrangement des différents polymères dans une microémulsion (150).....	81
Figure 55 : Formule générale des monomères vinyliques .....	82
Figure 56 : Exemples de monomères vinyliques fréquents dans l'industrie chimique .....	82
Figure 57 : Formules générales des monomères acryliques et méthacryliques .....	84
Figure 58 : Réaction de polymérisation du méthacrylate de méthyle permettant de produire le plexiglas (157).....	84
Figure 59 : Photographie et schéma du prototype de laboratoire utilisé pour les essais d'imprégnation axiale.....	99
Figure 60 : Plan de prélèvement des éprouvettes pour le dosage des matières actives .....	100
Figure 61 : Spectromètre d'absorption atomique utilisé pour le dosage du cuivre .....	101
Figure 62 : Structure des molécules de peroxyde de benzoyle (à gauche) et d'AIBN (à droite).....	105
Figure 63 : Schéma du montage utilisé pour la synthèse du prépolymère de MMA sous chauffage et agitation par le disque d'un viscosimètre, indiquant la viscosité de la solution en cours de prépolymérisation .....	105
Figure 64 : Formules topologiques des trois monomères acryliques hydrosolubles utilisés pour imprégner le bois : acrylate de polyéthylène glycol méthyle éther de masse moyenne 480, méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol 5000 et méthacrylate de 2-(2-oximidazolidine-1-yl)-éthyle.....	107
Figure 65 : Formules topologiques des quatre monomères acryliques utilisés pour imprégner le bois en phase organique : l'acrylate d'isobornyle, l'anhydride méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle.....	108
Figure 66 : Photographie du montage expérimental utilisé pour la préparation des émulsions d'AIOSBOR ; l'addition de monomères se fait goutte à goutte via l'ampoule de coulée .....	110
Figure 67 : Formule topologique de l'anhydride maléique .....	111
Figure 68 : Photographie du dispositif utilisé pour l'imprégnation vide-pression en fonctionnement .....	112
Figure 69 : Schéma du réacteur d'imprégnation en fonctionnement.....	113
Figure 70 : Photographies des échantillons des polymères isolés synthétisés à partir de MMA, APEG, N106, N405, anhydride méthacrylique, AIOSBOR, MATRIFE et THFMA, disposés de gauche à droite et de haut en bas .....	114
Figure 71 : Formule topologique de l'anhydride maléique .....	114
Figure 72 : Schéma simplifié du système d'imprégnation utilisant le CO <sub>2</sub> à l'état supercritique .....	115
Figure 73 : Planche de photographies réalisées à l'entreprise Séparex : système complet en préparation ; réacteur ouvert avec vue sur l'éprouvette de bois à traiter ; cubes imprégnés présentant un dégagement gazeux à l'issue du traitement .....	116
Figure 74 : Schéma simplifié du dispositif utilisé pour déterminer la dureté Brinell (208) .....	122
Figure 75 : Photographies de microbiologie : stérilisation UV dans une enceinte stérile des échantillons de composites préalablement aux tests microbiologiques (à gauche) / mise en place des échantillons stérilisés dans les boîtes de Pétri colonisées par le mycélium des champignons lignivores (à droite).....	124
Figure 76 : Photographies d'arbres des quatre essences utilisées pour l'imprégnation axiale ; de gauche à droite : bouleau, charme, frêne, hêtre .....	127
Figure 77 : Structures chimiques du propiconazole et du tébuconazole.....	129
Figure 78 : Concentrations en cuivre (en mg.g <sup>-1</sup> ) dans le billon de bouleau, en fonction des positions radiales et longitudinales.....	130
Figure 79 : Concentrations en cuivre (en mg.g <sup>-1</sup> ) dans le billon de charme, en fonction des positions radiales et longitudinales.....	130
Figure 80 : Concentrations en cuivre (en mg.g <sup>-1</sup> ) dans le billon de hêtre, en fonction des positions radiales et longitudinales.....	131
Figure 81 : Concentrations en cuivre (en mg.g <sup>-1</sup> ) dans le billon de frêne, en fonction des positions radiales et longitudinales.....	131
Figure 82 : Polyaddition en masse du MMA en présence d'AIBN (2%) : suivi graphique de la viscosité et de la température en fonction du temps. ....	135
Figure 83 : Chromatogramme du méthacrylate de méthyle pur .....	136
Figure 84 : Chromatogrammes des mélanges de polymères de viscosité 10 cP (haut) et 35 cP (bas) .....	137
Figure 85 : Chromatogramme du mélange de polymères catalysé par l'AIBN après six semaines de réfrigération .....	138
Figure 86 : Photographies de l'aspect des échantillons de peuplier (en haut) et de hêtre (en bas) ; sur chaque photographie, les deux échantillons de gauche sont bruts, ceux de droite sont traités ; pour le hêtre, chaque paire d'échantillons correspond à un traitement (1, 2 puis 3 de gauche à droite).....	141

## FIGURES

Figure 87 : Graphique présentant la dureté Brinell du bois de hêtre et des composites à base de hêtre et de peuplier (N.mm <sup>-2</sup> ).....	143
Figure 88 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base d'APEG (deux concentrations – 50% et 25%).....	145
Figure 89 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base de N405 (deux concentrations – 50% et 25%).....	146
Figure 90 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base de N106 (trois concentrations – 50%, 25% et 12%).....	147
Figure 91 : Photographies des composites .....	148
Figure 92 : Micrographies de composites à base de N106 (C) ; grossissement : ×200 et ×382 ; (a) : vaisseau vide, (b) : vaisseau rempli de polymère, (c) : fibres saturées de polymères, (d) : lumière visible d'une fibre .....	149
Figure 93 : Spectre infrarouge du polymère de N106.....	150
Figure 94 : Spectre infrarouge du composite à base d'APEG .....	151
Figure 95 : Chromatogramme de l'extrait de bois de hêtre témoin .....	152
Figure 96 : Chromatogramme de l'extrait du composite à base de N405.....	152
Figure 97 : Graphiques présentant le taux de lessivage de polymère des échantillons de composites fabriqués à base d'APEG (50% et 25%) .....	153
Figure 98 : Graphique présentant le taux de lessivage de polymère des échantillons de composites fabriqués à base de N405 (50%, 25% sans ou avec initiateur azoïque).....	154
Figure 99 : Graphique présentant le taux de lessivage de polymère des échantillons de composites fabriqués à base de N106 (50%, 25% et 12% ; avec ou sans initiateur azoïque et/ou confinement) ; les indices p correspondent aux échantillons de types plaquettes (40*20*5 mm <sup>3</sup> ) et les indices c aux échantillons cubiques (50*20*20 mm <sup>3</sup> ) .....	155
Figure 100 : Graphique présentant l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à base d'APEG et de N405 .....	156
Figure 101 : Graphique présentant l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à base de N106, avant et après lixiviation.....	156
Figure 102 : Graphique présentant les gonflements des échantillons liés au traitement ou au test d'ASE et les valeurs d'ASE, pour les composites à base d'APEG.....	157
Figure 103 : Graphique présentant les gonflements des échantillons liés au traitement ou au test d'ASE et les valeurs d'ASE, pour les composites à base de N106 et de N405 .....	158
Figure 104 : Graphique présentant la dureté Brinell de témoins de hêtre et des composites à base d'APEG et de N405 .....	159
Figure 105 : Graphique présentant la dureté Brinell de témoins de hêtre et des composites à base de N106.....	160
Figure 106 : Photographie des contrôles de virulence pour les trois souches de champignons utilisées : <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT), <i>Coriolus versicolor</i> (CV) et <i>Poria placenta</i> (PP).....	161
Figure 107 : Graphique présentant la perte de masse moyenne après attaque par <i>Coriolus versicolor</i> (CV), <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT) et <i>Poria placenta</i> (PP) pour les composites préparés avec l'APEG, lessivés (LIX) ou non (NL), et le hêtre témoin.....	162
Figure 108 : Photographies des composites à base d'APEG, lessivés (lix) ou non, soumis à l'attaque de <i>Coriolus versicolor</i> (CV), <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT) et <i>Poria placenta</i> (PP) ; 2 concentrations : 50% (B) et 25% (D).....	163
Figure 109 : Graphique présentant la perte de masse moyenne après attaque par <i>Coriolus versicolor</i> (CV), <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT) et <i>Poria placenta</i> (PP) pour les composites préparés avec le N106 et polymérisés en atmosphère confinée - essais B (50%) et G (25%) - lessivés (LIX) ou non (NL), et le hêtre témoin.....	164
Figure 110 : Photographies des composites à base de N106, avec confinement, lessivés (lix) ou non, soumis à l'attaque de <i>Coriolus versicolor</i> (CV), <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT) et <i>Poria placenta</i> (PP) ; 2 concentrations : 50% (A) et 25% (C) .....	165
Figure 111 : Graphique présentant la perte de masse moyenne après attaque par <i>Coriolus versicolor</i> (CV), <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT) et <i>Poria placenta</i> (PP) pour les composites préparés avec le N106, sans confinement lors de la polymérisation - essais C (50%), H (25%) et J (12%) - lessivés (LIX) ou non (NL), et le hêtre témoin.....	166
Figure 112 : Photographies des composites à base de N106, lessivés (lix, à droite) ou non (à gauche), soumis à l'attaque de <i>Coriolus versicolor</i> (CV) ; 3 concentrations : 50% (haut), 25% (milieu) et 12% (bas).....	167
Figure 113 : Photographies des composites à base de N106, lessivés (lix, à droite) ou non (à gauche), soumis à l'attaque de <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT) ; 3 concentrations : 50% (haut), 25% (milieu) et 12% (bas).....	168
Figure 114 : Photographies des composites à base de N106, lessivés (lix, à droite) ou non (à gauche), soumis à l'attaque de <i>Poria placenta</i> (PP) ; 3 concentrations : 50% (haut), 25% (milieu) et 12% (bas).....	169
Figure 115 : Graphiques présentant les courbes de croissance mycélienne pour <i>Coriolus versicolor</i> , <i>Gloeophyllum trabeum</i> et <i>Poria placenta</i> sur milieu nutritif MEA (Malt Extract Agar) en présence de différentes concentrations en N106, comprise entre 0,5% et 20% .....	171
Figure 116 : Photographies des boîtes de Pétri du test d'inhibition de croissance mycélienne par le N106, pour <i>Coriolus versicolor</i> (haut), <i>Gloeophyllum trabeum</i> (milieu) et <i>Poria placenta</i> (bas), 6 jours après le début de l'essai.....	172
Figure 117 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base d'AISSOBOR ; les indices c correspondent aux échantillons de type ASE (50 * 20 * 20 mm <sup>3</sup> ) et les indices m aux échantillons de types microbiologie (20 * 10 * 5 mm <sup>3</sup> ).....	175

## FIGURES

Figure 118 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base d'anhydride méthacrylique ; les indices c correspondent aux échantillons de type ASE (50*20*20 mm <sup>3</sup> ) et l'indice m aux échantillons de types microbiologie (20*10*5 mm <sup>3</sup> ).....	177
Figure 119 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base de MATRIFE.....	178
Figure 120 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base de THFMA.....	179
Figure 121 : Photographie du bois de hêtre non traité ; face tangentielle (à gauche) et face radiale (à droite).....	180
Figure 122 : Photographies des composites préparés à partir d'AIOSBOR – de gauche à droite, en haut : sans initiateur (Ac), avec 0,5% de PB (Bc), dilué dans le méthanol (Dc), le white-spirit ou le MMA (Fc) ; en bas : émulsion dans l'eau stabilisée par les tensioactifs SDS (Gc et Hc) ou Disponil (Im et Jm), l'initiateur de polymérisation étant le PB pour les essais Gc et Im, et l'azoïque hydrosoluble pour les essais Hc, Jm et Jm alu (en bas à droite).....	180
Figure 123 : Photographie des composites préparés à partir d'anhydride méthacrylique – de gauche à droite : sans initiateur, 0,5% de PB, 2% de PB, dilué dans le méthanol ou dans le white-spirit, avec 1% de TEA et enfin avec 1% de TEA et 2% de PB.....	181
Figure 124 : Photographies des composites à base de MATRIFE ; à gauche : face supérieure, à droite : face inférieure, et de gauche à droite : MATRIFE pur (29, 30), MATRIFE / acétone (41, 42) et émulsion de MATRIFE (53, 54).....	181
Figure 125 : Photographies des composites à base de THFMA ; à gauche : face supérieure, à droite : face inférieure, et de gauche à droite : THFMA pur (35, 36), THFMA / acétone (47, 48) et émulsion de THFMA (59, 60).....	181
Figure 126 : Micrographies de coupes transversales de hêtre imprégné d'AIOSBOR vues au microscope ESEM ; grossissements : ×21 (en haut), ×150 (à gauche) et ×1200 (à droite) ; (a) : bois final bien imprégné, (b) : bois initial peu imprégné, (c) : vaisseau vide et vaisseau plein accolés, (d) : bulles d'air dans le polymère, (e) : décollement du polymère de la paroi, (f) : contact intime polymère / paroi, (g) : « liens » polymère / paroi.....	182
Figure 127 : Micrographies des composites à base d'anhydride méthacrylique (Cc) ; grossissement : ×250 et ×1200 ; (a) : vaisseau vide, (b) : vaisseau rempli de polymère, (c) : paroi gonflée, (d) : lumière d'une fibre à peine visible.....	183
Figure 128 : Spectre infrarouge du bois de hêtre non traité.....	184
Figure 129 : Spectre infrarouge du composite à base d'AIOSBOR (+PB 2%).....	185
Figure 130 : Chromatogramme de l'extrait de composite à base d'AIOSBOR.....	187
Figure 131 : Chromatogramme des extraits de polymère (en haut) et de composite (en bas) préparés à partir d'anhydride méthacrylique.....	187
Figure 132 : Graphiques présentant les taux de lessivage de polymère des échantillons de composites fabriqués à base d'AIOSBOR et d'AMA <sub>2</sub> O.....	188
Figure 133 : Graphiques présentant les taux de lessivage de polymère des échantillons de composites fabriqués à base de MATRIFE et de THFMA.....	189
Figure 134 : Graphique présentant l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à base d'AIOSBOR et d'AMA <sub>2</sub> O.....	190
Figure 135 : Graphique présentant l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à base de MATRIFE, avant et après lixiviation.....	191
Figure 136 : Graphique présentant l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à base de THFMA, avant et après lixiviation.....	191
Figure 137 : Graphique présentant les gonflements des échantillons liés au traitement ou au test d'ASE et les valeurs d'ASE, pour les composites à base d'anhydride méthacrylique et d'AIOSBOR.....	192
Figure 138 : Graphique présentant les gonflements des échantillons liés au traitement ou au test d'ASE et les valeurs d'ASE, pour les composites à base de MATRIFE et de THFMA.....	193
Figure 139 : Graphique présentant la dureté Brinell du bois de hêtre et des composites à base d'AIOSBOR et d'AMA <sub>2</sub> O.....	194
Figure 140 : Graphique présentant la dureté Brinell d'un témoin de hêtre et des composites à base de MATRIFE, avant et après lixiviation.....	195
Figure 141 : Graphique présentant la dureté Brinell d'un témoin de hêtre et des composites à base de THFMA, avant et après lixiviation.....	196
Figure 142 : Graphique présentant la perte de masse moyenne après attaque par Coniophora puteana (CP), Coriolus versicolor (CV) et Poria placenta (PP) pour les composites préparés avec l'AIOSBOR pur (traitement Cc), lessivés (LIX) ou non (NL), et le hêtre témoin.....	196
Figure 143 : Graphique présentant la perte de masse moyenne après attaque par Coriolus versicolor (CV), Gloeophyllum trabeum (GT) et Poria placenta (PP) pour les composites préparés à partir de MATRIFE, lessivés (LIX) ou non (NL), et le hêtre témoin.....	197
Figure 144 : Photographies des composites préparés à partir de MATRIFE, lessivés (lix) ou non, soumis à l'attaque de Coriolus versicolor (CV), Gloeophyllum trabeum (GT) et Poria placenta (PP) ; E : MATRIFE pur, G : MATRIFE / acétone et I : MATRIFE émulsion.....	198

## FIGURES

Figure 145 : Graphique présentant la perte de masse moyenne après attaque par <i>Coriolus versicolor</i> (CV), <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT) et <i>Poria placenta</i> (PP) pour les composites préparés à partir de THFMA, lessivés (LIX) ou non (NL), et le hêtre témoin .....	199
Figure 146 : Photographies des composites préparés à partir de THFMA, lessivés (lix) ou non, soumis à l'attaque de <i>Coriolus versicolor</i> (CV), <i>Gloeophyllum trabeum</i> (GT) et <i>Poria placenta</i> (PP) ; E : THFMA pur, G : THFMA / acétone et I : THFMA émulsion .....	199
Figure 147 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base d'alcool furfurylique imprégnés par vide / pression .....	202
Figure 148 : Graphique présentant les taux d'imprégnation (T.I.) et les teneurs résiduelles en polymère (T.R.P.) pour les composites à base d'alcool furfurylique imprégnés avec le dioxyde de carbone supercritique .....	203
Figure 149 : Illustration du dégazage de dioxyde de carbone en surface des éprouvettes, lors de la sortie du réacteur d'imprégnation ; (a) : dégazage visible à la surface des échantillons traités .....	204
Figure 150 : Photographies des échantillons de composites issus des traitements sous vide / pression ; les trois colonnes représentent les trois concentrations testées : 50% à gauche, 25% au milieu et 12% à droite ; les neuf échantillons du haut n'ont pas été confinés, tandis que les neuf échantillons du bas ont été emballés dans l'aluminium pour le chauffage .....	205
Figure 151 : Photographies des faces tangentielles (gauche) et radiales (droite) d'échantillons de hêtre non traité (gauche) et des composites issus des traitements dans le CO <sub>2</sub> supercritique à 25% (milieu) et à 50% (droite) .....	206
Figure 152 : Micrographies du bois imprégné d'alcool furfurylique sous vide / pression, vues au microscope électronique ; grossissement : $\times 500$ ; (a) : polymère recouvrant la paroi du vaisseau, (b) : vaisseau rempli de polymère, (c) : vaisseau non modifié .....	206
Figure 153 : Micrographies du bois imprégné d'alcool furfurylique avec le dioxyde de carbone supercritique, vues au microscope électronique ; grossissement : $\times 500$ ; (a) : paroi de fibre gonflée de polymère, (b) : vaisseau non modifié, (c) : cellule de rayon modifiée .....	207
Figure 154 : Micrographie d'une coupe transversale de hêtre témoin vue au microscope électronique ; grossissement : $\times 500$ ; (a) : vaisseau vide, (b) : fibre non modifiée .....	207
Figure 155 : Taux de lessivage (T.L.) des échantillons imprégnés par le procédé vide / pression classique, avec ou sans confinement dans le papier aluminium .....	208
Figure 156 : Lixiviation à l'eau des composites préparés avec le CO <sub>2</sub> supercritique .....	209
Figure 157 : Graphique présentant l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à base d'alcool furfurylique en solution aqueuse, avec ou sans confinement .....	210
Figure 158 : Graphique présentant l'efficacité antigonflement (ASE) des traitements à base de d'alcool furfurylique en solution dans le dioxyde de carbone supercritique .....	210
Figure 159 : Structure de l'acide citrique, ou acide 2-hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylique .....	213
Figure 160 : Photographie du billon brut après le traitement avec une solution d'alcool furfurylique à 33% .....	214
Figure 161 : Photographie de trois planches issues d'un demi-billon imprégné d'alcool furfurylique (33%) après rabotage ; (a) : limite entre le bois traité et le bois non traité .....	215
Figure 162 : Micrographies de hêtre témoin (à gauche) et de composite fabriqué par imprégnation axiale d'alcool furfurylique (à droite) ; grossissement : $\times 100$ .....	215
Figure 163 : Planches de micrographies de hêtre témoin (en haut à gauche) et de composites ; grossissements : $\times 500$ et $\times 1000$ ; (a) : vaisseau naturel, (b) : ponctuation, (c) : dépôt de polymère volumineux, (d) : dépôt de polymère fin, (e) : vaisseau non modifié, (f) : dépôts alignés dans le vaisseau .....	216
Figure 164 : Perte de masse due au lessivage à l'eau, pour les échantillons issus du premier traitement par imprégnation axiale d'alcool furfurylique .....	218
Figure 165 : Perte de masse due à la lixiviation à l'eau, pour les échantillons issus du second traitement par imprégnation axiale d'alcool furfurylique .....	219
Figure 166 : Isothermes d'adsorption à 22°C du bois de hêtre et des composites fabriqués par imprégnation axiale d'alcool furfurylique .....	220
Figure 167 : Perte de masse moyenne résultant de l'attaque fongique, pour l'ensemble des échantillons de chaque traitement .....	221
Figure 168 : Graphiques présentant les pertes de masse moyennes, après attaque par <i>Coniophora puteana</i> (en haut) et <i>Coriolus versicolor</i> (en bas), pour les échantillons de composites provenant des différentes zones définies par le plan de prélèvement des échantillons, pour le premier traitement d'imprégnation axiale d'alcool furfurylique (solution à 33%) .....	222
Figure 169 : Graphiques présentant les pertes de masse moyennes, après attaque par <i>Coniophora puteana</i> (en haut) et <i>Coriolus versicolor</i> (en bas), pour échantillons de composites provenant des différentes zones définies par le plan de prélèvement des échantillons, pour le second traitement d'imprégnation axiale d'alcool furfurylique (solution à 16%) .....	223

**LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1: Composition de la paroi secondaire d'une cellule de bois (5) .....	16
Tableau 2 : Composition chimique moyenne du bois des arbres de la zone tempérée, d'après Perrin et Stevanovic (7) .....	17
Tableau 3 : Degré moyen de polymérisation en masse de la cellulose de diverses origines (9) .....	18
Tableau 4 : Classes de durabilité naturelle vis-à-vis des champignons lignivores (16).....	39
Tableau 5 : Classes de durabilité naturelle vis-à-vis des termites (16).....	39
Tableau 6 : Classification de l'imprégnabilité du bois (selon NF EN 350-2) (42).....	40
Tableau 7 : Récapitulatif des classes d'emploi et des agents biologiques attaquant le bois et les matériaux à base de bois (44).....	41
Tableau 8 : Composition chimique du Tanalith E3492 (201).....	98
Tableau 9 : Solutions d'imprégnation employées pour les premiers essais de fabrication de composites avec le méthacrylate de méthyle (MMA) et un prépolymère de méthacrylate de méthyle (pMMA) .....	106
Tableau 10 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées avec l'acrylate de polyéthylène glycol méthyle éther de masse moyenne 480 .....	107
Tableau 11 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées avec le méthacrylate de 2-(2-oxyimidazolidine-1-yl)-éthyle.....	108
Tableau 12 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées avec le méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol 5000 .....	108
Tableau 13 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées avec l'acrylate d'isobornyle (* : 2,2-azobis-(2-méthylpropionamide)-dihydrochloride).....	109
Tableau 14 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées avec l'anhydride méthacrylique .....	110
Tableau 15 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées avec le méthacrylate de trifluoroéthyle .....	110
Tableau 16 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées avec le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle.....	111
Tableau 17 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées pour les essais sous vide – pression .....	111
Tableau 18 : Composition des solutions d'imprégnation utilisées pour les essais avec le dispositif d'imprégnation par le CO <sub>2</sub> supercritique (en volume, sauf pour le catalyseur).....	115
Tableau 19 : Taux d'imprégnation moyens (%) obtenus pour les échantillons imprégnés avec le mélange de polymères d'une viscosité de 25 cP.....	139
Tableau 20 : Volume occupé par les monomères imprégnés par rapport au volume de vide disponible.....	139
Tableau 21 : Teneur en polymère résiduel moyenne (%) et volume poreux occupé après chauffage.....	140
Tableau 22 : Taux d'évaporation de produit imprégné E (%) lors de la polymérisation.....	140
Tableau 23 : Taux de pertes par lixiviation (T.L.) par cycle et par essence.....	142
Tableau 24 : Valeur d'ASE pour le hêtre et le peuplier.....	142
Tableau 25 : Résultats de l'essai de dureté Brinell.....	143
Tableau 26 : Bilan sur les composites fabriqués à partir de méthacrylate de méthyle .....	144
Tableau 27 : Paramètres des essais réalisés avec le N106 (* : 2,2-azobis-(2-méthylpropionamide)-dihydrochloride ; Alu : confinement).....	147
Tableau 28 : Pertes de masse occasionnée par trois souches de mycètes sur des échantillons de hêtre non traité.....	161
Tableau 29 : Bilan sur les composites fabriqués avec les produits en phases aqueuses.....	173
Tableau 30 : Paramètres des essais réalisés avec l'AIOSBOR (PB : peroxyde de benzoyle, SDS : sodium dodécyl sulfate, AZO : 2,2-azobis-(2-méthylpropionamide)-dihydrochloride, Alu : confinement).....	174
Tableau 31 : Paramètres des essais réalisés avec l'anhydride méthacrylique.....	176
Tableau 32 : Bilan sur les composites fabriqués avec les produits solubles en phase organique.....	200
Tableau 33 : Bilan sur les composites fabriqués à partir d'alcool furfurylique, imprégné selon deux méthodes : vide / pression ou dioxyde de carbone supercritique .....	211
Tableau 34 : Efficacité de l'exclusion de l'humidité des traitements par imprégnation axiale d'alcool furfurylique en fonction de l'humidité relative de l'air .....	220
Tableau 35 : Bilan sur les composites obtenus par imprégnation axiale d'alcool furfurylique ; NL : non lessivé, LIX : lessivé à l'eau ; les valeurs de pertes de masse entre parenthèses sont celles des témoins de hêtre.....	225







# Développement de nouveaux traitements du bois basés sur le procédé d'imprégnation axiale

---

## Résumé

L'évolution des lois relatives à l'utilisation de produits biocides impose d'étudier des méthodes innovantes de traitement du bois. Dans ce contexte, les travaux de recherche présentés s'intéressent à une nouvelle alternative dite « non-biocide » impliquant la fabrication de composites bois massif / polymères obtenus par imprégnation de monomères et polymérisation *in situ* provoquée par chauffage. Le méthacrylate de méthyle, quatre acrylates organiques et trois acrylates hydrosolubles, ainsi que l'alcool furfurylique ont été testés. Les composites fabriqués ont été caractérisés : le polymère est bien présent dans le bois et il peut être résistant au lessivage à l'eau. Le bois a été densifié, les composites sont alors moins hydrophiles et plus stables dimensionnellement ; les propriétés mécaniques sont améliorées. Le traitement peut induire une durabilité conférée élevée.

Parallèlement, une méthode d'imprégnation innovante a été testée : l'imprégnation axiale. Ce procédé consiste en l'imprégnation basse pression de billons de bois vert par une solution de traitement transitant *via* les voies naturelles de circulation de la sève. Des billons ont été imprégnés avec une solution de cuivre, dosé ultérieurement afin de s'assurer de la bonne répartition du produit dans le bois ; cela a permis la validation du procédé d'imprégnation axiale pour le hêtre, le charme et le bouleau.

Enfin, des composites ont été fabriqués par imprégnation axiale de solutions aqueuses polymérisables à base d'alcool furfurylique ; ils sont résistants à la lixiviation à l'eau et moins hydrophiles que le bois naturel. Leur durabilité face aux champignons lignivores est améliorée, particulièrement dans le cas du traitement le plus concentré.

**Mots clés :** composite bois / polymères, monomères, acrylates, méthacrylates, alcool furfurylique, imprégnation axiale, polymérisation *in situ*, densification, préservation du bois, stabilisation dimensionnelle.

## Development of new treatments of wood based on axial impregnation method

---

### Abstract

The evolution of laws on the use of biocide products makes it necessary to explore innovative methods of treating wood. In this context, the presented research focuses on a new alternative called a "non-biocide" treatment method involving the manufacture of solid wood-polymer composites obtained by impregnation of monomers and *in situ* polymerization caused by heating. Methyl methacrylate, four organic acrylates and three water-soluble acrylates, and furfuryl alcohol were tested. Composites manufactured were characterized: the polymer is present in the timber and may be resistant to leaching in water. Wood has been densified, while the composites are less hydrophilic and more dimensionally stable; the mechanical properties are improved. Treatment can induce high durability.

Otherwise, an innovative method of impregnation was tested: axial impregnation. This process consists in the low-pressure impregnation of green wood ridges by treatment solution transiting via natural pathways of sap circulation. Ridges were impregnated with a copper solution, later determined to ensure good distribution of the product in the timber; this allowed the validation of the axial impregnation method for beech, hornbeam and birch.

Finally, the composites were produced by axial impregnation of polymerizable aqueous solutions based on furfuryl alcohol; they are resistant to water leaching and less hydrophilic than the original wood. Their durability in the presence of wood-destroying fungi is improved, particularly in the case of the more concentrated treatment.

**Keywords:** wood-polymer composite, monomers, acrylates, methacrylates, furfuryl alcohol, axial impregnation, *in situ* polymerization, densification, wood preservation, stabilization.